

Synthese und Untersuchung von CrB_4 , MnB_4 sowie neuen ternären Chrom- und Rheniummanganboriden



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Arno Knappschneider
aus Offenbach am Main

Referent:	Frau Prof. Dr. B. Albert
Korreferent:	Herr Prof. Dr. R. Schäfer
Tag der Einreichung:	01. September 2014
Tag der mündlichen Prüfung:	13. Oktober 2014

Darmstadt 2014
D17



The Continuum Transfunctioner
is a very mysterious
and powerful device...
And?
...and its mystery
is only exceeded by its power.
(Dude, Where's my Car?, 2000)

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2011 bis August 2014 im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Barbara Albert am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

Publikationen

A. Knappschneider, C. Litterscheid, N. C. George, J. Brgoch, N. Wagner, J. Beck, J. A. Kurzman, R. Seshadri, B. Albert, „Peierls-Distorted Monoclinic MnB_4 with a Mn-Mn Bond”, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**, 1684-88

A. Knappschneider, C. Litterscheid, D. Dzivenko, J. A. Kurzman, R. Seshadri, N. Wagner, J. Beck, R. Riedel B. Albert, „Possible Superhardness of CrB_4 ”, *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**, 540-42

A. Knappschneider, C. Litterscheid, J. Kurzman, R. Seshadri, B. Albert, „Crystal Structure Refinement and Bonding Patterns of CrB_4 : A Boron-Rich Boride with a Framework of Tetrahedrally Coordinated B Atoms”, *Inorganic Chemistry*, 2011, **50**, 10540-42

Tagungsbeiträge

A. Knappschneider, B. Albert, „Borides as superhard and refractory materials – New investigations in the Cr-B system”, Posterbeitrag, ICMR and NHSC Summer School on Materials and Structures for Hypersonic Flight, 14.-17. August 2011, Univeristy of California, Santa Barbara

Danksagung

Ich danke Frau Prof. Dr. Barbara Albert für die Möglichkeit promovieren zu dürfen, die interessante Aufgabenstellung, ihre kompetente und freundliche Betreuung, sowie ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft,

Herrn Dr. Christian Litterscheid und Frau Dr. Kathrin Hofmann für ihre zahlreichen Ideen und Ratschläge,

Herrn Prof. Ram Seshadri und seiner Gruppe für die Durchführung der DFT-Rechnungen und der SQUID-Messungen,

Herrn Dr. Dmytro Dzivenko und Herrn Dr. Sebastian Henke für die Durchführung der Härtemessungen,

Herrn Norbert Wagner für die Durchführung der Messungen des elektrischen Widerstands,

Sebastian Klemenz für Kaffee und Kuchen und meinen anderen Arbeitskollegen für die Zusammenarbeit.

Außerdem danke ich Julia Patzsch, Florian Loyal, Lidija Cavlovic, Andreas Hegelein und Lisa Werne für die nicht immer ernsthaften Unterhaltungen und Diskussionen während der (fast) alltäglichen Bahnfahrten, Meike Egert, Jetmire Mersini, Natalie Peschek, Götz Hoffmann und Eleonore Pfeifer für die letzten dreieinhalb Jahre auf dem 2. Stock, Sascha, Ray, Glöckchen, Jule, Markus, Basti, Antje, Frank, Ben, Charly, Sean und allen meinen Freunden für die ein oder andere Ablenkung hin und wieder.

Ein besonderer Dank gebührt meinen Eltern, die mich immer unterstützt und an mich geglaubt haben. Danke.

Mein herzlichster Dank gilt Christian. Ohne Deine Geduld, das Verständnis, die aufmunternden Worte und auch mal das Fünfe-gerade-sein-lassen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeiner Teil	5
2.1	Präparative Methoden	5
2.1.1	Vakuum-Schutzgas-Anlage	5
2.1.2	Arbeiten in Quarzglasampullen	6
2.1.3	Öfen	7
2.1.4	Hochfrequenz-Induktionsofen	8
2.1.5	Elektrischer Lichtbogenofen	8
2.1.6	Chemischer Gasphasentransport	9
2.1.7	Spark-Plasma-Sintering (SPS)	11
2.2	Charakterisierungsmethoden	12
2.2.1	Röntgenbeugung	12
2.2.1.1	Prinzip	12
2.2.1.2	Probenpräparation	14
2.2.1.3	Pulverdiffraktometrie	15
2.2.1.4	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie	15
2.2.1.5	Auswertung der Pulverdiffraktogramme	17
2.2.1.6	Anpassung der Pulverdiffraktogramme mit der Rietveld-Methode	17
2.2.1.7	Einkristalldiffraktometrie und Strukturbestimmung	20
2.2.2	Gruppe-Untergruppe-Beziehungen	22
2.2.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	23
2.2.4	Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie	25
2.2.4.1	Allgemeines zur NMR-Spektroskopie	25
2.2.4.2	Magnetismus des Kerns und Präzession	26
2.2.4.3	Relaxation	28
2.2.4.4	Chemische Verschiebung	28
2.2.4.5	Anisotropie der chemischen Verschiebung.	29
2.2.4.6	Quadrupolwechselwirkung	30
2.2.4.7	Magic Angle Spinning (MAS)	31

2.2.5	Dichtefunktionaltheorie (DFT)	32
2.3	Messung physikalischer Eigenschaften	34
2.3.1	Härtemessung	34
2.3.1.1	Grundlagen	34
2.3.1.2	Probenvorbereitung	36
2.3.1.3	Durchführung der Härtemessung nach Vickers	36
2.3.2	Magnetismus	36
2.3.2.1	Magnetisches Dipolmoment	36
2.3.2.2	Magnetisches Feld, Magnetisierung und magnetische Suszeptibilität	37
2.3.2.3	Diamagnetismus	38
2.3.2.4	Paramagnetismus	38
2.3.2.5	Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)	39
2.3.3	Elektrische Leitfähigkeit	40
2.3.4	Thermoelektrik	43
2.3.5	Messung des Seebeck-Koeffizienten	45
2.3.6	Messung der Temperaturleitfähigkeit	45
3	Spezieller Teil	47
3.1	Chromtetraborid, CrB ₄	47
3.1.1	Stand der Literatur	47
3.1.2	Synthese von Chromtetraborid	52
3.1.2.1	Festkörperreaktion im Induktionsofen	52
3.1.2.2	Synthese in der Quarzglasampulle	54
3.1.3	Charakterisierung	55
3.1.3.1	Röntgen-Diffraktometrie	55
3.1.3.2	Strukturbeschreibung	62
3.1.3.3	Härtemessung	66
3.1.3.4	Dichtefunktionaltheorie	70
3.1.3.5	Messung der elektrischen Eigenschaften	72
3.1.3.6	Messung der magnetischen Suszeptibilität	76
3.2	Mangantetraborid, MnB ₄	77
3.2.1	Stand der Literatur	77

3.2.2	Synthese von MnB_4	80
3.2.3	Charakterisierung	81
3.2.3.1	Röntgen-Diffraktometrie	81
3.2.3.2	Strukturbeschreibung	87
3.2.3.3	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie	91
3.2.3.4	Dichtefunktionaltheorie	95
3.2.3.5	Festkörper-NMR-Spektroskopie	98
3.2.3.6	Messung der elektrischen Eigenschaften	100
3.2.3.7	Härtemessungen	101
3.2.3.8	Messung der magnetischen Suszeptibilität	103
3.2.3.9	Bestimmung der Thermoelektrischen Eigenschaften	104
3.3	Chrom-Mangan-Tetraborid, $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$	107
3.3.1	Stand der Literatur	107
3.3.2	Synthese und Charakterisierung von $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$	108
3.4	Rhenium-Mangan-Diborid, $\text{Mn}_{0,23}\text{Re}_{0,77}\text{B}_2$	116
3.4.1	Stand der Literatur	116
3.4.2	Synthesen im Mangan-Rhenium-Bor-System	116
3.4.3	Synthese von $\text{Mn}_{0,23}\text{Re}_{0,77}\text{B}_2$	119
4	Zusammenfassung und Ausblick	122
5	Anhang	126
6	Literaturverzeichnis	137

1 Einleitung

Die binären Metallboride stellen eine große Verbindungsklasse mit über 200 bekannten Verbindungen dar. Sie kommen in einer Vielzahl von Zusammensetzungen und Strukturen vor. Die Variabilität der Boride liegt zwischen M_5B und MB_{66} . Zu den Verbindungsklassen M_2B , MB , MB_2 , MB_4 und MB_6 gehören 75 % aller Boride [1].

Zudem zeichnen sich die Boride durch ein breites Spektrum interessanter physikalischer Eigenschaften aus. Sie können sehr gute thermische und elektrische Leiter sein, Supraleiter, Halbleiter oder Thermoelektrika, Superhärte aufweisen und viele der Boride sind bei Raumtemperatur oder moderaten Temperaturen chemisch inert.

Wegen ihrer strukturellen Vielfalt werden die Metallboride nicht nach der Stellung der Metalle im Periodensystem, sondern nach der Art ihres Netzwerkes klassifiziert [2]. Diese Klassifizierungen werden in zwei Hauptgruppen unterteilt, die metallreichen und die metallarmen (oder borreichen) Boride.

Bei den metallreichen Metallboriden können isolierte Boratome umgeben von trigonalen Metallatomprismen ($[M_6B]$ -Koordination), wie zum Beispiel in Cr_2B und Mn_2B , vorliegen. Verringert sich der Metallgehalt, wie zum Beispiel in Cr_5B_3 , oder Mn_4B_4 , treten dimere B_2 -Einheiten auf. Steigt der Borgehalt der Metallboride, so entstehen weitere Bindungen zwischen den Boratomen. In CrB und MnB werden bereits unendliche Zickzackketten beobachtet. Im Falle von Cr_3B_4 und Mn_3B_4 liegen Sechsringbänder vor. Bei einer weiteren Vernetzung bilden die Boratome eine graphitähnliche Struktur aus (Abbildung 1c). Die größte Gruppe der Diboride liegt im AlB_2 -Strukturtyp vor (Beispiele hierfür sind CrB_2 und MnB_2). Die Schichten sind jedoch im Gegensatz zu Graphit primitiv gestapelt. Das wohl bekannteste Beispiel dieser Klasse der Metallboride ist Magnesiumdiborid (MgB_2), für welches 2001 Supraleitfähigkeit ($T_c = 39$ K) nachgewiesen wurde [3]. Weitere Diborid-Strukturen sind OsB_2 und ReB_2 , die sich vom AlB_2 -Typ in der Wellung der Sechsringe unterscheiden. Im ReB_2 -Typ liegen Schichten kondensierter sesselförmiger Sechsringe vor (Abbildung 1b), im OsB_2 -Typ wannenförmige (Abbildung 1a).

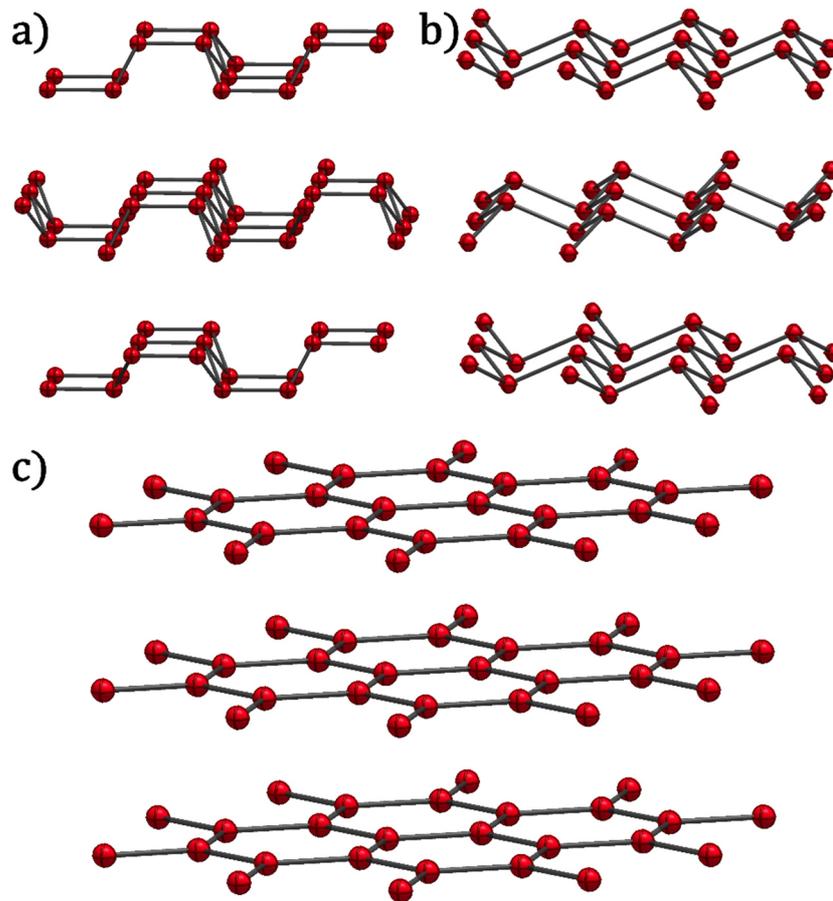


Abbildung 1: a) Boratomschichten des OsB₂-Typs, b) Boratomschichten des ReB₂-Typs und c) graphitähnliche Struktur des AlB₂-Typs.

In metallarmen (borreichen) Boriden liegen dreidimensionale Netzwerke vor. Diese Netzwerke bestehen aus verschiedenen unterschiedlich verknüpften Boratom-Polyedern. Im Falle von MB₄ gibt es zwei verschiedene Strukturtypen, zum einen den Strukturtyp von Urantetraborid (UB₄) und zum anderen den von Chromtetraborid (CrB₄) (Abbildung 2). Die meisten bekannten Tetraboride kristallisieren im UB₄-Typ. Dieser Strukturtyp besteht aus B₆-Oktaederketten, die in *c*-Richtung verlaufen und durch B₂-Paare in der *ab*-Ebene dreidimensional vernetzt werden (Abbildung 2b). Mit steigendem Borgehalt werden die Polyeder, welche die dreidimensionalen Netzwerke ausbilden, immer komplexer. Bei den MB₆-Verbindungen handelt es sich um eine Struktur aus verknüpften B₆-Oktaedern, bei den MB₁₂-Verbindungen um ein Netzwerk aus B₁₂-Kuboktaedern. Die Strukturen der MB₆₆-Verbindungen sind mit der des β -rhomboedrischen Bors verwandt [1, 2].

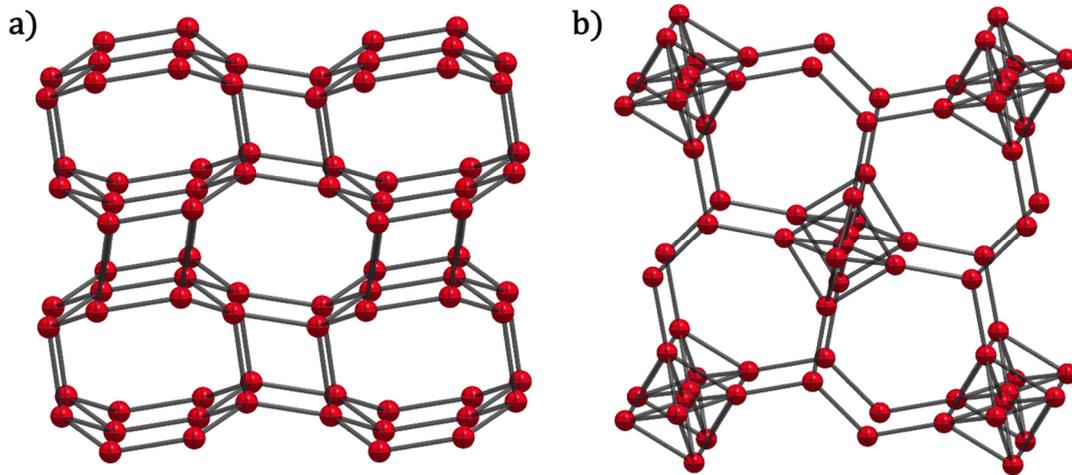


Abbildung 2: Boratomnetzwerk der Kristallstruktur von a) CrB_4 und b) UB_4 .

Auf Grund ihrer Vielfältigkeit und ihrer physikalischen Eigenschaften sind Übergangsmetallboride interessant für Experimentatoren und Theoretiker.

Einen besonderen Stellenwert nimmt hier die immerwährende Suche nach neuen Hartstoffen, welche eine hohe Abriebresistenz aufweisen und temperaturstabil sind, ein. CrB und CrB_2 finden dank ihrer einfachen synthetischen Zugänglichkeit, ihrer Härte und Abriebresistenz schon seit längerer Zeit Verwendung als abriebfeste Hartstoffbeschichtungen und Stahladditive [4-6]. Durch die Fortschritte auf dem Gebiet der *ab-initio*-Berechnungen ist es mittlerweile möglich, verlässliche Vorhersagen über die Existenz von Verbindungen und ihre Eigenschaften zu treffen.

Auch für Chromtetraborid wurden theoretische Untersuchungen angestellt. Im CrB_4 -Strukturtyp liegen dreidimensional ecken- und kantenverknüpfte BB_4 -Tetraeder vor [7] (Abbildung 2a). Diese Struktur wurde für die beiden Vertreter CrB_4 und MnB_4 beschrieben. Die Struktur von CrB_4 stellt einen Sonderfall dar. Im Gegensatz zu dem Großteil der Verbindungen mit einem dreidimensionalen Boratomnetzwerk handelt es sich bei den Polyedern in der CrB_4 -Struktur nicht um Elektronenmangel-Cluster, sondern um BB_4 -Tetraeder mit 2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen. Der strukturelle Aufbau kann mit dem von RuB_2 und OsB_2 verglichen werden. Beide Strukturen weisen bootförmige Boratom-Sechsringe auf, welche die Metallatome umgeben. In CrB_4 befinden sich die Metallatome in Boratomkäfigen. Der strukturelle Aufbau von CrB_4 wurde in der Literatur mit dem hypothetischen tetragonalen Kohlenstoff verglichen [8]. Die auf Grund der außergewöhnlichen Struktur von CrB_4 durchgeführten DFT-Rechnungen sagen hohe Werte für die Scher- und Bulk-Kräfte voraus. Diese beiden Werte lassen Rückschlüsse auf die Härte zu, so dass für CrB_4 Superhärte vermutet wurde [9]. Auch MnB_4 , welches

isotyp zu CrB_4 sein soll, wurde mit hypothetischem tetragonalem Diamant verglichen [8].

Die Berechnungen des Schermoduls, des Bulkmoduls und der Härte auf Grund der Struktur von CrB_4 und MnB_4 waren grundlegende Motivationen, den Systemen Bor-Chrom und Bor-Mangan besondere Aufmerksamkeit zu widmen, besonders deshalb, weil die reproduzierte Synthese und die außergewöhnliche Struktur der beiden Tetraboride nicht bekannt war. Bis zu Beginn der vorliegenden Arbeit waren keine reinen Proben und keine Kristalle der beiden Tetraboride synthetisiert worden. Hinzu kam, dass mangels reiner Substanzen weder für CrB_4 noch für MnB_4 physikalische Eigenschaften bestimmt worden waren. Auch die Aufklärung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften war von großem Interesse, da zum Beispiel ein superharter Supraleiter ein breites Anwendungsgebiet abdecken könnte. Die durch DFT-Berechnungen vermutete Supraleitfähigkeit von FeB_4 [10] legte die Hoffnung nahe, für CrB_4 ebenfalls supraleitende Eigenschaften zu beobachten.

Zu dieser grundlegenden Motivation, die Tetraboride der beiden Übergangsmetalle besser zu erforschen, kam zudem die Überlegung, ob eine Mischkristallreihe der beiden Tetraboride existiert.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Präparative Methoden

2.1.1 Vakuum-Schutzgas-Anlage

Da Bor bei Temperaturen über 400 °C beginnt, mit Sauerstoff, Stickstoff und Wasser zu reagieren, muss das Arbeiten unter Ausschluss dieser Stoffe gewährleistet werden. Aus diesem Grund wurde zur Probenvorbereitung eine Vakuum-Schutzgas-Anlage verwendet. Diese Vakuum-Schutzgas-Anlage ist aus Duranglas gefertigt und weist einen Argon- und einen Vakuumstrang auf. Diese beiden Stränge sind über Hähne miteinander verbunden, die ein einfaches Wechseln zwischen Schutzgas und Vakuum ermöglichen. Um eine einfachere Handhabung und mehr Flexibilität zu erhalten, werden die anzuschließenden Reaktionsgefäße und Geräte über Glasspiralen und -winkel verbunden. Die Schiffe werden mit Ramsay-Fett zäh (Fa. LEYBOLD) abgedichtet und beweglich gehalten. Das verwendete Argon (Argon 4.6, Fa. Air Liquide, Reinheit 99,996 Vol.-%) wird zur weiteren Trocknung und Aufreinigung durch vier Trockentürme geleitet. Diese Trockentürme sind mit Orange-Gel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb und Phosphorpentoxid befüllt. Auf die Trockentürme folgt ein Titanofen. Dieser besteht aus einem mit Titanschwamm gefüllten, auf 700 °C erhitzten Quarzglasrohr, mit dem Spuren von Sauerstoff und Stickstoff entfernt werden. Um den Überdruck auf dem argonführenden Strang zu kontrollieren und um einer möglichen Evakuierung des Trockenturms und des Titanofens vorzubeugen, ist dieser mit einem Manometer versehen. Der Vakuum führende Strang der Vakuum-Schutzgas-Anlage ist mit einer Vakuumpumpe (Typ RV 3, Fa. Edwards) verbunden. Das Vakuum wird mittels eines Wärmeleitungs-Vakuummeters nach Pirani (Fa. Edwards) kontrolliert.

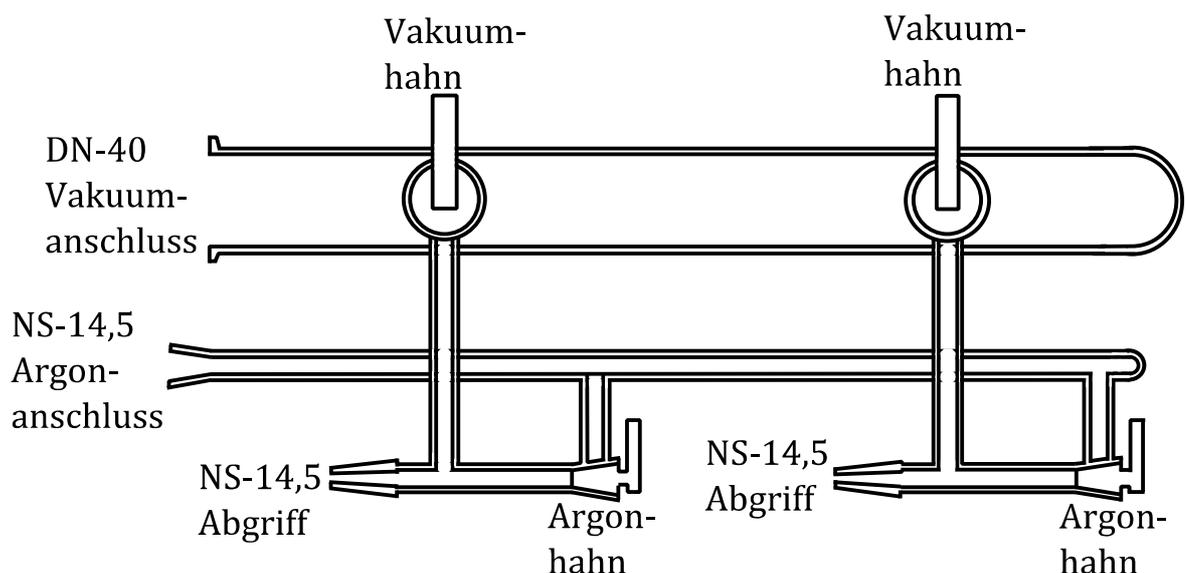


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Vakuum-Schutzgas-Anlage.

2.1.2 Arbeiten in Quarzglasampullen

Aus den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Gründen wurden das isotherme Erhitzen und die chemischen Transportreaktionen, die in dieser Arbeit beschrieben werden, in Quarzglasampullen durchgeführt. Diese Ampullen wurden aus Quarzglasrohr mit einer Wandstärke von 1,4 mm und einem Innendurchmesser von 15 mm (Fa. GVB GmbH) hergestellt. Zur Herstellung der Quarzglasampullen wurde das Quarzrohr in handhabbare Stücke von ca. 50 cm zerteilt und mit Hilfe eines Knallgasbrenners mittig so abgeschmolzen, dass zwei einseitig offene Halbampullen mit einer Länge von ca. 24 cm entstanden.

Diese Halbampullen wurden mit vollentsalztem Wasser und Aceton gereinigt und im Trockenschrank bei 105 °C über Nacht getrocknet. Die so vorbereiteten Halbampullen wurden mit einem speziell angefertigten Verbindungsstück (Abbildung 4) mit der Vakuum-Schutzgas-Anlage (Abschnitt 2.1.1) verbunden und vier Stunden unter Vakuum bei 800 °C ausgeheizt. Dieses Vorgehen ist nötig, um das am Quarzglas gebundene Wasser zu entfernen, da dieses bei der Reaktion einen störenden Einfluss auf die Synthese haben kann [11].

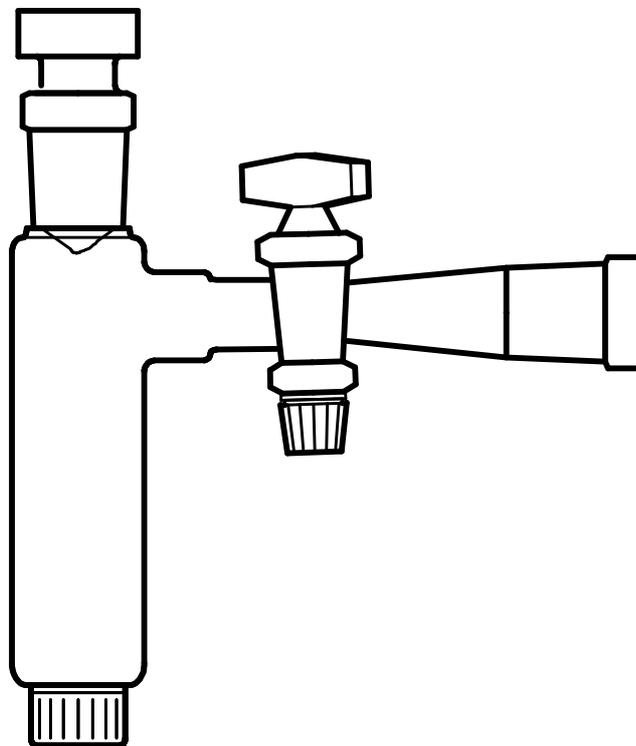


Abbildung 4: Adapter zum Arbeiten mit Quarzglasampullen an einer Vakuum-Schutzgas-Anlage.

Nach dem Abkühlen wurden die Halbampullen mit trockenem Argon geflutet und mit dem Reaktionsgemisch befüllt. Zum Befüllen wurde ein Glasstab, auf dem ein kleines Reagenzglas (8 mm x 70 mm, Fiolax, Fa. Schott Glaswerke, Mainz) mit Klebestreifen befestigt war, benutzt. Diese Art der Befüllung dient dazu, Verunreinigungen der Ampullenwand zu verhindern. Zum Verschließen der Halbampulle wurde diese an gewünschter Stelle, meist bei einer Länge von ca. 11 cm, unter Zuhilfenahme eines Knallgasbrenners zu einer Kapillare verjüngt und mit dem speziellen Verbindungsstück mit der Vakuum-Schutzgas-Anlage verbunden. Unter Vakuum wurde die Kapillare mit einem Handbrenner abgeschmolzen. Das so entstandene Ampullenende wurde mit dem Handbrenner vorsichtig rundgeschmolzen. Die Ampullen werden von außen mit vollentsalztem Wasser und Aceton gereinigt, um eine Rekristallisation des Quarzglas beim Erhitzen zu vermeiden.

2.1.3 Öfen

Zum Ausheizen der Halbampullen und zur Durchführung der Synthesen wurden verschiedene Ofentypen verwendet.

Einzonen-Rohröfen wurden zum Ausheizen der Halbampullen und für Synthesen verwendet. Diese Rohröfen bestehen aus einem Korund- oder Pythagorasmassenrohr, welches mit einem Kanthaldraht in einer Einbettmasse umwickelt ist. Bei Kanthal handelt es sich um eine Legierung aus Eisen, Chrom und Aluminium, die eine Temperaturbeständigkeit von bis zu 1400 °C aufweisen kann. Die Einbettmasse ist zur Fixierung des Heizdrahtes und zur Vermeidung von Kurzschlüssen gedacht und dient gleichzeitig auch zu einer besseren Wärmeübertragung auf das Ofenrohr.

Zweizonen-Rohröfen (oder auch „Transportöfen“) wurden für kontrollierte chemische Transportreaktionen genutzt (siehe Abschnitt 2.1.6). Der Aufbau der Zweizonen-Rohröfen ist ähnlich dem der Einzonen-Rohröfen. Der grundlegende Unterschied besteht jedoch darin, dass in einem Zweizonen-Rohrofen zwei voneinander unabhängige Heizwicklungen eingebaut sind. Dieser Aufbau ermöglicht es, einen kontrollierbaren Temperaturgradienten im Ofenrohr zu erzeugen.

Die beiden beschriebenen Ofentypen eignen sich für Reaktionsführungen bis 1050 °C. Zur Steuerung der Öfen werden Thyristor-Regler (Fa. Eurotherm), die eine Regelgenauigkeit von ± 1 °C aufweisen, benutzt. Über ein Pt/Pt-Rh-Thermoelement (10 % Rh) wird die Temperatur im Ofen gemessen. Um ein Auskühlen der Rohrenden zu vermeiden und einen stabileren Temperaturverlauf im Ofenrohr zu gewährleisten, wurden die Rohrenden mit Quarzglaswolle abgedichtet.

2.1.4 Hochfrequenz-Induktionsofen

Werden Reaktionstemperaturen über 1050 °C benötigt, ist die Leistungsdichte der oben beschriebenen Rohröfen nicht ausreichend. Hinzu kommt, dass Quarzglasampullen bei Temperaturen jenseits der 1050 °C nur für kurze Zeit verwendet werden können. Als Alternative bietet sich die Induktion zum Erhitzen von Proben an.

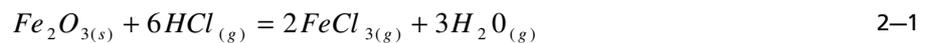
Der hier verwendete Hochfrequenz-Induktionsofen besteht aus einem Hochfrequenzgenerator (AXIO 10/450, Fa. Hüttinger Elektronik GmbH & Co. KG) und einem wassergekühlten Reaktor. Der Hochfrequenzgenerator setzt sich aus einem Hochspannungsgenerator, einem Außenkreis und einem Induktor zusammen. Letzterer ist als Spuleninduktor mit vier Windungen und einem Innendurchmesser von 90 mm ausgelegt. Generator und Induktor verfügen über voneinander getrennte Kühlwasserkreisläufe und werden mit ca. 250-300 L·h⁻¹ durchströmt. Zum Induktiven-Heizen wird an den Induktor (Primärspule) ein hochfrequentes Wechselfeld angelegt. Ein Tantal-Tiegel dient als Sekundärspule und wird zentral in die Primärspule eingebracht. Durch Induktion entstehen im Tantal-Tiegel Wirbelströme, welche den Tiegel und die darin befindliche Probe erhitzen. Zur Steuerung des Generators wird die Software LabVIEW genutzt [12]. Zur Temperaturkontrolle dient ein Pyrometer (Metis MS09, Fa. Sensortherm).

2.1.5 Elektrischer Lichtbogenofen

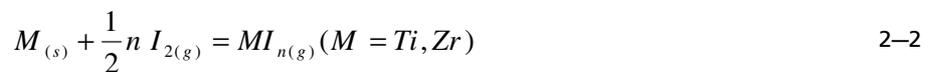
Im elektrischen Lichtbogenofen können Temperaturen bis zu 3500 °C erreicht werden. Hierdurch können Festkörperreaktionen in der Schmelze durchgeführt werden. Dies verkürzt die Reaktionszeit merklich, ist jedoch nicht für jede Verbindung anwendbar. Der in dieser Arbeit verwendete elektrische Lichtbogenofen wird mit dem Schweißgleichrichter Transtig 1600 (Fa. Fronius) betrieben und weist eine maximale Stromstärke von 160 A auf. Der Reaktor des Lichtbogenofens ist aus doppelwandigem Borsilicatglas gefertigt und wassergekühlt. Als Anode dient eine Kupferschweißlanze mit einer Wolframschweißnadel. Als Kathode dient ein wassergekühlter tiegelförmiger Probenhalter, in dessen Vertiefung die Probe aufgeschmolzen wird. Auf Grund der sehr guten Wärmeleitfähigkeit von Kupfer und der zusätzlichen Wasserkühlung ist ein Schmelzen des Tiegels nicht zu erwarten und mit unerwünschten Verunreinigung der Probe durch Kupfer muss nicht gerechnet werden.

2.1.6 Chemischer Gasphasentransport

Feste Stoffe können unter bestimmten Umständen durch Reaktionen mit einem Transportmittel über die Gasphase transportiert werden, wenn ein Temperaturgradient anliegt. Bereits 1852 erwähnte Bunsen die Wanderung von Fe_2O_3 im Chlorwasserstoffstrom vulkanischer Gase [13]. Maßgeblich hierfür ist die Einstellung des Gleichgewichts folgender Reaktion:



Seither wurde der chemische Gasphasentransport (englisch: Chemical Vapour Transport, CVT) intensiv untersucht. Mit der Forschung von van Arkel und De Boer hielten Transportreaktionen Einzug in die chemisch-technischen Verfahren. Das von ihnen entwickelte Verfahren dient zur Reindarstellung von Titan und Zirkonium. Hierbei werden die Metalle als Iodide verflüchtigt und an einem Glühdraht unter Zerfall als reine Metalle abgeschieden [14].



In der Forschung werden chemische Transportreaktionen zur Darstellung reiner einphasiger Proben oder von Einkristallen benutzt.

Der chemische Transport ist durch die Wanderung einer nicht flüchtigen festen (oder auch flüssigen) Phase A in einem chemischen Potentialgradienten charakterisiert [15]. Diese Phase A (auch Quellenbodenkörper) reagiert zunächst mit einem gasförmigen Transportmittel B unter Bildung ebenfalls gasförmiger Produkte C, D, usw. (Gleichung 2-3). Hierbei kommt es zu einer charakteristischen Gleichgewichtseinstellung zwischen einer oder mehreren der kondensierten Phasen und der gasförmigen Transportphase, wobei ausschließlich gasförmige Reaktionsprodukte gebildet werden.



Der Transport der Phase A erfolgt somit durch die Diffusion der gebildeten Gase C (und D) im Partialdruckgefälle, welches durch Anlegen eines Temperaturgradienten entsteht, da A nun ein Bestandteil der flüchtigen Phase C (und D) ist. Zur Veranschaulichung kann das Volumen der Quarzglasampulle als zwei Subräume (Quellen- und Senkenraum) gesehen werden. In jedem dieser Subräume stellen sich die Gleichgewichtspartialdrücke je nach der dort herrschenden Temperatur ein. Aus diesen unterschiedlichen Gleichgewichtspartialdrücken in der Quarzglasampulle resultiert eine Partialdruckdifferenz, welche für den Transport des Bodenkörpers von der Quelle zur Senke mit dem Temperaturgradienten verantwortlich ist. Eine wichtige Grundlage für den Stofftransport ist die Reversibilität der Transportreaktion, denn nur wenn eine Rückreaktion möglich ist, scheidet sich Phase A im Senkenraum (Senkenbodenkörper) ab (Abbildung 5).



Abbildung 5: Schema zum chemischen Gasphasentransport im Temperaturgradienten ($T_2 > T_1$).

Im Gegensatz zum physikalischen Transport ist beim chemischen Gasphasentransport jedoch nicht nur der Transport mit dem Temperaturgradienten, also zum kälteren Subraum, von T_2 nach T_1 , möglich, sondern auch der Transport in die entgegengesetzte Richtung, also T_1 nach T_2 . Per Definition ist $T_2 > T_1$. Die Richtung des Transports wird durch die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ bestimmt. Bei einer exothermen Reaktion ($\Delta_r H < 0$) erfolgt der Transport von T_1 nach T_2 , also von der kalten zur warmen Seite. Gilt jedoch $\Delta_r H > 0$, ist die Reaktion also endotherm, so verläuft der chemische Gasphasentransport von T_2 nach T_1 (Abbildung 6).

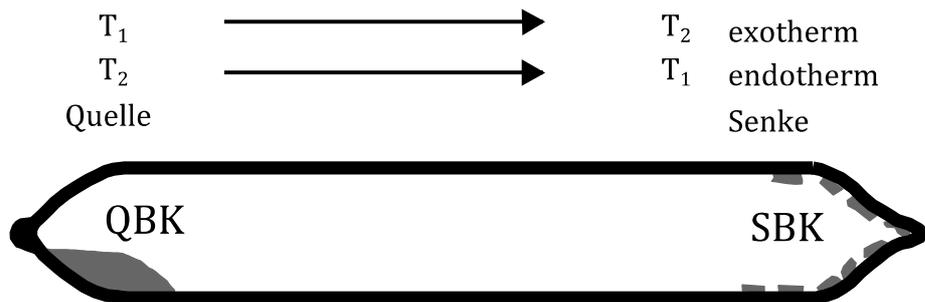


Abbildung 6: Schema zum chemischen Gasphasentransport. QBK: Quellbodenkörper; SBK: Senkenbodenkörper.

2.1.7 Spark-Plasma-Sintering (SPS)

Das Spark-Plasma-Sintering (SPS) stellt eine modifizierte Heißpresstechnik dar und gehört zur Klasse der feld-aktivierten Sintertechnologien (englisch: Field Activated Sintering Technique, FAST). Beim SPS werden ein uniaxiales Presssystem und eine direkte Erwärmung der Pressform durch gepulsten Gleichstrom kombiniert. Durch diese direkte Erwärmung der Pressform und gegebenenfalls des Sinterguts – bei elektrisch leitenden Substanzen – ist es möglich, Verdichtungen mit hohen Heizraten und kurzen Prozesszeiten durchzuführen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Dr. Sinter LAB Jr. Spark Plasma Sintering System Model: SPS-211 Lx (Fa. Fuji Electronic Industrial Co., Ltd.) verwendet. Dieses SPS-System weist eine maximale Presskraft von 20 kN auf. Die maximale elektrische Spannung sind 10 V und die maximale Stromstärke 1000 A.

2.2 Charakterisierungsmethoden

2.2.1 Röntgenbeugung

2.2.1.1 Prinzip

Die Röntgenbeugung ist ein Spezialfall der Röntgenstreuung an kristallinen Körpern. Der Beugungsprozess beruht auf einer elastischen Wechselwirkung zwischen der elektromagnetischen Röntgenstrahlung und den Elektronen der bestrahlten kristallinen Probe. Die verwendeten Wellenlängen der Röntgenstrahlung liegen im Bereich der Atomabstände, somit dienen die Kristalle mit ihrem dreidimensionalen, periodischen Aufbau als Beugungsgitter. Diese spezifische Wechselwirkung ermöglicht die Untersuchung und Charakterisierung von kristallinen pulverförmigen Proben und Einkristallen.

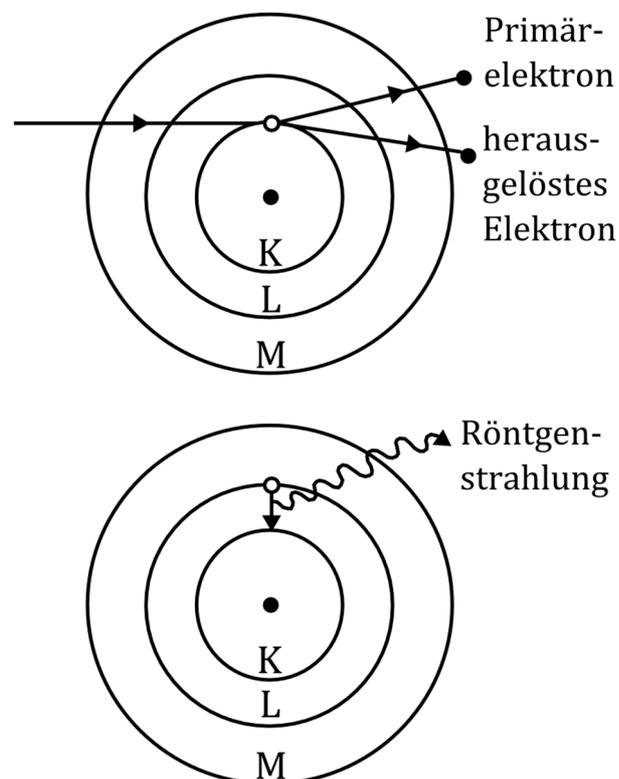


Abbildung 7: Emission von Röntgenstrahlung.

Im Labor wird Röntgenstrahlung in einer Röntgenröhre erzeugt. Hierbei werden die aus einer Kathode (z.B. Wolfram) thermisch emittierten Elektronen durch ein elektrisches Feld im Vakuum beschleunigt. Diese beschleunigten Elektronen treffen auf die Anode (z.B. Kupfer oder Molybdän) und werden in dieser abgebremst. Bei diesem Vorgang

wird ein sehr großer Teil der kinetischen Energie der Elektronen in Wärme umgewandelt und nur ein sehr geringer Teil als elektromagnetische Strahlung freigesetzt. Diese Strahlung besteht zum Großteil aus einem kontinuierlichen Spektrum an Wellenlängen (Bremsstrahlung) und zu einem kleinen Teil aus der für das Anodenmaterial charakteristischen Röntgenstrahlung. Diese charakteristischen Wellenlängen werden durch Orbitalübergänge im Anodenmaterial erzeugt. Hierfür verantwortlich sind aus den Rumpfschalen herausgeschlagene Elektronen, die Löcher hinterlassen, welche durch Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt werden. Bei diesen Orbitalübergängen wird Röntgenstrahlung eines spezifischen Spektrums emittiert (Abbildung 7). Die so entstandene polychromatische Strahlung wird an einem Einkristall (z.B. Quarz oder Germanium) gebeugt, um auf diese Weise einen monochromatischen Röntgenstrahl zu erhalten.

Wird dieser monochromatische Röntgenstrahl auf eine kristalline Probe gerichtet, kann Beugung an den Gitterebenen des Kristallgitters beobachtet werden. Diese Beugung kann als Reflexion an Netzebenenscharen im Kristallgitter angesehen werden. Bei dieser Reflexion kommt es zu Interferenz zwischen den reflektierten Strahlen, was zur Folge hat, dass nur Reflexe beobachtet werden können, welche die Bragg'sche Gleichung erfüllen [16]. Dies bedeutet, dass die Wegdifferenz zweier gestreuter Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung sein muss, damit es zu konstruktiver Interferenz zwischen den gebeugten Strahlen kommt. Der Winkel, unter dem die gebeugte Strahlung auftritt, ist abhängig vom Netzebenenabstand d und der Wellenlänge λ .

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad 2-4$$

Die in Abbildung 8 gezeigten Strahlen erfüllen die Bragg'sche Gleichung. Aus diesem Grund kommt es zu konstruktiver Interferenz und die Intensität der gebeugten Strahlung wird vom Detektor registriert. Aus den Winkeln, bei denen die konstruktiven Interferenzen detektiert werden, lassen sich die Kristallsymmetrie und die Gitterparameter bestimmen.

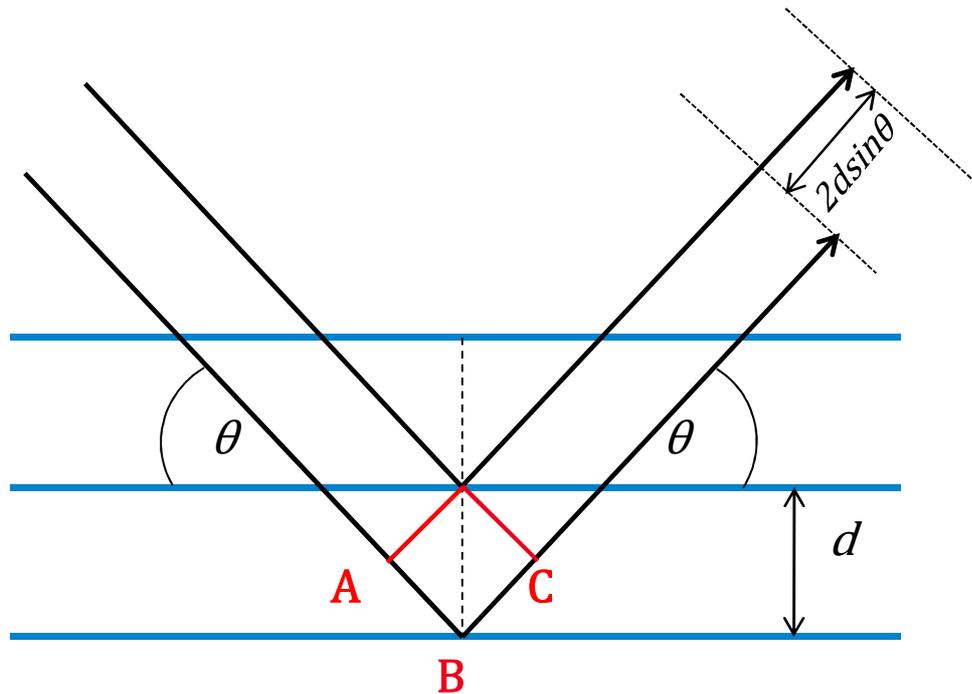


Abbildung 8: Reflexion der Röntgenstrahlung an Netzebenen.

2.2.1.2 Probenpräparation

Zur Analyse pulverförmiger Proben mittels Pulverdiffraktometrie in Transmissionsgeometrie stehen zwei Arten der Probenpräparation zur Verfügung. Zum einen können die Proben in Glaskapillaren (Lindemann-Kapillaren) mit Innendurchmessern von 0,1 mm bis 0,8 mm gefüllt werden, welche abgeschmolzen werden. Diese Methode eignet sich besonders für luftempfindliche Proben oder für die Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie. Zum anderen kann die Probe fein auf einen röntgenamorphen Klebestreifen (Scotch Magic Tape, Fa. 3M) verteilt werden. Diese Methode eignet sich für an Luft und bei Raumtemperatur inerte Proben.

Zur Untersuchung von Einkristallen im Einkristalldiffraktometer wird ein Kristall unter dem Lichtmikroskop ausgewählt. Bei dieser Auswahl wird schon im Vorfeld der Messung anhand optischer Kriterien darauf geachtet, dass dieser keine Verwachsungen oder Zwillingsbildung zeigt. Der so ausgewählte Kristall wird auf der Spitze des Glasfadens eines Probenhalters befestigt. Im Falle dieser Arbeit wurde Pattex Sekundenkleber Uni-Rapide (Fa. Henkel) zur Befestigung der Kristalle verwendet.

2.2.1.3 Pulverdiffraktometrie

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Pulverdiffraktometer (STADI P, STOE & Cie GmbH, Darmstadt) besitzt Debye-Scherrer-Geometrie (Abbildung 9). Der Probenhalter wird in der Mitte des Messkreises senkrecht zum Röntgenstrahl fixiert und in Rotation versetzt. Nach Öffnen der Shutterblende wird die Probe mit monochromatischer Kupfer- oder Molybdänstrahlung bestrahlt. Die Intensitäten und Beugungswinkel der so erhaltenen gebeugten Strahlung werden mittels eines ortsempfindlichen Detektors (z.B. PSD – Position Sensitive Detector), der mit einer Zähl Elektronik verbunden ist, entlang des Messkreises aufgezeichnet. Aus den Intensitäts-Winkel-Datenpaaren kann ein Diffraktogramm zur Auswertung erstellt werden.



Abbildung 9: STADI P Diffraktometer (Fa. STOE & Cie GmbH, Darmstadt) [17].

2.2.1.4 Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur röntgenographischen Messung bei erhöhten Temperaturen kann die Probe in einer Quarzglas-Kapillare präpariert werden. Die so präparierte Probe wird in eine drehbare Halterung eingebracht, so dass sich der untere Teil der Kapillare in einem Graphit-Heizelement (Abbildung 10) befindet. Um eine unbehinderte Messung zu ermöglichen, besitzt dieses Heizelement eine speziell geformte Bohrung, durch die der Röntgenstrahl auf die Probe treffen und durch die die gebeugte Strahlung aus dem Ofen austreten kann. Mit Hilfe elektrischer Spannung wird das Heizelement bis auf 800 °C erhitzt. Der Ofen ist wassergekühlt (Abbildung 11). Das Programm WinX^{pow} erlaubt die Ansteuerung der Ofenregelung.



Abbildung 10: Heizelement für den Ofen des Pulverdiffraktometers STADI P (Fa. STOE & Cie GmbH, Darmstadt).

Die Haube der Kühlvorrichtung ist derart gestaltet, dass die durch die Bohrung des Heizelements gelangende Strahlung auch durch einen hierfür vorgesehenen Schlitz austreten und von einem ortsempfindlichen Detektor detektiert werden kann (Abbildung 11).



Abbildung 11: Wassergekühlter Ofen für das Pulverdiffraktometer STADI P (Fa. STOE & Cie GmbH, Darmstadt). Mittig der Haube ist der Austrittsschlitz für die die Röntgenstrahlung zu sehen.

Das in dieser Arbeit für Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie verwendete Pulverdiffraktometer (STADI P, Fa. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt), wurde mit monochromatischer $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 70,93 \text{ pm}$, Germanium-(1 1 1)-Monochromator) verwendet.

Durch die Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie können sowohl Untersuchungen von Phasenumwandlungen bei höheren Temperaturen durchgeführt als auch Zersetzungs- und Bildungsreaktionen beobachtet werden.

2.2.1.5 Auswertung der Pulverdiffraktogramme

Zur Auswertung eines Pulverdiffraktogramms werden die Messdaten in das Programm WinX^{Pow} [18] eingelesen. Nun können einzelne Messungen zusammengefasst werden, um das Intensitäts-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Des Weiteren bietet WinX^{Pow} die Möglichkeit, das gemessene Pulverdiffraktogramm über die Funktion Search/Match mit bereits bekannten und charakterisierten Phasen aus der PDF-Datenbank (Powder Diffraction File Database) zu vergleichen [19]. In den dort gesammelten Datenblättern sind die Reflexlagen und Intensitäten als Fingerprints bekannter Phasen angegeben. Dies ermöglicht eine Analyse der Probe, insbesondere beim Vorliegen mehrerer Phasen. Über die Intensitäten können die Phasenanteile in den Proben bestimmt werden. Außerdem können die Messdaten in allen gängigen kristallographischen Dateiformaten exportiert werden, um weitere Auswertungsschritte (z.B. Rietveld-Verfeinerungen) vorzunehmen.

2.2.1.6 Anpassung der Pulverdiffraktogramme mit der Rietveld-Methode

Zur weiteren Auswertung der Pulverdiffraktogramme wurde die Rietveld-Methode genutzt. Diese wurde 1968 vom niederländischen Physiker Hugo Rietveld zur Kristallstrukturanalyse polykristalliner Proben mittels Neutronenstrahlung entwickelt und wird seit 1977 auch für Pulverdiffraktogramme, welche mit Röntgenstrahlen aufgenommen wurden, angewendet.

Bei der Auswertung mittels der Rietveld-Methode wird an die gemessenen Datenpunkte ein vorhandenes Strukturmodell angepasst. Bei diesem Verfeinerungsprozesses werden unter anderem Untergrund-, Profil- und Strukturparameter mathematisch optimiert. Diese Berechnung wird solange unter Variation der Gitterparameter, der Strukturparameter

meter und instrumentellen Parameter wiederholt, bis die Differenz 2θ zwischen gemessenem Pulverdiffraktogramm und dem berechneten Strukturmodell an jedem Punkt den kleinstmöglichen Wert erreicht.

$$Y(2\theta) = (W \times G) \times S$$

2–5

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Anpassungen der Pulverdiffraktogramme das Programm TOPAS der Firma Bruker AXS verwendet [20].

Zu Beginn der Verfeinerung werden die aus WinX^{POW} als xdd-Dateien exportierten Messdaten eingelesen und die gerätespezifischen Parameter wie Wellenlänge der Messstrahlung, der LP-Faktor (Kombination aus dem Lorentzfaktor und dem Polarisationsfaktor) und die Messgeometrie eingegeben. Im nächsten Schritt wird ein Polynom geeigneter Ordnung gewählt, um die Form des Untergrunds der Messung möglichst genau zu beschreiben. Daraufhin wird die Struktur aus der ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) als cif-Datei eingelesen und eine geeignete Profilfunktion für die anzupassenden Reflexe gewählt [21, 22]. In dieser Arbeit wurden die besten Ergebnisse mit der modifizierten Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings Funktion (PV-TCHZ) erhalten. Sind diese Voreinstellungen getroffen, werden der Nullpunkt und die Gitterparameter freigegeben und verfeinert, im Anschluss daran werden die nicht speziellen Atomlagen freigegeben und daraufhin abwechselnd die Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter freigegeben, da diese miteinander korrelieren.

Die Güte der Verfeinerung wird anhand mehrerer Werte beurteilt. Diese sind der Profil-R-Wert R_p (R-Profile), bei dem die Differenz zwischen gemessenen und berechneten Intensitätswerten herangezogen wird, der gewichtete Profil-R-Wert R_{wp} (R-weighted-Profile), in dem direkt die Fehlerquadrat-Summe enthalten ist, die erwartete Profilanpassung R_{exp} (R-expected) und der GOF (Goodness Of Fit), der das Verhältnis zwischen gemessener Güte und der durch die Verfeinerung erwartete Güte darstellt [23, 24].

$$R_p = \frac{\sum_{m=1}^M |Y_{0,m} - Y_{c,m}|}{\sum_{m=1}^M |Y_{0,m}|} \quad 2-6$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^M w_m (Y_{0,m} - Y_{c,m})^2}{\sum_{m=1}^M w_m Y_{0,m}^2}} \quad 2-7$$

$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{M - P}{\sum_{m=1}^M w_m Y_{0,m}^2}} \quad 2-8$$

$$GOF = \chi^2 = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^M w_m (Y_{0,m} - Y_{c,m})^2}{M - P}} \quad 2-9$$

$Y_{0,m}$ = beobachtete Intensität an Punkt m

$Y_{c,m}$ = berechnete Intensität an Punkt m

w_m = Wichtungsfaktor = $\frac{1}{\sigma_m^2}$

M = Anzahl der Beobachtungen

P = Anzahl der Parameter

2.2.1.7 Einkristalldiffraktometrie und Strukturbestimmung

Bei der Einkristalldiffraktometrie wird ein Kristall wie in 2.1.2.2 beschrieben präpariert und die Glaskapillare mit Wachs in einem zylindrischen Probenhalter fixiert. Dieser Probenhalter wird auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers befestigt. Mit Hilfe der Stellschrauben des Goniometerkopfes und einer Kamera wird der Kristall zentral im Röntgenstrahl fixiert. Somit hat der Kristall im Gegensatz zur Pulverdiffraktometrie eine exakte relative Position zum Detektor und keine statische. Auf diese Weise kann eine wesentlich größere Menge an Daten generiert werden, da anstelle von Beugungskegeln diskrete Punktreflexe detektiert werden.

Bei dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Einkristalldiffraktometer handelt es sich um ein IPDS-II (Fa. STOE & Cie GmbH, Darmstadt) mit monochromatischer Molybdänstrahlung. Das IPDS-II bietet die Möglichkeit, sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Stickstoffkühlung zu messen. Das verwendete 2-Kreis-Goniometer besitzt eine Drehbarkeit von $\omega = 180^\circ$ und $\varphi = 360^\circ$. Dies bedeutet, die Probe dreht sich um die 45° geneigte eigene Achse (φ -Achse) und kann um die vertikale ω -Achse vor dem Detektor bewegt werden. Der verwendete Detektor ist ein Image-Plate-System mit einem Durchmesser von 340 mm und einer maximalen Auflösung von $\frac{\sin \theta_{max}}{\lambda} = 0,57 \text{ \AA}$. Durch die eingebaute Kamera ist es möglich, die Ausrichtung und Form des Kristalls zu bestimmen, um eine spätere Absorptionskorrektur zu ermöglichen.

Die aus der Einkristalldiffraktometrie erhaltenen Messdaten werden mit Hilfe des Programms X-Area verarbeitet [25]. Zuerst werden die einzeln aufgenommenen Frames einer Reflexsuche unterzogen, bei der die Reflexe jedes Messungsframes erfasst werden. Die so ausgewählten Reflexe können im reziproken Raum indiziert und dabei auf die Ewald-Kugel projiziert werden. Handelt es sich bei dem Kristall um einen Einkristall, sind scharfe Linien sichtbar, jede dieser Linien entspricht einer Serie paralleler, abstandsgleicher Lagen im reziproken Raum. Nach der erfolgreichen Indizierung der Reflexe wird von X-Area eine Auswahl an Elementarzellen vorgeschlagen, aus denen ausgewählt werden kann. Der nächste Schritt der Datenauswertung ist die Integration der Reflexe mit der gewählten Elementarzelle, hierbei sind drei Parameter vor der eigentlichen Integration zu optimieren, A, B und EMS (Effective Mosaic Spread). Diese Parameter beeinflussen direkt die elliptische Form, mit deren Hilfe integriert wird. Bei der Integration werden sowohl die Reflexintensitäten als auch der Untergrund in der Nähe der Reflexe bestimmt. Aus diesen beiden Werten wird die Standardabweichung der Reflexintensitäten berechnet.

Nach der Bestimmung der Reflexintensitäten kann eine Absorptionskorrektur vorgenommen werden. Die Absorption wird durch den Absorptionskoeffizienten μ beschrieben. Aufgrund der Geometrie des Kristalles kann es zu Absorptionsverlusten innerhalb des Kristalls kommen, der Primärstrahl und auch die gebeugten Strahlen werden richtungsabhängig unterschiedlich stark abgeschwächt. Würde es sich um einen kugelförmigen Kristall handeln, wäre die Absorption für alle Reflexe gleich groß und würde somit keine Rolle spielen. Da Kristalle in der Regel nicht diesem Sonderfall entsprechen, muss eine Absorptionskorrektur durchgeführt werden.

Für die Absorptionskorrektur bietet X-Area die Möglichkeit, die Flächen des gemessenen Kristalls zu vermessen, dies empfiehlt sich besonders bei gut definierten Außenflächen. Ist dies nicht der Fall, kann mit Näherungsverfahren gearbeitet werden. Aus den durch die Vermessung des Kristalls gewonnenen Daten können die Pfadlängen für jeden einzelnen Reflex berechnet und die Reflexintensitäten korrigiert werden.

Der so erhaltene Datensatz der Reflexintensitäten kann nun weiter ausgewertet werden. Unter der Annahme, dass die Verteilung der Atome in einem Kristall als periodische Funktion der Elektronendichte beschrieben werden kann, lässt sich die Elektronendichte durch eine dreidimensionale Fourier-Reihe für eine beliebige Stelle in der Elementarzelle ausdrücken. Hierüber können Rückschlüsse auf die Lage der Atome gezogen werden.

Mit dem Programm SHELX können die erhaltenen Atomlagen weiter verfeinert und die so durchgeführten Verfeinerungen mittels der Gütefaktoren (R-Werte, GOF) beurteilt werden [26].



Abbildung 12: STOE IPDS-II Einkristalldiffraktometer [27].

2.2.2 Gruppe-Untergruppe-Beziehungen

Schon zu Beginn der Kristallstrukturbestimmung zeigte sich, dass es sehr wichtig ist, die Gesetze der Packung von Atomen zu verstehen, die Kristallstrukturen zu klassifizieren und zu ordnen und die Verwandtschaftsbeziehungen zwischen ihnen aufzuzeigen [28]. Schon vor der Entdeckung der Röntgenbeugung 1912 wurden Überlegungen spekulativer Natur über die Packung der Atome in Kristallen angestellt. Beispiele hierfür sind die Keplersche Vermutung von 1611 oder aber die Überlegungen von Barlow 1883 zur Symmetrie dichtester Kugelpackungen [29]. Diese Überlegungen gewannen nach Entdeckung der Röntgenbeugung an großer Bedeutung, da sie die Grundlagen zur Kristallstrukturaufklärung boten. Jedoch wurden auch während der weiteren Forschung auf dem Gebiet der Kristallstrukturanalyse keine einheitlichen Prinzipien gewählt, um sie zu ordnen. Die meisten Sammelwerke zu Kristallstrukturen nutzen die Kristallsymmetrie, wenn überhaupt, nur als sekundäres Hilfsmittel, obwohl die Symmetrie ein grundlegendes Prinzip der Kristallstruktur ist. Verwandte Strukturen können in unterschiedlichen Raumgruppen vorliegen und ihre Beziehung miteinander lässt sich über Gruppe-Untergruppe-Beziehungen, also Symmetriebeziehungen, beschreiben.

Neubüser und Wondratschek fassten diese Beziehungen 1965 in einer sinnvollen Form in einer Liste der maximalen Untergruppen aller Raumgruppen zusammen, jedoch stand diese Zusammenfassung nicht öffentlich, sondern nur auf Nachfrage zur Verfügung. Auch stellten sie weiterführende Untersuchungen zu diesem Thema an [30]. Erst 1983 fand diese Liste ihre Aufnahme in die International Tables for Crystallography, Band A. Jedoch fehlen hierbei zwei wichtige Angaben. Zum einen muss zusätzlich zur Untergruppe der Raumgruppe auch bekannt sein, welche Koordinatentransformation notwendig ist. Zum anderen müssen die Beziehungen zwischen den mit Atomen besetzten Punktlagen der beteiligten Raumgruppen bekannt sein [28]. Um diese Informationen zugänglich zu machen, wurde 2004 der Band A1 der International Tables for Crystallography herausgegeben [31]. 1980 stellte Bärnighausen ein Konzept vor, um mittels der Symmetriebeziehungen zwischen Raumgruppen die strukturellen Zusammenhänge in der Kristallchemie aufzuzeigen [32]. Um das Konzept von Bärnighausen besser verstehen zu können, sind einige Grundbegriffe zu erklären. Eine Raumgruppe ist eine Gruppe im Sinne der mathematischen Gruppentheorie und die Symmetrieelemente sind die Elemente, aus denen diese Gruppe besteht. Werden einer solchen Gruppe nun Symmetrieelemente genommen, so ergibt sich eine neue Gruppe, die Untergruppe. Als maximale Untergruppe wird eine Untergruppe bezeichnet, bei deren Übergang es keine Zwischengruppen gibt. Eine solche maximale Untergruppe ist entweder translationsgleich, klassengleich oder isomorph. Dieser Übergang wird in der graphischen Darstellung, dem Stammbaum, mit einem t, k oder i gekennzeichnet. Die

nachfolgende Zahl zu dieser Angabe, der sogenannte Index (Symmetriereduktion), gibt an, um wie viele Symmetrieoperationen vermindert wurde. Bei einer maximalen Untergruppe sind für den Index nur Primzahlen oder deren Potenzen möglich. Als translationsgleich wird eine maximale Untergruppe bezeichnet, die noch über das vollständige Translationsgitter verfügt. Die primitive Elementarzelle besitzt also ein unverändertes Volumen. Wird eine maximale Untergruppe als klassengleich bezeichnet, so gehört sie zur gleichen Kristallklasse wie die Gruppe, jedoch verfügt sie über weniger Translationsymmetrie. Unter isomorphen Untergruppen wird ein Sonderfall der klassengleichen Untergruppen verstanden. Sie gehören zum gleichen oder aber zum enantiomeren Raumgruppentyp, dies bedeutet, dass jede Gruppe unendlich viele isomorphe maximale Untergruppen besitzt [33].

Um nun einen solchen oben genannten Stammbaum zu erstellen, wird von einer hochsymmetrischen Struktur ausgegangen, dem sogenannten Aristotyp. Von diesem werden alle anderen Strukturen des Stammbaums über verschiedene Wege der Symmetriereduktion abgeleitet. Um die Verwandtschaft der Gruppen so genau wie möglich zu beschreiben, werden die Symmetriereduktionen in so kleinen Schritten wie möglich beschrieben, so dass auf eine Raumgruppe immer nur maximale Untergruppen folgen.

2.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Um einen optischen Eindruck der Kristalle und Proben zu erhalten, bieten sich lichtmikroskopische Untersuchungen an. Jedoch ist aufgrund der Wellenlänge λ des verwendeten sichtbaren Lichts bei einem Lichtmikroskop das Auflösungsvermögen auf ungefähr 500 nm begrenzt. Dies ergibt sich aus der Gleichung von Abbe (Gleichung 2-10).

$$d = \frac{0,61 \cdot \lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad 2-10$$

d = Auflösung

λ = Wellenlänge des verwendeten Lichts

n = Brechungsindex des Mediums

α = Halber Öffnungswinkel des Objektivs (Apertur)

$n \cdot \sin \alpha$ = numerische Apertur

Daraus ergibt sich, dass eine höhere Auflösung durch Verwendung einer kleineren Wellenlänge λ erzielt werden kann. Da Elektronen dem Welle-Teilchen-Dualismus unterliegen und aus diesem Grund sowohl Wellen- als auch Teilcheneigenschaften besitzen, lassen sie sich mit der deBroglie-Beziehung beschreiben.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v}$$

2–11

$h = \text{Plancksches Wirkungsquantum}$

$p = \text{Impuls}$

$m = \text{Masse des Elektrons}$

$v = \text{Geschwindigkeit des Elektrons}$

Hieraus ergibt sich, dass die Wellenlänge der Elektronen abhängig von der Beschleunigungsspannung U ist.

Somit kann mit einem Rasterelektronenmikroskop höhere Auflösung erzielt werden. Hierbei wird die Probe mit einem fein gebündelten, fokussierten Elektronenstrahl zeilenweise abgefahren (gerastert). Bei der Elektronenquelle, durch die der Elektronenstrahl erzeugt wird, kann es sich entweder um eine Glühkathode oder um eine Feldemissionskanone (Field Emission Gun, FEG) handeln. Im ersten Fall wird die Glühkathode durch einen Stromdurchfluss erhitzt und beginnt Elektronen zu emittieren. Bei dem Kathodenmaterial handelt es sich meist um Lanthanhexaborid-Einkristalle (LaB₆, Spitzenkathode) oder um einen haarnadelförmig gebogenen Wolframdraht (Haarnadelkathode), weitere Bauteile bei dieser Elektronenquelle sind die Bündelungselektrode (Wehneltzylinder) und die Anode. Im zweiten Fall wird sich die Feldemission zunutze gemacht. Hierbei wird zwischen der Feldemissionskathode, die aus einer monokristallinen gekrümmten Wolframspitze besteht, und der Anode eine hohe Spannung angelegt, was dazu führt, dass Elektronen aus der Nadelspitze der Kathode „herausgezogen“ werden (Tunneleffekt). Der so erzeugte Elektronenstrahl durchwandert die Säule des Rasterelektronenmikroskops und wird dort durch ein Linsensystem (Magnetspulen) gebündelt und fokussiert. Diese Fokussierung ermöglicht eine Abtastung der Probenoberfläche oder Untersuchungen tiefer liegender Schichten. Trifft der Elektronenstrahl auf

die Probe, kann es zu mehreren elastischen und inelastischen Wechselwirkungen zwischen Probe und Elektronenstrahl kommen. Beispiele für diese Wechselwirkungen sind Streuung und Anregung von Sekundär- und Rückstreuelektronen. Als Sekundärelektronen werden diejenigen Elektronen bezeichnet, deren Energie unterhalb 50 eV liegt. Aufgrund ihrer geringen Energie können sie nur aus einer sehr dünnen Schicht (0,5 – 2 nm) direkt an der Oberfläche der Probe stammen. Die Sekundärelektronen sind maßgeblich an der Abbildung der Topographie der Probe beteiligt. Die Rückstreuelektronen können energetisch im Bereich zwischen 50 eV und der Energie der Primärelektronen liegen. Sie entstehen auch in tieferen Schichten der Probe, bis zu einigen μm . Auch die Rückstreuelektronen sind an der Bildgebung beteiligt, da sie zum einen detektiert werden können, zum anderen aber auch Sekundärelektronen anregen können. Die Anzahl der emittierten Elektronen beider Spezies ist zudem von der Ordnungszahl des Elementes, mit dem die Primärelektronen wechselwirken, und dem Winkel zwischen Objektoberfläche und dem Elektronenstrahl abhängig. Zur Detektion der Sekundär- und Rückstreuelektronen wird eine Kombination aus einem Szintillator und einem Photomultiplier verwendet.

2.2.4 Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie

2.2.4.1 Allgemeines zur NMR-Spektroskopie

Seit Bloch und Purcell 1946 erstmals unabhängig voneinander die magnetische Kernspinresonanz-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) entwickelten und beschrieben haben, hat sich viel auf diesem Gebiet getan. Heute ist die Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (Solid-State Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, SSNMR) eine wichtige analytische Methode und ermöglicht die Untersuchung von Kernabständen, anisotropen Wechselwirkungen und der Moleküldynamik und -struktur in festen Proben. Besonders bei Atomkernen mit Spin $I = 1/2$ (wie ^1H , ^{13}C , ^{15}N) bietet sie eine große Vielfalt an Möglichkeiten, aber auch bei Kernen mit Spin $I > 1/2$ sind Messungen möglich [34]. Im Gegensatz zu Atomkernen mit Spin $I = 1/2$ zeigen Atomkerne mit größerem Spin, wie zum Beispiel ^{11}B mit $I = 3/2$ oder ^{27}Al mit $I = 5/2$, mehr als einen NMR-Übergang und besitzen ein Quadrupolmoment [35]. Die Wechselwirkung zwischen Quadrupolmoment und der elektronischen Umgebung des Atomkerns beeinflusst das Aussehen des NMR-Spektrums maßgeblich, da diese Wechselwirkung neben dem Zeeman-Effekt meist die zweitgrößte Wechselwirkung darstellt [36]. Sie führt zu einer merklichen Verbreiterung der NMR-Resonanzlinien. Über den Quadrupol-Kupplungs-Tensor können jedoch Informationen über die Symmetrie der elektronischen Umgebung des beobachteten Atomkerns gewonnen werden.

2.2.4.2 Magnetismus des Kerns und Präzession

Atomkerne, die einen von null verschiedenen Spindrehimpuls I besitzen, weisen auch ein magnetisches Moment μ auf. Somit können diese Atomkerne mit einem äußeren magnetischen Feld in Wechselwirkung treten. Über das gyromagnetische Verhältnis γ , eine kernspezifische Größe, sind das magnetische Moment des Kerns μ und der Spindrehimpuls I miteinander verknüpft.

$$\mu = \gamma \cdot I \cdot \hbar \quad 2-12$$

Da der Kernspin nur diskrete Werte als Vielfaches des Planck'schen Wirkungsquantums \hbar annehmen kann, gilt dies auch für das magnetische Moment [37]. Die magnetische Quantenzahl m kann hierbei die Werte $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ annehmen und ist somit abhängig von der Kernspinquantenzahl I . Jeder Wert von m entspricht einer anderen Orientierung des Kernspins und somit auch des magnetischen Moments. Wird nun ein äußeres statisches magnetisches Feld mit der Feldstärke B_0 an einen Atomkern mit $I > 0$ angelegt, spaltet das entartete Energieniveau in $(2I+1)$ unterscheidbare Energieniveaus auf. Dieser Effekt wird als Zeeman-Wechselwirkung bezeichnet.

$$H_z = \mu_z \cdot B_0 \quad 2-13$$

Die Energien dieser aufgespaltenen Niveaus ergeben sich zu:

$$E_m = m \cdot \hbar \cdot \gamma \cdot B_0 \quad 2-14$$

Für einen Atomkern mit $I = 1/2$ (z.B. das Proton) lässt sich diese Aufspaltung gut zeigen. Für m ergeben sich hierbei zwei verschiedene Werte $m = 1/2$ und $m = -1/2$, daraus resultiert eine Aufspaltung in zwei Energieniveaus E_α und E_β , welche als Zeeman-Niveaus bezeichnet werden.

Das niedrigere und somit energetisch günstigere Niveau weist parallele Spinrichtung zum äußeren Magnetfeld auf, das energetisch höhere Niveau wird durch Spins mit einer antiparallelen Spinrichtung besetzt. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist das energetisch günstigere α -Niveau leicht höher besetzt als das energetisch höhere β -Niveau. Dieser Besetzungsüberschuss ist ausschlaggebend für die Präzessionsbewegung der Kerne im äußeren Magnetfeld, welche mit der Kreisfrequenz ω beschrieben und als Larmorfrequenz ν_L bezeichnet wird (Gleichung 2-15).

$$\omega_0 = \nu_L = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| \cdot B_0$$

2-15

Wird nun eine oszillierende Radiofrequenz ω senkrecht zum magnetischen Feld B_0 eingestrahlt, so kommt es zu einem Austausch zwischen den benachbarten Zeeman-Niveaus. Liegt die eingestrahlte Frequenz nahe der Kreisfrequenz, wenn also $\omega \approx \omega_0$, kommt es zu einer starken Resonanz der Probe und somit zu einer starken Absorption der elektromagnetischen Strahlung.

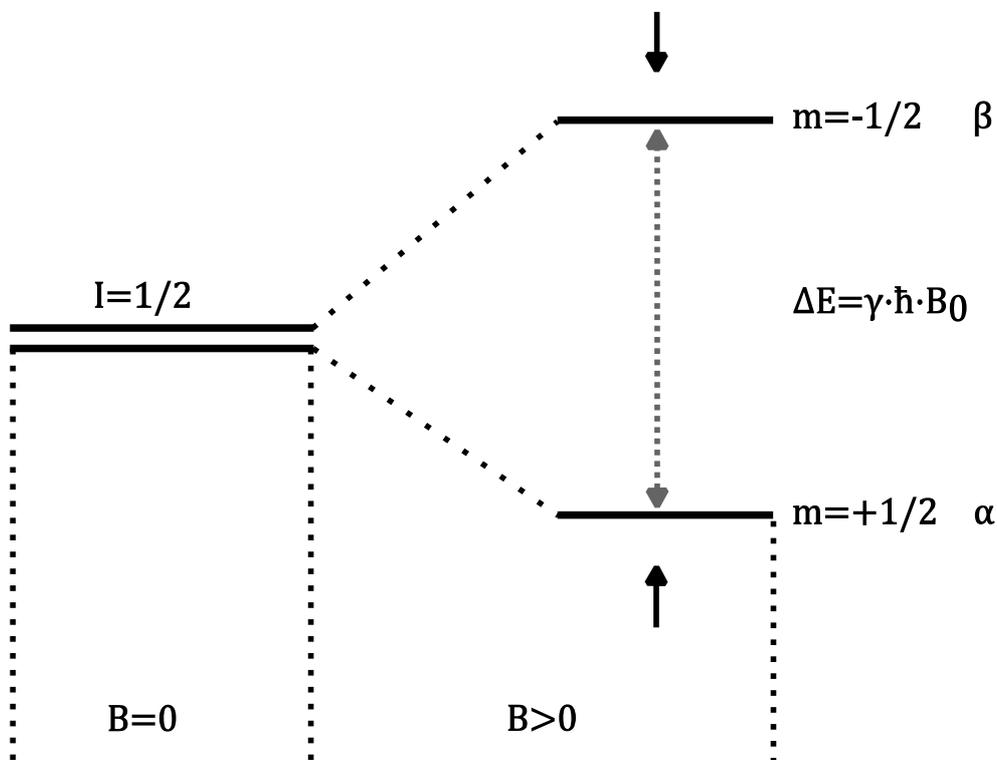


Abbildung 13: Aufspaltung der potentiellen Energieniveaus m in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes B_0 .

2.2.4.3 Relaxation

Der eingestrahlte Radiofrequenz-Impuls mit der Larmorfrequenz bringt die Besetzung des zu untersuchenden Kerns aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Wird nun der Impuls nicht mehr an die Probe angelegt, so kommt es zu einer Rückkehr in das thermodynamische Gleichgewicht, dieser Vorgang wird Relaxation genannt [38]. Es werden zwei Arten der Relaxation unterschieden, die Spin-Gitter-Relaxation und die Spin-Spin-Relaxation. Bei der Spin-Gitter-Relaxation wird freiwerdende Energie an die Umgebung, sprich das Gittersystem übertragen und der Grundbesetzungszustand der Zeeman-Niveaus wieder hergestellt. Die Spin-Spin-Relaxation beschreibt die zeitliche Entwicklung in der xy-Ebene. Hierbei ändert sich die Gesamtenergie des Spinsystems nicht, die Besetzungsverhältnisse der Zeeman-Niveaus bleiben somit unverändert. Die einzelnen Kerne beginnen jedoch direkt nach Abschalten des äußeren Impulses wieder nicht mehr in Phase zu präzessieren.

2.2.4.4 Chemische Verschiebung

Die Atomkerne einer in ein Magnetfeld eingebrachten Probe erfahren eine Änderung der effektiven Induktion B_{eff} . Diese Änderung lässt sich auf verschiedene Faktoren zurückführen. Zum einen werden lokale Beiträge berücksichtigt, diese werden auf die Elektronen der Atome zurückgeführt. Hierbei wird zwischen einem diamagnetischen Beitrag σ_D und einem paramagnetischen Beitrag σ_P der Abschirmung σ unterschieden. Der diamagnetische Anteil σ_D entsteht durch Induktion von Ringströmen in der Elektronenhülle und schirmt den Kern ab, verringert also die effektive Induktion. Der paramagnetische Anteil σ_P wird durch eine Anregung von Elektronen hervorgerufen, wenn diese durch das induzierte Magnetfeld in höhere Orbitale übergehen.

$$B_{eff} = B_0 \cdot (1 - \sigma) = B_0 \cdot (1 - \sigma_D + \sigma_P) \quad 2-16$$

Zum anderen beeinflussen auch benachbarte Atome die effektive Induktion. Aus diesem Grund geht die Abschirmungskonstante mit in die Resonanzbedingungen ein.

$$\nu_L = (1 - \sigma) \cdot \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| \cdot B_0 \quad 2-17$$

Daraus ist ersichtlich, dass Kerne mit unterschiedlicher chemischer Umgebung auch unterschiedliche Resonanzfrequenzen aufweisen und somit im NMR-Spektrum unterschieden werden können. Dieser Effekt, der auf den unterschiedlichen B_{eff} bzw. den unterschiedlichen Resonanzfrequenzen beruht, wird als chemische Verschiebung bezeichnet. Sie ist als die Differenz der Resonanzfrequenz des beobachteten Kerns und eines Referenzkerns definiert und wird in *ppm* (parts per million) angegeben [39].

$$\delta_{ppm} = 10^6 \cdot \frac{\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \quad 2-18$$

2.2.4.5 Anisotropie der chemischen Verschiebung.

Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Orientierung im äußeren Magnetfeld B_0 wird als Anisotropie bezeichnet (englisch: Chemical Shift Anisotropy, CSA). Der Effekt der Anisotropie beruht auf der Verteilung der Elektronendichte um den Atomkern. Da diese selten sphärische Symmetrie besitzt, sondern eher ellipsoid verteilt ist und typischerweise entlang von Bindungen verläuft, beeinflusst die Orientierung der Elektronenwolke relativ zu B_0 die Resonanzfrequenz mitunter erheblich [34]. Die CSA kann in drei Hauptwerte unterteilt werden, die die Orientierung der Elektronenwolke zu B_0 beschreiben. Diese Hauptwerte sind δ_{11} , δ_{22} und δ_{33} . Die übliche Konvention für diese drei Werte lautet $\delta_{11} > \delta_{22} > \delta_{33}$. Diese drei Hauptwerte liefern zusammen mit den drei Euler-Winkeln, welche die Orientierung des Ellipsoids ausdrücken, alle nötigen Informationen, um die CSA eines Kernspins zu beschreiben.

Da in einer pulverisierten Probe die Orientierungen statistisch verteilt sind, wird in der Regel ein typisches „Pulvermuster“ beobachtet [40]. Die Verbreiterung der Signale ist somit eine Folge der Wechselwirkung der Spins mit dem äußeren Magnetfeld. Einen Hinweis darauf, wie die Anisotropie der chemischen Verschiebung auszuschalten ist, liefert die Flüssigphasen-NMR-Spektroskopie. Bei dieser liegen die Moleküle in zufälliger und schnell wechselnder Orientierung vor. Dies bedeutet, dass auch eine stark un-symmetrische Elektronendichteverteilung sphärisch erscheint. Der Hamilton-Operator der chemischen Verschiebung kann somit in einen anisotropen und einen isotropen Term aufgeteilt werden.

Wird der Spezialfall $\delta_{11} = \delta_{22}$ betrachtet, so ergibt sich der Hamilton-Operator zu:

$$H_{CS} = \gamma \cdot B_0 \cdot I_z \cdot \left[\delta_{iso} + \frac{1}{2} \cdot \delta_{CSA} \cdot (3 \cdot \cos^2 \theta - 1) \right] \quad 2-19$$

Der Winkel θ bezieht sich auf die Orientierung der Ellipsoidachse relativ zu B_0 und die isotrope chemische Verschiebung ist hierbei definiert als [34]:

$$\delta_{iso} = \frac{1}{3} \cdot (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}) \quad 2-20$$

Hieraus ergibt sich, dass bei schnell rotierenden Proben die Ellipsoide in allen möglichen Orientierungen vorliegen und der orientierungsabhängige Term herausgemittelt wird. Dies ist im Flüssigphasen-NMR-Spektrum der Fall. Hierbei ist nur die isotrope Komponente der chemischen Verschiebung zu beobachten. Eine Festkörperprobe jedoch lässt sich nicht so einfach auf diese Geschwindigkeit der Rotation bringen.

2.2.4.6 Quadrupolwechselwirkung

Kerne mit einem Spin $I > 1/2$ zeigen ein Quadrupolmoment eQ , welches auf die nicht sphärische Ladungsverteilung zurückzuführen ist und mit den in fast allen Festkörpern vorhandenen elektrischen Feldgradienten (EFG) wechselwirken kann. Eine Ausnahme bilden Quadrupolkerne in einem kubischen Kristall, da sie aufgrund der Symmetrie des Kristallgitters keine Quadrupolkopplung zeigen. So enthalten etwa ^{14}N -Spektren von NH_4Cl und die ^{23}Na -Spektren von NaCl sehr scharfe Signale. Die Einheit des Quadrupolmoments ist *Ladung x Länge²* und setzt sich aus der Elementarladung e und der kernspezifischen Länge Q , welche über spektroskopische Methoden und/oder Berechnungen zugänglich ist [41], zusammen. Die Wechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment und den EFG besteht auch ohne ein angelegtes äußeres Magnetfeld und kann spektroskopisch untersucht werden.

Die Stärke der Quadrupolkopplung wird durch die Quadrupolkopplungskonstante χ ausgedrückt und ist als Produkt der des Quadrupolmoments und des stärksten Tensors der EFG ($V_{zz} = eq$) definiert.

$$\chi = \frac{e^2 \cdot q \cdot Q}{h} \quad 2-21$$

Die Asymmetrie des EFG-Tensors V wird durch den Parameter η bestimmt.

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad 2-22$$

Da die Stärke der Quadrupolwechselwirkung sehr stark von der Symmetrie der elektronischen Umgebung abhängig ist, ist es für strukturelle Aufklärung sehr interessant, χ und η zu bestimmen [42].

Die Quadrupolwechselwirkung nimmt zudem Einfluss auf die Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus und beeinflusst somit das Erscheinungsbild des NMR-Spektrums erheblich.

2.2.4.7 Magic Angle Spinning (MAS)

In flüssigen Proben werden bei der NMR durch die schnellen Translations- und Rotationsbewegungen die anisotropen Elemente der Wechselwirkungen herausgemittelt. Somit werden die bekannten hochauflösenden Spektren detektiert. In der Festkörper-NMR-Spektroskopie werden hingegen breite und weniger strukturierte Spektren erhalten. Diese sind durch die unterschiedlichen orientierungsabhängigen Wechselwirkungen geprägt.

Durch das von Andrew [43] und Lowe [44] entwickelte Magic Angle Spinning (MAS) lassen sich sowohl der winkelabhängige Term ($3\cos^2\theta-1$) der chemischen Verschiebung als auch die orientierungsabhängigen Hauptachsen des EFG (Quadrupol-Kopplung 1. Ordnung) relativ zu B_0 herausmitteln.

Bei der MAS-Technik wird die polykristalline Pulverprobe um einen Winkel von $\theta = 57,74^\circ$ („magischer Winkel“) bezüglich B_0 mit mehreren Kilohertz rotiert. Eine Achse mit einem Winkel von $54,74^\circ$ entspricht der Raumdiagonalen eines Würfels. Wird nun um diesen Winkel rotiert, so nimmt jeder Kristall den Mittelwert der effektiven chemischen Verschiebung wahr. Dieser Mittelwert entspricht der isotropen chemischen Verschiebung δ_{so} [34]. Somit kann die MAS-Technik als Einführung der kubischen Geometrie zur Eliminierung des anisotropen Effekts gesehen werden.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen der kernmagnetischen Resonanz wurden im Arbeitskreis von Herrn Prof. R. Seshadri (University of California, Santa Barbara) mit einem AVANCE IPSO500MHz (Intelligent Pulse Sequence Organizer)-NMR-Spektrometer mit einem 1,3 mm H-X- Doppelresonanz-MAS-Probenkopf (Fa. Bruker) durchgeführt.

2.2.5 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Die Dichtefunktionaltheorie (englisch: Density Functional Theory, DFT) erlaubt die exakte Darstellung des quantenmechanischen Vielteilchen-Problems durch die Einteilchendichte. Die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie liegen in der Beschreibung von Elektronengasen unter dem Einfluss externer Felder durch die Fermi-Dirac-Statistik.

In der DFT wird die Energie eines molekularen Systems über ein Funktional der Elektronendichte dargestellt. Der gängigste Ansatz beruht auf den beiden Theoremen von Hohenberg, Kohn und Sham [45, 46].

$$E_{KS}(\rho) = E_{kin}(\rho) + E_{ES}(\rho) + E_{XC}(\rho) + E_{EXT}(\rho) \quad 2-23$$

Der Term der kinetischen Energie lässt sich als Linearkombination von Atomorbitalen (englisch: Linear Combination of Atomical Orbitals, LCAO) ausdrücken. Auf diese Weise können die Basissätze der Molekülorbital-Methoden angewendet werden. Der Vorteil der DFT liegt darin, dass Energieanteile des Systems (Korrelationsenergie EC), die in der Hartree-Fock-Näherung nicht beschrieben werden können, sondern nachträglich aufwendig berechnet werden müssen, berechnet werden. Diese Anteile der Gesamtenergie sind besonders für elektronenreiche Elemente von großer Bedeutung. Die Berücksichtigung dieser ist der Grund, weswegen die DFT oftmals für diese Systeme sehr

hoch korrelierte MO-Rechnungen mit geringerem Rechenaufwand und einer hohen Genauigkeit bietet [47]. Mit den so erhaltenen Elektronendichten können weitere Berechnungen angestellt werden. Zum Beispiel liefert die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (englisch: Electron Localisation Function, ELF), die erstmal von Becke und Edgecomb beschrieben wurde [48], Informationen über die chemische Bindung. Über ELF-Rechnungen lassen sich sowohl Aussagen über die Art der Elektronen (Rumpfelektronenpaare, Bindungselektronenpaare, freie Elektronenpaare), als auch über die Stärke der Bindung machen [49]. In dieser Arbeit wurde die ELF mit Hilfe der Linear Muffin-Tin Orbital (LMTO) Methode berechnet. Bei dieser wird das Vielteilchensystem in mehrere Teilsysteme unterteilt. Diese Methode ist besonders für Elektronen in Kernnähe geeignet. Der Name dieser Methode beruht auf der zu Grunde liegenden Geometrie, die für das Potential eingeführt wird, welche einem Muffin-Blech (englisch: Muffin-Tin, MT) ähnelt. Die einzelnen Teilsysteme werden als Kugeln gesehen, die zu Anfang nicht überlappen und in sich ein radialsymmetrisches Potential aufweisen. Somit können die Gleichungen der DFT mit bekannten mathematischen Methoden für das Kugellinnere gelöst werden. Die hierfür nötigen Berechnungen wurden mit dem Stuttgart TB-LMTO-ASA Programm durchgeführt [50]. Des Weiteren können die Bader-Ladungen über die von Bader entwickelte Quantentheorie der Atome in Molekülen berechnet werden [51]. Hierbei werden über die Gradienten der Elektronendichte an allen Punkten im Raum lokale Maxima gesucht. Diese können in der Regel als Positionen der Atome gesehen werden.

Die DFT-Rechnungen in dieser Arbeit wurden zum einen mit dem Programm FPLO (Full-Potential-Local-Orbital-Scheme) [52-54] und zum anderen im Arbeitskreis von Prof. R. Seshadri (University of California, Santa Barbara) mit dem Programm VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)[55, 56] durchgeführt.

2.3 Messung physikalischer Eigenschaften

2.3.1 Härtemessung

2.3.1.1 Grundlagen

Die Härte eines Materials zählt zu dessen Werkstoffeigenschaften, wie auch Dichte, Schmelztemperatur und Duktilität. Sie beschreibt den mechanischen Widerstand eines Stoffes, welchen dieser dem Eindringen eines härteren Prüfkörpers entgegenbringt. Die Härte eines Stoffes ist nicht mit dessen Festigkeit zu verwechseln, da die Festigkeit die Widerstandsfähigkeit gegenüber Verformung darstellt. Da die Festigkeit die Messverfahren, die zur Messung der Härte eingesetzt werden, beeinflusst, erlaubt die Härte auch in gewissem Maße Rückschlüsse auf die Festigkeit und somit auf die Verformbarkeit und Verarbeitbarkeit des Stoffes.

Die Härte wird mittels der Eindringtiefe eines Prüfkörpers in die Oberfläche der zu prüfenden Probe gemessen. Wie oben erwähnt, spielt hierbei auch die Festigkeit des Stoffes eine Rolle. Es gibt verschiedene Messverfahren, die eingesetzt werden können, unter anderem die Härtemessung nach Martens, nach Brinell, nach Vickers oder Rockwell. Die Härtemessung nach Vickers liefert im Bereich der Kleinlast- und Mikrohärtmessung die genauesten Ergebnisse, hat den breitesten Anwendungsbereich und wurde in dieser Arbeit zur Mikrohärtmessung verwendet. Zur Bestimmung der Härte mittels der Nanoindentation wurde die Härteprüfung nach Martens mit einem Berkovich-Eindringkörper und die CSM (englisch: Continuous Stiffness Method) angewandt.

Bei der Härtemessung nach Vickers ist der oben erwähnte Prüfkörper eine gleichseitige Diamantpyramide mit einem Flächenwinkel von 136° . Diese Diamantnadel ist in einer Belastungseinheit verbaut, die es erlaubt, die Absenkgeschwindigkeit, die Last und die Belastungszeit zu kontrollieren. Die Diamantnadel wird bei der Härtemessung senkrecht, stoß- und schwingungsfrei auf die Probe aufgebracht und die Belastung wird für eine bestimmte Zeit, in der Regel 10 bis 15 s, konstant gehalten. Nach Rücknahme der Belastungseinheit werden die Diagonalen d_1 und d_2 des bleibenden Eindrucks ausgemessen (Abbildung 14). Aus den beiden Diagonalen wird der mittlere Diagonaldurchmesser über $d = (d_1 + d_2)/2$ berechnet und über diesen die Vickershärte, da sie proportional dem Quotienten aus der Prüfkraft F und der Oberfläche des bleibenden Eindrucks angenommen wird. Klassisch wird die Vickershärte wie in Gleichung 2-24 berechnet.

$$HV = \frac{2 \cdot F \cdot \sin(68^\circ)}{d^2} \quad 2-24$$

Wie im vorangegangenen Text erwähnt, wurden die Nanoindentationen mit einem Berkovich-Eindringkörper und der Methode nach Martens durchgeführt. Ein Berkovich-Eindringkörper besitzt eine Spitze in Form eines regelmäßigen Tetraeders mit einem Flankenwinkel von 65° . Bei der Härteprüfung nach Martens, die auch als Universalhärte bezeichnet wird, werden die Kraft und die Eindringtiefe während der Belastungs- und Entlastungsphase kontinuierlich gemessen (CSM). Die so erhaltenen Daten lassen nicht nur eine Bestimmung der Härte, sondern auch die Bestimmung anderer Stoffparameter zu. So kann zum Beispiel der Elastizitätsmodul über dieses Härteprüfverfahren bestimmt werden. Die Martenshärte (HM) wird als das Verhältnis von Maximalkraft und der hierzu gehörigen Kontaktfläche definiert und in N/mm^2 angegeben.

Die Härtemessungen mittels Nanoindentation wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. A. K. Cheetham (University of Cambridge) mit einem MTS Nanoindenter XP (Agilent Technologies) durchgeführt.

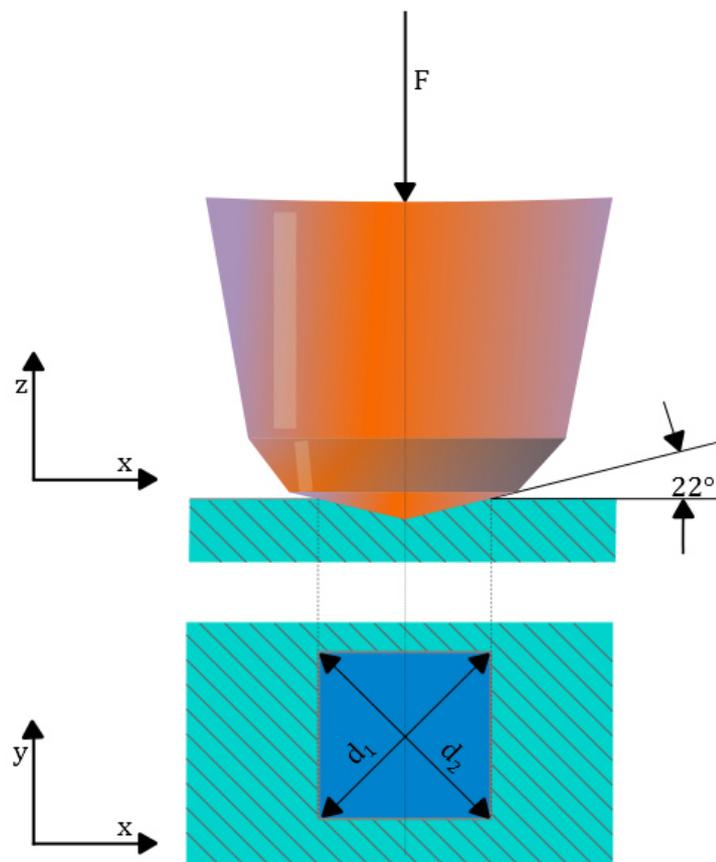


Abbildung 14: Schema eines Vickers-Eindringkörpers und des bleibenden Eindrucks mit den Diagonalen.

2.3.1.2 Probenvorbereitung

Die zu messende Probe, im Idealfall ein Einkristall ausreichender Größe und Dicke, wird plan auf einen Probenträger aufgebracht. Es sollte beachtet werden, dass die zu messende Probe vollständig auf dem Probenträger aufliegt. Zur weiteren Fixierung wird die Probe samt Probenhalter in Acrylharz eingegossen. Auch bei diesem Schritt der Probenpräparation ist es wichtig, dass die zu vermessende Probe möglichst plan auf dem Probenträger liegt, da unter die Probe laufendes Acrylharz die Messung verfälschen könnte. Die so präparierte Probe wird zuerst mit Schleifpapier glatt geschliffen und dann mit kleineren Körnungen bis hin zu Diamantpaste poliert, um eine saubere und glatte Oberfläche zu erhalten.

2.3.1.3 Durchführung der Härtemessung nach Vickers

Die Vickershärtemessungen in dieser Arbeit wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. R. Riedel (Technische Universität Darmstadt) mit dem Kleinlastprüfgerät M-400-G2 (Fa. Leco, München) durchgeführt. Hierbei ist die Belastungseinheit in einem Mikroskop verbaut. Die Diamantnadel wurde mit einer Geschwindigkeit von $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ abgesenkt und die Belastungsdauer betrug 15 s. Die Diagonalen der bleibenden Eindrücke wurden mit Hilfe des Mikroskops vermessen und protokolliert.

2.3.2 Magnetismus

2.3.2.1 Magnetisches Dipolmoment

Aufgrund ihrer negativen Ladung $-e$, ihrer Masse m_e und ihrer Bewegung um den Atomkern erzeugen Elektronen ein magnetisches Dipolmoment m . Dieses Dipolmoment ist mit dem Drehimpuls l gekoppelt.

$$m = \gamma_e \cdot l$$

2–25

Hierbei ist γ_e das gyromagnetische Verhältnis und definiert als $\gamma_e = -\frac{e}{2m_e}$.

Das magnetische Dipolmoment m in einem Atom ist über die Drehimpulsquantenzahl l , die magnetische Drehimpulsquantenzahl m_l und den Bahndrehimpuls des Elektrons um

die z-Achse $m_l \hbar$ definiert [57]. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich, dass das magnetische Moment entlang der z-Achse μ_z nur folgende Werte annehmen kann:

$$\mu_z = -\frac{e}{2m_e} \cdot m_l \cdot \hbar = -\mu_B \cdot m_l \quad 2-26$$

Hierbei steht μ_B für das Bohrsche Magneton, welches häufig als Quant des magnetischen Moments gesehen wird [39].

2.3.2.2 Magnetisches Feld, Magnetisierung und magnetische Suszeptibilität

Wird ein magnetisches Feld H von außen an einen Stoff angelegt, so reagiert dieser mit einer magnetischen Induktion B . Diese magnetische Induktion ist nichts anderes als die magnetische Flussdichte. Die Beziehung zwischen B und H ist eine stoffspezifische Eigenschaft. Die magnetische Induktion B und das magnetische Feld H stehen über die Gleichung 2-27 miteinander in Beziehung.

$$B = \mu_0 \cdot (H + M) \quad 2-27$$

Hierbei ist M die Magnetisierung der Probe, sie ist als das magnetische Moment pro Volumen charakterisiert und μ_0 steht für die Vakuumpermeabilität, eine Fundamentalkonstante [58]. Im Falle eines schwachen Magnetismus stehen M und H linear miteinander in Zusammenhang.

$$M = \chi \cdot H \quad \text{oder} \quad \chi = \frac{M}{H} \quad 2-28$$

χ steht für die dimensionslose magnetische Volumenssuszeptibilität. Trifft dieser Fall zu, so sind auch B und H linear über die Suszeptibilität voneinander abhängig. Durch die Suszeptibilität lassen sich Stoffe einfach klassifizieren, ist $\chi > 0$, so liegt ein paramagnetischer Stoff vor, ist $\chi < 0$, so liegt ein diamagnetischer Stoff vor.

2.3.2.3 Diamagnetismus

Die Änderung der Orbitalbewegung durch ein angelegtes magnetisches Feld wird als diamagnetischer Effekt bezeichnet und tritt in allen Atomen auf. Auch die Atome, deren Atomschalen voll besetzt sind, unterliegen dem diamagnetischen Effekt. Jedoch ist dieser Effekt so gering, dass nur die Atome, die keinen anderen Magnetismus aufweisen, als diamagnetisch bezeichnet werden. Dies sind gerade die Atome, die vollbesetzte Schalen besitzen; in anderen Stoffen wird der Diamagnetismus durch stärkere Wechselwirkungen wie zum Beispiel Paramagnetismus überlagert.

Wird an einen diamagnetischen Stoff ein äußeres Magnetfeld angelegt, so schließt dieser den äußeren magnetischen Fluss aus seinem Inneren aus. Das durch das angelegte Magnetfeld induzierte magnetische Moment ist entgegengesetzt zu dem angelegten äußeren Magnetfeld. Somit wird dieses im Inneren der Probe abgeschwächt. Dieser Effekt ist proportional zur Stärke des angelegten Magnetfelds. Dies ist der Grund dafür, dass diamagnetische Stoffe die Tendenz besitzen, aus einem inhomogenen Magnetfeld herauszuwandern, da sie selbst bestrebt sind, in die Regionen niedriger Feldstärken zu gelangen, da dies energetisch günstiger ist.

2.3.2.4 Paramagnetismus

In einem paramagnetischen Stoff sind die einzelnen magnetischen Momente nicht geordnet. Dies ändert sich jedoch, wenn ein äußeres Magnetfeld angelegt wird. Die magnetischen Momente innerhalb der Probe ordnen sich teilweise parallel zum angelegten Magnetfeld. Bei niedrigen Feldstärken ist die Flussdichte proportional zur Suszeptibilität, welche in diesem Bereich annähernd gleich bleibt. In vielen Fällen ist die Suszeptibilität umgekehrt proportional zur Temperatur, dies lässt sich mit dem Langevin localized-moment model beschreiben [59].

In der Langevin-Theorie des Paramagnetismus wird die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität in paramagnetischen Stoffen darüber erklärt, dass die nicht wechselwirkenden magnetischen Momente aufgrund ihrer thermischen Energie zufällig ausgerichtet sind. Wird nun ein äußeres Feld an die Probe angelegt, so bewegen sich die magnetischen Momente leicht in die Richtung des angelegten Felds. Die Langevin-Theorie führt schlussendlich wie bei Spaldin anschaulich beschrieben zum Curie-Gesetz [58]:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

C ist die Curie-Konstante definiert durch $C = \frac{N_A \mu_0 m^2}{3k}$.

Jedoch folgen viele paramagnetische Substanzen nicht dem Curie-Gesetz, sondern einer wesentlich allgemeineren Temperaturabhängigkeit, welche durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben wird.

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

2–30

Paramagnetische Stoffe, die dem Curie-Weiss-Gesetz folgen, werden unterhalb einer kritischen Temperatur T_C (der Curie-Temperatur) ferromagnetisch, da sich die magnetischen Momente spontan ordnen.

2.3.2.5 Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)

Als SQUID wird ein supraleitendes Quanten-Interferometer (englisch: Superconducting Quantum Interference Device) bezeichnet. Mit einem SQUID können extrem geringe Magnetfeldänderungen unter Abschirmung des Erdmagnetfelds detektiert werden. Hierbei werden zwei grundlegende Effekte, die auf der makroskopischen Phasenkohärenz im Supraleiter beruhen, kombiniert. Dabei handelt es sich um die Flussquantisierung und den Josephson-Effekt.

Ein SQUID besteht aus einem ringförmigen Supraleiter, welcher je nach Bauart von einem (Gleichstrom) bzw. zwei (Wechselstrom) Josephson-Kontakten unterbrochen ist. Je nach Aufbau des SQUIDS sind Messungen zwischen 1,7 K und 800 K möglich.

Josephson-Kontakte beruhen auf der Vorhersage von B. Josephson. Laut dieser Vorhersage sollte es Cooper-Paaren möglich sein, durch eine dünne Trennschicht zwischen zwei Supraleitern ohne Spannungsabfall zu tunneln. Dieses Tunneln ist so lange möglich, solange der Strom I_J , der an die Barriere angelegt ist, nicht den kritischen Strom I_0 überschreitet [60]. Der Strom I_J und die Spannung U stehen nach der Gleichstrom-Josephson-Beziehung mittels der Phasendifferenz δ miteinander in Beziehung.

$$I_J = I_0 \cdot \sin \delta$$

2–31

Bei dem in dieser Arbeit verwendet SQUID handelt es sich um ein MPMS 5XL SQUID (Fa. Quantum Design Inc., USA). Hierbei wird die Probe durch supraleitende Erfassungsspulen geführt, wobei das magnetische Moment der Probe einen elektrischen Strom in den Erfassungsspulen induziert. Dieser Strom wird über supraleitende Drähte an den SQUID-Detektor weitergeleitet [61].

2.3.3 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrischen Transporteigenschaften hängen eng mit der Band- und Kristallstruktur zusammen. Der Transport von Ladungsträgern durch einen Festkörper wird über den stoffspezifischen temperaturabhängigen Widerstand beschrieben. Dieser Widerstand R wird in Ohm (Ω) angegeben und ist mit dem elektrischen Strom I und der Spannung U über das Ohm'sche Gesetz definiert.

$$R = \frac{U}{I}$$

2–32

Die elektrische Leitfähigkeit ist der reziproke Widerstand und wird in Siemens (S) angegeben. Über den elektrischen Widerstand können Stoffe in verschiedene Gruppen von Materialien eingeteilt werden. Hierbei werden metallische Leiter, Halbleiter und Isolatoren unterschieden. Um diese Charakterisierung der Stoffe in diesen drei Gruppen einfacher beschreiben zu können, wird das Bändermodell genutzt (Abbildung 15). Das Modell wird durch zwei Energiebänder (das Valenz- und das Leitungsband) und die Bandlücke beschrieben. Im Grundzustand befinden sich die Elektronen des Systems im Valenzband und das Leitungsband ist unbesetzt. Zwischen den beiden Energiebändern befindet sich die Bandlücke, ihre Breite bzw. ihr Vorhandensein erlaubt Aussagen über die Leitfähigkeit des betrachteten Systems.

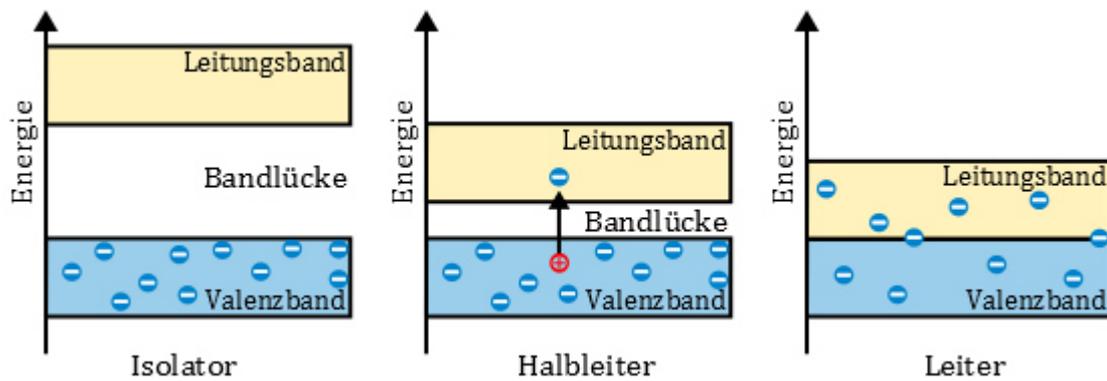


Abbildung 15: Bändermodell

Metallische Leiter zeichnen sich durch eine gute Leitfähigkeit aus, ihr spezifischer Widerstand steigt jedoch mit der Temperatur an. Mit sinkender Temperatur verringert sich auch der Widerstand bis zu einem bestimmten Wert, dem sogenannten Restwiderstand. In Worten des Bändermodells gesprochen, handelt es sich bei Leitern um Stoffe, die keine Bandlücke und freie Elektronen aufweisen. Das Valenz- und das Leitungsband überlappen und stehen somit in Kontakt. Daher können sich die Elektronen frei zwischen Valenz- und Leitungsband bewegen.

Unter Isolatoren werden Stoffe verstanden, die keine freien Ladungsträger aufweisen. Im Bändermodell ist bei Isolatoren das Valenzband voll besetzt, das heißt die Elektronen im Valenzband können sich nicht bewegen und somit keine Leitung herbeiführen. Damit sich die Elektronen bewegen könnten, müssten diese in das Leitungsband übergehen. Da Isolatoren eine breite Bandlücke aufweisen, wäre ein Übergang zwischen den beiden Bändern, wenn überhaupt, nur durch einen sehr hohen Energieaufwand möglich.

Halbleiter liegen bezüglich ihrer Leitfähigkeit zwischen den Leitern und den Isolatoren. Ihre Bandlücke ist schmal genug, so dass bereits bei Raumtemperatur Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband übergehen können. Bei diesem Übergang entsteht ein Loch im Valenzband, welches als positiver Ladungsträger gesehen wird, da andere Elektronen aus dem Valenzband dieses Loch besetzen können. Somit wird von wandernden Löchern gesprochen. In Halbleitern treten immer diese Elektronen-Loch-Paare auf, es gibt also genauso viele negative wie positive Ladungen innerhalb des Halbleiters, er ist nach außen hin also neutral. Im Gegensatz zu Leitern steigt in Halbleitern die Leitfähigkeit mit der Temperatur bis zu einem gewissen Maß an.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Methoden zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit bzw. des elektrischen Widerstands verwendet.

Bei der Messung an CrB_4 und der Hochtemperaturmessung an MnB_4 wurde die Vier-Punkt-Methode (oder auch Kelvin-Methode) angewandt. Bei dieser Messmethode werden vier Kontakte an die Probe angelegt. Die beiden äußeren und die beiden inneren Kontakte bilden jeweils ein Kontaktpaar. Zur Messung wird an die beiden äußeren Kontakte ein bekannter Strom angelegt und über die beiden inneren Kontakte der Potentialunterschied, also die elektrische Spannung, gemessen. Durch diesen Messaufbau wird der Spannungsabfall an den Potentialkontakten umgangen [62]. Dieser Effekt wird durch die Verwendung eines hochohmigen Voltmeters erzielt, da hierdurch praktisch kein Strom durch den inneren Stromkreis fließt. Sind die Abstände zwischen den benachbarten Kontakten jeweils gleich, so kann der Flächenwiderstand berechnet werden. Die Hochtemperaturmessungen des elektrischen Widerstands von MnB_4 wurden an einem LSR-3 Messstand (Fa. Linseis Messgeräte GmbH) durchgeführt.

Bei der Zweipunktmethode handelt es sich um die Widerstandsmessung mittels eines Widerstandsmessgeräts, welches auch als Ohmmeter bezeichnet wird. In der Regel wird ein Amperemeter verwendet, welches eine konstante Spannung auf die Probe aufbringt und die so auftretende Stromstärke gemessen wird. Über das Ohm'sche Gesetz kann nun der Widerstand der Probe berechnet werden. Hierbei ist zu beachten, dass auch die Zuleitungen einen gewissen elektrischen Widerstand aufweisen, welcher mit berücksichtigt werden muss.

Über eine Auftragung der Messdaten nach Arrhenius können die temperaturabhängigen Messwerte linear dargestellt werden. Die Steigung der so abgebildeten Geraden ist umgekehrt proportional zur Aktivierungsenergie E_A , welche so bestimmt werden kann.

2.3.4 Thermoelektrik

Der thermoelektrische Effekt beruht auf der freien Beweglichkeit von Ladungsträgern in Metallen und Halbleitern, ähnlich der Beweglichkeit von Gasmolekülen. Bei dieser Bewegung werden sowohl Ladungen als auch Wärme transportiert. Wird ein Temperaturgradient an ein Material angelegt, so neigen die beweglichen Ladungsträger auf der heißen Seite dazu zur kalten Seite zu wandern. Durch diese Wanderung kommt es zu einem Anstieg von Ladungsträgern auf der kalten Seite. Dies führt zu einer Nettoladung (negative für Elektronen, e^- und positiv für Löcher, h^+) auf der kalten Seite des Materials. Dieser Effekt generiert ein elektrostatisches Potential. Hierdurch wird ein Gleichgewicht zwischen dem chemischen Potential für die Diffusion und der elektrostatischen Abstoßung durch den Anstieg der Ladungsträgerdichte erreicht. Dieses Gleichgewicht, welches als Seebeck-Effekt bezeichnet wird, ist die Grundlage der thermoelektrischen Energiegewinnung. Thermoelektrische Generatoren bestehen aus vielen thermoelektrischen Paaren, welche aus n-typ- (Leitung durch freie Elektronen) und p-typ- Elementen (Leitung durch Löcher) bestehen. Ein thermoelektrischer Generator nutzt den Wärmefluss, der durch einen Temperaturgradient entsteht, dazu, eine elektrische Ladung durch einen äußeren Stromkreis zu leiten. Somit ist der Temperaturgradient die Grundlage für die elektrische Spannung ($V = \alpha \cdot \Delta T$), die durch den Seebeck-Effekt, welcher durch den Seebeck-Koeffizienten (α) beschrieben wird, entsteht.

Die maximale Effektivität eines thermoelektrischen Materials wird durch den Gütefaktor zT bestimmt (Gleichung 2-33).

$$zT = \frac{\alpha^2 \cdot T}{\rho \cdot \kappa} \quad 2-33$$

Dieser Gütefaktor ist abhängig vom Seebeck-Koeffizienten (α), der Temperatur (T), des elektrischen Widerstands (ρ) und der thermischen Leitfähigkeit (κ). Daraus lässt sich ableiten, dass für ein gutes thermoelektrisches Material eine Vielzahl gegensätzlicher Materialeigenschaften optimiert werden muss.

Für einen maximalen zT muss ein Material also einen großen Seebeck-Koeffizienten, eine hohe elektrische und eine geringe thermische Leitfähigkeit aufweisen.

Um einen großen Seebeck-Koeffizienten sicherzustellen, sollte nur eine Art von Ladungsträger im Material vorliegen. Zum Beispiel weisen Isolatoren mit einer geringen Ladungsträgerdichte und auch Halbleiter einen hohen Seebeck-Koeffizienten auf (Gleichung 2-34).

$$\alpha = -\frac{8\pi^2 \cdot k_B^2}{3e \cdot h^2} \cdot m^* \cdot T \cdot \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad 2-34$$

n = Konzentration der Ladungsträger

m^* = Effektive Masse der Ladungsträger

Die elektrische Leitfähigkeit (σ) und der elektrische Widerstand (ρ) stehen mit der Ladungsträgerdichte über die Beweglichkeit der Ladungsträger (μ) in Beziehung (Gleichung 2-35).

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad 2-35$$

Abbildung 16 zeigt den Zusammenhang zwischen einem großen Seebeck-Koeffizienten und einer hohen elektrischen Leitfähigkeit. Für diesen Zusammenhang muss ein Kompromiss gefunden werden, um zT zu maximieren [63].

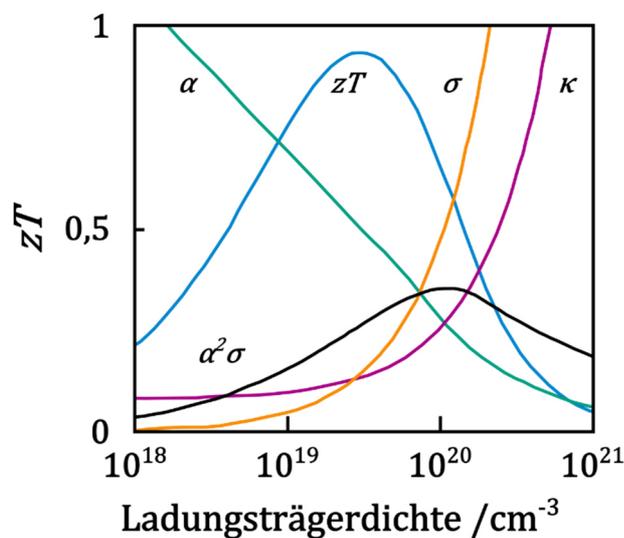


Abbildung 16: Zusammenhang zwischen zT , Seebeck-Koeffizient und elektrischer und thermischer Leitfähigkeit.

2.3.5 Messung des Seebeck-Koeffizienten

Die Messung des Seebeck-Koeffizienten in dieser Arbeit wurde an einem LSR-3 Messstand (Fa. Linseis Messgeräte GmbH) durchgeführt. Auch bei dieser Messung wird die in Kapitel 2.3.3 erklärte Vier-Punkt-Methode genutzt. Jedoch werden bei der Messung des Seebeck-Koeffizienten die vier Kontakte sowohl als Thermoelemente zur Bestimmung der Temperatur, als auch als Spannungsmesser verwendet. Der Temperaturgradient wird über eine Zusatzheizung in der Probe erzeugt. Die so entstehende Spannungsdifferenz kann über die beiden Kontaktpaare gemessen und über Gleichung 2-36 der Seebeck-Koeffizient ermittelt werden.

$$\alpha = \frac{dU_{Seebeck}}{dT} \quad 2-36$$

2.3.6 Messung der Temperaturleitfähigkeit

Die Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit (κ) kann bei hohen Temperaturen mit einem Laserflash durchgeführt werden. Dieses gilt als ein guter Kompromiss zwischen Messgenauigkeit und erreichbaren Temperaturen sowie dem technischen Aufwand und den Kosten. Als Nachteil dieser Methode kann die Messmethode als solche gesehen werden, da bei der Messung mit einem Laserflash-Gerät nicht direkt die thermische Leitfähigkeit gemessen wird, sondern die Temperaturleitfähigkeit. Um aus der Temperaturleitfähigkeit die thermische Leitfähigkeit erhalten zu können werden die Wärmekapazität (c_p) und die Dichte (ρ) der Probe benötigt (Gleichung 2-37).

$$\kappa = \alpha \cdot c_p \cdot \rho \quad 2-37$$

In dieser Arbeit wurde das Laserflash LFA 1000 (Fa. Linseis Messgeräte GmbH) zur Bestimmung der Wärmekapazität und der thermischen Leitfähigkeit verwendet.

Für die Messung wird ein runder Probenkörper mit einem Durchmesser von 10 mm benötigt. Die Mindestdicke der Probe ist abhängig von der thermischen Leitfähigkeit des Materials. Zum Erhitzen der Probe auf die Messtemperatur wird ein externer Widerstandsofen verwendet. Ist die Temperatur erreicht und konstant, wird ein Laserimpuls bekannter Leistung und Impulsdauer auf die Unterseite der Probe geschossen. Die so entstehende Wärme breitet sich radial in der Probe aus und kann an der Oberseite

der Probe detektiert werden. Basierend auf dem Modell von Parker, Clark, Taylor und Cowan wird das detektierte Signal an ein theoretisches Modell angepasst und mit Gleichung 2-38 die Temperaturleitfähigkeit erhalten [64-66].

$$\alpha(T) \approx -\frac{\ln \frac{1}{4}}{\pi^2} \cdot \frac{h^2}{t_{1/2}(T)} \quad 2-38$$

Die spezifische Wärmekapazität (c_p) wurde anhand einer Referenzprobe mit Hilfe des LFA 1000 ermittelt. Hierbei wird zuerst die Referenzprobe mit einem Laserpuls bekannter Dauer und Leistung beschossen und der Temperaturanstieg der Probe detektiert. Mit Gleichung 2-39 kann bei bekannter spezifischer Wärmekapazität die thermische Energie berechnet werden. Im zweiten Schritt dieser Messung wird ein Laserpuls gleicher Dauer und Leistung auf die Probe geschossen. Die auf die Probe übertragene thermische Energie wird als identisch zu der auf die Referenzprobe übertragene angenommen. Um die Gültigkeit dieser Annahme zu gewährleisten, werden beide Proben zuvor mit einer dünnen Graphitschicht überzogen. Die so auf beiden Proben entstehende schwarze, matte Oberfläche ermöglicht eine maximale Aufnahme an Energie durch den Laserpuls.

$$c_p = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} \quad 2-39$$

3 Spezieller Teil

3.1 Chromtetraborid, CrB₄

3.1.1 Stand der Literatur

1960 berichteten Epel'baum *et al.* von einem neuen Borid im System Chrom-Bor. Sie postulierten, dass es sich bei diesem Borid um das Hexaborid (CrB₆) handele [67]. Acht Jahre später publizierten Andersson und Lundström die Synthese des Tetraborids (CrB₄). Sie stellten dieses durch eine klassische Festkörpersynthese dar. Auch wenn sie keine einphasigen Pulverproben oder Einkristalle darstellen konnten, war es ihnen an Hand der röntgenographischen Daten möglich, das von ihnen synthetisierte Borid als CrB₄ zu charakterisieren. Durch einen Vergleich ihrer Daten mit denen von Epel'baum *et al.* konnten sie zeigen, dass es sich bei dem von ihnen gefundenen CrB₄ mit großer Wahrscheinlichkeit um das zuvor fälschlicherweise als CrB₆ beschriebene Borid handelte [7]. Andersson und Lundström machten auf Basis der beobachteten Linien im Pulverdiffraktogramm einen Strukturvorschlag im orthorhombischen Kristallsystem, wonach BB₄-Tetraeder dreidimensional verknüpft vorliegen und sich die Chromatome in der Mitte 12-gliedriger Käfige befinden.

Die aus dieser Symmetrie resultierende Raumgruppe ist Immm (Nr. 71). Die zugehörigen kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 zu finden. Nach dieser ersten Beschreibung wurde zwar die Existenz von CrB₄ durch alternative Syntheserouten bestätigt, jedoch wurden keine weiteren Untersuchungen bezüglich der Struktur und Eigenschaften von CrB₄ veröffentlicht [68].

1972 veröffentlichten Portnoi und Romashov ein überarbeitetes Phasendiagramm für das Bor-Chrom-System [69]. In dieses wurde CrB₄ auf Grund der Beobachtungen von Andersson und Lundström aufgenommen. In Abbildung 17 ist ein aktuelles Phasendiagramm von Liao und Spears gezeigt [70].

Tabelle 1: Strukturdaten zu CrB₄ (Andersson und Lundström) [7].

Raumgruppe	<i>Immm</i>	Nr. 71		
Anzahl der Formeleinheiten, Z	2			
Gitterparameter [pm]	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
	474,41(3)	547,73(3)	286,59(1)	
Volumen der Elementarzelle [10 ⁻⁶ pm ³]	74,47			
Atomlage	Wyckoff-Lage	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Cr	<i>2a</i>	0	0	0
B	<i>8n</i>	0,175(4)	0,346(4)	0
Atomabstände [pm]				
Cr – B	206(3)	226(2)		
Cr – Cr	286(0)			
B – B	von 166(4)	bis 191(3)		

Ende der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts wurde die außergewöhnliche Struktur von CrB₄ erstmalig Forschungsthema theoretischer Untersuchungen. Das dreidimensionale Boratomnetzwerk in der CrB₄-Struktur wurde mit dem Netzwerk des hypothetischen tetragonalen Kohlenstoffs (tetragonaler Diamant) verglichen [8]. Burdett und Canadell stellten in ihrer Arbeit zudem erste Vergleiche zwischen der Struktur von CrB₄ und der Struktur von RuB₂ an. Seit 1994 berichteten Malyshev *et al.* mehrfach von einer neuen CrB₄-Synthese. Sie stellten ihre CrB₄-Proben mittels Hochtemperatur-Schmelzfluss-elektrolyse aus einem Gemisch von NaCl-Na₃AlF₆-B₂O₃ und K₂CrO₄ bei 900-950 °C dar. Zwar beschrieben Malyshev *et al.*, dass sie auf diesem Weg einphasiges CrB₄ darstellen konnten, jedoch wurden in keiner ihrer Arbeiten strukturelle Daten oder Pulverdiffraktogramme gezeigt [71-74]. So blieb die außergewöhnliche Struktur von CrB₄ weiterhin unbestätigt, obwohl sie bereits als ein Beispiel für die Vielfältigkeit der dreidimensionalen Netzwerke der Boride in Lehrbüchern angeführt wurde [2, 75].

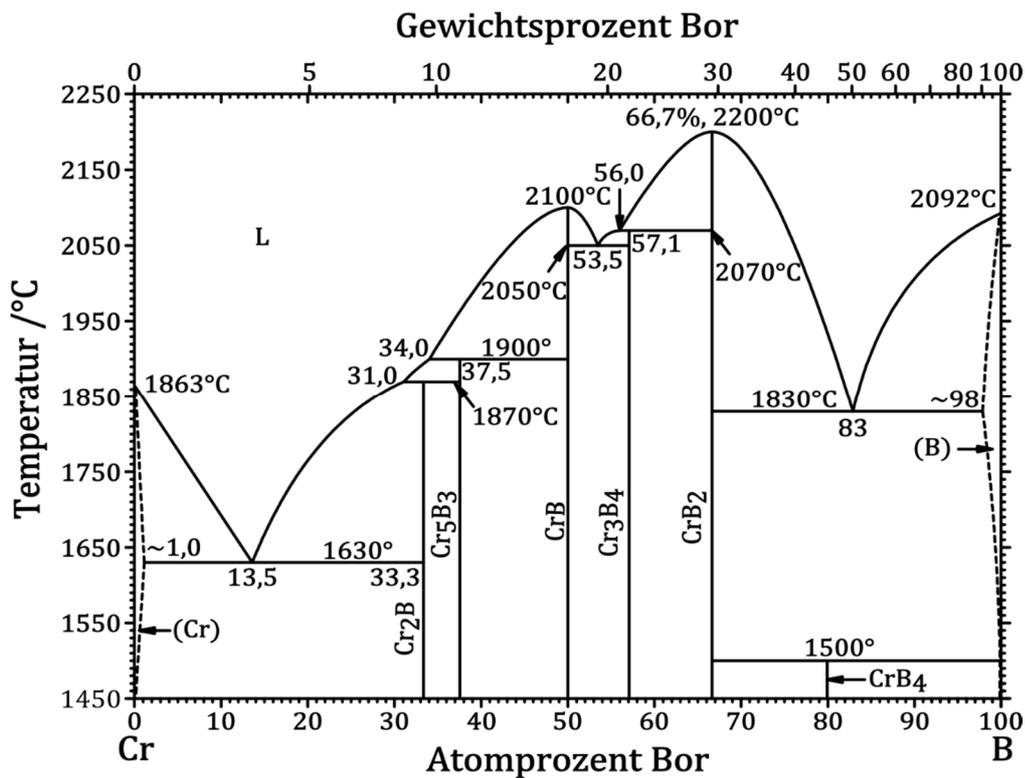


Abbildung 17: Phasendiagramm des Bor-Chrom-Systems nach Liao und Spears [70].

Zu Beginn der zweiten Dekade des 21. Jahrhunderts wurde CrB₄ erneut auf Grund seiner außergewöhnlichen Struktur Schwerpunkt theoretischer Untersuchungen. Xu *et al.* zeigten durch ihre auf DFT basierenden Berechnungen, dass CrB₄ ein superhartes Material sein könnte [9]. Sie begründeten ihre Annahme auf dem von ihnen berechneten Bulk- und Schermodul von CrB₄ (Tabelle 3), da diese beiden Werte Aussagen über die Härte von Materialien erlauben. Im Vergleich mit den Werten für WB₄ zeigt sich, dass CrB₄ nach den von Xu *et al.* durchgeführten Berechnungen zwar einen niedrigeren Bulk-Modul aufweisen, jedoch einen größeren Schermodul haben soll.

An diesem Punkt der Forschung setzt die vorliegende Arbeit an. Parallel zu der in diesem Kapitel beschriebenen Forschung wurde auch von anderen Gruppen Forschung an CrB₄ betrieben. Diese Forschung gab sowohl neue Denkanstöße, griff aber auch die aus der hier vorliegenden Arbeit bereits veröffentlichten Ergebnisse auf [76, 77].

Niu *et al.* konnten kürzlich CrB₄ auf einem ähnlich dem von Andersson und Lundström beschriebenen Weg synthetisieren. Sie erhielten, wie von Andersson und Lundström schon beschrieben, ein Phasengemisch aus CrB₂ und CrB₄. Anhand von Pulverdiffraktometrie und Elektronenbeugung konnten sie ihre Proben charakterisieren. Mit diesen

Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass CrB₄ eine Überstruktur besitzt, es wurde eine andere Raumgruppe für die orthorhombische Struktur von CrB₄ vorgeschlagen. Die vorgeschlagene Raumgruppe ist *Pnnm* (Nr. 58) mit den in Tabelle 2 aufgelisteten kristallographischen Daten [78]. Des Weiteren wurden von Niu *et al.* mit Hilfe der DFT der Bulk- und Schermodul und die Vickershärte in der von ihnen vorgeschlagenen Raumgruppe berechnet und mit anderen Daten aus der Literatur verglichen (Tabelle 3).

Tabelle 2: Strukturdaten zu CrB₄ (Niu *et al.*) [78].

Raumgruppe	<i>Pnnm</i>	Nr. 58		
Gitterparameter [pm]	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
	474,52(3)	547,64(3)	286,62(2)	
Atomlage	Wyckoff-Lage	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Cr	2 <i>c</i>	0	0	0
B	4 <i>g</i>	0,1643	0,6331	0
B	4 <i>g</i>	0,2236	0,3209	0

Die experimentellen Ergebnisse konnten von Li *et al.* durch DFT-Berechnungen nachvollzogen werden [79]. Bei den von Li *et al.* durchgeführten Berechnungen wurden die aktuellen Entwicklungen auf dem Gebiet der computergestützten Physik genutzt. Diese neuen Möglichkeiten erlauben, nicht nur den Schermodul für die gesamte Probe, sondern auch unter Berücksichtigung der Last, die direkt unter dem Indenter wirkt, den Schermodul für verschiedene kristallographische Ebenen zu berechnen. Des Weiteren wird in der Arbeit von Li *et al.* die Fähigkeit von Bor, sowohl 2-Elektronen-2-Zentren- als auch 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen auszubilden, als mögliche Deformationsart der Struktur betrachtet. Diese Betrachtungsweisen führen zu niedrigeren Werten der Vickershärte, die mit den experimentellen Daten stehen. Der Bulk- und Schermodul wurden zudem in weiteren Arbeiten berechnet, die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in Tabelle 3 zum Vergleich mit aufgeführt [80-83].

Tabelle 3: Theoretische Daten aus der Literatur zu Bulkmodul (B) und Schermodul (G) sowie theoretische Vickershärte (H_v) von CrB_4 im Vergleich mit experimentellen Werten von WB_4 .

Phase	Literatur	Raumgruppe	B [GPa]	G [GPa]	H_v [GPa]
CrB_4	Xu <i>et al.</i> [9]	<i>Immm</i> (Nr. 71)	290	296	
	Niu <i>et al.</i> [78]	<i>Pnmm</i> (Nr. 58)	265	261	48
		<i>Immm</i> (Nr. 71)	275	259	45,1
	Li <i>et al.</i> [79]	<i>Pnmm</i> (Nr. 58)	263	267	27,6
	Liang <i>et al.</i> [80]	<i>Pnmm</i> (Nr. 58)	288	278	48,6
	Wang <i>et al.</i> [81]	<i>Immm</i> (Nr. 71)	281	281	
		<i>Pnmm</i> (Nr. 58)	278	294	
	Pan <i>et al.</i> [82]	<i>Immm</i> (Nr. 71)	289	265	62
	Chong <i>et al.</i> [83]	<i>Immm</i> (Nr. 71)	281,4	265,7	45,94
WB_4	Wang <i>et al.</i> [84]	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)	292,7		41,1

3.1.2 Synthese von Chromtetraborid

3.1.2.1 Festkörperreaktion im Induktionsofen

Eine direkte Synthese im elektrischen Lichtbogenofen ist für CrB_4 anders als für CrB_2 nicht möglich. Aus diesem Grund wurde versucht, die Synthesevorschrift von Andersson und Lundström zu modifizieren [7]. Andersson und Lundström schmolzen Bor und Chrom in verschiedenen Zusammensetzungen zuerst im elektrischen Lichtbogen vor und überführten die so erhaltenen Proben in CrB_2 -Tiegel. Die auf diese Weise präparierten Proben erhitzen sie in einem Hoch-Vakuum-Ofen eine bis drei Wochen auf eine Temperatur zwischen 1350 °C und 1400 °C . Nachfolgend wurden die Proben bei 1600 °C thermisch behandelt. Da aus den vorangegangenen Untersuchungen zum Bor-Chrom-System [85] und auch aus dem Phasendiagramm (Abbildung 17) ersichtlich war, dass nach der Präparation im elektrischen Lichtbogenofen mit großer Wahrscheinlichkeit CrB_2 als Produkt vorliegt, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf diesen Schritt verzichtet. In der hier gewählten modifizierten Variante der Syntheseroute wurde ein Hochfrequenz-Induktionsofen zum Erhitzen der Probe verwendet und als Tiegelmaterial Bornitrid gewählt. Um das Koppeln der Probe mit dem Induktionsfeld zu gewährleisten, bedurfte es eines Tantal-Außentiegels. Da aus dem Phasendiagramm ersichtlich ist, dass die nachträgliche thermische Behandlung der Proben zu einem Gemisch aus CrB_2 und einer sehr borreichen Phase führen sollte, wurden die Proben nach der Synthese nicht thermisch behandelt.

Zur Synthese wurden Chrom (ChemPur, 99,9 %) und Bor (H. C. Starck, 98-99 %) den Vorgaben von Andersson und Lundström folgend im Verhältnis 1:6 vermischt und in einen vier cm langen Bornitridtiegel mit einem Innendurchmesser von vier mm eingefüllt. Dieser befüllte Bornitridtiegel wurde in einen Tantal-Außentiegel eingeführt. Der so präparierte Versuchsansatz wurde in den wassergekühlten Reaktor des Hochfrequenz-Induktionsofens eingebracht und dort in der Induktionszone zentriert, um ein möglichst gleichmäßiges Ankoppeln an das Induktionsfeld zu gewährleisten. Der Reaktor wurde nach dreimaligem Spülen mit Argon evakuiert. Dann wurde die Probe in Schritten von 4 A pro Stunde auf 1400 °C aufgeheizt und eine Woche bei dieser Temperatur gehalten. Das Abkühlen der Probe erfolgte in Schritten von 2 A pro Stunde.

Bei diesem Syntheseversuch wurde ein mehrphasiges Gemenge von CrB_2 , CrB_4 und CrB_{41} erhalten, wie es der Vergleich des Pulverdiffraktogramms (Abbildung 18) mit den Literaturdaten [86, 87] zeigt. Auf Grund dieser Beobachtungen wurde von weiteren Synthesen auf diesem Weg abgesehen.

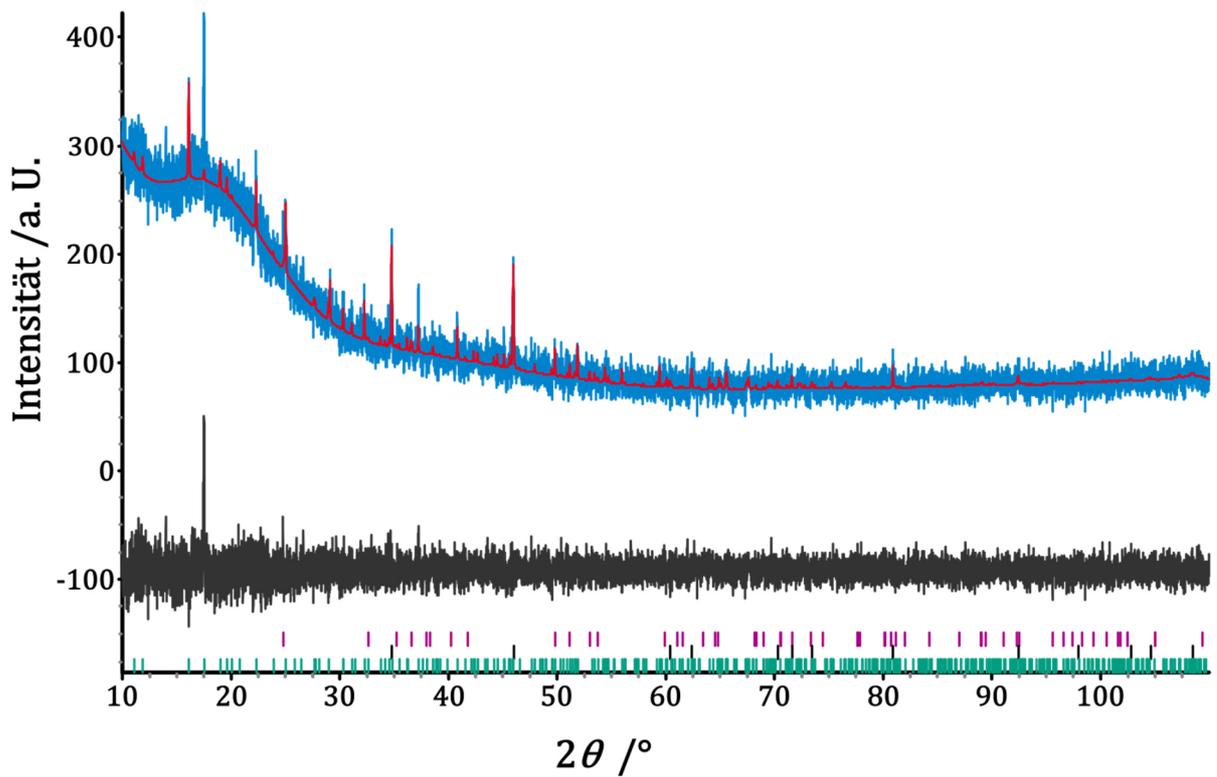


Abbildung 18: Pulverdiffraktogramm der durch Synthese im Hochfrequenz-Induktionsofen erhaltenen Probe von CrB₄ (Kapitel 3.1.3.1, lila) verglichen mit den Literaturangaben von CrB₂ (ICSD-Nr. 30461 [86], schwarz) und CrB₄₁ (ICSD-Nr. 16269 [87], grün). Blau: gemessen, rot: berechnet in *Pnnm*, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm.

3.1.2.2 Synthese in der Quarzglasampulle

Um phasenreine Proben von CrB_4 zu erhalten, wurde ein neuer Syntheseweg erprobt. Die Synthese in einer Quarzglasampulle stellt eine klassische Festkörpersynthese dar, bei der beispielsweise elementare Ausgangsstoffe bei Temperaturen bis 1000 °C miteinander umgesetzt werden.

Für die Darstellung von CrB_4 auf diesem Syntheseweg wurden $273,0\text{ mg}$ Chrom (Chem-Pur, $99,9\%$), $229,9\text{ mg}$ Bor (H. C. Starck, $98-99\%$, bzw. H.C. Starck, $99,4\%$) und etwa 100 mg Iod (Merck, doppelt sublimiert, $99,5\%$), welches vornehmlich als Mineralisator, aber auch als mögliches Transportmittel diente, innig miteinander vermengt und in eine Quarzglasampulle wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben überführt. Die Ampulle wurde unter Vakuum abgeschmolzen. Bei diesem Arbeitsschritt ist zu beachten, dass Iod beim Evakuieren der Halbampulle sublimieren kann. Aus diesem Grund wurde das befüllte Ende der Ampulle beim Abschmelzen mit einem feuchten Tuch gekühlt. Die Mischung der Ausgangsstoffe entsprach einem molaren Verhältnis von Chrom zu Bor von $1:4$ und einem Überschuss von $1,2\%$ an Bor, so dass Iod mit diesem Überschuss zu BI_3 reagieren konnte.

Die Ampullen wurden entweder in Einzonen-Rohröfen so platziert, dass die Quellenseite der Ampulle mittig in der Heizzone und am Thermoelement lag, um eine genaue Temperaturführung der Reaktion auf dieser Seite der Ampulle gewährleisten zu können, oder in Zweizonen-Rohröfen eingebracht, um einen definierten Temperaturgradienten von 100 °C bis 150 °C einstellen zu können. Die Quellenseite der Ampullen wurde auf 1000 °C erhitzt und zwei bis vier Wochen bei dieser Temperatur gehalten.

Sowohl bei den Experimenten in Einzonen-Rohröfen wie auch in den Zweizonen-Rohröfen war ein chemischer Transport über die Gasphase zu beobachten. In diesen Proben konnten erstmalig Einkristalle von CrB_4 (Abbildung 19) beobachtet werden und für weitere strukturelle und physikalische Untersuchungen entnommen werden. Es wurde versucht, das Kristallwachstum über Verlängerung der Reaktionsdauer zu beeinflussen. Dies führte zu einem vermehrten Kristallwachstum. Jedoch erhöhte sich mit der Reaktionszeit auch die Wahrscheinlichkeit von Verwachsungen.

3.1.3 Charakterisierung

3.1.3.1 Röntgen-Diffraktometrie

Die grauen, kristallinen Pulver wurden pulverdiffraktometrisch untersucht. Die Proben aus den Synthesen in beiden Ofentypen enthielten CrB_4 . Zur Auswertung der Pulverdiffraktogramme wurden diese zunächst in WinX^{POW} [18] mit den Einträgen der PDF-Datenbank [19] verglichen. Nach dieser ersten Identifizierung der enthaltenen Phasen wurden die Pulverdiffraktogramme mit der Rietveld-Methode anhand der Datensätze aus der ICSD [21, 22, 86, 88] mit dem Programm TOPAS [20] angepasst.

An den in dieser Arbeit erstmalig erhaltenen Einkristallen von CrB_4 (Abbildung 19) konnte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.



Abbildung 19: Quarzglasampulle mit CrB_4 -Kristallen im Senkenraum.

Die Einkristalle wurden wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben für die röntgenographischen Untersuchungen präpariert und vermessen.

Der Datensatz konnte basierend auf dem von Andersson und Lundström veröffentlichten Strukturmodell verfeinert werden [7]. Die Struktur wurde zunächst in der orthorhombischen Raumgruppe *Immm* (Nr.71) gelöst und verfeinert. Diese Verfeinerung der gemessenen Struktur liefert die in Tabelle 4 zusammengefassten Daten, die den Literaturdaten von Andersson und Lundström sehr gut entsprechen.

Tabelle 4: Vergleich der in Raumgruppe *Immm* (Nr. 71) bestimmten Struktur von CrB₄ mit den Literaturdaten [7].

Daten	Diese Arbeit	Andersson und Lundström [7]
<i>a</i> [pm]	474,82(8)	474,41(3)
<i>b</i> [pm]	548,56(8)	547,73(3)
<i>c</i> [pm]	287,17(4)	286,59(1)
Volumen der Elementarzelle [10 ⁻⁶ pm ³]	74,80(2)	74,47
Atomlagen		
Cr, <i>x/a</i> , <i>y/b</i> , <i>z/c</i>	0, 0, 0	0, 0, 0
B, <i>x/a</i> , <i>y/b</i> , <i>z/c</i>	0,1933(9), 0,3441(7), 0	0,175(4), 0,346(4), 0

2012 publizierten Niu *et al.* transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen, die zeigten, dass CrB₄ eine niedrigere Kristallsymmetrie (Raumgruppe *Pnmm*, Nr. 58) besitzt [78]. Die Intensitäten der in der Elektronenbeugung beobachteten Reflexe sind jedoch in der Röntgenbeugung zu schwach, um ausgewertet werden zu können. In Abbildung 20 sind einige dieser Reflexlagen orange gekennzeichnet. Die Intensitäten dieser Reflexe sind im Vergleich zu den Intensitäten der Hauptreflexe um das Zwanzigfache schwächer.

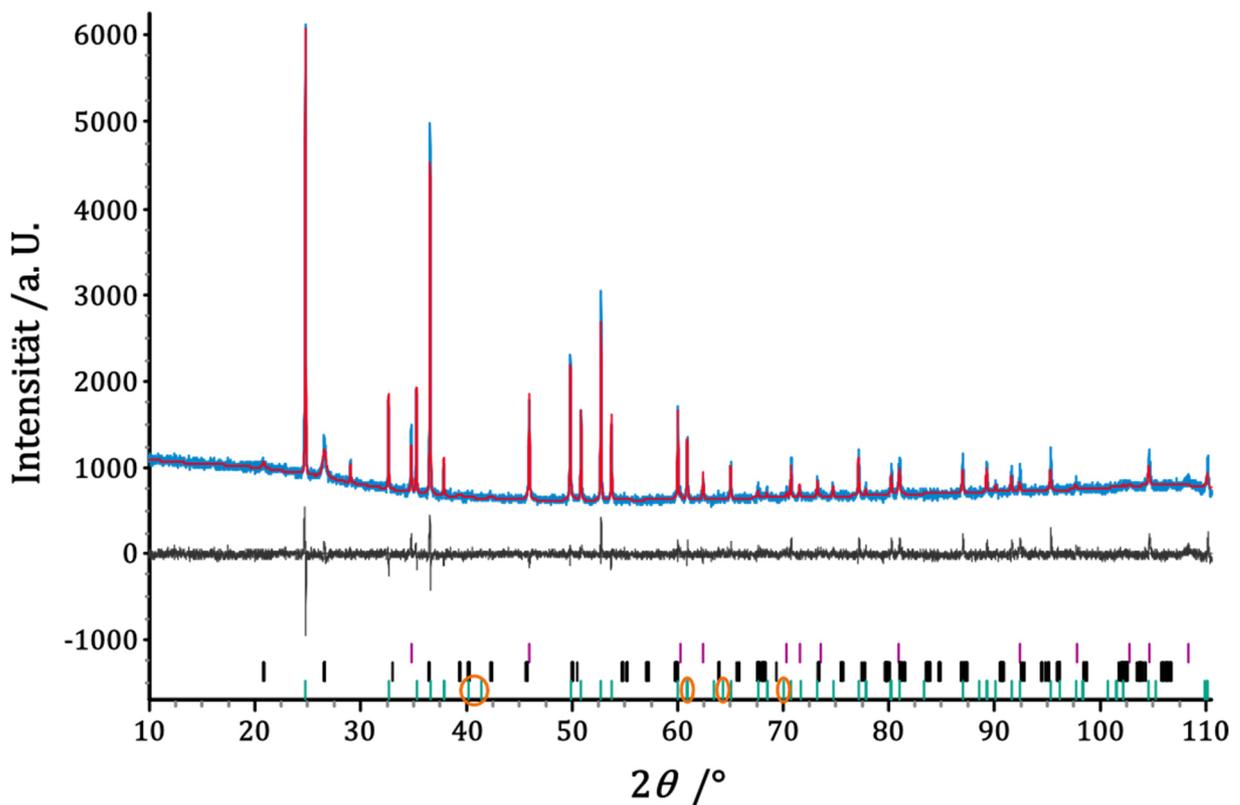


Abbildung 20: Pulverdiffraktogramm von CrB_4 verglichen mit CrB_2 (ICSD-Nr. 30461 [86], lila), $\alpha\text{-SiO}_2$ (ICSD-Nr. 39830 [88], schwarz) und CrB_4 (diese Arbeit, Kapitel 3.1.3.1, grün). Zur Verdeutlichung der Reflexe der Überstruktur sind diese in orange markiert. Blau: gemessen, rot: berechnet in $Pnmm$, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm.

Das Pulverdiffraktogramm konnte mittels der Rietveld-Methode angepasst werden. Es zeigt sich, dass CrB_4 das Hauptprodukt des kristallinen Pulvers ist. Die gemessenen Daten konnten mit den Literaturdaten für CrB_2 [86] und $\alpha\text{-SiO}_2$ [88] und den aus der Einkristallstrukturverfeinerung bestimmten Daten für CrB_4 in der Raumgruppe $Pnmm$ (Nr. 58) angepasst werden. Der Reflex bei $26,5^\circ$ 2θ ist der Hauptreflex von $\alpha\text{-SiO}_2$. Das Auffinden von $\alpha\text{-SiO}_2$ im Pulver kann durch Verunreinigungen der Probe mit der Quarzglasampulle erklärt werden. Die Messdaten und Verfeinerungsparameter der Rietveld-Anpassung sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die durch die Rietveld-Anpassung erhaltenen Strukturdaten sind in Tabelle 8 mit den Literaturdaten verglichen.

Tabelle 5: Mess- und Verfeinerungsparameter für das Pulverdiffraktogramm von CrB₄ (Abbildung 20).

Linearer Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	580,37(2)
2 θ -Bereich [°]	10 – 110
Wellenlänge [pm]	154,060
Nullpunktverschiebung [°2 θ]	-0,0334(4)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	9
Profilformfunktion	PV_TCHZ
R _{exp}	3,57
R _{wp}	4,73
GOF	1,33

Auf Basis des oben erwähnten Strukturvorschlags von Niu *et al.* wurde die Strukturverfeinerung auf Basis des Einkristalldatensatzes wiederholt. Die Struktur konnte in der Raumgruppe *Pnmm* (Nr. 58) gelöst und verfeinert werden. In Tabelle 6 sind die Messdaten und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturverfeinerung zu finden. Die vollständigen Strukturdaten von CrB₄ liegen nun erstmals vor (Tabelle 7 und Tabelle 8).

Tabelle 6: Messdaten und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse von CrB₄.

Temperatur [°C]	293(2)
Strahlungsart, Wellenlänge [pm]	MoK α , 71,073
θ -Bereich [°]	5,7 – 34,4
Zahl unabhängiger Reflexe/Parameter	187/18
Absorptionskoeffizient (μ) [cm ⁻¹], Absorptionskorrektur	69,87, numerisch
Kristallform, -größe [mm ³], -farbe	Nadel, 0,30 x 0,18 x 0,10, metallisch
R (unabhängige Reflexe)	0,0411
wR2 (unabhängige Reflexe)	0,0484
GOF (unabhängige Reflexe)	0,955
Restelektronendichte min/ max.	-0,651/ 0,698

Tabelle 7: Atomlagen und anisotrope Auslenkungsparameter von CrB₄.

Atom	Wyckoff Lage	$x/a, y/b, z/c$	$U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{23}, U_{13}, U_{12}, U_{eq}$ [pm ²]
Cr	2a	0, 0, 0	18(3), 11(3), 11(3), 0, 0, -2(4), 13(2)
B1	4g	0,1661(8), 0,6344(7), 0	53(14), 63(16), 20(15), 0, 0, 17(13), 45(8)
B2	4g	0,2240(8), 0,3204(7), 0	50(14), 51(14), 75(17), 0, 0, -18(13), 58(8)

Die auf Basis der Pulver- und Einkristalluntersuchungen verfeinerten Gitterparameter entsprechen sehr gut den in der Literatur veröffentlichten Werten. Die Atomlagen decken sich mit den von Niu *et al.* angegebenen Daten (Tabelle 8).

Tabelle 8: Gitterparameter und Atomlagen der Einkristallstrukturanalyse und der Rietveld-Anpassung im Vergleich mit den Literaturdaten (Niu *et al.*) [78].

	Einkristall- strukturanalyse	Rietveld-Anpas- sung	Niu <i>et al.</i> [78]
Raumgruppe	<i>Pnmm</i> (Nr. 58)		
Gitterparameter			
<i>a</i>	474,65(9)	474,350(7)	474,52(3)
<i>b</i>	548,0(1)	547,666(7)	547,64(3)
<i>c</i>	286,81(5)	286,563(4)	286,62(2)
Anzahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	2	2	2
Volumen der Elementarzelle [10^{-6} pm ³]	74,61(2)	74,545(2)	74,48
kristallographische Dichte [g·cm ⁻³]	4,240	4,24325(8)	
Atomlagen			
Cr, <i>x/a, y/b, z/c</i>	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
B1, <i>x/a, y/b, z/c</i>	0,1661(8), 0,6344(7), 0	0,18(3), 0,66(2), 0	0,1643, 0,6331, 0
B2, <i>x/a, y/b, z/c</i>	0,2240(8), 0,3204(7), 0	0,18(2), 0,35(2), 0	0,2236, 0,3209, 0

Über die Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen den beiden Raumgruppen lässt sich zeigen, dass diese in struktureller Verwandtschaft zueinander stehen (Abbildung 21). Der Übergang von *Immm* (Nr. 71) nach *Pnmm* (Nr. 58) ist klassengleich mit einem Index von 2 (k2). Dies bedeutet, dass die beiden Raumgruppen *Immm* (Nr. 71) und *Pnmm* (Nr. 58) zur gleichen Kristallklasse gehören, die Raumgruppe *Pnmm* (Nr. 58) weniger Translationssymmetrie besitzt und dass bei diesem Übergang die Symmetrie des Kristallsystems um zwei Symmetrieeoperationen verringert wird. *Pnmm* (Nr. 58) ist eine maximale Untergruppe von *Immm* (Nr. 71).

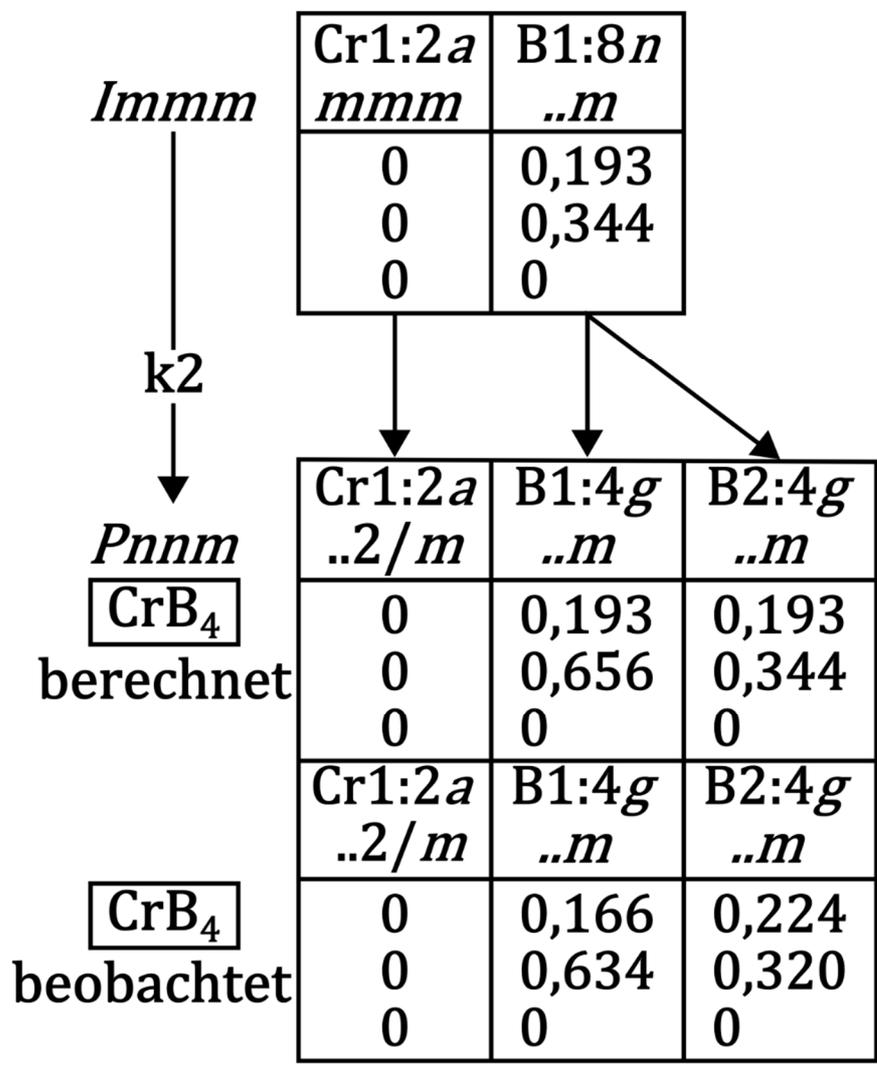


Abbildung 21: Stammbaum der Gruppe-Untergruppe-Beziehung der beiden strukturellen Beschreibungen von CrB₄.

3.1.3.2 Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von CrB_4 kann durch ein dreidimensionales Netzwerk von wannenförmigen Sechsringen, gewellten Achtringen und verzerrten Quadraten beschrieben werden (Abbildung 22). Dieses dreidimensionale Boratomnetzwerk stellt einen Sonderfall der borreichen Boride dar. Wie in Abbildung 22 zu sehen, wird das Boratomnetzwerk von ecken- und kantenverknüpften BB_4 -Tetraedern aufgespannt. In Abbildung 23 ist ein Ausschnitt dieser verknüpften Tetraeder gezeigt.

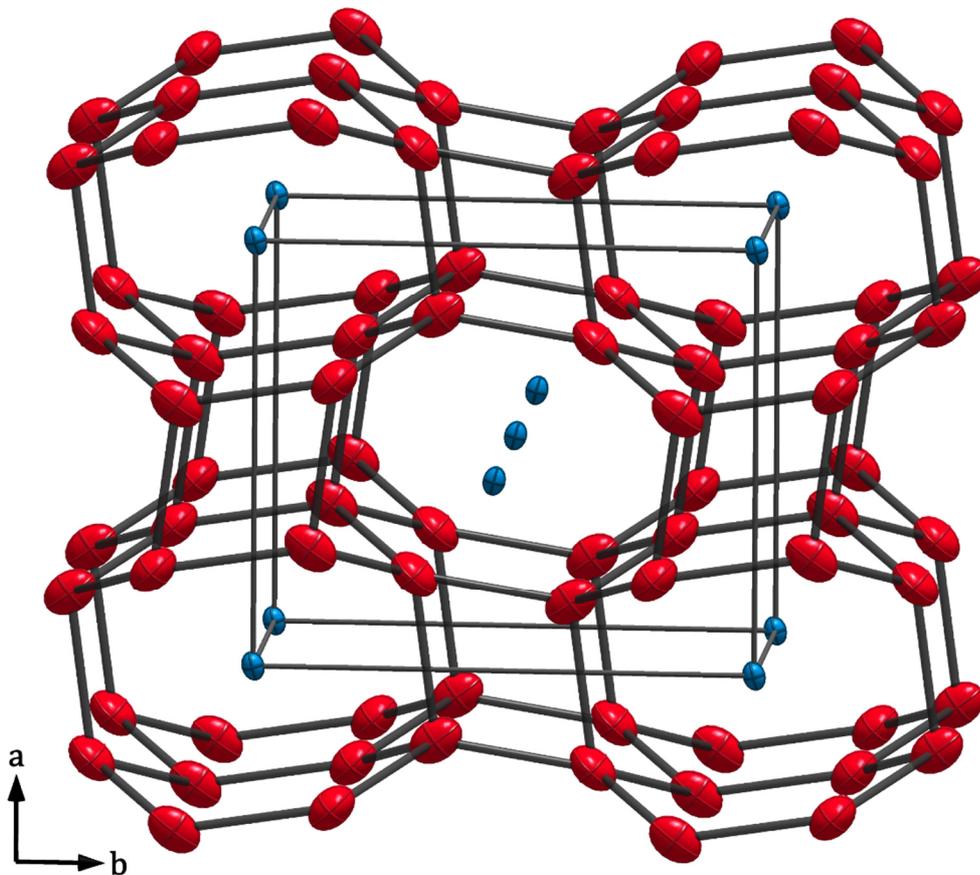


Abbildung 22: Kristallstruktur von CrB_4 . Boratome sind rot und Chromatome blau dargestellt. Die anisotropen Ellipsoide der Auslenkungsparameter sind mit 99 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

Die Chromatome liegen zentral in den durch die Tetraeder aufgespannten B_{12} -Käfigen (hexagonale Prismen, Abbildung 25). Die Bor-Chrom-Abstände innerhalb dieser B_{12} -Käfige ergeben sich zu 205,3(4) pm, 215,3(4) pm, 218,8(3) pm und 226,1(3) pm. Der Chrom-Chrom-Abstand kann in der Strukturanalyse zu 286,81(5) pm bestimmt werden. (Abbildung 25).

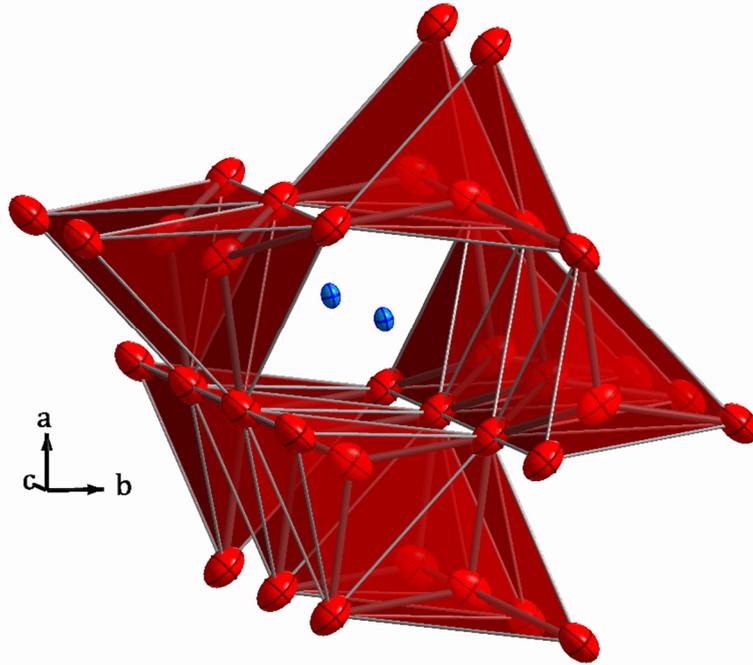


Abbildung 23: Darstellung der strukturbildenden BB_4 -Tetraeder in CrB_4 . Boratome sind rot und Chromatome blau dargestellt.

Die Position der Chromatome innerhalb des Boratomnetzwerks kann mit der Position der Metallatome in RuB_2 und OsB_2 verglichen werden. In beiden Diboriden liegen die Metallatome in den Öffnungen der wannenförmigen Sechsringe [89]. Im Gegensatz zu CrB_4 liegen in den beiden erwähnten Diboriden die Metallatome in Doppelschichten vor, dies führt dazu, dass die Metallatome nur zu einem Sechsring von Boratomen kurze Abstände aufweisen (Abbildung 24).

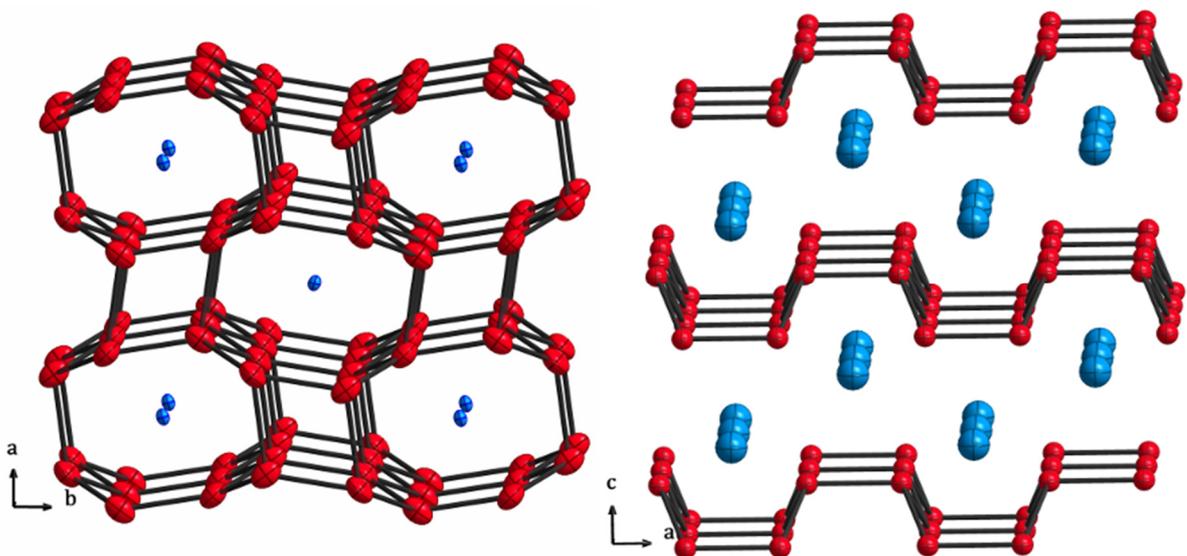


Abbildung 24: Umgebung der Metallatome (blau) im Boratomnetzwerk (rot) von CrB_4 (links) und von OsB_2 (rechts).

Anders als in der von Andersson und Lundström vorgeschlagenen Struktur, in der die Boratome auf einer Wyckoff-Lage mit der Multiplizität acht liegen und diese voll besetzen und sich die Bor-Bor-Abstände zu Werten zwischen 166 pm und 191 pm ergeben [7, 8], liegen die Boratome hier auf zwei unterschiedlichen Wyckoff-Lagen mit je einer Multiplizität von vier. Die Bor-Bor-Abstände betragen 174,3(6) pm bis 186,8(6) pm.

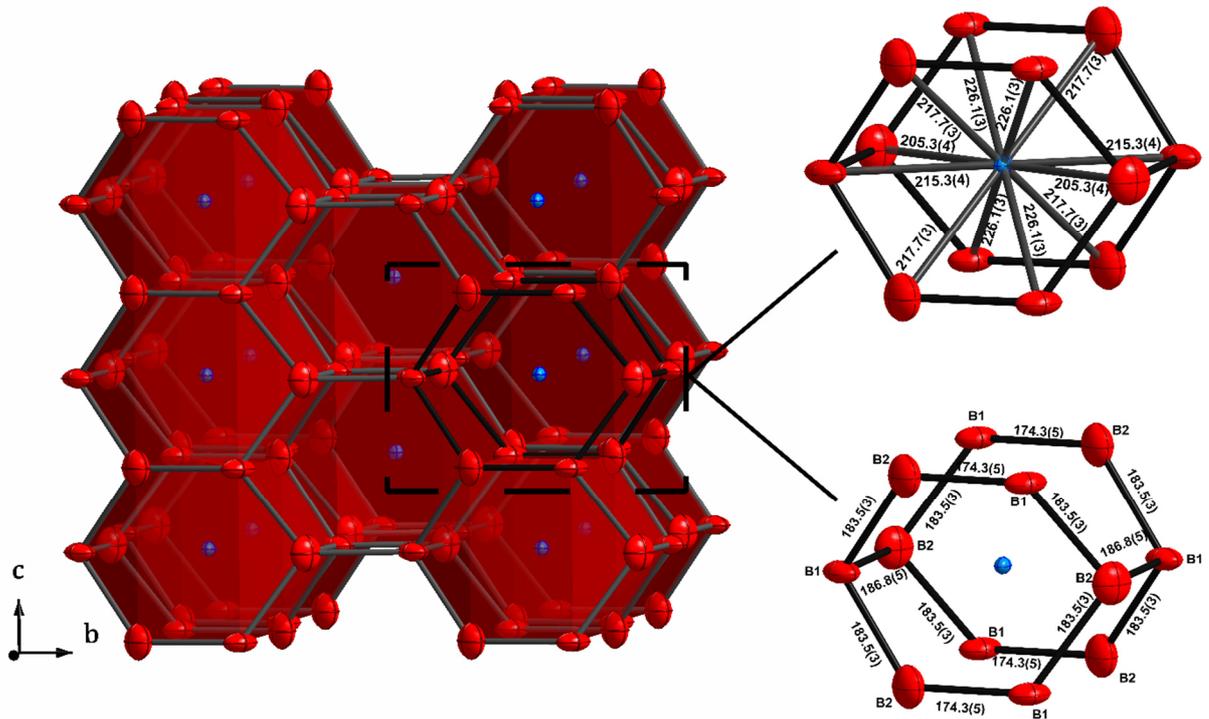


Abbildung 25: Darstellung der B_{12} -Käfige (rot). In schwarz ist ein B_{12} -Käfig hervorgehoben und in diesen die Bor-Chrom- und Bor-Bor-Abstände eingezeichnet. In rot sind die Boratome, in blau sind die Chromatome dargestellt.

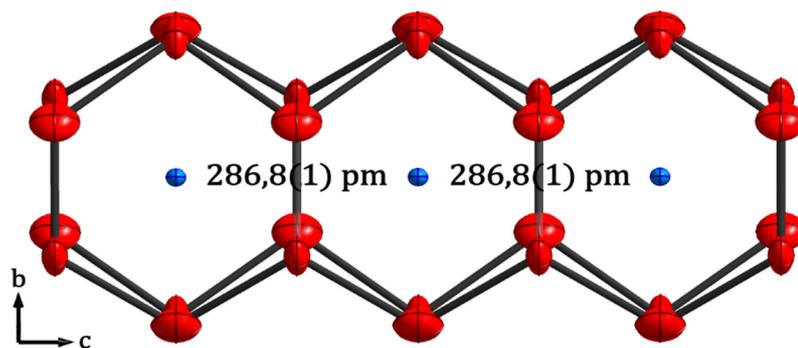


Abbildung 26: Bor-Bor-Abstände in CrB_4 . In rot sind die Boratome und in blau die Chromatome dargestellt.

Tabelle 9: Atomabstände in CrB₄.

Atom 1	Atom 2	Atomabstand [pm]
Cr	Cr	286,81(5)
Cr	B1	215,3(4)
Cr	B1	226,1(3)
Cr	B2	217,8(3)
Cr	B2	205,3(4)
B1	B2	186,8(6)
B1	B2	183,5(4)
B1	B2	174,3(6)

Tabelle 10: Bindungswinkel in CrB₄.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
Cr	B1	Cr	124,0(2)	B2	Cr	B1	52,7(2)
Cr	B2	Cr	134,3(2)	B2	Cr	B1	50,1(2)
B1	Cr	B2	50,1(2)	B2	Cr	B1	46,2(2)
B1	B2	B1	126,4(3)	B2	B1	B2	120,2(3)
B1	B2	B1	110,8(3)	B2	B1	B2	106,7(3)
B1	B2	B1	73,3(2)	B2	B1	B2	102,8(3)
B1	B2	Cr	122,4(2)	B2	B1	B2	102,0(3)
B1	B2	Cr	70,9(2)	B2	B1	Cr	137,6(2)
B1	B2	Cr	69,4(2)	B2	B1	Cr	65,6(2)
B1	B2	Cr	66,4(2)	B2	B1	Cr	64,4(2)
B1	B2	Cr	64,2(2)	B2	B1	Cr	60,9(2)
				B2	B1	Cr	59,1(2)

3.1.3.3 Härtemessung

Wie im vorherigen Abschnitt diskutiert, weisen die Struktur von CrB_4 und OsB_2 ähnliche wannenförmige Sechsringe als Strukturmotiv auf (Abbildung 24). Da OsB_2 sehr hart ist [89-91] und theoretische Berechnungen dies auch für CrB_4 vorhersagen [9, 78], wurden Härtemessungen in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. R. Riedel (Technische Universität Darmstadt) mit dem Kleinlastprüfgerät M-400-G2 (Fa. Leco, München) an CrB_4 durchgeführt.

Auf Grund der Beschaffenheit und der Zersetzungstemperatur von CrB_4 konnten keine Presslinge durch Kalt- oder Heißpressen hergestellt werden, deshalb wurde versucht, Mikrohärtmessungen nach Vickers an Einkristallen durchzuführen. Diese Art der Messung hat den Vorteil, dass die kristallographische Ebene, auf die die Kraft einwirkt, bestimmt werden kann. Die Kompressibilität der Struktur entlang verschiedener kristallographischer Richtungen ist unterschiedlich hoch [79, 89]. Diese Versuche scheiterten jedoch, da sich die Kristalle als zu dünn und spröde erwiesen. Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, müssen die Kristalle geschliffen und poliert werden, um eine glatte Oberfläche zu erhalten. Um diese Probenpräparation durchführen zu können, müssen die Kristalle eine gewisse Dicke aufweisen.

Da jedoch Agglomerate von Kristallen erhalten werden konnten, wurden die Mikrohärtmessungen nach Vickers an einem solchen durchgeführt. Das Kristallagglomerat konnte in die Kunstharzmatrix eingebettet und glatt poliert werden.

Zur Bestimmung der Härte wurden fünfzehn Indentationen mit einer Last von 0,1 kg (0,98 N) und sechs Indentationen mit einer Last von 0,2 kg (1,96 N) und einer jeweiligen Belastungsdauer von 15 s wie in Abschnitt 2.3.1.3 beschrieben durchgeführt (Tabelle 11). Ein typischer Eindruck einer Härtemessung nach Vickers ist in Abbildung 27 gezeigt. Die beiden diagonalen Eindrücke der Diamantpyramide, die zur Berechnung der Vickershärte herangezogen werden, sind deutlich zu erkennen.

Tabelle 11: Ergebnisse der Mikrohärtemessungen nach Vickers an einem Agglomerat von CrB₄-Kristallen.

Last [kg]	d ₁ [μm]	d ₂ [μm]	H _v [GPa]
0,1	8,4	8,7	24,9
	8,0	8,6	26,4
	8,2	8,4	26,4
	8,3	8,4	26,1
	8,0	8,5	26,7
	8,2	8,7	25,5
	8,1	8,4	26,7
	8,2	8,3	26,7
	8,3	8,5	25,8
	8,6	8,6	24,6
	8,1	9,0	24,9
	7,9	9,2	25,0
	7,8	8,3	28,1
	8,2	8,2	27,0
7,9	8,9	27,9	
0,2	11,85	12,4	24,9
	12,0	12,4	24,4
	11,3	12,9	24,3
	11,3	12,8	25,1
	11,5	12,8	24,7
	11,4	12,6	25,3

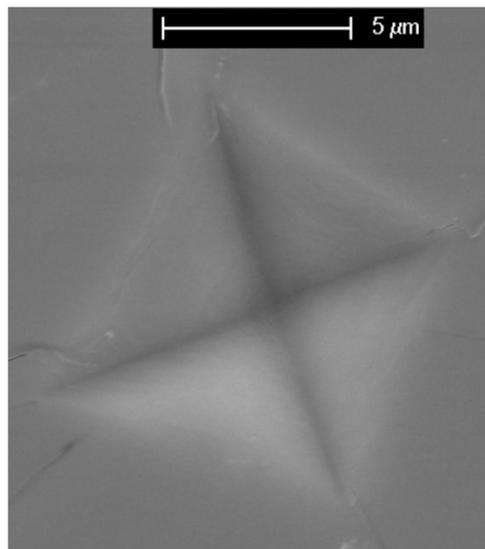


Abbildung 27: REM-Aufnahme eines Eindrucks nach Beladung von 200 g auf CrB₄.

Aus den Messdaten können die Vickershärten für verschiedene Lasten errechnet werden. Bei einer Last von 0,98 N ergibt sich eine Vickershärte von $H_v = 26,1 (\pm 1,0)$ GPa und für eine Last von 1,96 N eine Vickershärte von $H_v = 24,8 (\pm 0,4)$ GPa [77]. Diese Vickershärten liegen etwas höher als die Werte anderer Chromboride (Tabelle 12), jedoch erreichen sie nicht die theoretisch berechneten Werte von 43-48,6 GPa [9, 78]. Da es sich bei den hier durchgeführten Messungen nicht um richtungsabhängige Messungen handelt, könnten Messungen entlang ausgewiesener kristallographischer Achsen zu höheren Werten führen.

Tabelle 12: Mikrohärtigkeiten verschiedener Chromboride.

Verbindung	Eindringebene	Vickers Mikrohärtigkeit H_v [GPa]
CrB [92]	(010)	21,1($\pm 0,9$)
Cr ₃ B ₄ [92]	(010)	21,9(± 1)
Cr ₂ B ₃ [92]	(010)	22,4($\pm 1,7$)
CrB ₂ [92]	(0001)	22,6($\pm 1,4$)
	(10 $\bar{1}$ 0)	21,4($\pm 0,9$)
CrB ₄ (diese Arbeit)	-	26,1($\pm 1,0$)

Nachdem diese experimentellen Ergebnisse publiziert worden waren, berechneten Li *et al.* die theoretische Härte erneut und erhielten den experimentellen Werten gleichende Ergebnisse (27.6 GPa). Sie führten die Diskrepanz zwischen früheren theoretischen Vorhersagen und den experimentellen Werten bzw. ihren Berechnungen auf verschiedene Faktoren zurück. Zum einen weisen Li *et al.* darauf hin, dass Bor die Eigenschaft besitzt, sowohl 2-Elektronen-2-Zentren- als auch 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen ausbilden zu können. Dies kann ihrer Ansicht nach zu Deformationen der Struktur entlang bestimmter Scherrichtungen führen, welche in den zuvor durchgeführten Studien nicht berücksichtigt wurden. Zum anderen betrachteten sie in ihrer Arbeit die bindungsbrechenden Prozesse, die unter dem Indenter bei einer Härtemessung stattfinden können. Bei diesen Prozessen kann es zu einer seitlichen Volumenvergrößerung unter dem Indenter kommen, welche die Bor-Bor-Bindungen im Netzwerk ausweiten und so zusätzlich zur Scherverformung schwächen [79]. Die Scherverformung ist als eine isochore (volumenkonstante) ebene Verformung, bei der eine Reihe von Linienelementen mit gegebener Referenzorientierung, die während der Verformung weder ihre Länge noch Orientierung ändern, definiert

3.1.3.4 Dichtefunktionaltheorie

Zum besseren Verständnis der Struktur- und Bindungsmuster von CrB_4 , wurden sowohl mit dem Programm FPLO als auch im Arbeitskreis von Prof. R. Seshadri (University of California, Santa Barbara) mit dem Programm VASP DFT-Rechnungen durchgeführt. Bei der Berechnung mit VASP wurde zur Geometrie-Optimierung der elektronischen Strukturberechnung die Generalisierte Gradienten Näherung (englisch: Generalized Gradient Approximation, GGA) von Perdew, Burke und Ernzerhof verwendet [93]. Die Wechselwirkungen zwischen den Valenz- und Kernelektronen wurde mit Hilfe des Projector Augmented Wave Ansatzes beschrieben [94, 95] und die Strukturoptimierung in der kristallographischen Zelle durchgeführt. Hierbei kam ein $10 \times 8 \times 14$ Monkhorst-Pack k-Punkt-Raster zur Anwendung. Wenn die Kräfte auf allen Atomen weniger als $0,01 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ betrug, wurde die Relaxation als konvergent angesehen. Bei diesen Rechnungen wurden zudem die Gitterparameter und Atomlagen berechnet. Weitere Bindungsdetails wurden über die Elektronenlokalisierungsfunktion (englisch: Electron Localization Function, ELF) mit Hilfe der Linear Muffin-Tin Orbital (LMTO) Methode berechnet. Die hierfür nötigen Berechnungen wurden mit dem Stuttgart TB-LMTO-ASA Programm durchgeführt [50]. Die ELF-Berechnungen helfen, die lokalisierten Bindungen im Bornetzwerk zu bestätigen. Die Annahme von 2-Zentren-2-Elektronen-Bindungen zwischen den Boratomen wird durch ELF gestützt.

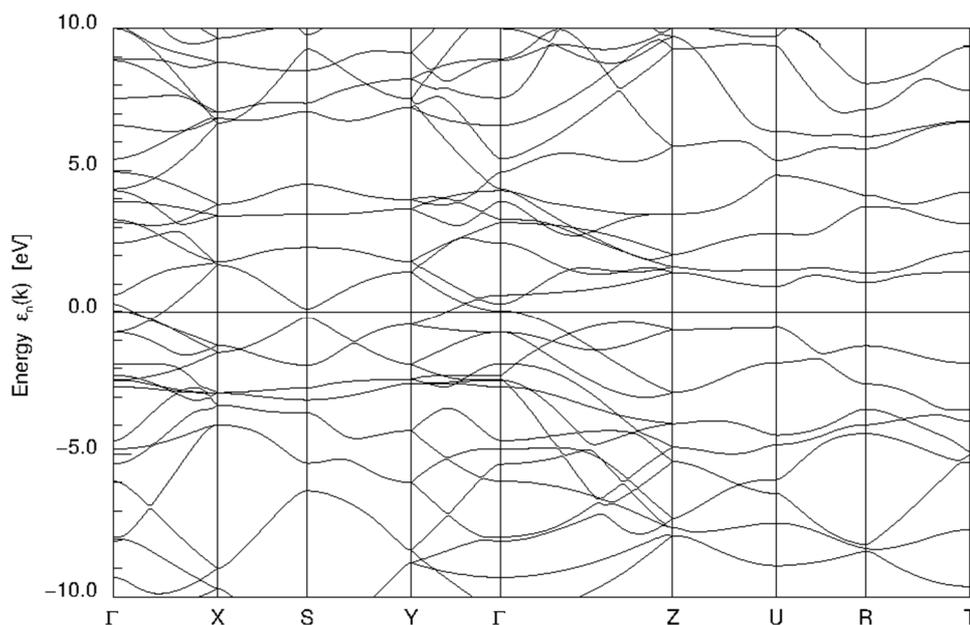


Abbildung 28: Bandstruktur von CrB_4 (Programm FPLO).

Die Berechnungen der Zustandsdichten (englisch: Density of States, DOS) (Abbildung 29) und der Bandstruktur (Abbildung 28) wurden mit dem Programm FPLO für CrB₄ durchgeführt. Für diese Berechnung wurde zur Geometrie-Optimierung der elektronischen Struktur Berechnung die Lokale Dichtenäherung (englisch: Local Density Approximation, LDA) von Perdew und Wang verwendet [96]. Hierbei kam ein 24x24x24 Monkhorst-Pack k-Punkt-Raster zur Anwendung.

In der DOS ist deutlich eine Pseudolücke am Fermi-Niveau erkennbar. Dies bestätigt den stabilen Charakter von CrB₄ und sagt metallisches Verhalten voraus. Die beiden Boratomlagen zeigen für die 2s- und 2p-Orbitale ähnliche Beiträge zur Zustandsdichte des Gesamtsystems. Wie zu erwarten ist der Beitrag der Valenz-p-Orbitale der Boratome größer als der ihrer Valenz-s-Orbitale.

Auch die mit FPLO berechnete Bandstruktur prognostiziert einen metallischen Charakter für CrB₄. In der Bandstruktur kann keine Energielücke beobachtet werden.

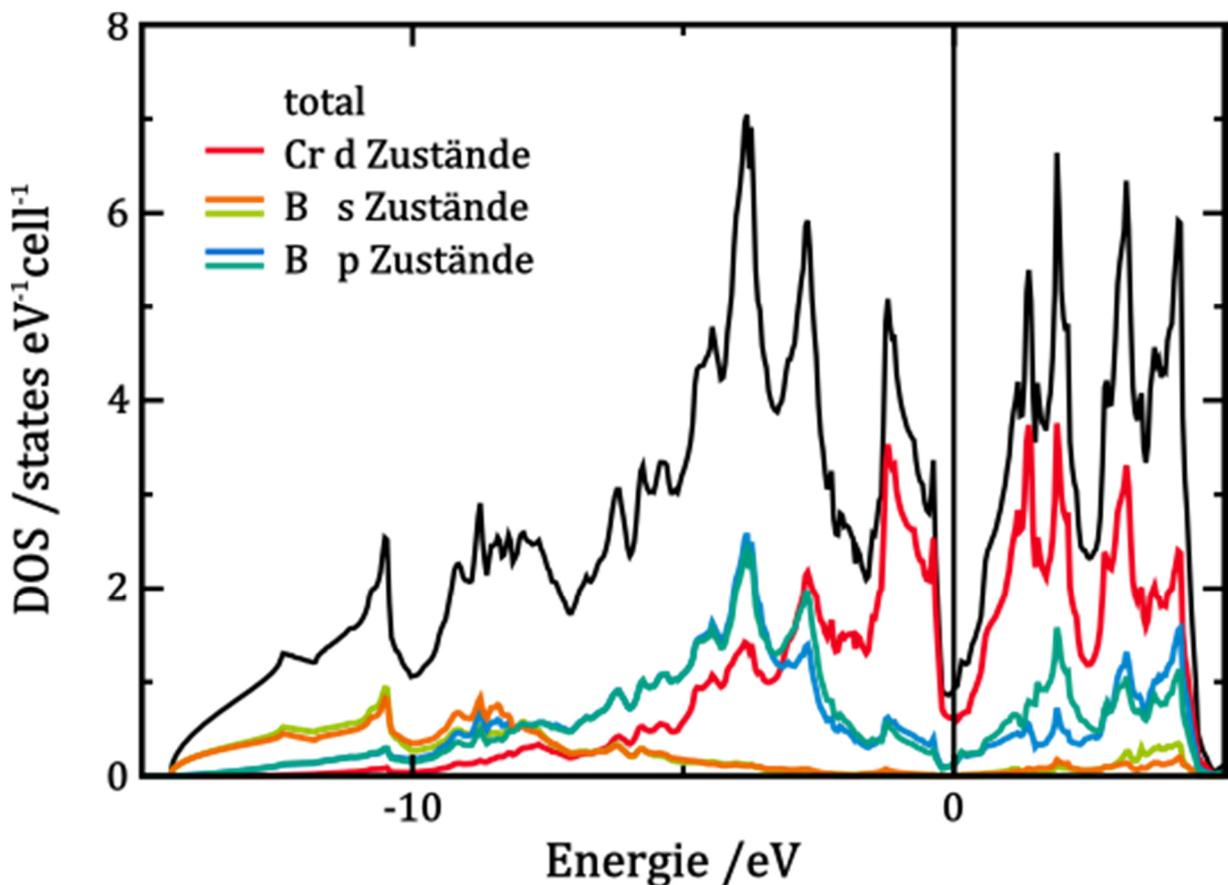


Abbildung 29: Totale und projizierte Zustandsdichteverteilung (DOS) von CrB₄, diese deutet auf metallisches Verhalten hin und zeigt eine Pseudolücke am Fermi-Niveau.

3.1.3.5 Messung der elektrischen Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften von CrB_4 wurden im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. J. Beck (Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn) sowohl an nadelförmigen Kristallen als auch an einem Pressling mit der Vier-Punkt-Methode bestimmt. Bei den Messungen zeigte sich, dass der elektrische Widerstand von CrB_4 mit steigender Temperatur zunimmt. Diese Beobachtung unterstützt die Annahme, dass CrB_4 metallisch ist. Die nadelförmigen Einkristalle wurden entlang der Nadelachse vermessen. In Abbildung 30 ist der Messaufbau der Vier-Punkt-Methode gezeigt.

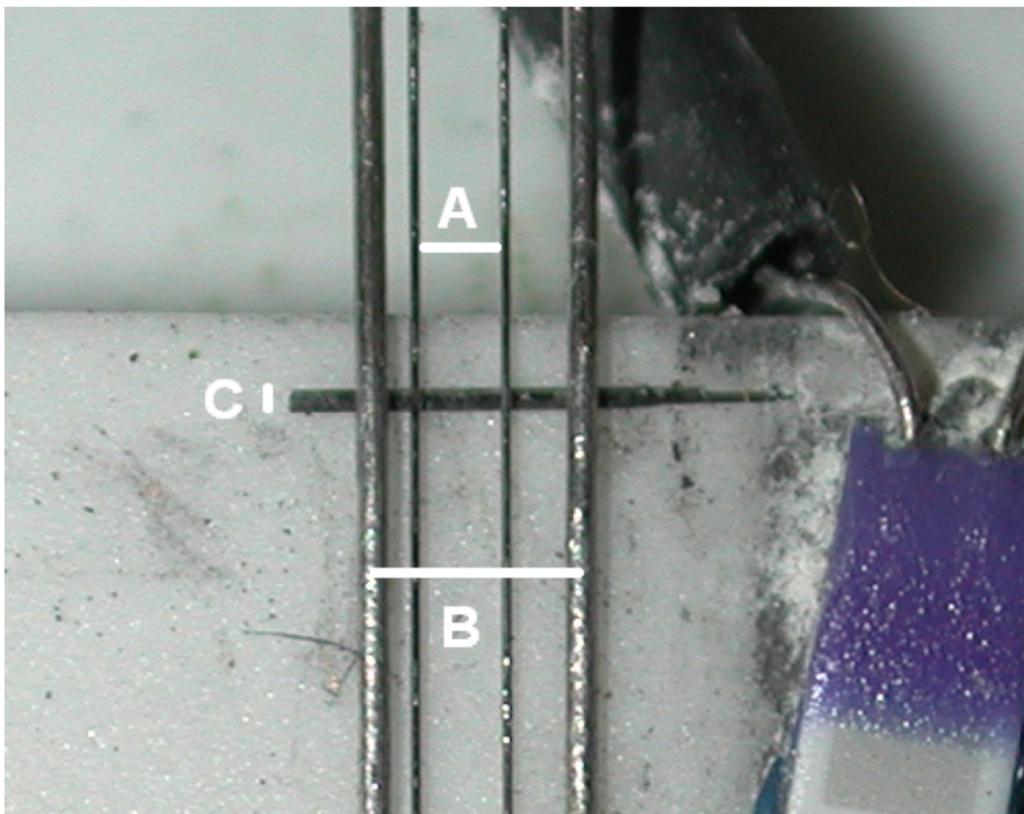


Abbildung 30: Aufbau der Vier-Punkt-Messmethode [77].

Der nadelförmige Kristall wird durch die vier Platindrähte fixiert und auf ein Peltier-Kühlelement gedrückt. Der Abstand der beiden inneren Platindrähte (A) beträgt 1,06 mm und der der beiden äußeren (B) 2,5 mm. Der hier gezeigte Kristall (C) weist einen Durchmesser von 2,7 mm und einen Querschnitt von $0,057 \text{ mm}^2$ auf. Für diesen Kristall wird bei 300 K ein Widerstand von $\rho = 0,0965 \Omega$ beobachtet.

Die zugehörigen Messdaten sind in Abbildung 31 als Auftragung des Widerstands gegen die Temperatur gezeigt. Aus diesen Messwerten ergibt sich der spezifische Widerstand für den nadelförmigen Kristall zu $\rho \approx 5,2 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ (Gleichung 3-1).

$$\rho = \frac{0,0965 \Omega \cdot 0,057 \text{ mm}^2}{1,06 \cdot 10^{-3} \text{ m}} \approx 5,2 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$$

3-1

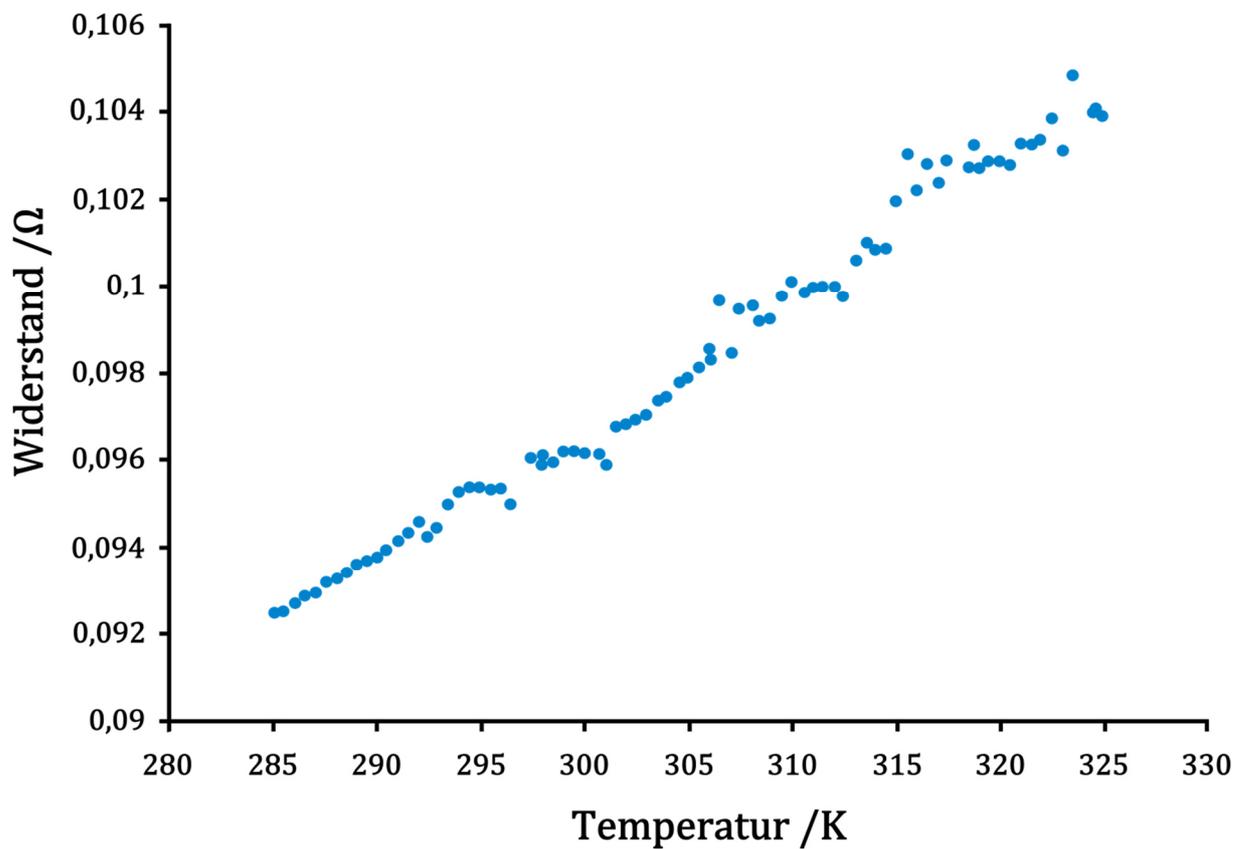


Abbildung 31: Widerstand eines CrB₄-Einkristalls entlang der Nadelachse.

Zudem wurde die U-I-Kennlinie (Spannungs-Strom-Kennlinie) von CrB₄ bestimmt. Diese Kennlinie gibt Auskunft über die Stärke des Widerstands der vermessenen Probe. Je steiler die Kennlinie, desto niedriger ist der Widerstand. Bei der Messung der Daten für diese Kennlinie wird der Zusammenhang zwischen Stromstärke und Spannung erfasst. Hierfür wird die Stromstärke auf einen bestimmten Wert festgesetzt und die Spannung ermittelt. Für die Ermittlung der Kennlinie von CrB₄ wurde die Messung bei 300 K durchgeführt und die Stromstärke zwischen 0,001 A und 0,07 A variiert. Die Auftragung der Messwerte ist in Abbildung 32 dargestellt. Wie zu erkennen ist, ist die Kennlinie linear und zeigt keine Anomalien. Dies bedeutet, dass CrB₄ bei konstanter Temperatur bei jeder Stromstärke den gleichen Widerstand aufweist, es sich also um einen Ohm'schen Widerstand handelt.

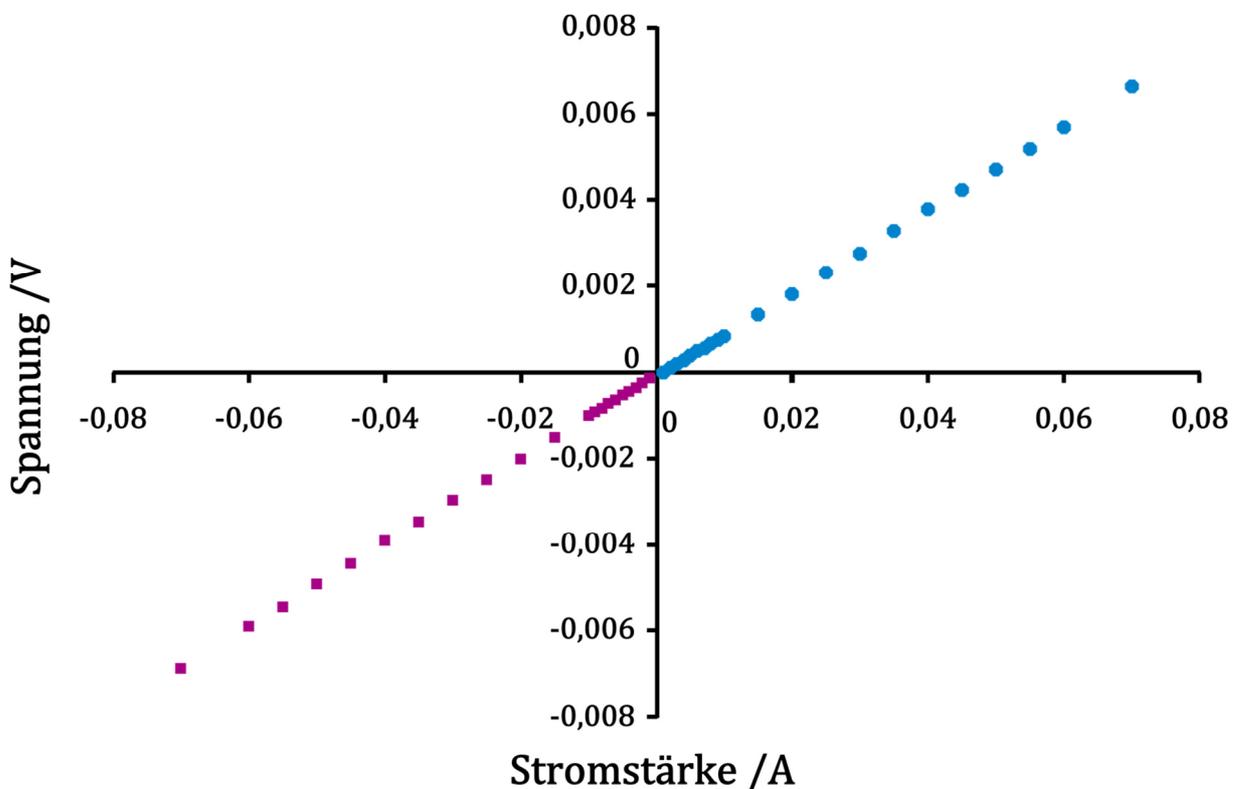


Abbildung 32: Auftragung der Strom-Spannungs-Kennlinie eines nadelförmigen Einkristalls von CrB₄.

Der Pressling zeigt eine Vorzugsorientierung der nadelförmigen Kristalle parallel zur Scheibe. Diese Richtung der Vorzugsorientierung entsprach der Messrichtung. Es ist trotzdem davon auszugehen, dass die Leitfähigkeitseigenschaften entlang der anderen Nadelachsen auch metallischen Charakter zeigen. In Abbildung 33 sind die aufgetragenen Messdaten gezeigt. Auch bei dieser Messung ergibt sich der spezifische Widerstand von CrB₄ zu $\rho \approx 5,2 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$. Dieser Wert ist mit dem spezifischen Widerstand von

Graphit (parallel zur Basisfläche $\rho \approx 2,5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ bis $5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$) vergleichbar. In Tabelle 13 sind im Vergleich zu dem in dieser Arbeit bestimmten spezifischen Widerstand die spezifischen Widerstände einiger Chromboride angegeben.

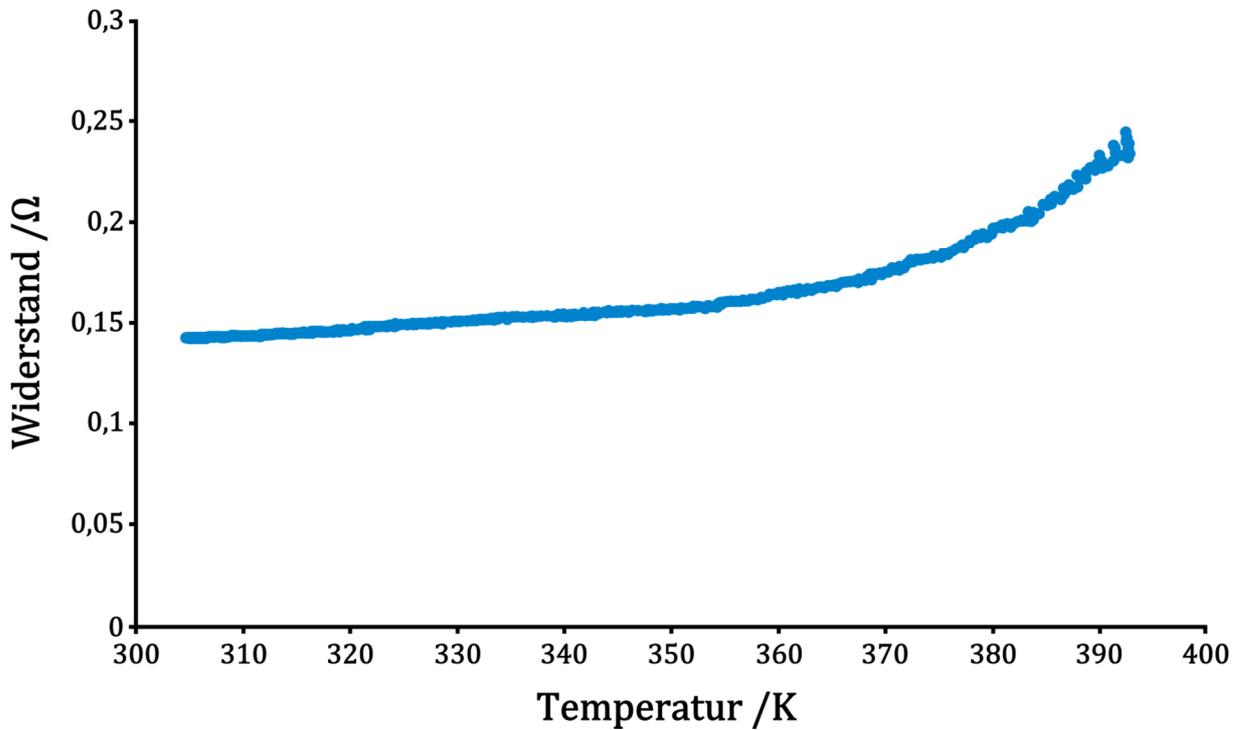


Abbildung 33: Widerstand eines polykristallinen Presslings von CrB₄.

Tabelle 13: Elektrische Widerstände verschiedener Chromboride im Vergleich mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert von CrB₄.

Verbindung	Gemessene Ebene	Elektrischer Widerstand ρ [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]
CrB [92]	(010)	32,0(0,2)
Cr ₃ B ₄ [92]	(010)	64,3(8,5)
Cr ₂ B ₃ [92]	(010)	64,0(4,6)
CrB ₂ [92]	(10 $\bar{1}$ 0)	38,4(9,0)
CrB ₄ (diese Arbeit)	-	518,9

3.1.3.6 Messung der magnetischen Suszeptibilität

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden mit einem MPMS 5XL SQUID (Fa. Quantum Design) an einer Probe aus mehreren Einkristallen im Arbeitskreis von Prof. R. Seshadri (University of California, Santa Barbara) durchgeführt. Die zu vermessende Probe wurde in einem Magnetfeld von 50 Oe unter Abkühlen von 400 K auf 4,2 K gemessen.

Wie in Abbildung 34 zu sehen, zeigt CrB₄ einen fast temperaturunabhängigen Paramagnetismus in diesem Bereich. Dieses Ergebnis deckt sich gut mit der Annahme, dass der Oxidationszustand von Chrom nahe dem low-spin d⁵ Zustand liegt, wie er in metallischen Systemen vorkommt. Der leichte Gangunterschied der Messungen bei niedrigen Temperaturen unter zero-field-cooling (zfc) und field-cooling (fc) kann auf magnetische Verunreinigung zurückgeführt werden. Diese können zum Beispiel durch Verwendung von Laborstahlwerkzeugen bei der Auswahl der Kristalle in die Probe eingeführt worden sein.

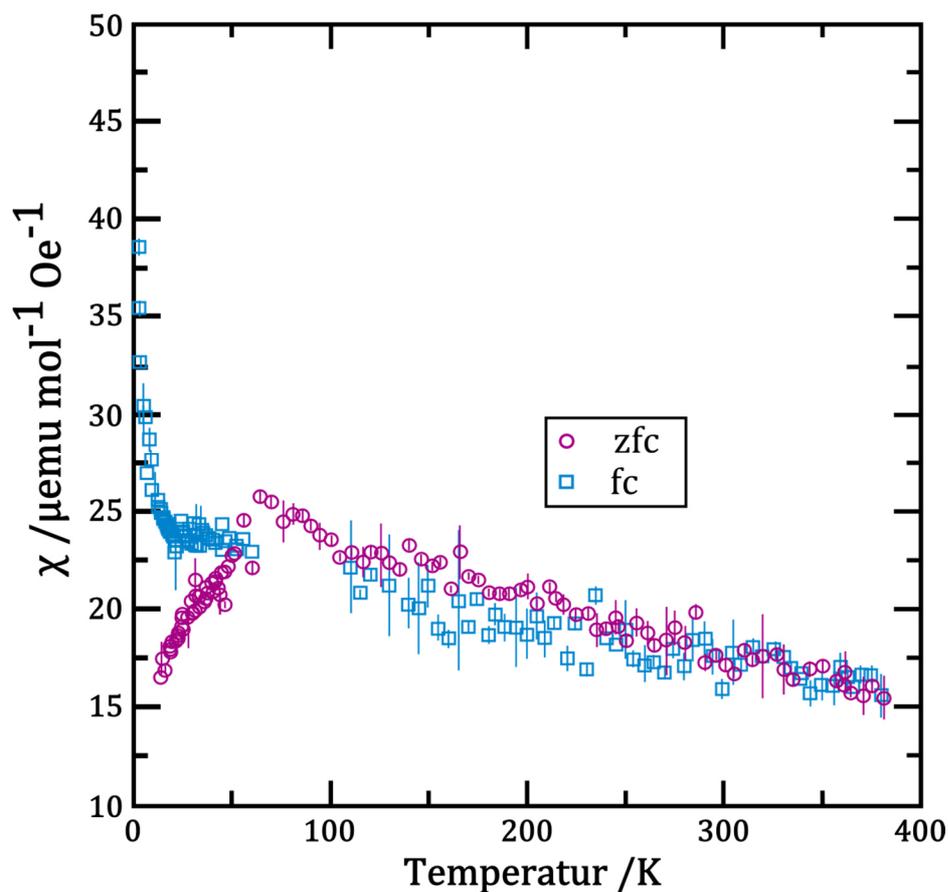


Abbildung 34: Magnetische Messung von CrB₄.

3.2 Mangantetraborid, MnB_4

3.2.1 Stand der Literatur

MnB_4 wurde 1960 von Fruchart und Michel als beim Zerfall von MnB_2 beobachtete Phase beschrieben [97]. Die Substanz lag nicht einphasig vor. Ein Jahr später synthetisierte Aléonard elektrolytisch ein Borid, für welches auch sie die Summenformel MnB_4 vorschlug. Die von ihr gefundenen Reflexlagen standen im Widerspruch zu den von Fruchart und Michel beschriebenen [98]. Aléonard schlug eine tetragonale Elementarzelle für die von ihr gefundene Verbindung vor. 1967 führten Markovskii und Bezruk eine Synthese von MnB_4 durch. Auch sie konnten keine Einkristalle oder phasenreine Proben erhalten und schlugen anhand der Ergebnisse ihres Pulverdiffraktogramms eine tetragonale Struktur zur Beschreibung von MnB_4 vor. Außerdem führten Markovskii und Bezruk an Presslingen ihres Phasengemisches Härtemessungen durch ($H = 3600 \pm 100 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$, dies entspricht $H = 35(1) \text{ GPa}$) [99]. Zwei Jahre später veröffentlichte Andersson einen Kurzbericht zu MnB_4 . Er vermutete eine strukturelle Verwandtschaft von MnB_4 und CrB_4 , da das von 1960 von Fruchart und Michel veröffentlichte Pulverdiffraktogramm dem des CrB_4 sehr ähnelte [100]. Andersson schlug in seinem Kurzbericht die monokline, C -zentrierte Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) für MnB_4 vor und kündigte eine genauere Untersuchung dieser Phase an, welche ein Jahr später zusammen mit Carlsson veröffentlicht wurde (Tabelle 14). In dieser Arbeit bestätigten Andersson und Carlsson auf Basis von Pulverdaten die monokline Raumgruppe und führten zudem Untersuchungen bezüglich des thermischen Zerfalls von MnB_4 durch [101]. 1978 wurden erneut Untersuchungen des Mangan-Bor-Systems beschrieben. Cely *et al.* bestätigten $C2/m$ (Nr. 12) als Raumgruppe für MnB_4 [102].

Ende der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts wurde MnB_4 auf Grund seines Boratomnetzwerkes theoretisch untersucht. Burdett und Canadell verglichen das Netzwerk der Boratome mit dem Kohlenstoffnetzwerk des hypothetischen tetragonalen Kohlenstoffs [8]. Da MnB_4 im Gegensatz zu CrB_4 im monoklinen Kristallsystem kristallisiert, ähnelt laut Burdett und Canadell die Struktur von MnB_4 weniger der des tetragonalen Diamanten als die Struktur von CrB_4 .

Bis zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurden keine weiteren Forschungsergebnisse zu MnB_4 veröffentlicht. Im Jahr 2011 wurden theoretische Untersuchungen am System Bor-Mangan durchgeführt. Wang *et al.* berechneten in ihrer Arbeit die Bildungsenthalpie ($\Delta H_f = -1,18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), den Bulk-Modul, den Schermodul, die Vickershärte (Tabelle 15) und die anisotropen Auslenkungsparameter für MnB_4 in der Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) [103].

Tabelle 14: Kristallographische Daten von MnB₄ [101].

Raumgruppe	$C2/m$	Nr. 12		
Anzahl der Formeleinheiten, Z	2			
Gitterparameter [pm]	a	b	c	β
und –winkel [°]	550,29(3)	536,69(3)	294,87(2)	122,710(5)
Volumen der Elementarzelle [10^{-6} pm ³]	73,28			
Atomlage	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Mn	$2a$	0	0	0
B	$8j$	0,195(6)	0,343(4)	0,19(1)
Atomabstände [pm]				
Mn – B	von 206(3)	bis 221(4)		
Mn – Mn	294(0)			
B – B	von 167(6)	bis 187(6)		

Ein Jahr später führten Gou *et al.* theoretische Untersuchungen an MnB₄ durch. Sie berechneten den Bulk-Modul und den Schermodul für MnB₄ in der orthorhombischen Struktur von CrB₄ (Tabelle 15), da ihre Berechnungen zeigten, dass die orthorhombische Modifikation gegenüber der monoklinen energetisch begünstigt sein sollte. Ihre Berechnungen ergaben zudem, dass die orthorhombische Modifikation bei hohen Scherbelastungen in die monokline Modifikation übergehen sollte [104]. Auch Zhao und Xu berechneten den Bulk- und Schermodul (Tabelle 15), jedoch in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ [105]. Im gleichen Jahr berichteten Meng *et al.* von einer Hochtemperatur-Hochdruck-Synthese von MnB₄. Sie konnten keine einphasigen Proben erhalten und beobachteten MnB₂ als Nebenphase [106]. 2013 veröffentlichten Khmelevskiy *et al.* eine theoretische Arbeit zum magnetischen Moment von MnB₄. In ihrer Arbeit zeigten sie, dass das magnetische Moment entlang der a -Achse (diese Richtung wurde von ihnen als „Mangan-Ketten“ bezeichnet) höher sein sollte, als zwischen den sogenannten Ketten [107].

Nachdem die Ergebnisse dieser Arbeit veröffentlicht worden waren [108], konnten auch Gou *et al.* diese bestätigen [109]. Sie führten Hochtemperatur-Hochdruck-Synthesen durch, um Einkristalle zu erhalten. Im gleichen Zeitraum veröffentlichten Niu *et al.* ihre Berechnungen des Bulk- und Schermoduls für MnB₄ (Tabelle 15), sie konnten zudem die Erkenntnisse zur Raumgruppe dieser Arbeit experimentell bestätigen [110]. Auch Yang *et al.* bestätigten die Erkenntnisse dieser Arbeit durch ihre Berechnungen der Phasenstabilität und berechneten zudem den Bulk- und Schermodul von MnB₄ (Tabelle 15) [111].

Tabelle 15: Theoretische Daten aus der Literatur zum Bulkmodul (B) und Schermodul (G) sowie die theoretische Vickershärte (H_v) von MnB₄.

Literatur	Raumgruppe	B [GPa]	G [GPa]	H_v [GPa]
Wang <i>et al.</i> [103]	$C2/m$ (Nr. 12)	281	273	49,9
Gou <i>et al.</i> [104]	$Pnnm$ (Nr. 58)	277	241	
Zhao und Xu [105]	$C2/m$ (Nr. 12)	263	267	
Niu <i>e al.</i> [110]	$P2_1/c$ (Nr. 14)	277,9	245,0	40,1
Yang <i>et al.</i> [111]	$P2_1/c$ (Nr. 14)	266	235	38,7

3.2.2 Synthese von MnB_4

Zur Synthese von MnB_4 wurden 279,8 mg Mangan (Aldrich, 99,99 %), 284,7 mg Bor (H.C. Starck, 99,4 %) und etwa 100 mg Iod (Merck, doppelt sublimiert, 99,5 %) eingewogen, innig vermischt, in die Quarzglasampulle überführt und abgeschmolzen. Das eingesetzte Iod diente hierbei als Mineralisator, um die Reaktion zu beschleunigen bzw. als mögliches Transportmittel, um Einkristalle zu erhalten. Die oben beschriebene Einwaage entspricht einem Mangan-Bor-Verhältnis von 1:4 und einem Bor-Iod-Verhältnis von 1:3.

Die Proben für die magnetischen und elektrischen Leitfähigkeitsmessungen wurden eisenfrei präpariert. Hierfür wurden mit Plastikspateln Mangan (Aldrich, 99,99 %) und Bor (ChemPur, 99,995 %) wie oben beschrieben eingewogen. Das als Mineralisator und Transportmittel verwendete Iod (Merck, doppelt sublimiert, 99,5 %) wurde in einer Quarzglasampulle frisch sublimiert. Hierfür wurde die mit Iod befüllte und unter Vakuum verschlossene Ampulle mit der Quellenseite so in einem Rohrofen platziert, dass die Senkenseite an der Öffnung des Ofenrohrs lag. Durch den herrschenden Temperaturgradienten resublimierte das Iod auf der Senkenseite der Ampulle. Die so erhaltenen Iodkristalle wurden mit einem Plastikspatel der Ampulle entnommen, dem Rest der Probe zugegeben und das Reaktionsgemisch wie zuvor beschrieben eingeschmolzen.

Die Ampullen wurden zur Reaktion in Ein- oder Zweizonen-Rohröfen gelegt. Es wurde versucht, die Ampullen so im Einzonen-Rohrofen zu platzieren, dass die Quellenseite direkt am Thermoelement des Heizreglers lag und somit die Temperatur an dieser Seite genau beobachtet werden konnte. Die Ampullen wurden zur Reaktion auf 1000 °C erhitzt und zwei bis vier Wochen im Ofen belassen.

3.2.3 Charakterisierung

3.2.3.1 Röntgen-Diffraktometrie

Die erhaltenen grauen Pulver wurden in einer Reibeschale verrieben, auf einen Klebestreifen aufgebracht und pulverdiffraktometrisch wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben untersucht. Beim Vergleich der Pulverdiffraktogramme mit einem Pulverdiffraktogramm aus der Literatur (Abbildung 35) fiel auf, dass in jedem Pulverdiffraktogramm schwache Reflexe bei etwa $24,4^\circ 2\theta$, $47,3^\circ 2\theta$ und $59^\circ 2\theta$ gefunden wurden, welche in der für MnB_4 vorgeschlagenen Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) nicht indiziert werden konnten. Diese eben erwähnten Reflexe sind in Abbildung 35 grün markiert und können auch keiner bekannten anderen Manganborid-Phase zugeordnet werden.

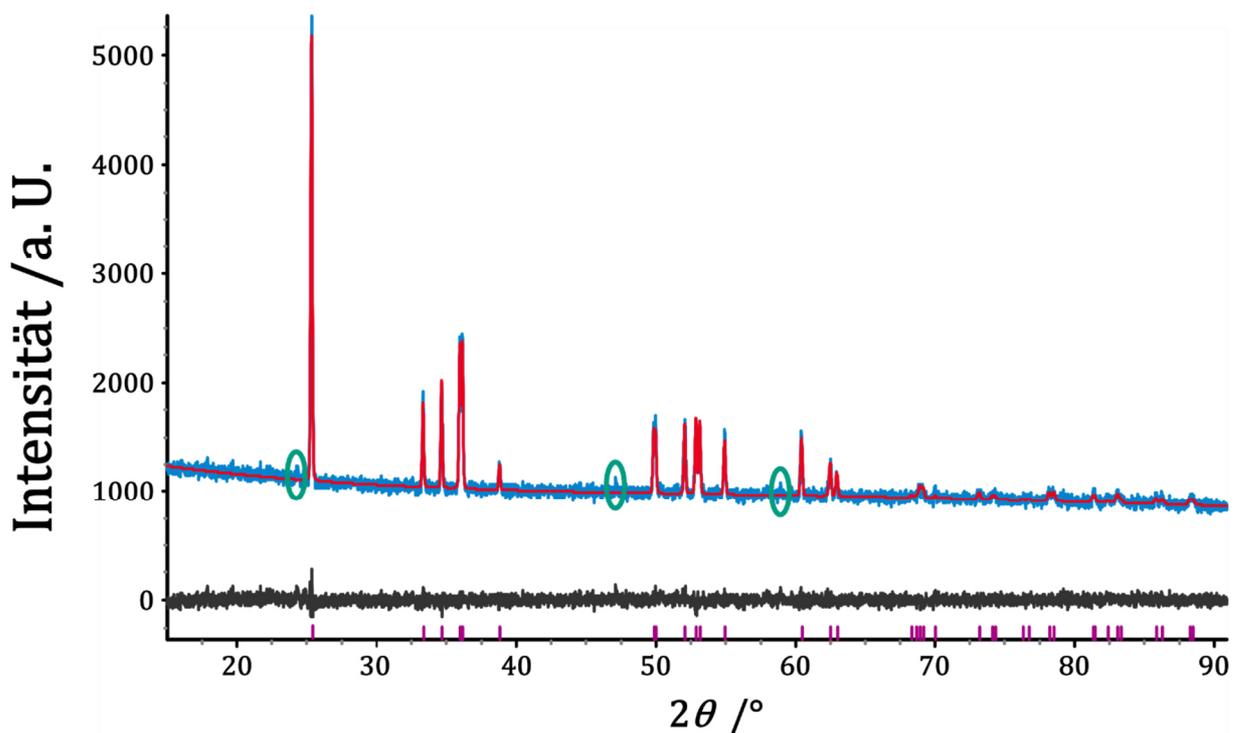


Abbildung 35: Pulverdiffraktogramm von MnB_4 verglichen mit den Literaturangaben (Raumgruppe $C2/m$, Nr. 12, ICSD-Nr. 15079 [101], lila). Die schwachen Reflexe der Überstruktur sind grün markiert. Blau: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm.

In dieser Arbeit gelang es, erstmalig Einkristalle von MnB_4 zu erhalten (Abbildung 36). Diese Einkristalle wurden in den meisten Proben dicht in der Nähe des Quellenbodenkörpers gefunden. Ein chemischer Gasphasentransport auf die Senkenseite war nicht zu beobachten. Diese silbrig glänzenden Kristalle wurden durch die Methode der Einkristallröntgendiffraktometrie untersucht. Die ersten Messungen wurden verworfen, da zunächst eine Strukturlösung an den verzwilligten Kristallen nicht gelang.



Abbildung 36: MnB_4 -Kristalle.

Das für den Lösungsansatz der Überstruktur von MnB_4 verwendete Startmodell wurde über die Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen CrB_4 und MnB_4 gefunden. Aus $Pn\bar{m}$ (Nr. 58) konnte durch einen translationsgleichen Übergang vom Index 2 (t2) die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) abgeleitet werden. Ein weiterer isomorpher Übergang vom Index 2 in $P2_1/c$ (Nr. 14) liefert das für die Einkristallstrukturanalyse verwendete Startmodell (Abbildung 37) sowie das Zwillingsgesetz (Anhang 2).

Die Strukturdaten von MnB_4 geben Tabelle 16 und Tabelle 17 wieder.

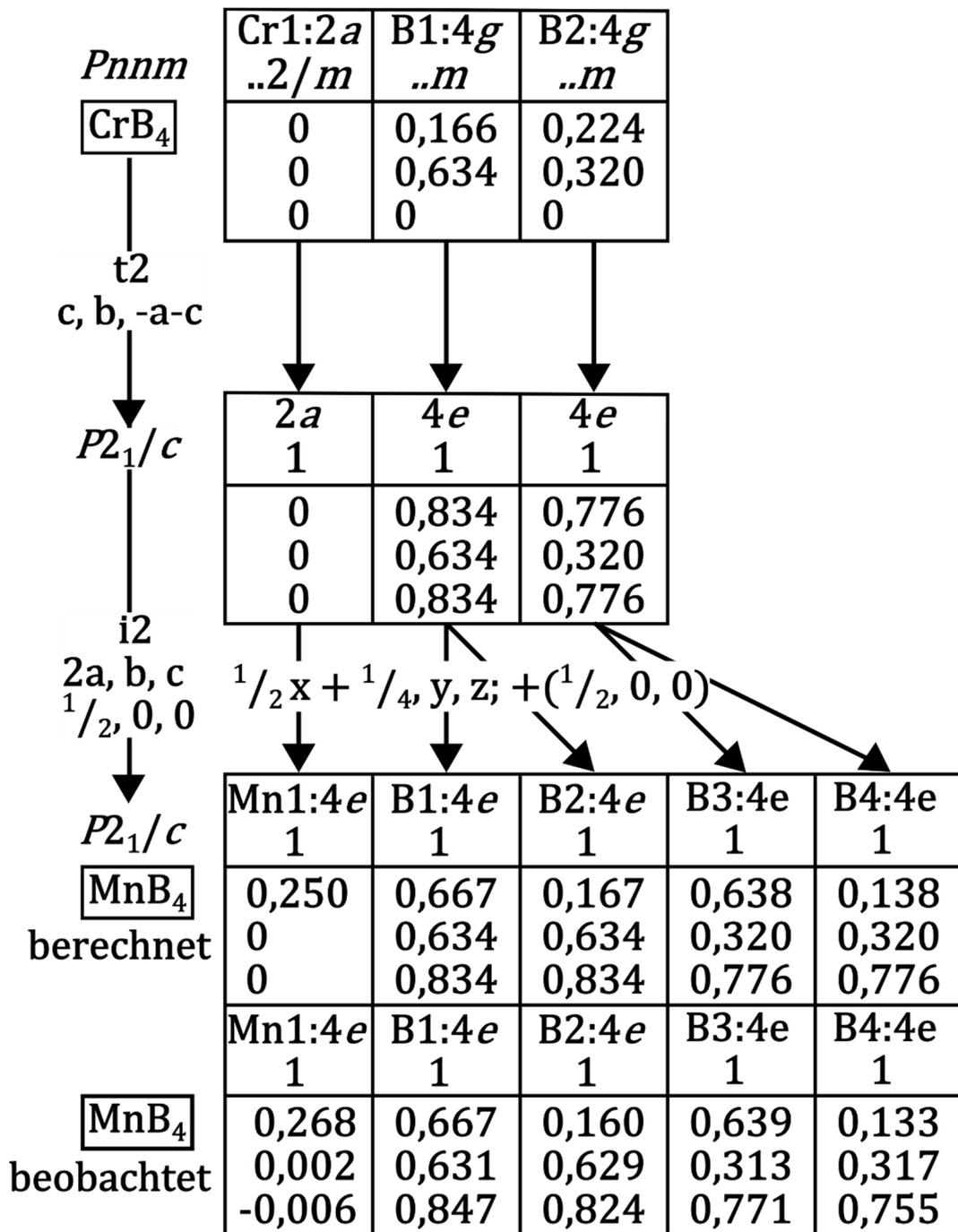


Abbildung 37: Gruppe-Untergruppe-Beziehung [32] zwischen CrB_4 und MnB_4 .

Tabelle 16: Ergebnisse der Einkristallstrukturverfeinerung von MnB₄.

Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterparameter a, b, c [pm], β [°]	589,82(2), 537,32(2), 551,12(2), 122,633(3)
Anzahl der Formeleinheiten	4
Volumen der Elementarzelle [10^{-6} pm ³]	147,090(9)
Dichte (berechnet) [g·cm ⁻³]	4,434
Temperatur [°C]	293(2)
Strahlungsart, Wellenlänge [pm]	MoK α , 71,073
θ -Bereich [°]	15 – 90
Zahl der unabhängigen Reflexe/Parameter	614/47
Absorptionskoeffizient (μ) [cm ⁻¹], Absorptionskorrektur	82,85, numerisch
Kristallform, -größe [mm ³], -farbe	Nadel, 0,2 x 0,1 x 0,045, metallisch
R (unabhängige Reflexe)	0,0337
wR2 (unabhängige Reflexe)	0,0541
GOF (unabhängige Reflexe)	1,065
Restelektronendichte min./ max.	-0,610/ 0,740

Auf Basis des Strukturmodells aus der Einkristallstrukturanalyse wurde eine Rietveld-Verfeinerung der Struktur durch Anpassung des Pulverdiffraktogramms durchgeführt. Wie zu erkennen (Abbildung 38), können die schwachen Reflexe der Überstruktur in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) angepasst werden. In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung angegeben.

Tabelle 17: Atomlagen und anisotrope Auslenkungsparameter von MnB₄.

Atom	Wyckoff Lage	$x/a, y/b, z/c$	$U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{23}, U_{13}, U_{12}, U_{eq}$, [pm ²]
Mn	4e	0,26849(7), 0,0020(2), -0,00560(1)	57(2), 61(2), 60(2), 3(2), 27(2), -1(4), 62(1)
B1	4e	0,667(2), 0,6305(6), 0,8468(8)	54(2), 92(14), 71(13), -11(11), 26(18), -19(17), 76(6)
B2	4e	0,160(2), 0,6292(7), 0,8237(8)	50(2), 87(14), 77(13), 17(11), 10(2), -10(2), 85(6)
B3	4e	0,639(2), 0,3134(7), 0,7707(8)	60(2), 106(14), 80(14), -9(11), 10(2), 10(2), 94(6)
B4	4e	0,133(2), 0,3174(7), 0,7553(8)	80(2), 77(12), 80(13), -11(11), 40(2), 4(19), 78(6)

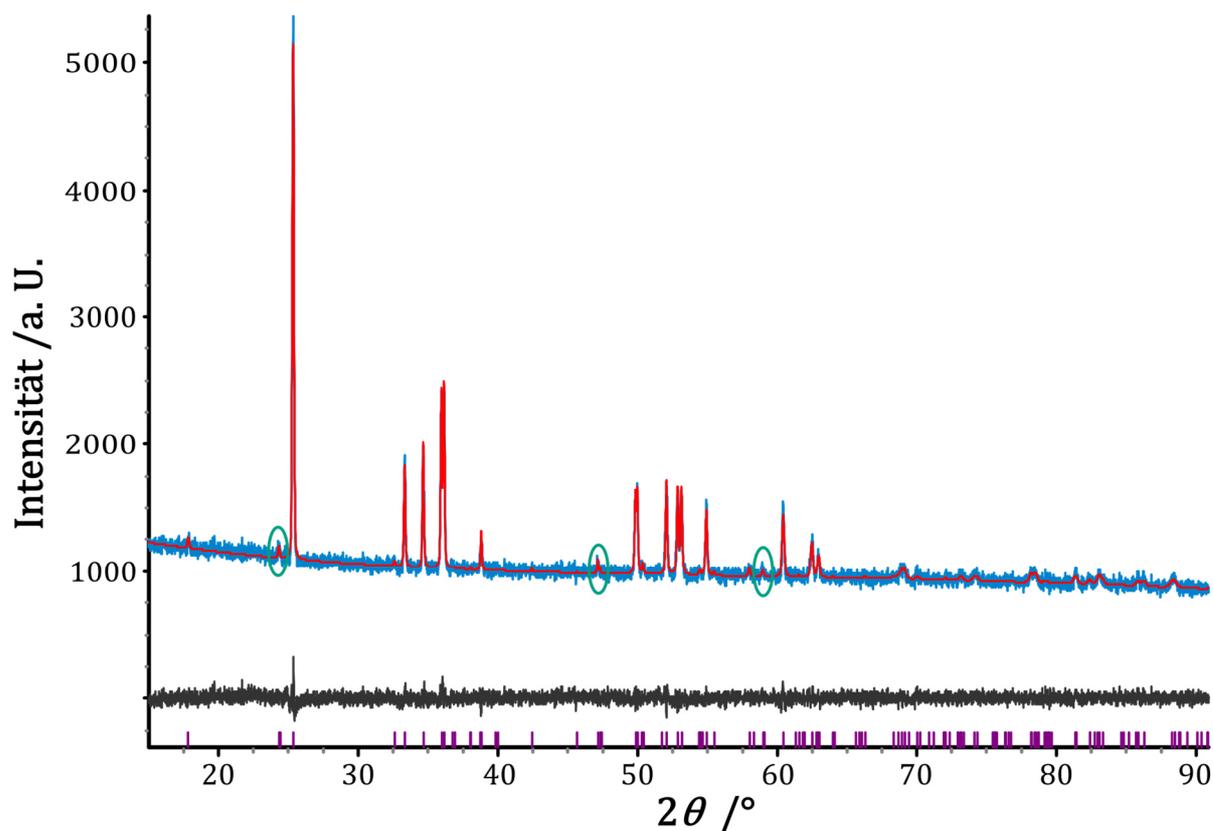


Abbildung 38: Pulverdiffraktogramm von MnB₄ angepasst mit den in dieser Arbeit bestimmten Strukturdaten von MnB₄ in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14, lila). In grün sind ausgewählte Reflexe der Überstruktur von MnB₄ gekennzeichnet. Blau: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm.

Tabelle 18: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Struktur von MnB₄.

Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterparameter a, b, c [pm], β [°]	590,04(2), 537,26(2), 551,10(2), 122,674(2)
Anzahl der Formeleinheiten, Z	4
Volumen der Elementarzelle [10^{-6} pm ³]	147,055(6)
Kristallographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	4,4349(2)
Linearer Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]	675,72(3)
2θ -Bereich [°]	10 – 90
Wellenlänge [pm]	154,060
Nullpunktverschiebung [$^{\circ}2\theta$]	-0,0072(3)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	4
Profilformfunktion	PV_TCHZ
Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter	
Mn, $x/a, y/b, z/c, B_{\text{iso}}$	0,2674(8), 0,001(6), -0,007(1), 1,06(7)
B1, $x/a, y/b, z/c, B_{\text{iso}}$	0,680(7), 0,638(6), 0,864(5), 0,2(6)
B2, $x/a, y/b, z/c, B_{\text{iso}}$	0,167(7), 0,621(6), 0,795(8), 1,3(8)
B3 $x/a, y/b, z/c, B_{\text{iso}}$	0,617(8), 0,328(7), 0,762(7) 0,1(8)
B4 $x/a, y/b, z/c, B_{\text{iso}}$	0,135(9), 0,310(6), 0,78(1) 0,5(9)
R_{exp}	3,12
R_{wp}	3,17
GOF	1,02

3.2.3.2 Strukturbeschreibung

Die monokline Struktur von MnB_4 wird durch ein dreidimensionales Netzwerk verzerrter BB_4 -Tetraeder gebildet. Ein Ausschnitt dieser verknüpften BB_4 -Tetraeder ist in Abbildung 39 zu sehen. Durch die Verknüpfung der Tetraeder werden verzerrte Quadrate und gewellte Sechs- und Achtringe gebildet (Abbildung 43). Die vier Boratompositionen können in zwei Kategorien eingeteilt werden: B1 und B2 sind nahezu tetraedrisch umgeben, während B3 und B4 eine (3+1)-Koordinations zeigen (Abbildung 40). Diese Verzerrung führt dazu, dass das Boratomnetzwerk von MnB_4 weniger Ähnlichkeit zu einem hypothetischen tetragonalen Diamant zeigt.

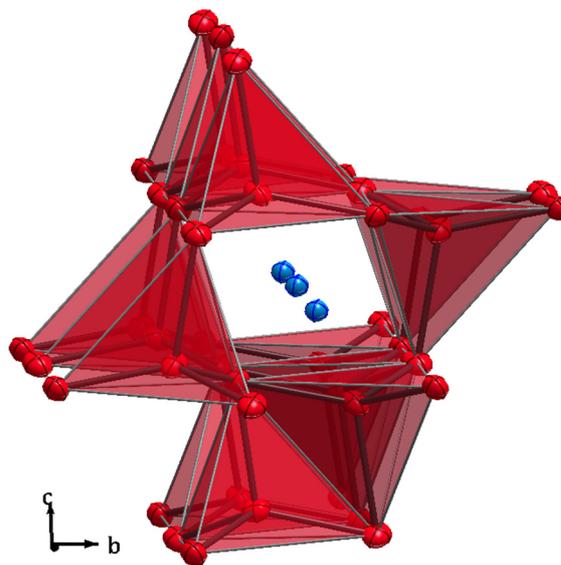


Abbildung 39: Darstellung der strukturbildenden Tetraeder in MnB_4 .

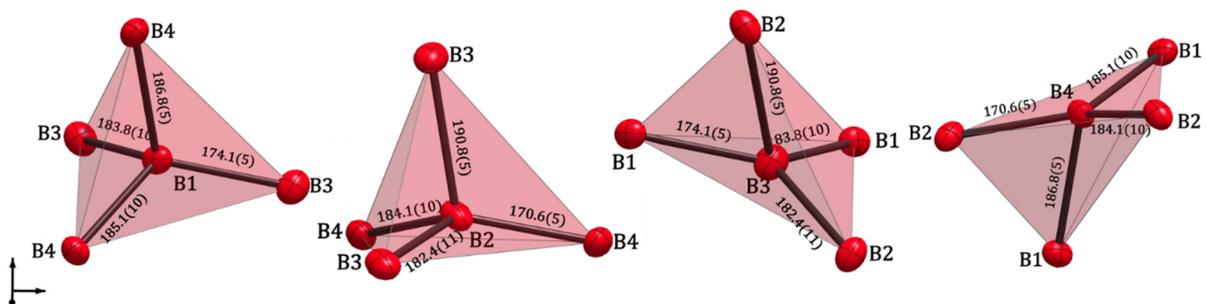


Abbildung 40: Boratome mit den sie umgebenden verzerrten Tetraedern.

Die Bor-Bor-Bindungen im Boratomnetzwerk von MnB_4 können als kovalente Bindungen beschrieben werden. Sie sind nur wenig länger als typische Bor-Bor-Bindungen und variieren zwischen 170,6(6) pm und 207,1(6) pm. Die Manganatome sind aus dem Zentrum des sie umgebenden B_{12} -Käfigs, welcher von zwei wannenförmigen B-Sechsringen aufgespannt wird, verschoben (Abbildung 41). Diese Verschiebung aus dem Zentrum führt dazu, dass zwei unterschiedliche Mangan-Mangan-Abstände beobachtet werden können, welche sich bei der Einkristallstrukturanalyse zu 269,6(1) pm und 320,3(1) pm bestimmen lassen. Die Bor-Mangan-Abstände in den B_{12} -Käfigen variieren zwischen Werten von 207,8(7) pm und 233,7(7) pm (Abbildung 42). Die Verschiebung der Mangan-Atome lässt sich auf eine Peierls-Verzerrung zurückführen, welche die Struktur energetisch begünstigt.

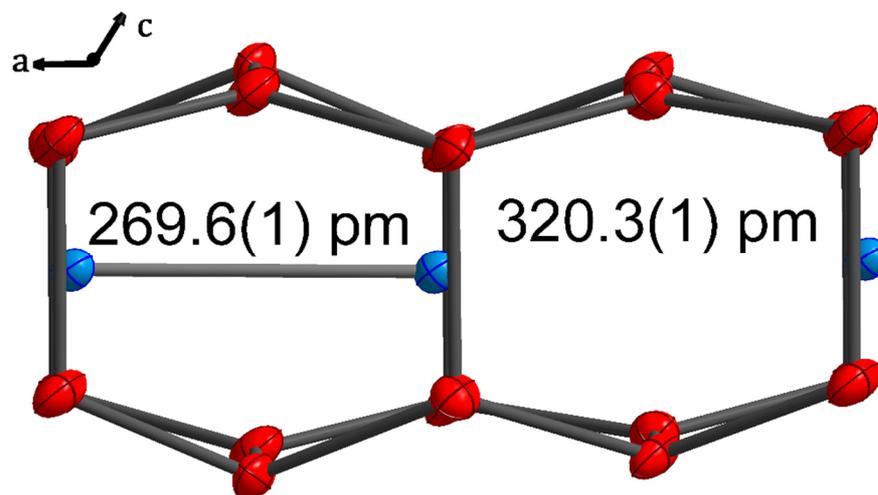


Abbildung 41: Darstellung der beiden Mn-Mn-Abstände in MnB_4 .

Unter einer Peierls-Verzerrung wird eine Gitterverzerrung verstanden, welche auf der Höhe der Fermi-Energie zu einer Energielücke führt. Der Energiegewinn, den das System durch diese Verzerrung und die neu ausgebildete Bindung erfährt, muss höher sein als die Energie, die zur Verzerrung des Gitters nötig ist. Die Peierls-Verzerrung kann als Festkörper-Analogon der Jahn-Teller-Verzerrung in Molekülen betrachtet werden. Zudem ist die Peierls-Verzerrung ein thermodynamisches Phänomen, welches nur unterhalb einer bestimmten Übergangstemperatur auftritt, da bei hohen Temperaturen die Schwingungen der Atome der Verzerrung einen hohen Widerstand entgegensetzen [112].

Wird der in MnB_4 beobachtete kurze Mangan-Mangan-Abstand (269,6(1) pm) mit anderen Manganverbindungen wie zum Beispiel diamagnetischem MnP_4 verglichen, so zeigt sich, dass der bei MnB_4 beobachtete Mangan-Mangan-Abstand kürzer ist als der in MnP_4 beschriebene (Mn-Mn-Abstand > 292,1 pm) [113]. Da für MnP_4 eine Mangan-Mangan-Bindung postuliert wird, kann auch in MnB_4 eine Mangan-Mangan-Bindung vermutet werden. Ein weiterer Hinweis auf eine Mangan-Mangan-Bindung in MnB_4 ist die Mangan-Mangan-Bindungslänge in $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, welche einen Wert von 292,3 pm aufweist [114]. In Tabelle 19 sind die Atomabstände und in Anhang 1 die Bindungswinkel zu finden.

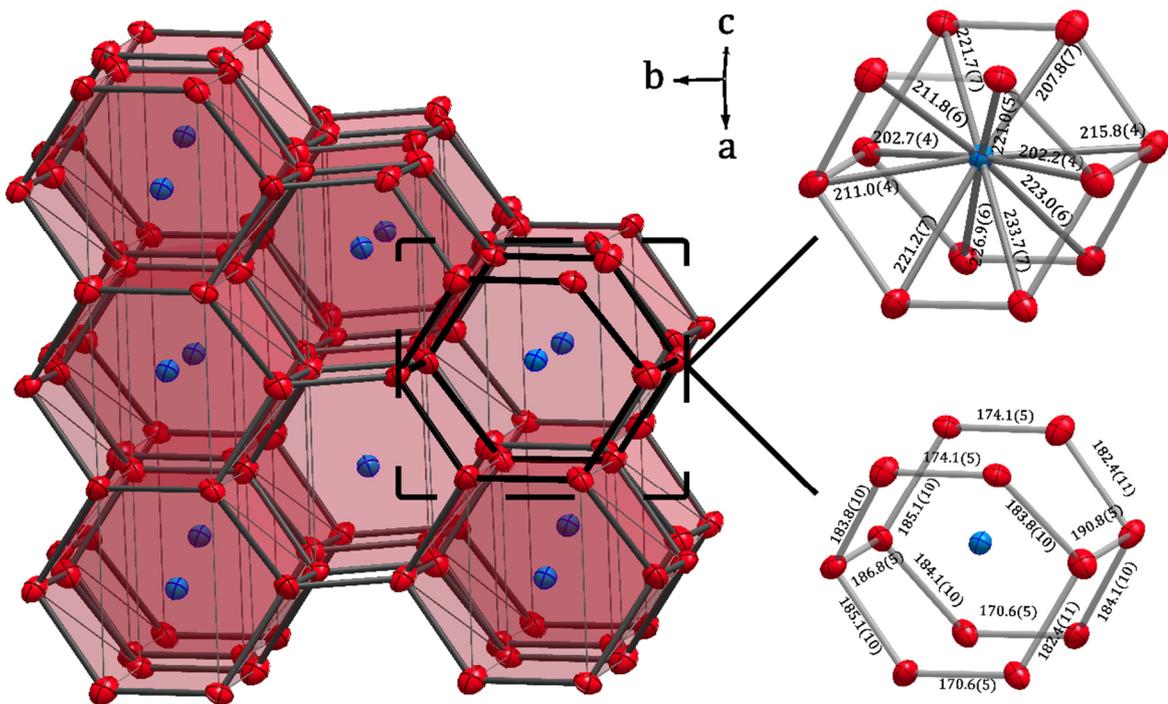


Abbildung 42: Darstellung der B_{12} -Käfige (rot) und Chromatome (blau). In schwarz ist ein B_{12} -Käfig hervorgehoben und in diesen sind die Bor-Mangan- und Bor-Bor-Abstände eingezeichnet.

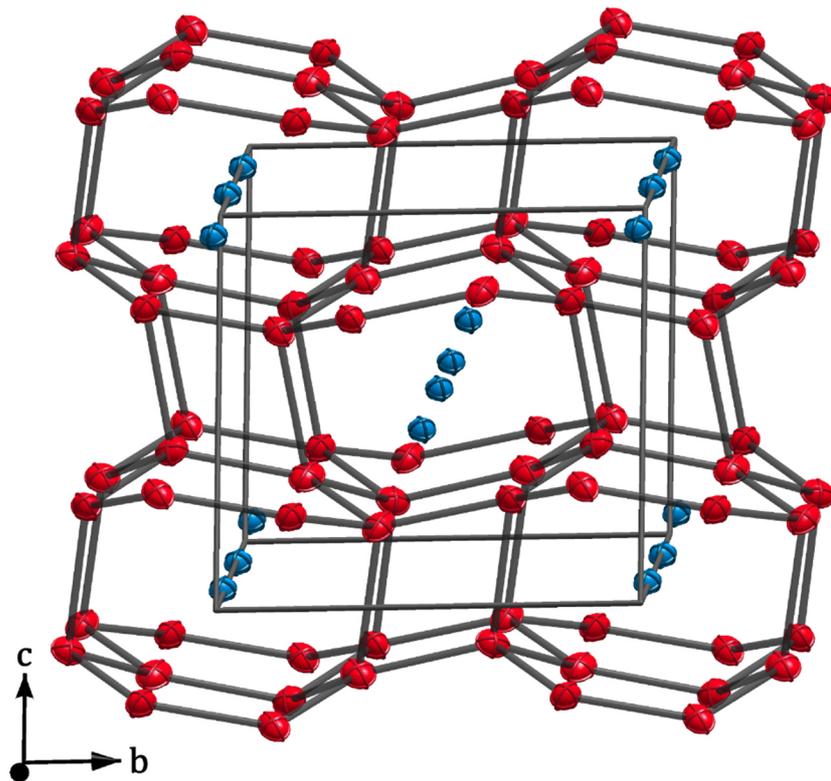


Abbildung 43: Kristallstruktur von MnB_4 . Boratome sind rot und Chromatome blau dargestellt. Die anisotropen Ellipsoide der Auslenkungsparameter sind mit 75 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet

Tabelle 19: Atomabstände von MnB_4 .

Atom 1	Atom 2	Atomabstand [pm]	Atom 1	Atom 2	Atomabstand [pm]
Mn	Mn	269,6(1)	Mn	B4	202,6(4)
Mn	Mn	320,3(1)	B1	B2	207,1(4)
Mn	B1	221,7(6)	B1	B3	174,1(5)
Mn	B1	221,0(5)	B1	B3	183(2)
Mn	B1	211,1(4)	B1	B4	181(2)
Mn	B2	233,7(7)	B1	B4	186,8(5)
Mn	B2	226,9(6)	B2	B3	190,8(6)
Mn	B2	215,8(4)	B2	B3	182(2)
Mn	B3	211,7(6)	B2	B4	184(2)
Mn	B3	207,8(7)	B2	B4	170,6(5)
Mn	B3	202,2(4)			
Mn	B4	223,1(6)			
Mn	B4	221,2(6)			

3.2.3.3 Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie

Wie in Abschnitt 3.2.3.1 erwähnt, ist die Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen den Raumgruppen von CrB_4 und MnB_4 durch einen translationsgleichen Übergang vom Index 2 gekennzeichnet. Dieser Übergang kann als Grund für die Verzwillingung der MnB_4 -Kristalle gedeutet werden. Ein solcher Übergang von einer höhersymmetrischen zu einer niedrigersymmetrischen Raumgruppe kann sich in einer experimentell beobachtbaren Phasenumwandlung manifestieren [28]. Deshalb wurde eine hochtemperatur-röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung an MnB_4 durchgeführt. Eine Aufsicht der zusammengefassten Messungen ist in Abbildung 44 gezeigt.

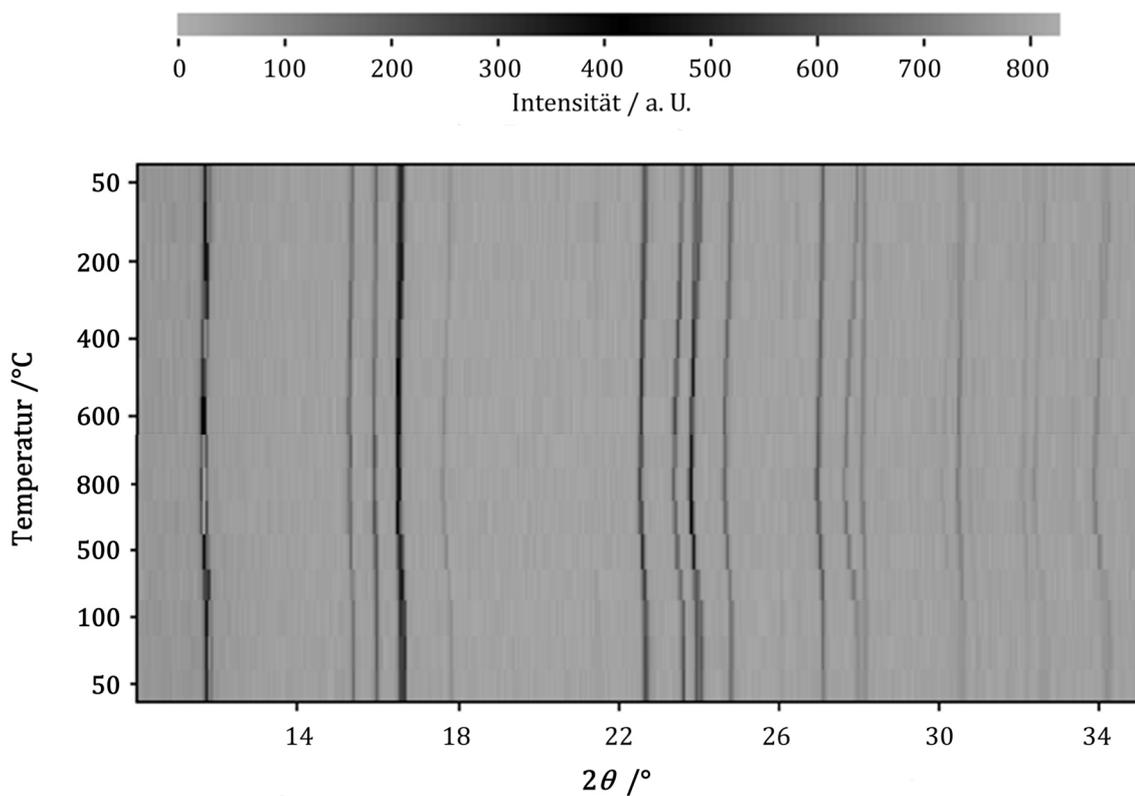


Abbildung 44: Aufsicht der Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie.

Abbildung 45 zeigt einen Ausschnitt der Aufsicht im Winkelbereich von $11,5^\circ 2\theta$ bis $26^\circ 2\theta$, in dem die Reflexe, die bei niedrigen Temperaturen in der Raumgruppe $P2_1/c$ im Bereich von $16,5^\circ 2\theta$ bis $16,7^\circ 2\theta$ und von $23,5^\circ 2\theta$ bis $24,2^\circ 2\theta$ aufgespalten vorliegen und die sich bei Erhöhung der Temperatur gemäß der orthorhombischen Metrik vereinen, gezeigt sind.

Um die Temperatur des Phasenüberganges genauer bestimmen zu können, wurde die Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie im Bereich zwischen 275°C und 425°C wiederholt. Eine Analyse der einzelnen Diffraktogramme zeigte, dass sich der Phasenübergang zwischen 375°C und 400°C vollzieht.

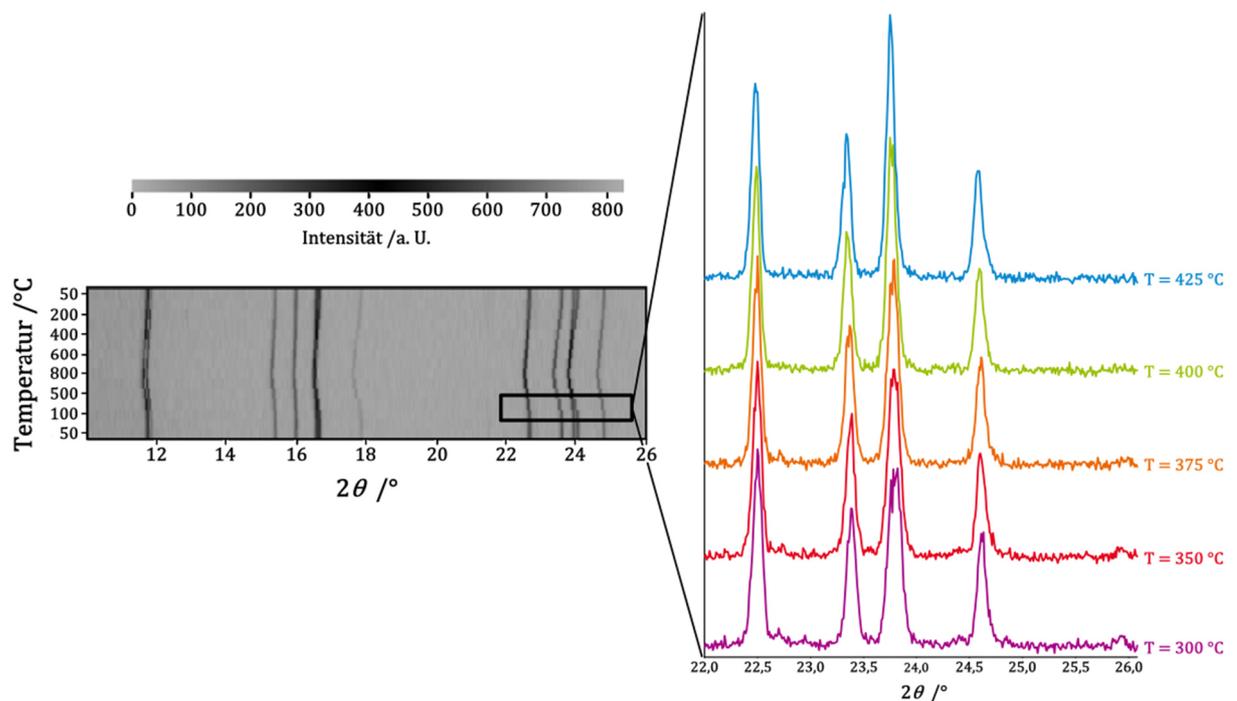


Abbildung 45: Ausschnitt aus der Aufsicht aus Abbildung 44 im Winkelbereich $11 < 2\theta < 26$. Für den Winkelbereich $11 < 2\theta < 26$ sind die einzelnen Pulverdiffraktogramme dargestellt.

In Abbildung 45 sind die einzelnen Pulverdiffraktogramme der Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie für den Winkelbereich zwischen $22^\circ 2\theta$ und $26^\circ 2\theta$ exemplarisch gezeigt. Tabelle 20 fasst die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Hochtemperaturmodifikation für die Messung bei 400°C (Abbildung 46) zusammen

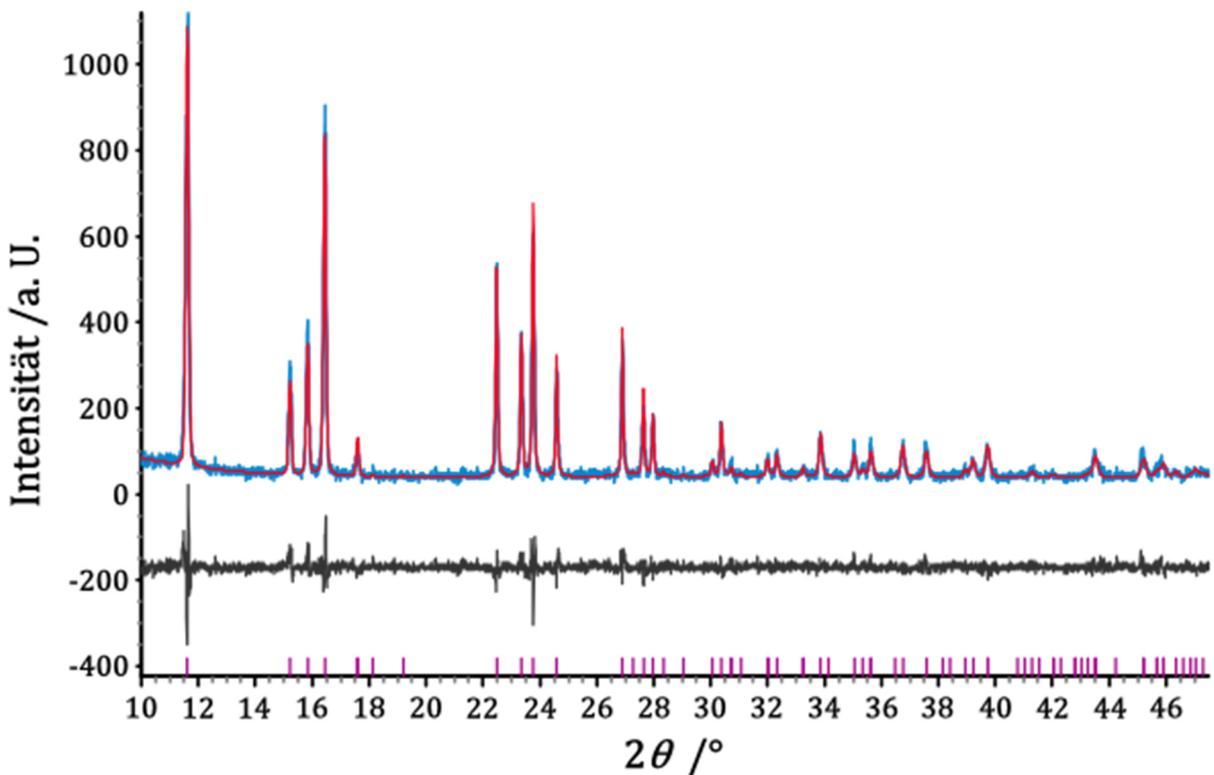


Abbildung 46: Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm von MnB_4 (400 °C, Raumgruppe $Pn\bar{m}$ (Nr. 58), lila). Blau: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm.

Die beobachtete Phasenumwandlung von MnB_4 erinnert an die Phasenumwandlungen vieler Übergangsmetalloxide. Ein prominentes Beispiel ist Vanadiumdioxid (VO_2), welches einen Phasenübergang erster Ordnung von einem monoklinen in ein tetragonales System zeigt. Da VO_2 bei diesem Übergang nicht nur seine Kristallstruktur, sondern auch sein Leitungsverhalten ändert, ist dieser Übergang sehr gut erforscht. VO_2 liegt bei Raumtemperatur in der gleichen Raumgruppe wie MnB_4 vor und geht bei einer Temperatur von 67 °C in seine Hochtemperaturmodifikation über (tetragonale Rutilstruktur, Raumgruppe $P4_2/mnm$). Über den mit dem Übergang einhergehenden Wandel des Leitungsverhaltens sind widersprüchliche Informationen zu finden. Als sicher gilt, dass die Hochtemperaturphase von VO_2 metallisches Verhalten zeigt. Die Niedertemperaturphase wird jedoch entweder als Halbleiter [115, 116] oder Isolator [117, 118] beschrieben. Diese Phase ist für den Vergleich mit MnB_4 besonders interessant, da beide Verbindungen in der Raumgruppe $P2_1/c$ vorliegen. In der neuesten Veröffentlichung zu VO_2 wird dieses als Peierls-Mott Isolator bezeichnet [118]. Dies bedeutet, dass VO_2 experimentell ein Isolator ist, die DFT-Rechnungen aber metallisches Verhalten voraussagen. Dieser Effekt wird im Falle des VO_2 unter anderem den Metallatom-Metallatom-Paaren zugeschrieben, welche aus der Verschiebung der Metallatome aus dem Zentrum

der sie umgebenden Anionen heraus entstehen. Dieser Effekt ist auch bei MnB_4 zu beobachten. Die starke Elektronen-Elektronen- und Elektronen-Phononen-Kopplung in der monoklinen Struktur von VO_2 legt die Bezeichnung Archetypus für Mott-Isolatoren nahe [118].

Tabelle 20: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Struktur von Hochtemperatur- MnB_4 .

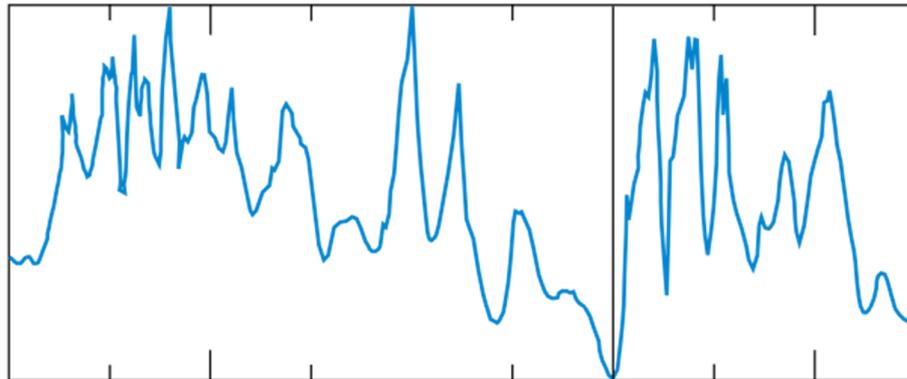
Raumgruppe	<i>Pnmm</i> (Nr. 58)
Gitterparameter <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [pm]	463,57(3), 535,28(3), 293,42(2)
Anzahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	2
Volumen der Elementarzelle [10^{-6} pm ³]	72,808(7)
Kristallographische Dichte [g·cm ⁻³]	4,4787(4)
Linearer Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	92,272(8)
2θ -Bereich [°]	10 – 50
Wellenlänge [pm]	70,930
Nullpunktverschiebung [° 2θ]	0,0050(9)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	6
Profilformfunktion	PV_TCHZ
Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter	
Mn, <i>x/a</i> , <i>y/b</i> , <i>z/c</i> , <i>B</i> _{iso}	0, 0, 0, 0,27(6)
B1, <i>x/a</i> , <i>y/b</i> , <i>z/c</i>	0,166(3), 0,630(3), 0
B2, <i>x/a</i> , <i>y/b</i> , <i>z/c</i>	0,225(3), 0,316(3), 0
R _{exp}	12,28
R _{wp}	13,56
GOF	1,10

Im Unterschied zur Tieftemperaturmodifikation von MnB_4 wird die Peierls-Verzerrung in der Hochtemperaturmodifikation von MnB_4 aufgehoben. Die Hochtemperaturstruktur von MnB_4 ist isotyp zu CrB_4 .

3.2.3.4 Dichtefunktionaltheorie

Um die strukturelle Verzerrung in MnB_4 besser verstehen zu können, wurde im Arbeitskreis von Herrn Prof. R. Seshadri (University of California, Santa Barbara) die elektronische Struktur sowohl für die experimentell beobachtete Struktur mit Mn-Mn-Paaren als auch für ein theoretisches MnB_4 mit ungepaarten („nicht-dimerisierten“) Manganatomen mittels DFT berechnet. Die Zustandsdichten (DOS) zeigen für das theoretische „nicht dimerisierte“ Strukturmodell am Fermi-Niveau ein Maximum. Dieses Maximum weist auf eine elektronische Instabilität hin. Bei Betrachtung der Bandstruktur wird deutlich, dass dieses Maximum aus einem bei Γ zweifach entarteten Band mit $(x^2 + y^2)$ - und z^2 -Charakter herrührt. Diese Bänder reagieren auf Verzerrungen vom Peierls-Typ, wodurch die Entartung der Bänder aufgehoben wird und somit die dimerisierte, experimentell beobachtete Struktur eine deutliche Pseudolücke in der DOS aufweist. In Abbildung 47 sind zum Vergleich die DOS für die experimentell beobachtete dimerisierte Struktur und für die hypothetische „nicht-dimerisierte“ Struktur gezeigt. Die Pseudolücke am Fermi-Niveau der dimerisierten Struktur ist in Abbildung 47 A deutlich zu erkennen. Für die „nicht-dimerisierte“ Struktur wurde zudem die Stabilisierung durch Spinpolarisation berechnet, da Verbindungen, die magnetische Atome (wie Mangan) enthalten, sich auch durch Stoner-ähnliche elektronische Mechanismen stabilisieren und verzerren können. Wie in Abbildung 47 B zu sehen, öffnet auch die Spinpolarisation eine Pseudolücke am Fermi-Niveau. Sie geht mit einer Verringerung der Gesamtenergie um 145 meV pro berechneter Elementarzelle einher. Die Peierls-Verzerrung stabilisiert die Struktur jedoch durch eine Energieabsenkung von 335 meV pro berechneter Elementarzelle. Außerdem wird durch die Peierls-Verzerrung die Entartung des Bandes bei Γ aufgehoben. Diese Aufhebung der Entartung hat die beobachtete monokline Struktur mit Mn-Mn-Paaren zur Folge. Hinzu kommt, dass die dimerisierte monokline Struktur gegenüber einem orthorhombischen Strukturmodell mit fast 560 meV energetisch niedriger liegt. Dies weist auf die starke Bevorzugung der experimentell beobachteten Struktur hin [108].

A) beobachtet, dimerisiert



B) hypothetisch, "nicht-dimerisiert"

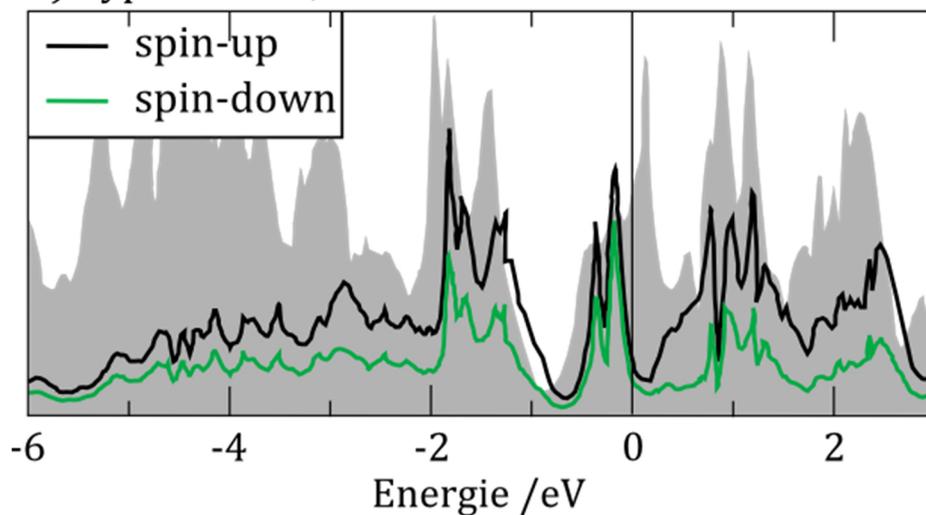


Abbildung 47: Zustandsdichte von MnB_4 : A) in der beobachteten, dimerisierten Struktur mit einer deutlichen Pseudolücke und B) in der hypothetischen, „nicht dimerisierten“ Struktur (grau), welche ein Maximum bei E_F zeigt. Die Berechnung unter Berücksichtigung der Spinpolarisation (schwarz und grün) resultiert ebenfalls in einer Pseudolücke.

Im Zuge der DFT-Rechnungen wurden neben der Berechnung der Zustandsdichten auch weitere theoretische Untersuchungen des Systems durchgeführt, wie die Berechnung der Bader-Ladungen, der Elektronenlokalisierungsfunktion und der Überlappungspopulation (englisch: Crystal Orbital Hamilton Population, COHP). Die ELF und COHP weisen beide auf eine Mn-Mn-Bindung hin. Zwar sind in der Regel in der ELF Metall-Metall-Bindungen nicht einfach zu identifizieren, jedoch ist in Abbildung 48 A deutlich ein Unterschied zwischen den langen und kurzen Mn-Mn-Abständen in der Ebene, die die Mn-Atome enthält, zu erkennen. Die erhöhte Elektronenlokalisierung ist in der Abbildung hervorgehoben. Der aus der ELF erhaltene Wert ist zwar niedrig, kann aber mit dem für $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ beschriebenen Wert einer bindenden Mn-Mn-Anziehung verglichen werden [119]. In der COHP sind signifikante Mn-Mn-Wechselwirkungen für den

kurzen Mn-Mn-Abstand zu erkennen (Abbildung 48 B). Dieser Abstand ist kurz genug, um als Doppelbindung zwischen den Mn-Atomen angesehen werden zu können. Der Isolobalanalogie nach wird für $d^6\text{-Mn}^I$ eine solche Bindung erwartet [120]. Die in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen decken sich zudem mit kürzlich publizierten Berechnungen für $\text{Mn}^I\text{-Carbonyle}$ [121].

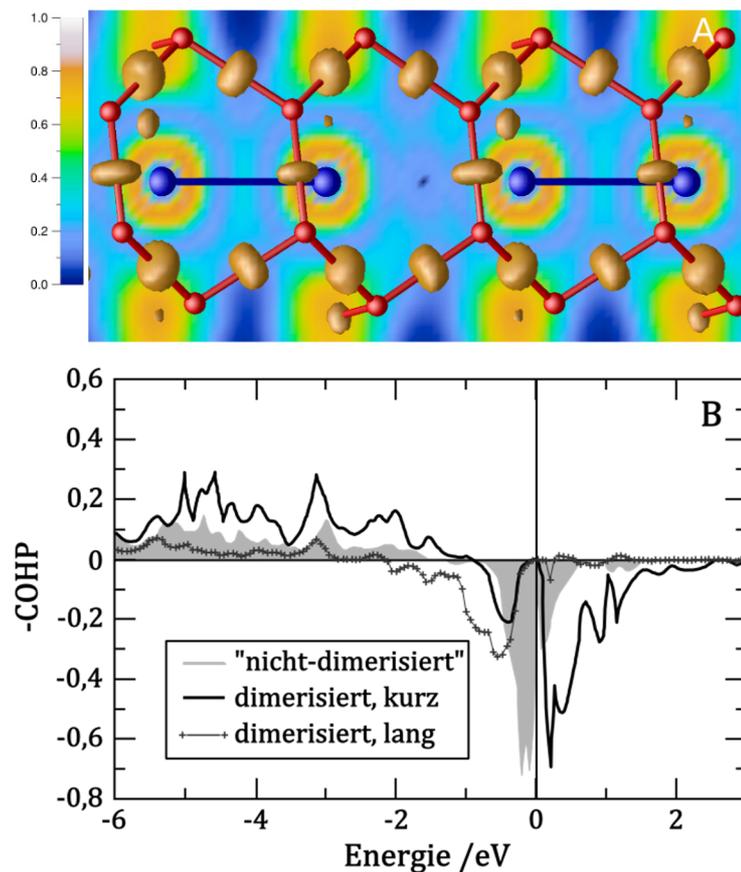


Abbildung 48: A) Gesamte-ELF-Konturen der kernnahen und der Valenzelektronen in der Ebene der Mn-Mn-Bindung. Dimere werden durch die blauen Verbindungslinien hervorgehoben. Die ELF-Isofläche wurde nur mit den Valenzelektronen berechnet und hat einen Wert von 0,80 zwischen den Boratomen, welcher eine hohe Lokalisierung im Borgerüst anzeigt. B) Berechnete COHP-Kurven für die Mangan-Mangan-Wechselwirkung in der hypothetischen und der dimerisierten (experimentellen) Struktur.

3.2.3.5 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die kernmagnetische Resonanz von MnB_4 wurde im Arbeitskreis von Herrn Prof. R. Seshadri (University of California, Santa Barbara) an eisenfrei synthetisierten Proben gemessen. Hierfür wurde ein AVANCE IPSO500MHz (Intelligent Pulse Sequence Organizer)-NMR-Spektrometer mit einem 1,3 mm H-X-Doppelresonanz-MAS-Probenkopf (Fa. Bruker) verwendet. Die Messungen wurden bei einer Rotationsfrequenz von 50 kHz, unter Magic Angle Spinning bei 300 K durchgeführt. Um quantitative Messergebnisse zu erhalten, wurde ein $22,5^\circ$ Puls mit einer Pulslänge von $2,1 \mu\text{s}$ und einer Relaxationszeit von 2 s eingestrahlt. Auf diese Weise wurden 2560 Transienten aufgezeichnet. Auf den freien Induktionszerfall wurde eine 15 kHz-Linienverbreiterungsfunktion angewandt. Als Referenzsubstanz wurde der Bortrifluorid-Diethylether-Komplex ($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$, Referenzsignal bei $\delta = 0 \text{ ppm}$) verwendet.

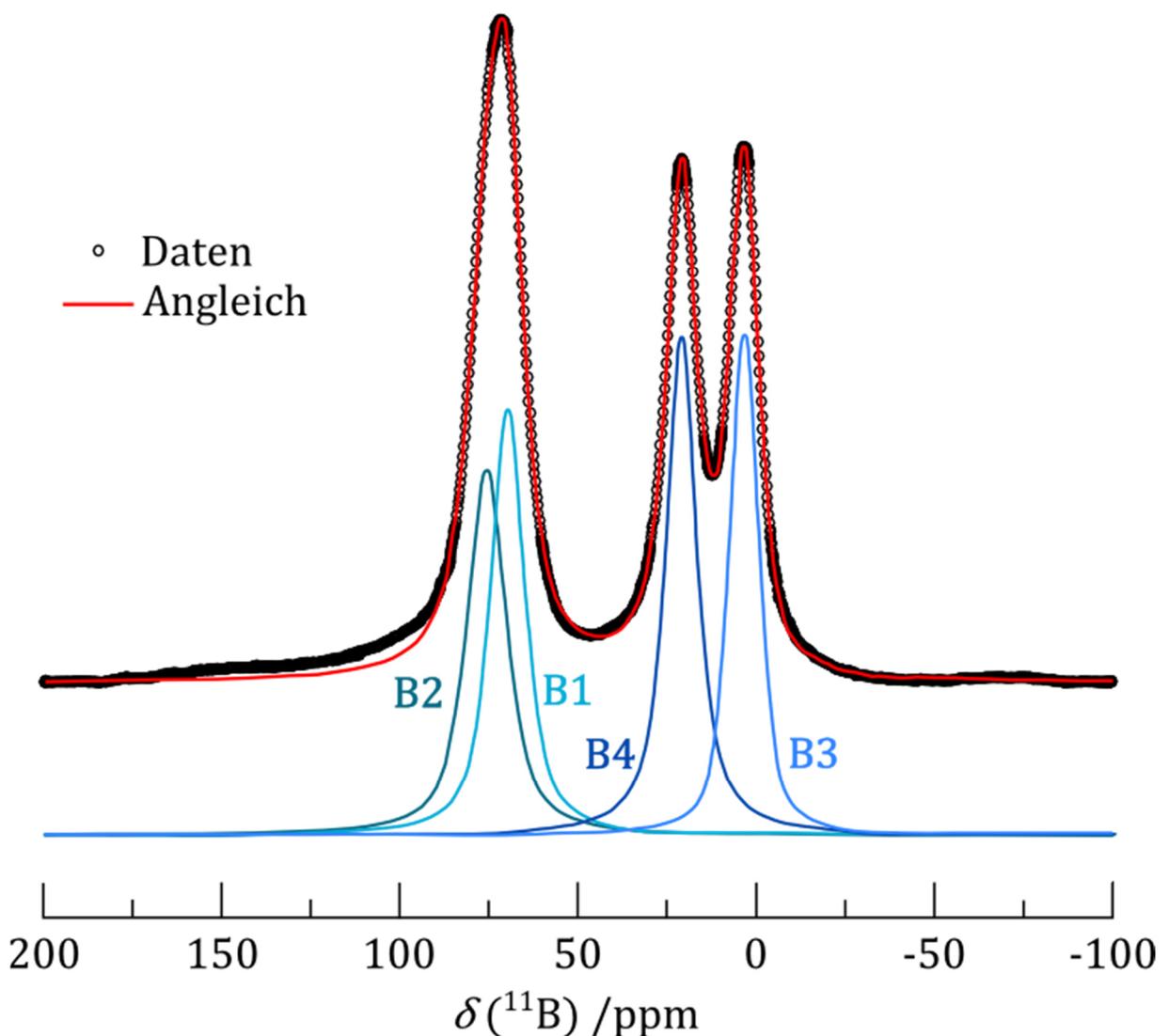


Abbildung 49: ^{11}B -MAS-NMR-Spektrum von MnB_4 .

Die so gewonnenen Daten wurden mit dem Programm dmfit angepasst [122]. In Abbildung 49 ist das ^{11}B -MAS-NMR-Spektrum von MnB_4 zu sehen. Die vier Signale des Spektrums zeigen im Gegensatz zu ^{11}B -MAS-NMR-Spektren von Verbindungen mit paramagnetischem Eisen [123] wenig paramagnetische Verbreiterung oder Verschiebung. Die vier Signale lassen sich auf die vier unterschiedlichen und kristallographisch unabhängigen Lagen der Boratome zurückführen. Mit Hilfe der durch die DFT-Rechnungen bestimmten Bader-Ladungen lassen sich die vier Signale den jeweiligen Boratomlagen zuordnen. Diese Korrelation zwischen Bader-Ladung und chemischer Verschiebung wurde in einer Studie über ^{27}Al -NMR an Aluminiumoxiden gezeigt [124]. Ein stärker abgeschirmter Kern weist eine höhere Bader-Ladung auf. Dieser Zusammenhang ist in Tabelle 21 dargestellt. Je tiefer die Resonanzfrequenz des ^{11}B -Kerns ist, desto höher ist die Abschirmung des beobachteten Kerns. Je geringer die chemische Verschiebung ist, desto negativer ist die Bader-Ladung dieses Kerns. Die beobachteten chemischen Verschiebungen der ^{11}B -Kerne in MnB_4 sind vergleichbar mit den chemischen Verschiebungen von ^{11}B -Kernen in anderen Systemen, in denen die Boratome ebenfalls Oxidationsstufen nahe 0 aufweisen [125]. Hinzu kommt, dass das Intensitätsverhältnis der Signale fast einer 1:1:1:1-Verteilung entspricht und dies im Einklang mit der Kristallstruktur steht [108].

Tabelle 21: ^{11}B -NMR-Daten im Vergleich mit den aus den DFT-Rechnungen erhaltenen Bader-Ladungen.

Lage	Besetzung	δ [ppm]	Halbwertsbreite [ppm]	Bader-Ladung
B1	24,8	69,6	0,30	-0,09
B2	24,4	75,6	0,30	-0,08
B3	23,6	3,3	0,47	-0,26
B4	27,2	20,9	0,18	-0,22

3.2.3.6 Messung der elektrischen Eigenschaften

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von MnB_4 wurde die Zwei-Punkt-Technik angewandt. Hierfür wurde im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. J. Beck (Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn) eine speziell entwickelte Mikroapparatur verwendet. Der Aufbau dieser Mikroapparatur besteht aus einem Polytetrafluorethan-Röhrchen mit einem Innendurchmesser von 0,6 mm. Dieses Röhrchen wurde mit MnB_4 -Kristallen (Kantenlänge der Kristalle $< 100 \mu\text{m}$) befüllt und von beiden Seiten wurden vergoldete Stempel mit einem Durchmesser von 0,55 mm, welche auch als Elektroden dienten, eingeführt. Durch diese Behandlung wurden die Kristalle mechanisch verdichtet, bis sie eine 0,1 mm dicke Schicht zwischen den beiden Elektroden bildeten. Durch das Anlegen eines konstanten elektrischen Stroms bzw. einer konstanten elektrischen Spannung von 0,1 V wurde die Leitfähigkeit im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 373 K gemessen. Die Temperatur wurde durch einen externen Mikroofen kontrolliert. Um verlässliche Ergebnisse zu erhalten, wurde die Leitfähigkeit über mehrere Abkühl- und Heizzyklen und unter Richtungsänderung der Polarität ermittelt (Abbildung 50) [108].

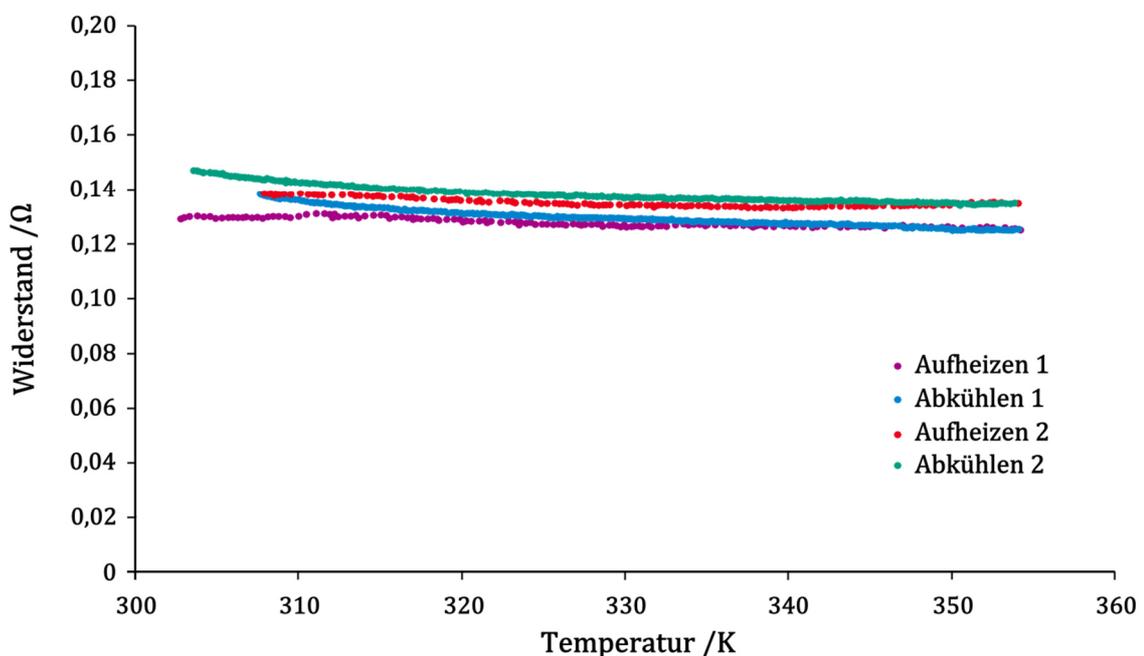


Abbildung 50: Auftragung des elektrischen Widerstandes von MnB_4 . Zwei Aufheiz- und Abkühlzyklen sind gezeigt.

Aus den erhaltenen Daten lässt sich ablesen, dass es sich bei MnB_4 um einen Halbleiter mit einer sehr geringen Aktivierungsenergie von $E_A = 0,04 \text{ eV}$ handelt. In Abbildung 51 ist die Ermittlung der Aktivierungsenergie mittels Arrhenius-Auftragung für den ersten Abkühlzyklus dargestellt.

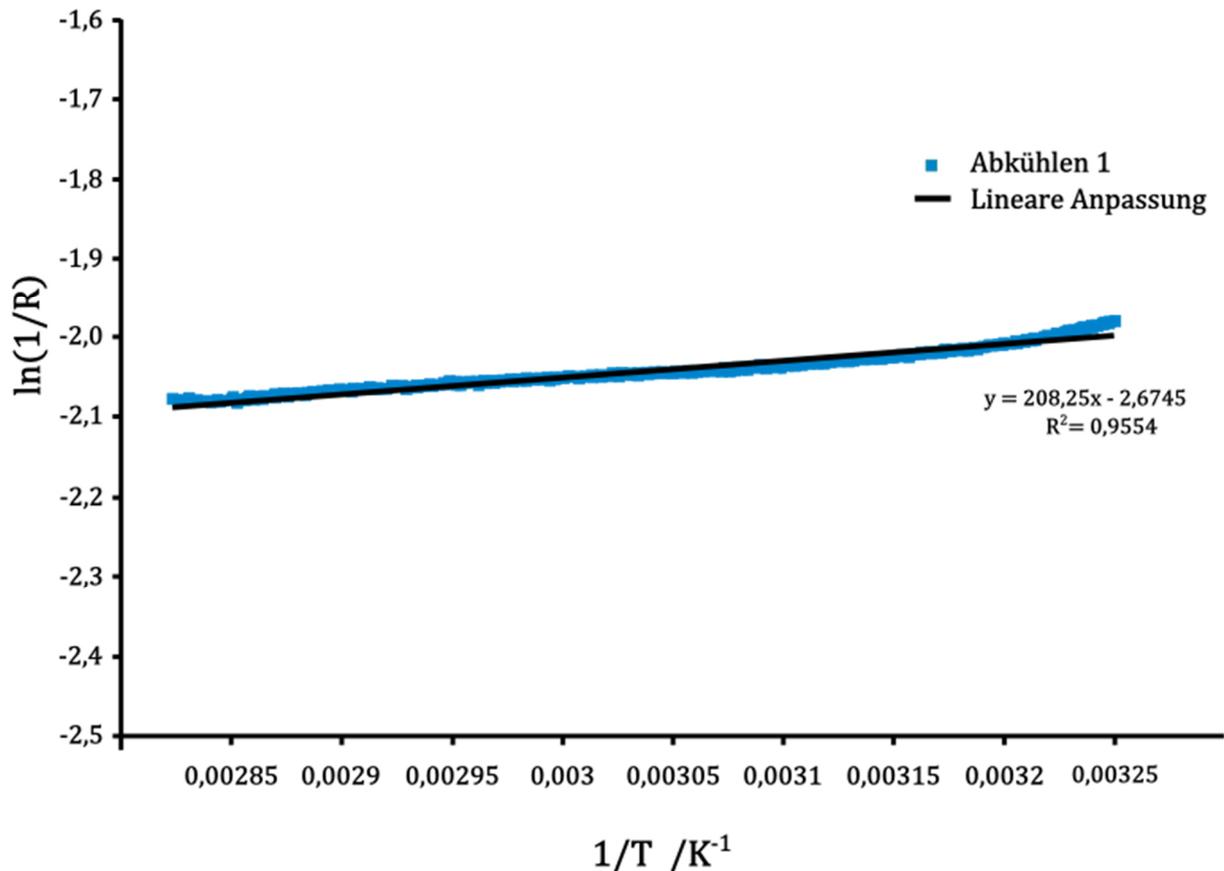


Abbildung 51: Arrhenius-Auftragung der Messdaten des ersten Abkühlzyklus zur Bestimmung der Aktivierungsenergie von MnB_4 .

3.2.3.7 Härtemessungen

Die Nanoindentation an MnB_4 -Kristallen wurde in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. A. K. Cheetham (University of Cambridge) mit einem MTS Nanoindenter XP (Agilent Technologies) durchgeführt. Zur Messung wurde die kontinuierliche Steifigkeitsmessung (englisch: Continuous Stiffness Method, CSM) angewandt. Als Indenter wurde eine Berkovich-Nadel mit einem Endradius von etwa 100 nm verwendet. Diese Berkovich-Nadel wies einen Elastizitätsmodul von $E_{tip} = 1141 \text{ GPa}$ und eine Poissonzahl von $\nu = 0,07$ auf.

Zur Bestimmung der Kristallflächen wurde ein Gemini E Ultra Röntgendiffraktometer (Fa. Oxford Diffraction) verwendet. Nach der Bestimmung der Kristallflächen wurde der Einkristall so auf eine Edelstahlhalterung aufgeklebt, dass die (0 1 -1)-Ebene nach oben wies. Es wurden sechs Indentationen bei Raumtemperatur durchgeführt. In Abbildung 52 ist eine Beladungskurve einer CSM-Messung gezeigt.

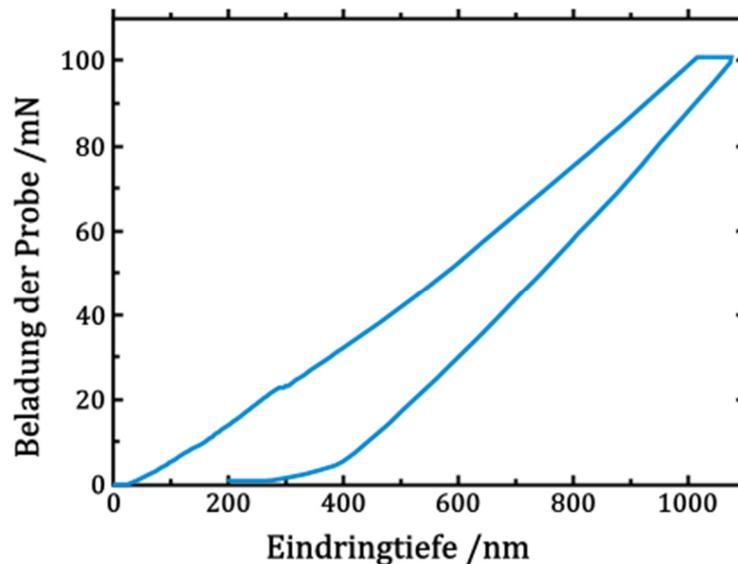


Abbildung 52: Charakteristische Beladungskurve einer Härtemessung an einem MnB_4 -Kristall.

Bei der Messung wurde das Kraftsignal mit einer sinusförmigen Schwingung von 45 Hz und einer Amplitude von 2 nm überlagert. Die Deformationsgeschwindigkeit für die Beladung und Entlastung betrug $0,05 \text{ s}^{-1}$ und die maximale Eindringtiefe in die Probe 1200 nm. Nach Erreichen der maximalen Eindringtiefe wurde die aufgebracht Last für 30 s konstant gehalten und danach mit der Entlastung begonnen.

Die so gewonnen Daten wurden mit der Methode von Oliver und Pharr [126, 127] ausgewertet um den Elastizitätsmodul (E) und die Härte (H) als Funktion der Eindringtiefe zu bestimmen (Abbildung 53). Zur Kalibrierung des Indenters wurde ein Quarzglasstandard mit einem Elastizitätsmodul von $E = 72 \text{ GPa}$ und einer Härte von $H = 9 \text{ GPa}$ verwendet. Zur Berechnung der des Elastizitätsmoduls wurde eine Poissonzahl (ν) von 0,165 herangezogen, welche durch die DFT-Rechnungen ermittelt wurde.

Um die Effekte der Oberflächen-Rauigkeit und die Einflüsse der Beschaffenheit der Berkovich-Nadel zu minimieren wurden die Berechnungen des Elastizitätsmodul und der Härte nur im Messdatenbereich zwischen 200 nm und 1000 nm vorgenommen.

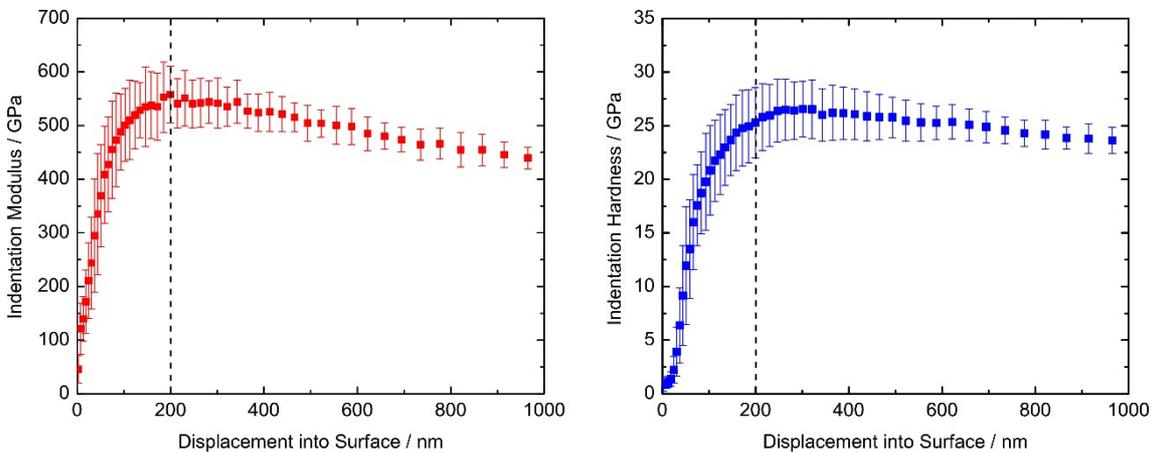


Abbildung 53: Bestimmung des Elastizitätsmoduls (links) und der Härte (rechts) eines MnB₄-Einkristalls als Funktion der Endringtiefe.

Aus den Berechnungen ergibt sich für den Elastizitätsmodul ein Wert von $E = 496 \pm 26$ GPa und für die Härte ein Wert von $H = 25,3 \pm 1,7$ GPa.

3.2.3.8 Messung der magnetischen Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität von MnB₄ wurde im Arbeitskreis von Herrn Prof. R. Seshadri (University of California, Santa Barbara) mit einem MPMS 5XL SQUID-Magnetometer (Fa. Quantum Design) gemessen. Eine phasenreine, eisenfrei präparierte Pulverprobe wurde unter Abkühlen von 300 K auf 4,2 K in einem 10 kOe Magnetfeld vermessen. Bei dieser Messung zeigte die Probe ein Verhalten, welches sich über den gesamten Temperaturbereich durch den temperaturabhängigen Curie-Term C/T und einen temperaturunabhängigen Term χ_0 beschreiben lässt. Unter Nichtberücksichtigung des Diamagnetismus des Probenhalters ergibt sich für den temperaturunabhängigen Term ein Wert von $\chi_0 = 44,6 \mu\text{emu} \cdot (\text{mol} \cdot \text{Oe})^{-1}$. Dieser Wert passt zu metallischem Paramagnetismus.

Wird zur Berechnung des Curie-Terms ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 2,84 C^{1/2}$ verwendet, so ergibt sich das magnetische Moment von MnB₄ zu $\mu = 0,64 \text{ A} \cdot \text{m}^2$. Dies entspricht etwa 0,2 ungepaarten Elektronen und widerspricht der

Annahme von Mn^{I} in low-spin- d^6 -Konfiguration nicht. Durch das relativ geringe paramagnetische Moment von MnB_4 lässt sich auch das Fehlen stark verbreitert NMR-Signale und auch die einfache Rotierbarkeit der Probe im Magnetfeld während der Festkörper-NMR-Messung erklären. Weiterhin erklärt das niedrige effektive magnetische Moment das Ausbleiben eines magnetischen Übergangs bis 5 K. Hinzu kommt das Fehlen einer magnetischen Ordnung, welches sich auch in der effektiven Weiss-Temperatur von $\Theta \approx 0$ zeigt. Diese Erkenntnisse passen zu dem kleinen magnetischen Moment und der niedrigen Dimensionalität der Anordnung der Manganatome [108].

3.2.3.9 Bestimmung der Thermoelektrischen Eigenschaften

Zur Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften von MnB_4 wurde eine eisenfrei synthetisierte Probe mit Hilfe des SPS-Verfahrens verdichtet. Diese Verdichtung wurde für 30 min bei einer Temperatur von 800 °C und einem Druck von 50 MPa durchgeführt.

Die Temperaturleitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität wurden wie in Kapitel 2.3.6 beschrieben mit dem Laserflash LFA 1000 (Fa. Linseis Messgeräte GmbH) bestimmt. Die zugehörigen Messkurven sind in Abbildung 54 gezeigt. Die in beiden Graphen zu beobachtende Änderung der Steigung bei etwa 570 K kann durch den zuvor erwähnten Halbleiter-Metall-Übergang erklärt werden.

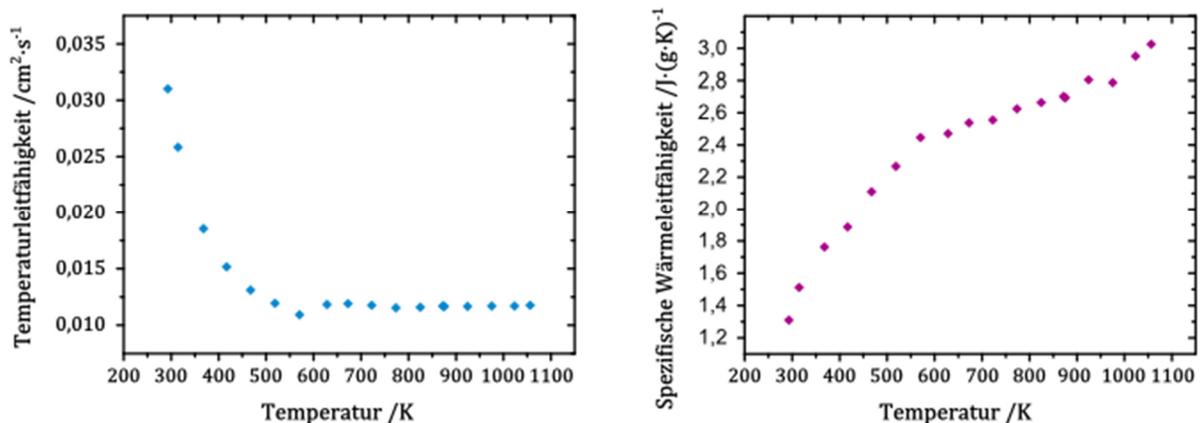


Abbildung 54: Temperaturleitfähigkeit (links) und spezifische Wärmekapazität (rechts) von MnB_4 .

Über diese beiden Messungen kann die thermische Leitfähigkeit von MnB_4 berechnet werden (Abbildung 55). Auch bei der thermischen Leitfähigkeit ist eine Änderung des Kurvenverlaufs in der Nähe der Übergangstemperatur von der Tieftemperatur- in die Hochtemperaturmodifikation zu beobachten.

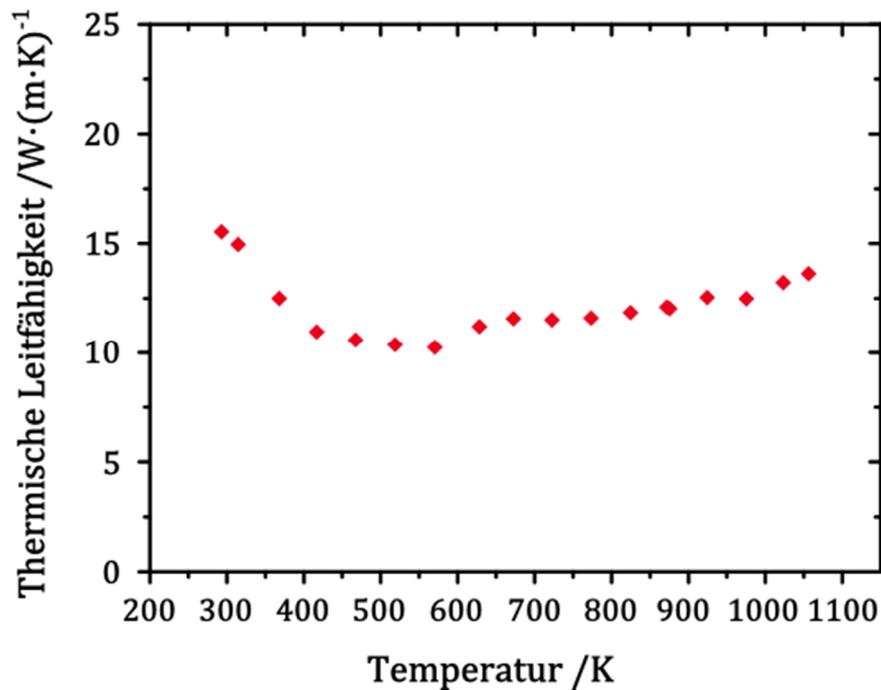


Abbildung 55: Thermische Leitfähigkeit von MnB₄.

Die zur Bestimmung des Gütefaktors zT benötigten Hochtemperaturmessungen der elektrischen Leitfähigkeit und die Bestimmung des Seebeck-Koeffizient wurden an einem LSR-3-Messtand (Fa. Linseis Messgeräte GmbH) wie in Kapitel 2.3.3 und Kapitel 2.3.5 beschrieben durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 56 zu sehen. Auch bei der Hochtemperaturmessung der elektrischen Leitfähigkeit ist eine Änderung des Leitfähigkeitsverhaltens bei Erreichen der Übergangstemperatur von der monoklinen Tieftemperaturmodifikation in die orthorhombische Hochtemperaturmodifikation von MnB₄ zu beobachten. Dies bestätigt den vermuteten Halbleiter-Metall-Übergang.

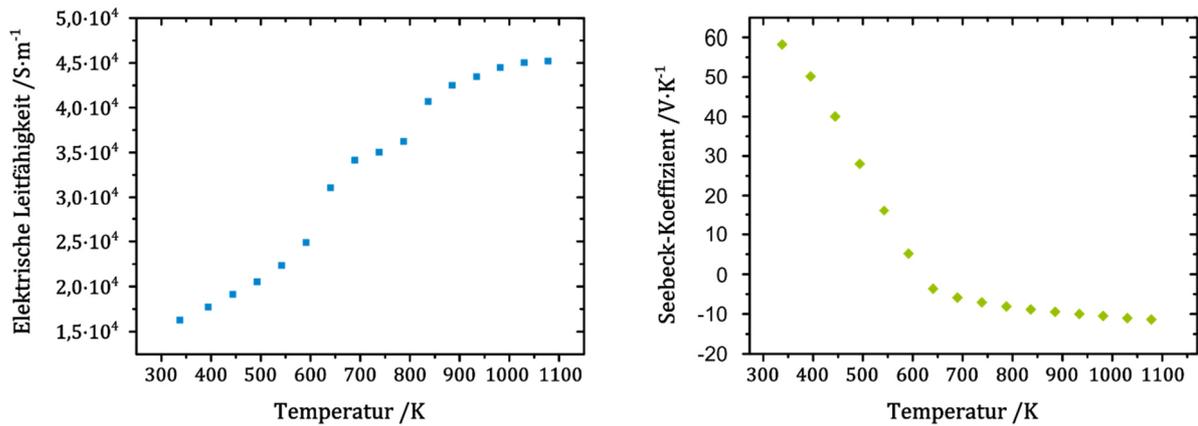


Abbildung 56: Hochtemperaturmessung der elektrischen Leitfähigkeit (links) und Messung des Seebeck-Koeffizienten (rechts) von MnB₄.

Mit den so bestimmten Werten der thermischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten kann der Gütefaktor zT berechnet werden (Abbildung 57). Die Werte des Gütefaktors ergeben, dass MnB₄ weder in der Tieftemperatur- noch in der Hochtemperaturmodifikation ein gutes Thermoelektrikum ist. Wie zu erwarten zeigt sich auch in der Auftragung des Gütefaktors zT gegen die Temperatur der Halbleiter-Metall-Übergang.

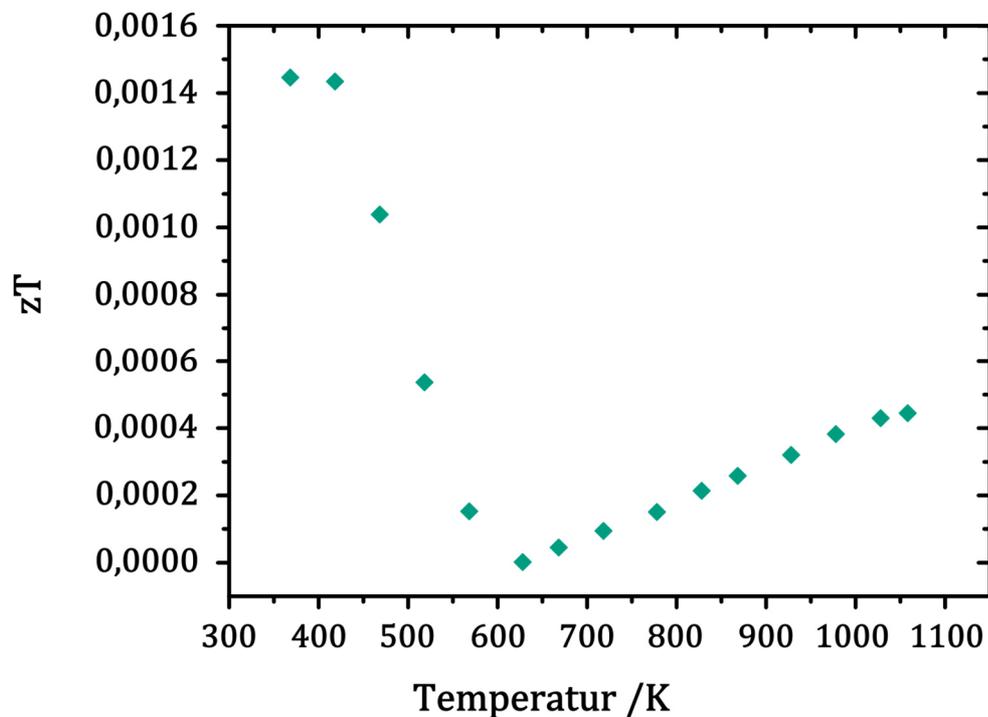


Abbildung 57: Auftragung des Gütefaktors zT von MnB₄.

3.3 Chrom-Mangan-Tetraborid, $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$

3.3.1 Stand der Literatur

Im ternären Phasensystem von Chrom, Mangan und Bor sind einige Verbindungen bekannt und charakterisiert. Die ersten Untersuchungen am ternären System Chrom-Mangan-Bor wurden von Telegus und Kuz'ma 1969 beschrieben [128]. Diese Autoren konnten während ihrer Untersuchungen Mischungsreihen von $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2$ und $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{B}_4$ nachweisen. Pradelli und Gianoglio untersuchten 1970 ebenfalls das ternäre Chrom-Mangan-Bor-System und konnten die gleichen Beobachtungen wie Telegus und Kuz'ma machen [129]. In Abbildung 58 ist das von Hawkins [130] zusammengestellte Phasendreieck gezeigt. Wie zu erkennen, sind besonders die metallreichen Gebiete dieses ternären Phasensystems erforscht. Der Grund hierfür liegt in der großtechnischen und wirtschaftlichen Bedeutung der in diesem Bereich liegenden Phasen. Sie werden als Additive für die Veredelung von Chrom-Mangan-Stählen eingesetzt [131].

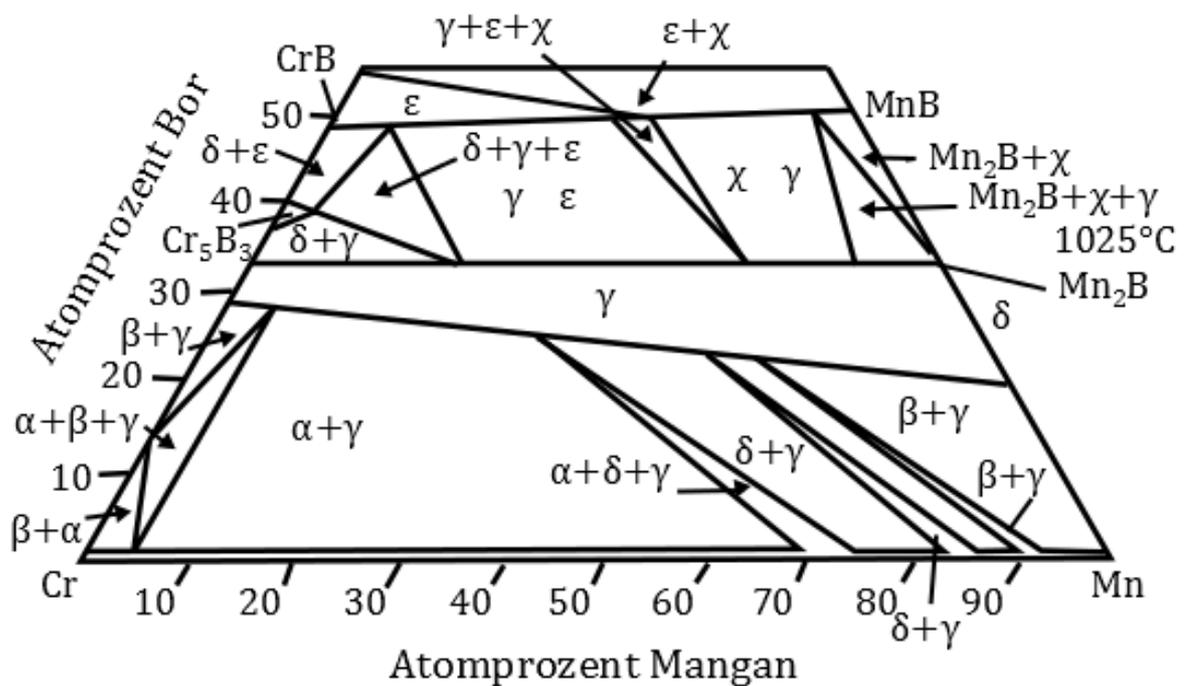


Abbildung 58: Ausschnitt des Phasendreiecks des Mn-Cr-B-Systems nach Hawkins [130].

1981 wurde die ternäre Phase $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)_3\text{B}_4$ von Ishii *et al.* [132] synthetisiert und der Magnetismus dieser ternären Phase untersucht. Bei dieser Untersuchung zeigte sich, dass eine Substitution von Mangan durch Chrom in Mn_3B_4 zu einer Erniedrigung der Curie-Temperatur führt und ab einem Substitutionsgrad von $x = 0,8$ at. % die ternäre Phase Paramagnetismus zeigt. Die in den metallarmen Gebieten liegenden Phasen finden in der Literatur keine Erwähnung.

3.3.2 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$

Die schon zuvor erwähnte strukturelle Verwandtschaft der beiden Tetraboride führte zu der Annahme, dass sich ternäre Tetraboride von Chrom und Mangan synthetisieren lassen sollten. Eine theoretische Arbeit von Bialon *et al.*, in welcher die Existenz einer ternären Chrom-Eisen-Tetraborid-Phase vorhergesagt wurde [133], unterstützte diese Annahme.

Zu Beginn der Untersuchungen wurde eine Probe mit der Zusammensetzung $\text{CrB}_4:\text{MnB}_4$ über den schon zuvor beschriebenen Syntheseweg in der Quarzglasampulle umgesetzt. Diese Zusammensetzung wurde gewählt, da Bialon *et al.* in ihrer theoretischen Arbeit vorhersagen [133], dass für die $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ -Phasen bei $x = 0,5$ at. % ein energetisches Minimum erreicht wird.

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms dieser Probe zeigte, dass eine CrB_4 -ähnliche Phase vorlag, deren Reflexlagen gegenüber reinem CrB_4 verschoben sind. Die deutliche Verschiebung der Reflexlagen deutet auf eine Substitution von Chrom- durch Manganatome hin. Für die Strukturverfeinerung konnte das in dieser Arbeit erstellte Strukturmodell von CrB_4 in $Pn\bar{m}$ als Startmodell verwendet werden (Abbildung 59). Bei einem Vergleich der durch die Rietveld-Methode angepassten Gitterparameter der Chrom-Mangan-Bor-Phase mit den Gitterparametern des Startmodells (Tabelle 22) ist deutlich eine Stauchung der a - und b -Achse zu erkennen. Diese beiden Achsen spannen die Ebene auf, in der die gewellten Achtringe der Struktur liegen. Für die c -Achse wird eine Streckung beobachtet. In dieser Richtung liegen die „Tunnel“, in denen die Metallatome liegen. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass die Metall-Metall-Abstände durch die Substitution von Chrom- durch Manganatome ebenso gestreckt werden. Zudem konnte eine Verringerung des Zellvolumens beobachtet werden. Wie bei allen anderen CrB_4 -Proben, die während der Erstellung dieser Arbeit synthetisiert wurden, lag auch in dieser Probe CrB_2 als Nebenphase vor (Abbildung 59). Auch beim Vergleich der Reflexe der Nebenphase mit dem Literaturdatensatz für CrB_2 ist eine Verschiebung der Reflexlagen

zu erkennen. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass hier ein Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2$, wie von Telegus und Kuz'ma beschrieben, erhalten wurde. Für dieses gefundene ternäre Diborid wurden ebenfalls mit der Rietveld-Methode die Gitterparameter verfeinert und mit den Literaturdaten verglichen (Tabelle 22).

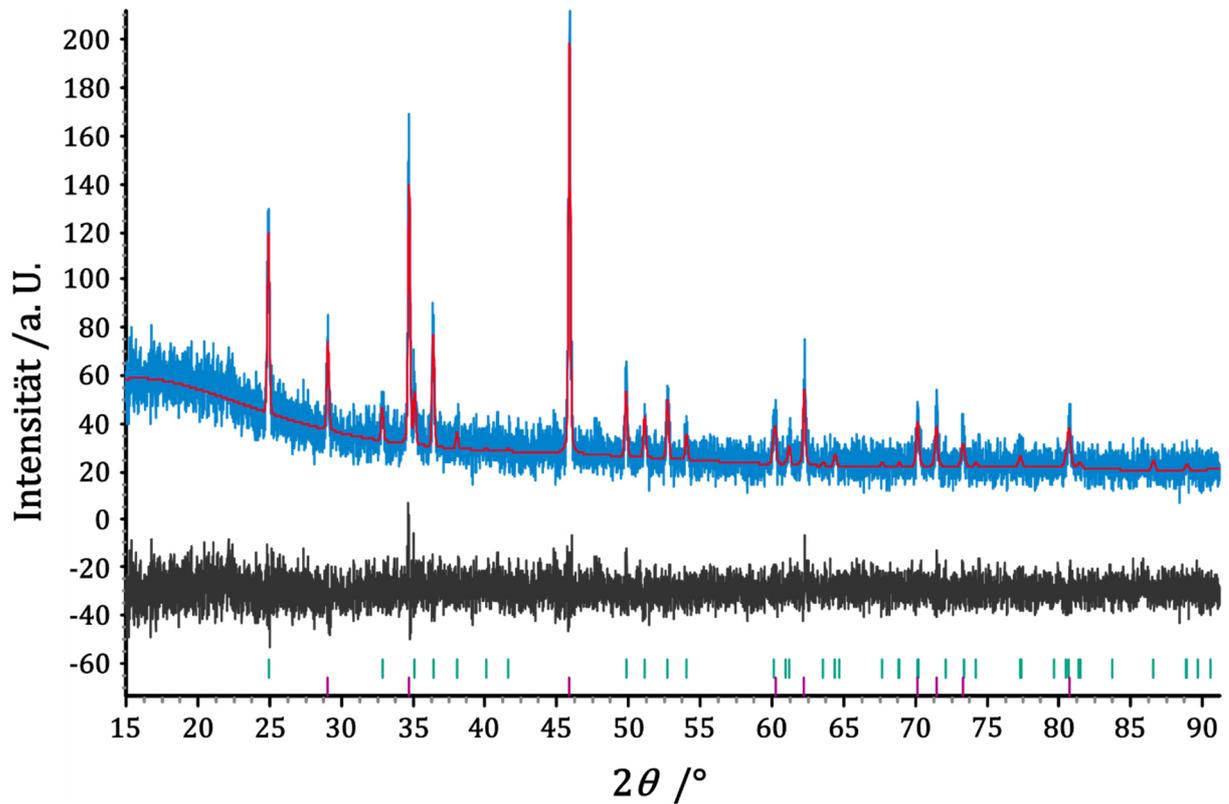


Abbildung 59: Pulverdiffraktogramm von $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ verglichen mit CrB_2 (ICSD-Nr. 30461 [86], lila) und CrB_4 (grün).
Blau: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm.

Tabelle 22: Mess- und Gitterparameter für $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ und $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2$ nach Rietveld-Verfeinerung.

	$\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$	CrB_4	$\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2$	CrB_2 [86]
Raumgruppe	<i>Pnmm</i>	<i>Pnmm</i>	<i>P6/mmm</i>	<i>P6/mmm</i>
Gitterparameter [pm]				
<i>a</i>	468,3(2)	474,65(9)	298,68(3)	297
<i>b</i>	539,9(2)	548,0(1)	298,68(3)	297
<i>c</i>	292,23(9)	286,81(5)	305,94(4)	307
Volumen der Elementarzelle [10^{-6} pm^3]	73,89(4)(6)	74,61(2)	23,637(6)	23,45
Kristallographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	4,6(4)	4,24	5,275(2)	5,21
Nullpunktverschiebung [$^{\circ}2\theta$]	-0,060(3)		-0,060(3)	
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	12		12	
Atomlagen				
Cr und Mn $x/a, y/b, z/c,$	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
B1 $x/a, y/b, z/c,$	0,15(1), 0,613(8), 0	0,1661(8), 0,6344(7), 0	1/3, 2/3, 0	1/3, 2/3, 0
B2 $x/a, y/b, z/c,$	0,26(2), 0,28(2), 0	0,2240(8), 0,3204(7), 0		
Rexp	13,59		13,59	
Rwp	12,51		12,51	
GOF	0,92		0,92	

Auf Grund der erfolgreichen Synthese von $\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{B}_4$ wurde versucht eine vollständige Mischkristallreihe für die ternären Tetraboridphasen zu synthetisieren. Die Einwaagen zu dieser Mischkristallreihe sind in Tabelle 23 aufgeführt. Die Synthesen wurden in Quarzglasampullen mit Iod als Mineralisator durchgeführt.

Bei diesen Synthesen war nicht nur von Interesse, ob über die komplette Zusammensetzungsbreite Mischbarkeit vorliegt, sondern auch, ab welchem Mangananteil in der Probe das Tetraborid von der orthorhombischen Modifikation von CrB_4 in die monokline Modifikation von MnB_4 wechselt.

Tabelle 23: Synthesen der ternären Phasen von Chrom-Mangan-Tetraborid.

Stöchiometrisches Verhältnis	Einwaage [mg]		
	Chrom	Mangan	Bor
0,9Cr:0,1Mn:4B	244,8	29,8	229,6
0,8Cr:0,2Mn:4B	216,9	57,4	228,2
0,7Cr:0,3Mn:4B	189,8	85,6	227,6
0,6Cr:0,4Mn:4B	161,9	114,2	227,5
0,5Cr:0,5Mn:4B	133,8	142,1	226,6
0,4Cr:0,6Mn:4B	107,0	170,3	226,0
0,3Cr:0,7Mn:4B	80,5	197,7	225,9
0,2Cr:0,8Mn:4B	54,2	225,5	225,4
0,1Cr:0,9Mn:4B	25,3	252,5	223,0

An den erhaltenen pulverförmigen Proben wurden röntgenographische Untersuchungen durchgeführt. Bei der Anpassung der gemessenen Daten ließen sich die Gitterparameter mit der Rietveld-Methode sehr gut verfeinern. Leider konnten die Besetzungsparemeter der Metallatomlagen nicht sinnvoll verfeinert werden, da sich Chrom und Mangan nur durch ein Valenzelektron unterscheiden und mittels Röntgenbeugung nicht unterscheidbar sind. In Tabelle 24 sind die verfeinerten Gitterparameter und die Zellvolu-

mina der Tetraboridphasen und in Tabelle 25 die der Diboridphasen der jeweiligen Proben vergleichend zusammengefasst. Um die Zellvolumina der Phasen besser miteinander vergleichen zu können, wurden die der Phasen, die in der Raumgruppe *Pnmm* kristallisieren, verdoppelt. Den Werten ist zu entnehmen, dass bei der Besetzung der Metallatomlage in der orthorhombischen CrB_4 -Struktur mit Mangan das Zellvolumen mit steigender Mangankonzentration abnimmt. Diese Beobachtung kann umgekehrt (steigendes Zellvolumen mit sinkender Mangankonzentration) auch für die monokline Struktur des MnB_4 gemacht werden. Des Weiteren ist bei den Gitterparametern des orthorhombischen CrB_4 mit zunehmendem Mangananteil eine Vergrößerung der *c*-Achse zu erkennen und eine Stauchung der *a*- und *b*-Achse (Abbildung 60). Werden die Gitterparameter der monoklinen MnB_4 -Zelle betrachtet, so wird eine merkliche Verlängerung der *b*-Achse, eine geringe Verlängerung der *c*-Achse und eine Stauchung der *a*-Achse beobachtet (Abbildung 60).

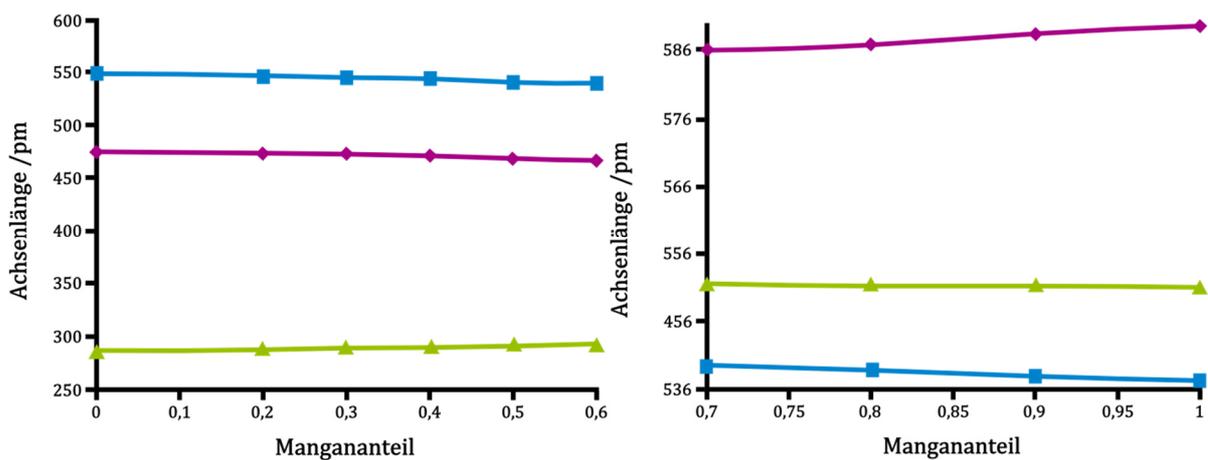


Abbildung 60: Gitterparameter (*a*: lila, *b*: blau und *c*: grün) gegen at. % Mangan, links manganarmer Bereich, rechts manganreicher Bereich.

Der Übergang von der orthorhombischen Modifikation der $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ -Phase in die monokline Modifikation kann im Bereich $0,6 < x < 0,7$ beobachtet werden. In Abbildung 61 ist die Auftragung der Zellvolumina gegen den Mangananteil gezeigt. Zum besseren Vergleich wurden die verdoppelten Zellvolumina der Proben, die in *Pnmm* kristallisieren, aufgetragen. Bis zu $x = 0,6$ ist eine Verkleinerung des Zellvolumens zu beobachten, zwischen $x = 0,6$ und $x = 0,7$ kommt es zu einem Volumensprung. Im Bereich zwischen $0,7 < x < 0,9$ wird erneut eine Verringerung des Zellvolumens beobachtet.

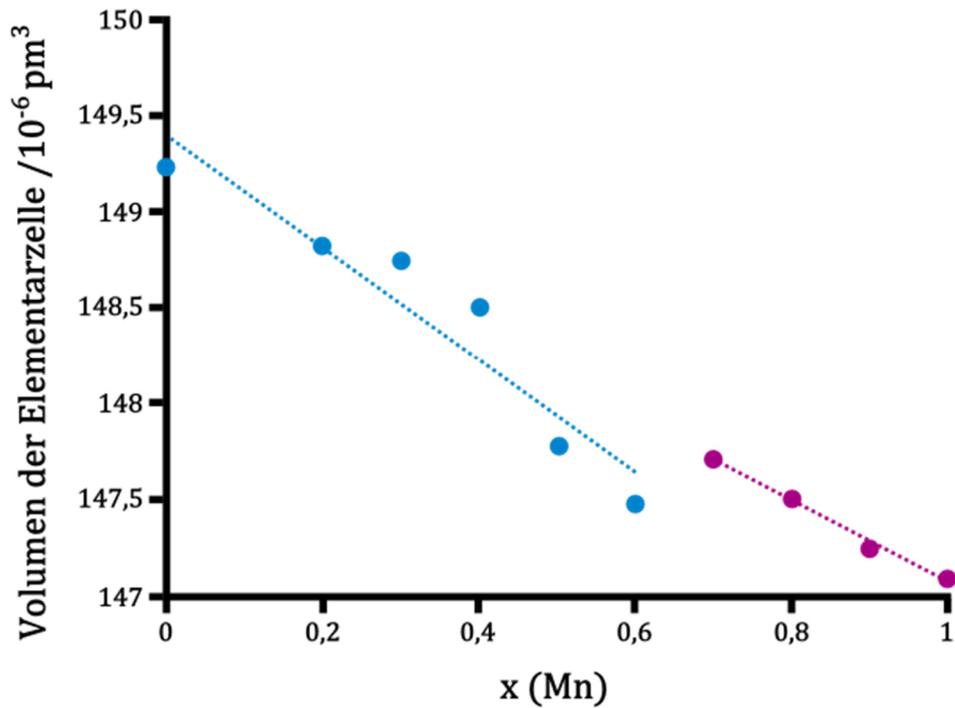


Abbildung 61: Volumen der Elementarzelle von $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ gegen at. % Mangan.

Werden die Gitterparameter der ternären Diboridphasen ($\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2$) betrachtet, so wird eine Aufweitung der a -Achse und eine Stauchung der c -Achse mit steigender Mangankonzentration in der Probe beobachtet. Die in Tabelle 25 aufgeführten Werte für Mangankonzentrationen zwischen $0,7 < x < 0,9$ wurden interpoliert (Abbildung 22), da bei diesen Proben keine Nebenphase vorlag.

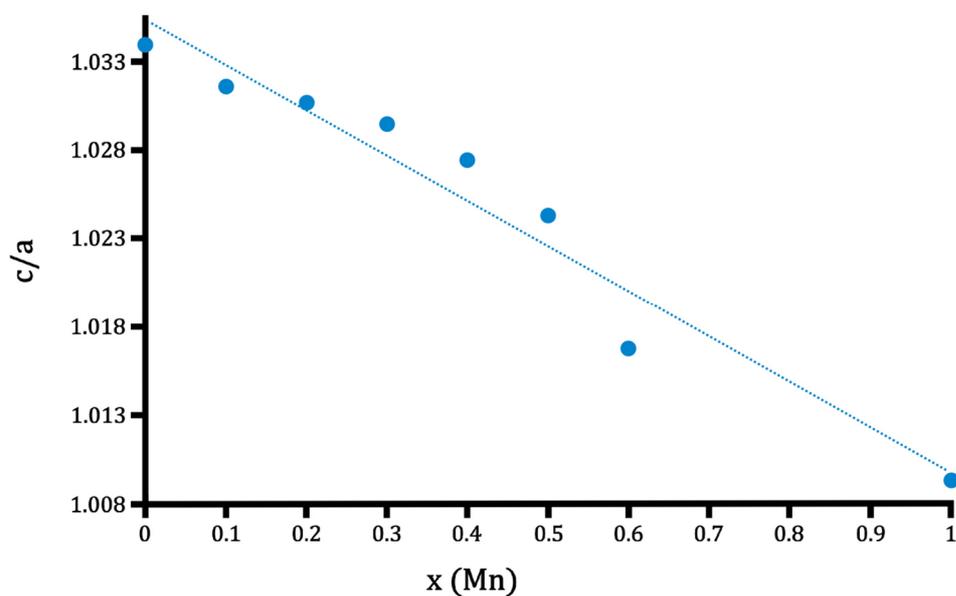


Abbildung 62: Auftragung des c/a -Verhältnisses von $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2$ gegen den Manganteil.

Tabelle 24: Gitterparameter und Volumina der Elementarzellen von $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$. Bei Phasen, die in der Raumgruppe $Pn\bar{m}$ kristallisieren, ist das verdoppelte Volumen angegeben.

Stöchiometrisches Verhältnis	Raumgruppe	Gitterparameter [pm], [°]				Volumen [10^{-6} pm ³]
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	
CrB_4	$Pn\bar{m}$	474,65(9)	548,0(1)	286,81(5)	-	74,61(2) (149,22)
0,9Cr:0,1Mn:4B	keine erfolgreiche Synthese von CrB_4					
0,8Cr:0,2Mn:4B	$Pn\bar{m}$	473,00(6)	545,56(7)	288,37(5)	-	74,41(2) (148,82)
0,7Cr:0,3Mn:4B	$Pn\bar{m}$	472,24(2)	544,57(3)	289,21(1)	-	74,376(5) (148,752)
0,6Cr:0,4Mn:4B	$Pn\bar{m}$	471,02(2)	543,31(2)	290,152(9)	-	74,252(5) (148,504)
0,5Cr:0,5Mn:4B	$Pn\bar{m}$	468,3(2)	539,9(2)	292,23(9)	-	73,89(4) (147,78)
0,4Cr:0,6Mn:4B	$Pn\bar{m}$	466,31(2)	538,94(3)	293,40(1)	-	73,735(5) (147,47)
0,3Cr:0,7Mn:4B	$P2_1/c$	586,22(4)	539,56(3)	551,5(2)	122,12(3)	147,74(6)
0,2Cr:0,8Mn:4B	$P2_1/c$	587,09(4)	538,92(4)	551,31(8)	122,26(2)	147,51(4)
0,1Cr:0,9Mn:4B	$P2_1/c$	588,76(5)	537,95(5)	551,29(6)	122,506(5)	147,25(3)
MnB_4	$P2_1/c$	589,82(2)	537,32(2)	551,12(2)	122,633(3)	147,090(9)

Tabelle 25: Gitterparameter und Volumina der Elementarzellen von $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2$. Für die Phasen $0,7 < x < 0,9$ wurden die Gitterparameter interpoliert.

Stöchiometrisches Verhältnis	Raumgruppe	Gitterparameter [pm]		Volumen [10^{-6} pm^3]
		<i>a</i>	<i>c</i>	
CrB_2 [134]	<i>P6/mmm</i>	297,3	307,4	23,53
0,9Cr:0,1Mn:2B	<i>P6/mmm</i>	297,741(3)	307,154(5)	23,5811(5)
0,8Cr:0,2Mn:2B	<i>P6/mmm</i>	297,843(5)	306,984(6)	23,5842(9)
0,7Cr:0,3Mn:2B	<i>P6/mmm</i>	298,006(4)	306,778(6)	23,5942(7)
0,6Cr:0,4Mn:2B	<i>P6/mmm</i>	298,353(5)	306,53(1)	23,63(2)
0,5Cr:0,5Mn:2B	<i>P6/mmm</i>	298,68(3)	305,94(4)	23,637(6)
0,4Cr:0,6Mn:2B	<i>P6/mmm</i>	300,10(4)	305,11(7)	23,797(8)
0,3Cr:0,7Mn:2B	<i>P6/mmm</i>	299,775	304,995	23,736
0,2Cr:0,8Mn:2B	<i>P6/mmm</i>	300,148	304,610	23,765
0,1Cr:0,9Mn:2B	<i>P6/mmm</i>	300,522	304,225	23,795
MnB_2 [135]	<i>P6/mmm</i>	300,85	303,69	23,8

3.4 Rhenium-Mangan-Diborid, $\text{Mn}_{0,23}\text{Re}_{0,77}\text{B}_2$

3.4.1 Stand der Literatur

Im System Mangan-Rhenium-Bor haben folgende Verbindungen Erwähnung gefunden: $\text{Re}_{12}\text{Mn}_{11}\text{B}_6$, welches im $\text{Cr}_{21}\text{W}_2\text{C}_6$ -Strukturtyp vorliegt, und Re_3MnB_2 , welches im Mg_2Cu -Strukturtyp kristallisiert. Zudem wird von Löslichkeitsversuchen von Rhenium in Mn_2B und MnB berichtet [136, 137]. Telegus und Kuz'ma bestimmten die maximale Löslichkeit von Rhenium in MnB_2 zu 47 at. % und in MnB zu 27 at. %. Diese 1969 und 1970 veröffentlichten Ergebnisse konnten bisher nicht bestätigt werden.

3.4.2 Synthesen im Mangan-Rhenium-Bor-System

Zu Beginn der Untersuchung des Mangan-Rhenium-Bor-Systems wurde versucht, ein mögliches ternäres Tetraborid von Mangan und Rhenium zu synthetisieren, ausgehend von der Einwaage 0,5Mn:0,5Re:4B. Die Synthese gemischter Mangan-Rhenium-Tetraboride gelang nicht. Es konnte jedoch eine neue, in der Literatur noch nicht beschriebene Phase erhalten werden. Die Synthese dieser Phase wurde gezielt reproduziert.

Zunächst wurden 167,0 mg Mangan (Aldrich, 99,99 %), 568,4 mg Rhenium (ChemPur, 99,99 %) und 266,7 mg Bor (H.C. Starck, 99,4 %) eingewogen und innig miteinander vermengt. Wie auch bei der Synthese der Chrom-Mangan-Tetraboride wurden zu dieser Mischung 100 mg Iod (Merck, doppelt sublimiert, 99,5 %) als Mineralisator und Transportmittel hinzugegeben. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wurde in eine Quarzglasampulle überführt und diese unter Vakuum abgeschmolzen (Abschnitt 2.1.2). Die Quarzglasampulle wurde in einen Rohofen gelegt und die Quellenseite auf 1000 °C erhitzt. Die Reaktionsdauer betrug vier Wochen. Anschließend wurde die Ampulle abgeschreckt und das erhaltene graue Pulver röntgenographisch untersucht. Es konnten keine Einkristalle aus diesen Syntheseversuchen erhalten werden.

Das Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 63 zu sehen. Es wurde keine einphasige Probe erhalten. Die Reflexe konnten MnB_4 und einer ReB_2 -analogen Phase mit verschobenen Reflexlagen zugeordnet werden. Die gute Übereinstimmung der Lagen eines Teils der gemessenen Reflexe mit den Reflexlagen von MnB_4 sprechen gegen eine Mischbesetzung der Metallatomlage im Tetraborid. Es kann jedoch vermutet werden, dass ein ternäres Diborid gebildet wurde.

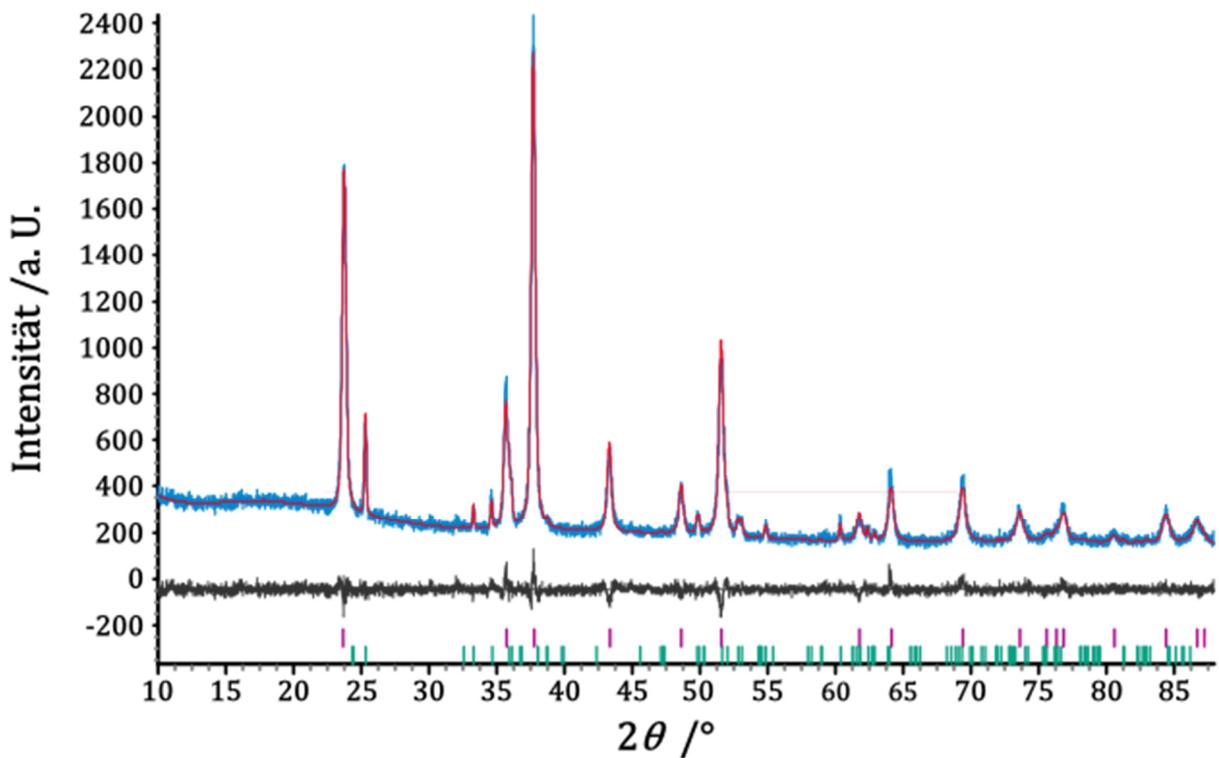


Abbildung 63: Pulverdiffraktogramm von $\text{Mn}_{1-x}\text{Re}_x\text{B}_4$ verglichen mit ReB_2 (ICSD-Nr. 421522 [138], lila) und MnB_4 ($P2_1/c$, grün). Blau: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm.

Eine Rietveld-Verfeinerung der Strukturen bestätigt diese Vermutung. Bei der hier durchgeführten Synthese ist es nicht gelungen, Rhenium in die Struktur des Mangantetraborids einzubauen. Anstelle dessen wurde eine ReB_2 -ähnliche ternäre Phase erhalten. Für das Mangan-Rhenium-Diborid wurde zunächst eine 1:1-Mischbesetzung der Metallatomlage angenommen. Die Gitterparameter konnten verfeinert werden. Zur vollständigen Strukturbestimmung wurden die Besetzungsfaktoren der Metallatomlage freigegeben und verfeinert. Die Verfeinerung der Besetzungsparameter war mit sinnvollen Standardabweichungen möglich. Tabelle 26 enthält die Strukturinformationen. Die Zusammensetzung des Diborids lässt sich zu $\text{Mn}_{0,19}\text{Re}_{0,81}\text{B}_2$ bestimmen.

Tabelle 26: Strukturbestimmung von $\text{Mn}_{0,19}\text{Re}_{0,81}\text{B}_2$.

Parameter	$\text{Mn}_{0,19}\text{Re}_{0,81}\text{B}_2$	ReB_2 [138]
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)
Gitterparameter a, c [pm]	290,193(8), 748,24(3)	290,05(1), 747,72(1)
Anzahl der Formeleinheiten, Z	2	2
Volumen der Elementarzelle [10^{-6} pm^3]	54,569(4)	54,48
Kristallographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	11,1189(2)	12,67
Linearer Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]	1788,5(2)	
2θ -Bereich [$^\circ$]	10 – 90	
Wellenlänge [pm]	154,060	
Nullpunktverschiebung [$^\circ 2\theta$]	-0,0167(5)	
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	12	
Profilformfunktion	PV_TCHZ	
Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter		
Re, $x/a, y/b, z/c, B_{\text{iso}}$	1/3, 2/3, 1/4, 1,27(4)	1/3, 2/3, 1/4, 0,01814
B1, $x/a, y/b, z/c, B_{\text{iso}}$	1/3, 2/3, 0,545(2), 1,8(3)	1/3, 2/3, 0,5496(2), 0,01132
Besetzungsfaktor Rheniumatomlage		
Re	0,81(3)	
Mn	0,19(3)	
Rexp	6,16	
Rwp	6,13	
GOF	0,99	

3.4.3 Synthese von $\text{Mn}_{0,23}\text{Re}_{0,77}\text{B}_2$

Da die Zusammensetzung $\text{Mn}_{0,19}\text{Re}_{0,81}\text{B}_2$ für das synthetisierte, neue ternäre Mn/Re-Diborid bestimmt worden war, wurden gezielte Syntheseveruche mit dieser Ausgangszusammensetzung durchgeführt. Aus den Untersuchungen des Chrom-Bor-Systems [85] war bekannt, dass Diboride im elektrischen Lichtbogenofen synthetisiert werden können. Da die Synthese im elektrischen Lichtbogenofen gegenüber der Synthese in der Quarzglasampulle einen schnelleren Syntheseweg darstellt, wurden auf diesem Syntheseweg Proben mit dem Verhältnis 0,5Mn:0,5Re:2B erhitzt. Bei der Auswertung der röntgenographischen Daten konnte die maximale Substitution von Rhenium- durch Manganatome in ReB_2 bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 27 angegeben. Aus diesen Messdaten lässt sich das Diborid mit der Zusammensetzung $\text{Mn}_{0,23}\text{Re}_{0,77}\text{B}_2$ ableiten. Als Nebenphase wird MnB_2 gebildet. Manganatome werden nicht durch Rheniumatome in MnB_2 substituiert.

Mit der so bestimmten maximalen Löslichkeit von Mangan in ReB_2 wurde die Synthese in der Quarzglasampulle wiederholt, um einphasige Pulverproben und Einkristalle zu erhalten durchgeführt. Hierfür wurden 35,6 mg Mangan (Aldrich, 99,99 %), 403,6 mg Rhenium (ChemPur, 99,99 %) und 60,9 mg Bor (H.C. Starck, 99,4 %) zusammen mit etwa 100 mg Iod (Merck, doppelt sublimiert, 99,5 %) eingewogen, innig miteinander vermischt und in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen. Das Ziel, Einkristalle zu erhalten, konnte nicht erreicht werden. Eine Rietveld-Verfeinerung der experimentellen Daten zeigt jedoch, dass $\text{Mn}_{0,23}\text{Re}_{0,77}\text{B}_2$ auf diesem Weg als einphasige Pulverprobe synthetisiert werden kann (Abbildung 64 und Tabelle 27).

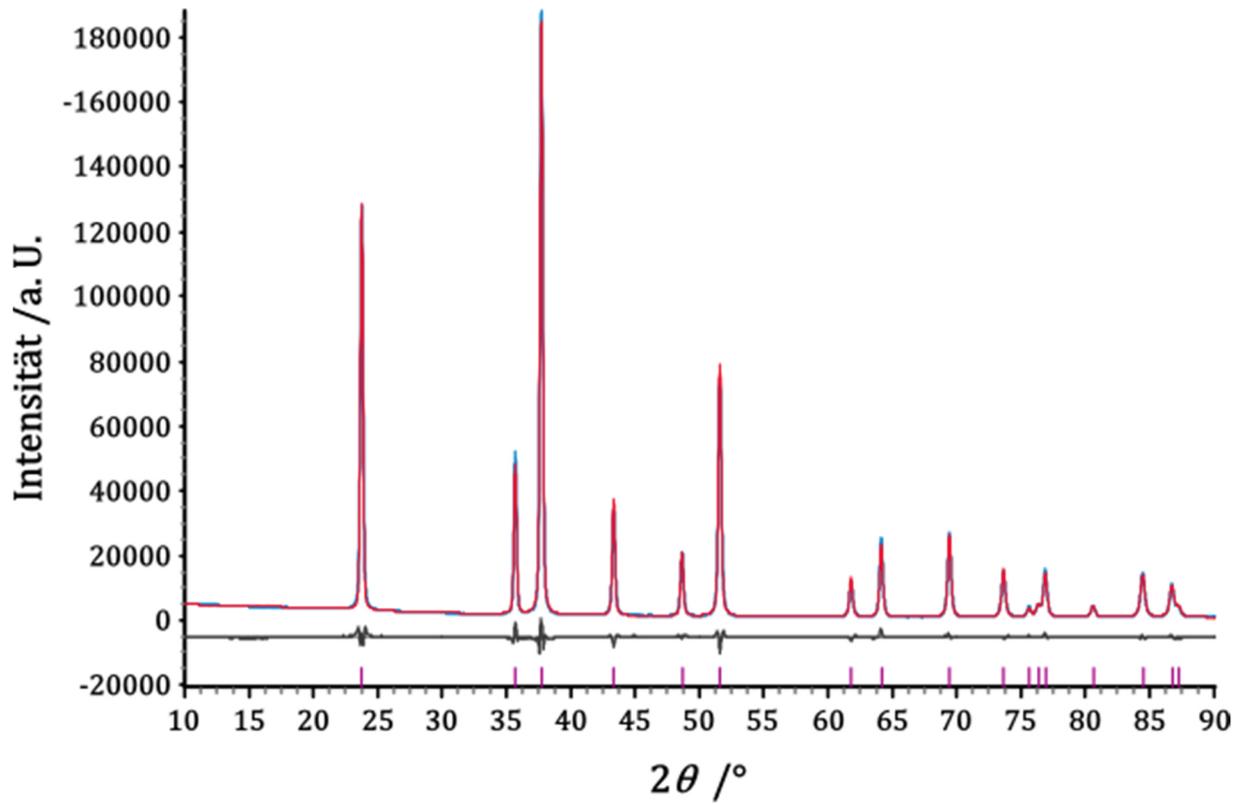


Abbildung 64: Pulverdiffraktogramm von $\text{Mn}_{0,23}\text{Re}_{0,77}\text{B}_2$ verglichen mit ReB_2 (ICSD-Nr. 421522 [138], lila). Blau: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm.

Tabelle 27: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Struktur von $\text{Mn}_{0,23}\text{Re}_{0,77}\text{B}_2$.

Parameter	$\text{Mn}_{0,23}\text{Re}_{0,77}\text{B}_2$ (Quarzglasampulle)	$\text{Mn}_{0,23}\text{Re}_{0,77}\text{B}_2$ (Lichtbogenofen)
Raumgruppe	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$
Gitterparameter a, c [pm]	290,058(2), 747,710(5)	290,070(1), 747,713(5)
Anzahl der Formeleinheiten, Z	2	2
Volumen der Elementarzelle [10^{-6} pm^3]	54,4794(6)	54,4843(5)
Kristallographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	10,8300(2)	10,8180(1)
Linearer Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]	1749,57(2)	1747,91(2)
2θ -Bereich [$^\circ$]	10 – 90	10 – 90
Wellenlänge [pm]	154,060	154,060
Nullpunktverschiebung [$^\circ 2\theta$]	-0,0237(2)	-0,0278(2)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	6	9
Profilformfunktion	PV_TCHZ	PV_TCHZ
Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter		
$M, x/a, y/b, z/c, B_{\text{iso}}$	1/3, 2/3, 1/4, 0,77(1)	1/3, 2/3, 1/4, 0,49(2)
$B1, x/a, y/b, z/c, B_{\text{iso}}$	1/3, 2/3, 0,5504(6), 2,8(2)	1/3, 2/3, 0,5445(7), 1,7(2)
Besetzungsparameter Re	0,77(1)	0,77(2)
Besetzungsparameter Mn	0,23(1)	0,23(2)
R_{exp}	1,51	0,81
R_{wp}	6,08	4,48
GOF	4,03	5,52

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung von CrB_4 und MnB_4 sowie die Untersuchung des ternären Systems Chrom-Mangan-Bor. Die zweifelsfreie Aufklärung der Kristallstrukturen und die Bestimmung von physikalischen Eigenschaften wurden angestrebt.

Wie im Folgenden zusammengefasst, konnten diese Ziele erreicht werden. In der vorliegenden Arbeit ist es erstmalig gelungen, Einkristalle der Tetraboride der Übergangsmetalle Chrom und Mangan zu synthetisieren. Des Weiteren konnte MnB_4 erstmals als einphasige Pulverprobe dargestellt werden. Die Darstellung eines ternären Chrom-Mangan-Tetraborids ist gelungen. Darüber hinaus konnte ein weiteres ternäres, in der Literatur nicht bekanntes Borid, synthetisiert werden. Dieses ternäre Borid ist $\text{Mn}_{0,23}\text{Re}_{0,77}\text{B}_2$. An CrB_4 und MnB_4 konnten kristallographische und physikalische Untersuchungen durchgeführt werden.

Chromtetraborid kristallisiert nicht, wie zuvor vermutet, in der orthorhombischen Raumgruppe *Immm* (Nr. 71, $a = 474,41$ pm, $b = 547,73$ pm, $c = 286,59$ pm), sondern in der niedrigersymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe *Pnmm* (Nr. 58, $a = 474,65(9)$ pm, $b = 548,0(1)$ pm, $c = 286,81(5)$ pm). Das außergewöhnliche dreidimensionale Netzwerk, welches von ecken- und kantenverknüpften BB_4 -Tetraedern aufgespannt wird, konnte bestätigt werden, ist jedoch verzerrter als zuvor angenommen. Im Gegensatz zu den meisten dreidimensionalen Bornetzwerken handelt es sich im Falle der Strukturen von CrB_4 und auch MnB_4 um keine Elektronenmangelverbindungen.

Die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften zeigt, dass CrB_4 metallischen Charakter aufweist. Der elektrische Widerstand von CrB_4 wurde sowohl an nadelförmigen Einkristallen wie auch an kompaktierten Proben gemessen. Der spezifische Widerstand von CrB_4 beträgt $\rho \approx 5,2 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$. Der metallische Charakter von CrB_4 steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen. Die zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften durchgeführten SQUID-Messungen zeigen, dass es sich bei CrB_4 um eine paramagnetische Verbindung handelt. Die für CrB_4 vorhergesagte Superhärte konnte mittels Mikrohärtmessungen nach Vickers experimentell nicht bestätigt werden. Jedoch handelt es sich bei CrB_4 um einen Hartstoff. Die bei den Mikrohärtmessungen beobachtete Vickershärte H_v von CrB_4 beträgt für eine Beladung von 0,98 N (= 0,1 kg) 26,1 GPa. Dieses Ergebnis wird durch neue Berechnungen aus der Literatur ebenfalls bestätigt [79].

Für MnB_4 konnten wegen der erstmals verfügbaren Einkristalle röntgenographische Messungen an Einkristallen und phasenreinen Pulverproben gemacht und die Kristallstruktur in einer monoklinen Raumgruppe bestimmt werden. Die Raumgruppe steht in einer Gruppe-Untergruppe-Beziehung zu der Raumgruppe von CrB_4 . Im Gegensatz zu CrB_4 liegen die Metallatome in MnB_4 nicht im Zentrum der B_{12} -Käfige, sondern sind leicht verschoben. Daraus resultieren zwei unterschiedliche Mn-Mn-Abstände und die Manganatome können als Dimere mit Doppelbindungen beschrieben werden. Dies kann auch als Peierls-Verzerrung erklärt werden, wodurch die monokline Struktur gegenüber der orthorhombischen energetisch begünstigt ist. Die Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie zeigt, dass MnB_4 zwischen 375 °C und 400 °C einen reversiblen Phasenübergang von der monoklinen in die orthorhombische Raumgruppe durchläuft. Hierdurch lässt sich die Verzwillingung der Einkristalle erklären, da bei diesem Phasenübergang ein translationsgleicher Übergang vom Index 2 zwischen $Pn\bar{m}$ und $P2_1/c$ zu beobachten ist [28]. Die Messungen der elektrischen und magnetischen Eigenschaften sowie die Messungen zur Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften zeigen, dass es sich bei MnB_4 in der Tieftemperaturmodifikation um einen paramagnetischen Halbleiter mit einer sehr niedrigen Aktivierungsenergie von $0,04\text{ eV}$ handelt. Das magnetische Moment ergibt sich zu $0,64\text{ A}\cdot\text{m}^2$. Dieser Wert stützt die Annahme, dass Mangan als Mn^I in Manganotetraborid vorliegt. Die effektive Weiss-Temperatur von $\theta \approx 0$ spricht für das Fehlen einer magnetischen Ordnung in MnB_4 . Diese Annahme deckt sich gut mit dem beobachteten niedrigen magnetischen Moment. So ergibt sich die magnetische Suszeptibilität von MnB_4 zu $44,6\text{ }\mu\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}$. Der Güterfaktor zT zeigt, dass MnB_4 weder in der Tieftemperatur- noch in der Hochtemperaturmodifikation ein gutes Thermoelektrikum ist.

Nanohärtemessungen an MnB_4 -Einkristallen zeigen, dass auch MnB_4 kein superhartes Material ist. Im Bereich einer Eindringtiefe von 200 nm bis 1000 nm des Prüfkörpers in die Probe ergibt sich eine gemittelte Härte von $H = 25,3 \pm 1,7\text{ GPa}$ und ein gemittelter Elastizitätsmodul von $E = 496 \pm (26)\text{ GPa}$. Des Weiteren wurde an MnB_4 eine ^{11}B -MAS-NMR-spektroskopische Messung durchgeführt. Hierbei war die Probe sehr leicht im Magnetfeld rotierbar und die aufgezeichneten Spektren zeigen keine starke paramagnetische Verbreiterung der NMR-Signale. Diese beiden Beobachtungen bestätigen das beobachtete sehr kleine magnetische Moment. Die durch die DFT-Rechnungen erhaltenen Bader-Ladungen stimmen sehr gut mit den chemischen Verschiebungen der Boratome überein.

Die Experimente zur Mischkristallreihe $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ zeigten, dass das ternäre Tetraborid von Chrom und Mangan wie erwartet in den beiden Modifikationen von CrB_4 und MnB_4 abhängig von der Zusammensetzung, vorliegt. Diese Erkenntnisse wurden anhand der röntgenographischen Untersuchungen gewonnen. Bei einem Mangananteil zwischen $0 \leq x \leq 0,6$ kristallisiert das System $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ im orthorhombischen Kristallsystem und die Struktur kann in der Raumgruppe $Pn\bar{m}$ (Nr. 58) beschrieben werden. Bei einem Mangananteil zwischen $0,7 \leq x \leq 1$ kristallisiert das System $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ im monoklinen Kristallsystem und die Struktur kann in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) beschrieben werden.

Ein ternäres Mangan-Rhenium-Tetraborid konnte in dieser Arbeit nicht synthetisiert werden. Jedoch konnte erstmals ein ternäres Diborid im System Mangan-Rhenium-Bor erhalten und charakterisiert werden. Bei der Rietveld-Verfeinerung zeigte sich, dass eine Verfeinerung der Besetzungsparameter der Metallatomlage der ReB_2 -ähnlichen Struktur, in der das ternäre Diborid kristallisiert, möglich ist. Die Zusammensetzung der Verbindung konnte zu $\text{Mn}_{0,23}\text{Re}_{0,77}\text{B}_2$ bestimmt werden. Es konnte durch Synthesversuche zudem gezeigt werden, dass es sich bei dieser Zusammensetzung um die maximale Löslichkeit von Mangan in Rheniumdiborid handelt.

In dieser Arbeit konnten grundlegende Erkenntnisse zu den Tetraboriden von Chrom und Mangan gewonnen werden. Wünschenswert wäre es größere Einkristalle zu synthetisieren. Solche Einkristalle würden richtungsabhängige Messung der Härte, der Bulk-, Scher- und Elastizitätsmodule ermöglichen und so weitere Rückschlüsse auf das Verhalten des dreidimensionalen Boratomnetzwerkes erlauben. Zudem sollte angestrebt werden, pulverförmige Proben zu komprimieren, um die Wärmeleitfähigkeiten, die Seebeck-Koeffizienten und die elektrische Leitfähigkeiten der Proben bei hohen Temperaturen zu messen, um dadurch die thermoelektrischen Gütefaktoren (zT) zu bestimmen. Des Weiteren muss die Phasenumwandlung von MnB_4 untersucht werden, da es sich hierbei um einen Halbleiter-Metall-Übergang handelt.

Auf dem Gebiet der in dieser Arbeit beschriebenen ternären Boride wäre es denkbar, die Besetzung der Metallatomlagen besonders im Falle von Chrom-Mangan-Tetraborid mittels Neutronendiffraktometrie zu untersuchen, da mit dieser Messmethode eine Verfeinerung der Besetzungsfaktoren möglich sein sollte. Eine genaue Kenntnis der Besetzungsparameter für die Metallatomlage würde es erlauben, von der Besetzung abhängig die physikalischen Eigenschaften, wie elektrische Leitfähigkeit und Härte, zu bestimmen. Durch Messungen dieser Art könnte untersucht werden, welchen Einfluss die Substitution von Chromatomen durch Manganatome zum Beispiel auf die Härte von CrB_4 hat.

Für die weitere Untersuchung von $\text{Mn}_{0,23}\text{Re}_{0,77}\text{B}_2$ wäre die Synthese von Einkristallen wünschenswert. Diese Einkristalle könnten zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, der Härte und des Magnetismus genutzt werden. Eine Mischkristallreihe zwischen reinem ReB_2 und $\text{Mn}_{0,23}\text{Re}_{0,77}\text{B}_2$ und Härtemessungen könnten Aufschluss darüber geben, in welchem Maß die Substitution von Rheniumatomen durch Manganatome die Härte von ReB_2 beeinflusst.

5 Anhang

1 Bindungswinkel in MnB₄

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
Mn1	B1	Mn1	122,3(2)	B3	B1	B3	119,3(3)
Mn1	B1	Mn1	124,7(2)	B3	B1	B2	126,5(3)
Mn1	B1	Mn1	75,0(3)	B3	B1	Mn1	171,2(3)
Mn1	B2	Mn1	118,5(2)	B3	B1	Mn1	59,7(2)
Mn1	B2	Mn1	124,2(2)	B3	B1	B2	59,3(2)
Mn1	B2	Mn1	88,1(4)	B3	B1	Mn1	62,0 (2)
Mn1	B3	Mn1	132,2(2)	B3	B1	Mn1	63,5(2)
Mn1	B3	Mn1	140,9(3)	B3	B1	Mn1	64,4(2)
Mn1	B3	Mn1	80,0(4)	B3	B2	B4	107,9(6)
Mn1	B4	Mn1	129,5(2)	B3	B2	B1	121,8(3)
Mn1	B4	Mn1	133,4(3)	B3	B2	Mn1	124,7(4)
Mn1	B4	Mn1	92,3(3)	B3	B2	Mn1	133,1(3)
B1	B2	Mn1	105,5(3)	B3	B2	Mn1	134,5(3)
B1	B2	Mn1	106,9(3)	B3	B2	B1	51,7(2)
B1	B2	Mn1	110,7(2)	B3	B2	Mn1	56,5(3)
B1	B3	B2	111,8(3)	B3	B2	Mn1	59,3(2)
B1	B3	B1	123,9(3)	B3	B2	Mn1	62,3(2)
B1	B3	Mn1	126,4(4)	B3	B2	B3	99,0(3)
B1	B3	B2	127,3(3)	B3	Mn1	B3	100,0(2)
B1	B3	Mn1	135,1(3)	B3	Mn1	B2	100,9(2)
B1	B3	Mn1	64,0(3)	B3	Mn1	B2	102,1(2)
B1	B3	B2	69,0(3)	B3	Mn1	B2	123,5(2)
B1	B3	Mn1	69,1(3)	B3	Mn1	B1	126,3(2)
B1	B3	Mn1	69,7(2)	B3	Mn1	B2	133,3(2)
B1	B3	Mn1	70,4(3)	B3	Mn1	B1	133,8(2)
B1	B4	B1	109,7(3)	B3	Mn1	B1	133,9(2)
B1	B4	Mn1	116,4(3)	B3	Mn1	B2	134,2(2)
B1	B4	Mn1	118,6(3)	B3	Mn1	B2	134,5(2)
B1	B4	Mn1	133,8(4)	B3	Mn1	B4	172,8(2)

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
B1	B4	Mn1	61,8(3)	B3	Mn1	B4	173,2(2)
B1	B4	Mn1	65,5(2)	B3	Mn1	B4	174,5(2)
B1	B4	Mn1	69,6(2)	B3	Mn1	B1	47,4(2)
B1	Mn1	B4	103,1(2)	B3	Mn1	B1	47,7(2)
B1	Mn1	B1	105,0(2)	B3	Mn1	B2	48,8(2)
B1	Mn1	B4	124,4(2)	B3	Mn1	B2	51,0(2)
B1	Mn1	B4	132,1(2)	B3	Mn1	B1	51,2(2)
B1	Mn1	B2	171,8(2)	B3	Mn1	B2	54,2(2)
B1	Mn1	B2	173,8(2)	B3	Mn1	B4	81,5(2)
B1	Mn1	B2	174,9(2)	B3	Mn1	B1	83,3(2)
B1	Mn1	B4	50,6(2)	B3	Mn1	B1	84,4(2)
B1	Mn1	B3	51,5(2)	B3	Mn1	B4	85,4(2)
B1	Mn1	B2	80,0(2)	B3	Mn1	B4	86,9(2)
B1	Mn1	B2	83,1(2)	B3	Mn1	B3	87,6(2)
B1	Mn1	B2	85,1(2)	B3	Mn1	B4	91,1(2)
B1	Mn1	B1	89,2(2)	B3	Mn1	B3	96,5(2)
B1	Mn1	B2	91,3(2)	B4	B1	B4	100,0(3)
B1	Mn1	B1	93,9(2)	B4	B1	Mn1	117,2(3)
B1	Mn1	B4	98,9(2)	B4	B1	B2	122,6(3)
B2	B1	Mn1	107,8(3)	B4	B1	Mn1	138,9(3)
B2	B1	Mn1	110,0(3)	B4	B1	Mn1	141,2(3)
B2	B1	Mn1	111,9(2)	B4	B1	B2	51,0(2)
B2	B3	B1	106,0(6)	B4	B1	Mn1	58,9(2)
B2	B3	B2	109,4(3)	B4	B1	Mn1	60,9(2)
B2	B3	Mn1	120,7(3)	B4	B1	Mn1	67,5(2)
B2	B3	Mn1	121,1(3)	B4	B2	B3	110,0(3)
B2	B3	Mn1	128,7(4)	B4	B2	B3	117,8(4)
B2	B3	Mn1	66,5(2)	B4	B2	B4	121,6(4)
B2	B3	Mn1	66,8(3)	B4	B2	B1	122,2(3)
B2	B3	Mn1	74,6(3)	B4	B2	Mn1	126,7(4)
B2	B4	B1	106,1(3)	B4	B2	Mn1	168,1(3)
B2	B4	B1	107,5(54)	B4	B2	Mn1	58,0(3)
B2	B4	B2	123,7(4)	B4	B2	B1	58,3(2)

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
B2	B4	B1	127,0(3)	B4	B2	Mn1	64,1(3)
B2	B4	Mn1	135,2(4)	B4	B2	Mn1	66,5(3)
B2	B4	Mn1	136,1(3)	B4	B2	Mn1	67,3(2)
B2	B4	Mn1	63,2(3)	B4	B2	B3	95,8(3)
B2	B4	Mn1	68,9(3)	B4	Mn1	B2	125,0(2)
B2	B4	B1	70,7(3)	B4	Mn1	B2	125,4(2)
B2	B4	Mn1	71,6(2)	B4	Mn1	B1	134,4(2)
B2	B4	Mn1	71,9(3)	B4	Mn1	B1	134,5(2)
B2	Mn1	B4	124,3(2)	B4	Mn1	B2	43,9(2)
B2	Mn1	B4	49,6(2)	B4	Mn1	B2	44,6(2)
B2	Mn1	B2	85,2(2)	B4	Mn1	B2	50,4(2)
B2	Mn1	B2	89,9(2)	B4	Mn1	B1	51,5(2)
B2	Mn1	B1	90,5(2)	B4	Mn1	B1	53,6(2)
B2	Mn1	B2	91,9(2)	B4	Mn1	B2	72,5(2)
B2	Mn1	B1	93,8(2)	B4	Mn1	B2	74,2(2)
B3	B1	B4	102,2(3)	B4	Mn1	B4	84,4(2)
B3	B1	B4	105,5(6)	B4	Mn1	B4	87,7(2)
B3	B1	B4	110,3(3)	B4	Mn1	B3	88,2(2)
B3	B1	Mn1	116,8(3)	B4	Mn1	B4	93,2 (2)
B3	B1	B4	116,9(3)	B4	Mn1	B3	96,5(2)

2 Berechnung der Zwillingsgesetze von MnB₄

$$Z = T^{-1} \cdot S \cdot T$$

Z : Zwillingsmatrix

S : Symmetriematrix

T : Transformationsmatrix

T⁻¹ : inverse Transformationsmatrix

$$\text{mit } T(\text{CrB}_4(\text{orthorhombisch}) \Rightarrow \text{MnB}_4(\text{monoklin})) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad T^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

S:

$$m \perp a : \quad (a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (a_{\text{Twin}}, b_{\text{Twin}}, c_{\text{Twin}})$$

$$2 \parallel a : \quad (a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (a_{\text{Twin}}, b_{\text{Twin}}, c_{\text{Twin}})$$

$$1.) T^{-1} \cdot S (2 \parallel a) \cdot T =$$

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Eingabe in Shellx [TWIN -1 0 0 0 -1 0 1 0 1]

$$2.) T^{-1} \cdot S (m \perp a) \cdot T =$$

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

Eingabe in Shellx [TWIN 1 0 0 0 1 0 -1 0 -1]

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: a) Boratomschichten des OsB ₂ -Typs, b) Boratomschichten des ReB ₂ -Typs und c) graphitähnliche Struktur des AlB ₂ -Typs.	2
Abbildung 2: Boratomnetzwerk der Kristallstruktur von a) CrB ₄ und b) UB ₄ .	3
Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Vakuum-Schutzgas-Anlage.	5
Abbildung 4: Adapter zum Arbeiten mit Quarzglasampullen an einer Vakuum-Schutzgas-Anlage.	6
Abbildung 5: Schema zum chemischen Gasphasentransport im Temperaturgradienten (T ₂ >T ₁).	10
Abbildung 6: Schema zum chemischen Gasphasentransport. QBK: Quellbodenkörper; SBK: Senkenbodenkörper.	10
Abbildung 7: Emission von Röntgenstrahlung.	12
Abbildung 8: Reflexion der Röntgenstrahlung an Netzebenen.	14
Abbildung 9: STADI P Diffraktometer (Fa. STOE & Cie GmbH, Darmstadt) [17].	15
Abbildung 10: Heizelement für den Ofen des Pulverdiffraktometers STADI P (Fa. STOE & Cie GmbH, Darmstadt).	16
Abbildung 11: Wassergekühlter Ofen für das Pulverdiffraktometer STADI P (Fa. STOE & Cie GmbH, Darmstadt). Mittig der Haube ist der Austrittsschlitz für die die Röntgenstrahlung zu sehen.	16
Abbildung 12: STOE IPDS-II Einkristalldiffraktometer [27].	21
Abbildung 13: Aufspaltung der potentiellen Energieniveaus m in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes B_0 .	27
Abbildung 14: Schema eines Vickers-Eindringkörpers und des bleibenden Eindrucks mit den Diagonalen.	35
Abbildung 15: Bändermodell	41
Abbildung 16: Zusammenhang zwischen zT , Seebeck-Koeffizient und elektrischer und thermischer Leitfähigkeit.	44

-
- Abbildung 17: Phasendiagramm des Bor-Chrom-Systems nach Liao und Spears [70]. 49
- Abbildung 18: Pulverdiffraktogramm der durch Synthese im Hochfrequenz-Induktionsofen erhaltenen Probe von CrB₄ (Kapitel 3.1.3.1, lila) verglichen mit den Literaturangaben von CrB₂ (ICSD-Nr. 30461 [86], schwarz) und CrB₄₁ (ICSD-Nr. 16269 [87], grün). Blau: gemessen, rot: berechnet in *Pnnm*, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm. 53
- Abbildung 19: Quarzglasampulle mit CrB₄-Kristallen im Senkenraum. 55
- Abbildung 20: Pulverdiffraktogramm von CrB₄ verglichen mit CrB₂ (ICSD-Nr. 30461 [86], lila), α-SiO₂ (ICSD-Nr. 39830 [88], schwarz) und CrB₄ (diese Arbeit, Kapitel 3.1.3.1, grün). Zur Verdeutlichung der Reflexe der Überstruktur sind diese in orange markiert. Blau: gemessen, rot: berechnet in *Pnnm*, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm. 57
- Abbildung 21: Stammbaum der Gruppe-Untergruppe-Beziehung der beiden strukturellen Beschreibungen von CrB₄. 61
- Abbildung 22: Kristallstruktur von CrB₄. Boratome sind rot und Chromatome blau dargestellt. Die anisotropen Ellipsoide der Auslenkungsparameter sind mit 99 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. 62
- Abbildung 23: Darstellung der strukturbildenden BB₄-Tetraeder in CrB₄. Boratome sind rot und Chromatome blau dargestellt. 63
- Abbildung 24: Umgebung der Metallatome (blau) im Boratomnetzwerk (rot) von CrB₄ (links) und von OsB₂ (rechts). 63
- Abbildung 25: Darstellung der B₁₂-Käfige (rot). In schwarz ist ein B₁₂-Käfig hervorgehoben und in diesen die Bor-Chrom- und Bor-Bor-Abstände eingezeichnet. In rot sind die Boratome, in blau sind die Chromatome dargestellt. 64
- Abbildung 26: Bor-Bor-Abstände in CrB₄. In rot sind die Boratome und in blau die Chromatome dargestellt. 64
- Abbildung 27: REM-Aufnahme eines Eindrucks nach Beladung von 200 g auf CrB₄. 68
- Abbildung 28: Bandstruktur von CrB₄ (Programm FPLO). 70
- Abbildung 29: Totale und projizierte Zustandsdichteverteilung (DOS) von CrB₄, diese deutet auf metallisches Verhalten hin und zeigt eine Pseudolücke am Fermi-Niveau. 71

Abbildung 30: Aufbau der Vier-Punkt-Messmethode [77].	72
Abbildung 31: Widerstand eines CrB ₄ -Einkristalls entlang der Nadelachse.	73
Abbildung 32: Auftragung der Strom-Spannungs-Kennlinie eines nadelförmigen Einkristalls von CrB ₄ .	74
Abbildung 33: Widerstand eines polykristallinen Presslings von CrB ₄ .	75
Abbildung 34: Magnetische Messung von CrB ₄ .	76
Abbildung 35: Pulverdiffraktogramm von MnB ₄ verglichen mit den Literaturangaben (Raumgruppe <i>C2/m</i> , Nr. 12, ICSD-Nr. 15079 [101], lila). Die schwachen Reflexe der Überstruktur sind grün markiert. Blau: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm.	81
Abbildung 36: MnB ₄ -Kristalle.	82
Abbildung 37: Gruppe-Untergruppe-Beziehung [32] zwischen CrB ₄ und MnB ₄ .	83
Abbildung 38: Pulverdiffraktogramm von MnB ₄ angepasst mit den in dieser Arbeit bestimmten Strukturdaten von MnB ₄ in der Raumgruppe <i>P2₁/c</i> (Nr. 14, lila). In grün sind ausgewählte Reflexe der Überstruktur von MnB ₄ gekennzeichnet. Blau: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm.	85
Abbildung 39: Darstellung der strukturbildenden Tetraeder in MnB ₄ .	87
Abbildung 40: Boratome mit den sie umgebenden verzerrten Tetraedern.	87
Abbildung 41: Darstellung der beiden Mn-Mn-Abstände in MnB ₄ .	88
Abbildung 42: Darstellung der B ₁₂ -Käfige (rot) und Chromatome (blau). In schwarz ist ein B ₁₂ -Käfig hervorgehoben und in diesen sind die Bor-Mangan- und Bor-Bor-Abstände eingezeichnet.	89
Abbildung 43: Kristallstruktur von MnB ₄ . Boratome sind rot und Chromatome blau dargestellt. Die anisotropen Ellipsoide der Auslenkungsparameter sind mit 75 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet	90
Abbildung 44: Aufsicht der Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie.	91
Abbildung 45: Ausschnitt aus der Aufsicht aus Abbildung 44 im Winkelbereich $11 < 2\theta < 26$. Für den Winkelbereich $11 < 2\theta < 26$ sind die einzelnen Pulverdiffraktogramme dargestellt.	92

Abbildung 46: Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramm von MnB ₄ (400 °C, Raumgruppe <i>Pnnm</i> (Nr. 58), lila). Blau: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm.	93
Abbildung 47: Zustandsdichte von MnB ₄ : A) in der beobachteten, dimerisierten Struktur mit einer deutlichen Pseudolücke und B) in der hypothetischen, „nicht dimerisierten“ Struktur (grau), welche ein Maximum bei E _F zeigt. Die Berechnung unter Berücksichtigung der Spinpolarisation (schwarz und grün) resultiert ebenfalls in einer Pseudolücke.	96
Abbildung 48: A) Gesamte-ELF-Konturen der kernnahen und der Valenzelektronen in der Ebene der Mn-Mn-Bindung. Dimere werden durch die blauen Verbindungslinien hervorgehoben. Die ELF-Isofläche wurde nur mit den Valenzelektronen berechnet und hat einen Wert von 0,80 zwischen den Boratomen, welcher eine hohe Lokalisierung im Borgerüst anzeigt. B) Berechnete COHP-Kuven für die Mangan-Mangan-Wechselwirkung in der hypothetischen und der dimerisierten (experimentellen) Struktur.	97
Abbildung 49: ¹¹ B-MAS-NMR-Spektrum von MnB ₄ .	98
Abbildung 50: Auftragung des elektrischen Widerstandes von MnB ₄ . Zwei Aufheiz- und Abkühlzyklen sind gezeigt.	100
Abbildung 51: Arrhenius-Auftragung der Messdaten des ersten Abkühlzyklus zur Bestimmung der Aktivierungsenergie von MnB ₄ .	101
Abbildung 52: Charakteristische Beladungskurve einer Härtemessung an einem MnB ₄ -Kristall.	102
Abbildung 53: Bestimmung des Elastizitätsmoduls (links) und der Härte (rechts) eines MnB ₄ -Einkristalls als Funktion der Endringtiefe.	103
Abbildung 54: Temperaturleitfähigkeit (links) und spezifische Wärmekapazität (rechts) von MnB ₄ .	104
Abbildung 55: Thermische Leitfähigkeit von MnB ₄ .	105
Abbildung 56: Hochtemperaturmessung der elektrischen Leitfähigkeit (links) und Messung des Seebeck-Koeffiziente (rechts) von MnB ₄ .	106
Abbildung 57: Auftragung des Gütefaktors zT von MnB ₄ .	106
Abbildung 58: Ausschnitt des Phasendreiecks des Mn-Cr-B-Systems nach Hawkins [130].	107

-
- Abbildung 59: Pulverdiffraktogramm von $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ verglichen mit CrB_2 (ICSD-Nr. 30461 [86], lila) und CrB_4 (grün). Blau: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm. 109
- Abbildung 60: Gitterparameter (a : lila, b : blau und c : grün) gegen *at. % Mangan*, links manganarmer Bereich, rechts manganreicher Bereich. 112
- Abbildung 61: Volumen der Elementarzelle von $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ gegen *at. % Mangan*. 113
- Abbildung 62: Auftragung des c/a -Verhältnisses von $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ gegen den Manganteil. 113
- Abbildung 63: Pulverdiffraktogramm von $\text{Mn}_{1-x}\text{Re}_x\text{B}_4$ verglichen mit ReB_2 (ICSD-Nr. 421522 [138], lila) und MnB_4 ($P2_1/c$, grün). Blau: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm. 117
- Abbildung 64: Pulverdiffraktogramm von $\text{Mn}_{0,23}\text{Re}_{0,77}\text{B}_2$ verglichen mit ReB_2 (ICSD-Nr. 421522 [138], lila). Blau: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm. 120

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Strukturdaten zu CrB ₄ (Andersson und Lundström) [7].	48
Tabelle 2: Strukturdaten zu CrB ₄ (Niu <i>et al.</i>) [78].	50
Tabelle 3: Theoretische Daten aus der Literatur zu Bulkmodul (<i>B</i>) und Schermodul (<i>G</i>) sowie theoretische Vickershärte (<i>H_v</i>) von CrB ₄ im Vergleich mit experimentellen Werten von WB ₄ .	51
Tabelle 4: Vergleich der in Raumgruppe <i>Immm</i> (Nr. 71) bestimmten Struktur von CrB ₄ mit den Literaturdaten [7].	56
Tabelle 5: Mess- und Verfeinerungsparameter für das Pulverdiffraktogramm von CrB ₄ (Abbildung 20).	58
Tabelle 6: Messdaten und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse von CrB ₄ .	59
Tabelle 7: Atomlagen und anisotrope Auslenkungsparameter von CrB ₄ .	59
Tabelle 8: Gitterparameter und Atomlagen der Einkristallstrukturanalyse und der Rietveld-Anpassung im Vergleich mit den Literaturdaten (Niu <i>et al.</i>) [78].	60
Tabelle 9: Atomabstände in CrB ₄ .	65
Tabelle 10: Bindungswinkel in CrB ₄ .	65
Tabelle 11: Ergebnisse der Mikrohärtemessungen nach Vickers an einem Agglomerat von CrB ₄ -Kristallen.	67
Tabelle 12: Mikrohärten verschiedener Chromboride.	68
Tabelle 13: Elektrische Widerstände verschiedener Chromboride im Vergleich mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert von CrB ₄ .	75
Tabelle 14: Kristallographische Daten von MnB ₄ [101].	78
Tabelle 15: Theoretische Daten aus der Literatur zum Bulkmodul (<i>B</i>) und Schermodul (<i>G</i>) sowie die theoretische Vickershärte (<i>H_v</i>) von MnB ₄ .	79
Tabelle 16: Ergebnisse der Einkristallstrukturverfeinerung von MnB ₄ .	84
Tabelle 17: Atomlagen und anisotrope Auslenkungsparameter von MnB ₄ .	85

Tabelle 18: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Struktur von MnB_4 .	86
Tabelle 19: Atomabstände von MnB_4 .	90
Tabelle 20: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Struktur von Hochtemperatur- MnB_4 .	94
Tabelle 21: ^{11}B -NMR-Daten im Vergleich mit den aus den DFT-Rechnungen erhaltenen Bader-Ladungen.	99
Tabelle 22: Mess- und Gitterparameter für $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ und $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2$ nach Rietveld-Verfeinerung.	110
Tabelle 23: Synthesen der ternären Phasen von Chrom-Mangan-Tetraborid.	111
Tabelle 24: Gitterparameter und Volumina der Elementarzellen von $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$. Bei Phasen, die in der Raumgruppe <i>Pnmm</i> kristallisieren, ist das verdoppelte Volumen angegeben.	114
Tabelle 25: Gitterparameter und Volumina der Elementarzellen von $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2$. Für die Phasen $0,7 < x < 0,9$ wurden die Gitterparameter interpoliert.	115
Tabelle 26: Strukturbestimmung von $\text{Mn}_{0,19}\text{Re}_{0,81}\text{B}_2$.	118
Tabelle 27: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Struktur von $\text{Mn}_{0,23}\text{Re}_{0,77}\text{B}_2$.	121

6 Literaturverzeichnis

- [1] Riedel, E. und Janiak, C., *Anorganische Chemie*, De Gruyter, 2008.
- [2] Janiak, C., Meyer, H.-J., Gudat, D., Alsfasser, R. und Meyer, H.-J., *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter 2012.
- [3] Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y. und Akimitsu, J., *Superconductivity at 39 K in magnesium diboride*, Nature (London, U. K.), 2001, **410**, (6824), 63-64.
- [4] Surface Technology Corp., *Corrosion-resistant, chromium boride coated articles*, 1971.
- [5] Sue, A.J., Tucker, R.C. Jr. und Nemeth, P.J., *Chromium boride coatings*, 2001.
- [6] Shyrovkov, V.V., Vasylyv, K.B., Arendar, L.A. und Rudkovs'kyi, E.M., *Specific features of formation and properties of boron-chromium coatings obtained on steels in lithium melt*, Mater Sci, 2011, **46**, (4), 440-47.
- [7] Andersson, S. und Lundström, T., *Crystal Structure of CrB₄*, Acta Chemica Scandinavica, 1968, **22**, (10), 3103-10.
- [8] Burdett, J.K. und Canadell, E., *Chromium boride (CrB₄) and manganese boride (MnB₄): electronic structures of two unusual systems containing the tetragonal carbon net*, Inorg. Chem., 1988, **27**, (24), 4437-44.
- [9] Xu, B.H., Wang, Y.X. und Lo, V.C., *First-principles study of CrB₄ as a high shear modulus compound*, Phys Status Solidi-R, 2011, **5**, (1), 13-15.
- [10] Kolmogorov, A.N., Shah, S., Margine, E.R., Bialon, A.F., Hammerschmidt, T. und Drautz, R., *New Superconducting and Semiconducting Fe-B Compounds Predicted with an Ab Initio Evolutionary Search*, Physical Review Letters, 2010, **105**, (21), 217003.
- [11] Schmidt, G. und Gruehn, R., *Absorption and desorption of water from quartz glass*, J. Cryst. Growth, 1982, **57**, (3), 585-92.
- [12] National Instruments, *LabVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench), Version 8.2.1*, 2007.
- [13] Biot, Boutron, C., Henry, O., Barreswil, Rilliet und Pohl, J.J., *Notizen*, Journal für Praktische Chemie, 1852, **56**, (1), 53-64.
- [14] van Arkel, A.E. und de Boer, J.H., *Darstellung von reinem Titanium-, Zirkonium-, Hafnium- und Thoriummetall*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1925, **148**, (1), 345-50.
- [15] Schaefer, H., *Chemische Transportreaktionen, der Transport anorganischer Stoffe ueber die Gasphase und seine Anwendung*. 1962: Verlag Chemie GmbH.
- [16] Bragg, W.H. und Bragg, W.L., *The Reflection of X-rays by Crystals*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1913, **88**, (605), 428-38.
- [17] STOE & Cie GmbH, *STOE STADI P brochure*. 2010, STOE & Cie GmbH.
- [18] STOE & Cie GmbH, *STOE Win XPOW, Version 1.10*, 2002.
- [19] JCPDS - International Centre for Diffraction Data (ICDD), *PDF-2 Release 2001 Sets 1-51 plus 70-89*. 2001,
- [20] Bruker AXS, *TOPAS, Version 4.2*, 2009.
- [21] Bergerhoff, G. und Brown, I.D., *Crystallographic databases*, International Union of Crystallography, Chester, 1987, 77-95.
- [22] Belsky, A., Hellenbrandt, M., Karen, V.L. und Luksch, P., *New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design*, Acta Crystallographica Section B, 2002, **58**, (3 Part 1), 364-69.
- [23] Jansen, E., Schafer, W. und Will, G., *R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement*, Journal of Applied Crystallography, 1994, **27**, (4), 492-96.
- [24] Hill, R.J. und Fischer, R.X., *Profile agreement indices in Rietveld and pattern-fitting analysis*, Journal of Applied Crystallography, 1990, **23**, (6), 462-68.

- [25] STOE & Cie GmbH, *X-area (Version 1.18) and X-red32 (Version 1.04)*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2002.
- [26] Sheldrick, G., *A short history of SHELX*, Acta Crystallographica Section A, 2008, **64**, (1), 112-22.
- [27] STOE & Cie GmbH, *STOE IPDS II brochure*, GmbH, S. C., 2010.
- [28] Müller, U., *Kristallographische Gruppe-Untergruppe-Beziehungen und ihre Anwendung in der Kristallchemie*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2004, **630**, (11), 1519-37.
- [29] Barlow, W., *Probable Nature of the Internal Symmetry of Crystals-*, Nature (London, U. K.), 1883, **29**, (738), 3.
- [30] Neubüser, J. und Wondratschek, H., *Untergruppen der Raumgruppen*, Kristall und Technik, 1966, **1**, (4), 529-43.
- [31] *International Tables for Crystallography Volume A1: Symmetry relations between space groups*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [32] Bärnighausen, H., *Group-subgroup relations between space groups: a useful tool in crystal chemistry*, MATCH, 1980, **9**, 139-75.
- [33] Hermann, C., XXXV. *Zur systematischen Strukturtheorie. IV. Untergruppen*, Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 1929, **69**, (1), 533-55.
- [34] Laws, D.D., Bitter, H.-M.L. und Jerschow, A., *Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie in der Chemie*, Angewandte Chemie, 2002, **114**, (17), 3224-59.
- [35] Bräuniger, T. und Jansen, M., *Solid-state NMR Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei in Inorganic Chemistry*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2013, **639**, (6), 857-79.
- [36] Cohen, M.H. und Reif, F., *Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids*, in *Solid State Physics*, Frederick, S. und David, T., 1957, Academic Press. 321-438.
- [37] Brunklaus, G., Spiess, H.-W. und Eckert, H., *Solid State NMR: A Versatile Tool in Solid State Chemistry and Materials Science*, in *Methods in Physical Chemistry*. 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 85-158.
- [38] Atkins, P.W., *Quanten*. 2. Auflage, 1993, VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- [39] Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*. 3. Auflage, 2001, WILEY-VCH Verlag GmbH.
- [40] Veeman, W.S., *Carbon-13 chemical shift anisotropy*, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 1984, **16**, 193-235.
- [41] Pyykkö, P., *Spectroscopic nuclear quadrupole moments*, Molecular Physics, 2001, **99**, (19), 1617-29.
- [42] Koller, H., Engelhardt, G., Kentgens, A.P.M. und Sauer, J., *²³Na NMR Spectroscopy of Solids: Interpretation of Quadrupole Interaction Parameters and Chemical Shifts*, The Journal of Physical Chemistry, 1994, **98**, (6), 1544-51.
- [43] Andrew, E.R., Bradbury, A. und Eades, R.G., *Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal rotated at High Speed*, Nature, 1958, **182**, (4650), 1659-59.
- [44] Lowe, I.J., *Free Induction Decays of Rotating Solids*, Physical Review Letters, 1959, **2**, (7), 285-87.
- [45] Hohenberg, P. und Kohn, W., *Inhomogeneous Electron Gas*, Physical Review, 1964, **136**, (3B), B864-B71.
- [46] Kohn, W. und Sham, L.J., *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review, 1965, **140**, (4A), A1133-A38.
- [47] Barone, V., Adamo, C. und Mele, F., *Comparison of conventional and hybrid density functional approaches. Cationic hydrides of first-row transition metals as a case study*, Chemical Physics Letters, 1996, **249**, (3-4), 290-96.
- [48] Becke, A.D. und Edgecombe, K.E., *A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems*, The Journal of Chemical Physics, 1990, **92**, (9), 5397-403.

- [49] Savin, A., Nesper, R., Wengert, S. und Fässler, T.F., *Die Elektronenlokalisierungsfunktion ELF*, *Angewandte Chemie*, 1997, **109**, (17), 1892-918.
- [50] Jepsen, O. und Andersen, O.K., *Calculated electronic structure of the sandwiched 1 metals LaI₂ and CeI₂: Application of new LMTO techniques*, *Z. Physik B - Condensed Matter*, 1995, **97**, (1), 35-47.
- [51] Bader, R.F.W., *Atoms in molecules*, *Accounts of Chemical Research*, 1985, **18**, (1), 9-15.
- [52] Koepernik, K. und Eschrig, H., *Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme*, *Phys Rev B*, 1999, **59**, (3), 1743-57.
- [53] Opahle, I., Koepernik, K. und Eschrig, H., *Full-potential band-structure calculation of iron pyrite*, *Phys Rev B*, 1999, **60**, (20), 14035-41.
- [54] Koepernik, K., Velický, B., Hayn, R. und Eschrig, H., *Self-consistent LCAO-CPA method for disordered alloys*, *Phys Rev B*, 1997, **55**, (9), 5717-29.
- [55] Kresse, G. und Hafner, J., *Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals*, *Phys Rev B*, 1993, **48**, (17), 13115-18.
- [56] Kresse, G. und Furthmüller, J., *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*, *Phys Rev B*, 1996, **54**, (16), 11169-86.
- [57] Lueken, H., *Superconducting Quantum Interference Device Magnetometry*, in *Methods in Physical Chemistry*. 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 763-95.
- [58] Spaldin, N.A., *Magnetic Materials Fundamentals and Applications*. 2 ed. 2012: Cambridge University Press.
- [59] Langevin, P., *Magnétisme et théorie des électrons*, *Ann. Chim. Phys.*, 1905, **4**, (8), 70-127.
- [60] Josephson, B.D., *Possible new effects in superconductive tunnelling*, *Physics Letters*, 1962, **1**, (7), 251-53.
- [61] McElfresh, M., *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System*. 1994 Quantum Design, Inc.
- [62] Kassing, R., Blügel, S., Bergmann, L. und Schaefer, C., *Lehrbuch der Experimentalphysik 6 Festkörper / Hrsg.: Rainer Kassing. Autoren: Stefan Blügel. 2., überarb. Aufl.* 2005, Berlin: De Gruyter. XVII, 972.
- [63] Snyder, G.J. und Toberer, E.S., *Complex thermoelectric materials*, *Nat Mater*, 2008, **7**, (2), 105-14.
- [64] Parker, W.J., Jenkins, R.J., Butler, C.P. und Abbott, G.L., *Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity*, *Journal of Applied Physics*, 1961, **32**, (9), 1679-84.
- [65] Taylor, R.E. und Clark, L.M., III, *Finite pulse time effects in flash diffusivity method*, *High Temp. - High Pressures*, 1974, **6**, (1), 65-72.
- [66] Clark III, L.M. und Taylor, R.E., *Radiation loss in the flash method for thermal diffusivity*, *Journal of Applied Physics*, 1975, **46**, (2), 714-19.
- [67] Epel'baum, V.A., Sevast'yanov, N.G., Gurevich, M.A. und Zhdanov, G.S., *On phases formed in the system chromium-boron. In the boron-rich region*, *J Struct Chem*, 1960, **1**, (1), 55-56.
- [68] Cueilleron, J., Lahet, G., Thevenot, F. und Pâris, R.A., *Nouvelle methode d'obtention de borures metalliques*, *Journal of the Less Common Metals*, 1971, **24**, (3), 317-22.
- [69] Portnoi, K.I. und Romashov, V.M., *Binary constitution diagrams of systems composed of various elements and boron - A review*, *Powder Metall Met Ceram*, 1972, **11**, (5), 378-84.
- [70] Liao, P.K. und Spear, K.E., *The B-Cr (Boron-Chromium) system*, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1986, **7**, (3), 232-37.
- [71] Malyshev, V.V., Kushkhov, B., Shapoval, V.I. und Gasviani, S.G., *Electrolytic Powders of Silicides and Borides of Chrome*, *Powder Metall Met C+*, 1994, **33**, (1-2), 11-13.
- [72] Malyshev, V.V., *Theoretical Foundations and Implementation of the High-Temperature Electrosynthesis of Chromium, Molybdenum, and Tungsten Silicides and Borides in Ionic Melts*, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2002, **36**, (1), 67-79.

- [73] Malyshev, V.V., Kushkhov, H.B. und Shapoval, V.I., *High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of VI-group metals in ionic melts*, J Appl Electrochem, 2002, **32**, (5), 573-79.
- [74] Malyshev, V., Gab, A., Shakhnin, D., Popescu, A.-M., Constantin, V. und Olteanu, M., *High temperature electrochemical synthesis of molybdenum, tungsten and chromium borides from halide-oxide melts*, Rev. Roum. Chim., 2010, **55**, (4), 233-38.
- [75] Janiak, C., Klapötke, T., Meyer, H.-J., Alsfasser, R. und Riedel, E., *Moderne Anorganische Chemie*. 2008.
- [76] Knappschneider, A., Litterscheid, C., Kurzman, J., Seshadri, R. und Albert, B., *Crystal Structure Refinement and Bonding Patterns of CrB₄: A Boron-Rich Boride with a Framework of Tetrahedrally Coordinated B Atoms*, Inorganic Chemistry, 2011, **50**, (21), 10540-42.
- [77] Knappschneider, A., Litterscheid, C., Dzivenko, D., Kurzman, J.A., Seshadri, R., Wagner, N., Beck, J., Riedel, R. und Albert, B., *Possible Superhardness of CrB₄*, Inorganic Chemistry, 2013, **52**, (2), 540-42.
- [78] Niu, H.Y., Wang, J.Q., Chen, X.Q., Li, D.Z., Li, Y.Y., Lazar, P., Podlucky, R. und Kolmogorov, A.N., *Structure, bonding, and possible superhardness of CrB₄*, Phys Rev B, 2012, **85**, (14).
- [79] Li, B., Sun, H., Zang, C. und Chen, C., *Fundamental constraints on the strength of transition-metal borides: The case of CrB₄*, Phys Rev B, 2013, **87**, (17), 174106.
- [80] Liang, Y., Zhong, Z. und Zhang, W., *A thermodynamic criterion for designing superhard transition-metal borides with ultimate boron content*, Computational Materials Science, 2013, **68**, (0), 222-28.
- [81] Wang, B., Wang de, Y., Cheng, Z., Wang, X. und Wang, Y.X., *Phase stability and elastic properties of chromium borides with various stoichiometries*, Chemphyschem, 2013, **14**, (6), 1245-55.
- [82] Pan, Y., Zheng, W.T., Guan, W.M., Zhang, K.H. und Fan, X.F., *First-principles study on the structure, elastic properties, hardness and electronic structure of TMB₄ (TM=Cr, Re, Ru and Os) compounds*, J Solid State Chem, 2013, **207**, (0), 29-34.
- [83] Chong, X., Jiang, Y., Zhou, R. und Feng, J., *Elastic properties and electronic structures of Cr_xB_y as superhard compounds*, J Alloy Compd, 2014, **610**, (0), 684-94.
- [84] Wang, M., Li, Y., Cui, T., Ma, Y. und Zou, G., *Origin of hardness in WB₄ and its implications for ReB₄, TaB₄, MoB₄, TcB₄, and OsB₄*, Appl Phys Lett, 2008, **93**, (10), -.
- [85] Knappschneider, A., *Das binäre System Bor-Chrom*. 2010, Technische Universität Darmstadt: Darmstadt. 76.
- [86] Post, B., Glaser, F.W. und Moskowitz, D., *Transition metal diborides*, Acta Metallurgica, 1954, **2**, (1), 20-25.
- [87] Andersson, S. und Lundström, T., *The solubility of chromium in β-rhombohedral boron as determined in CrB~41 by single-crystal diffractometry*, J Solid State Chem, 1970, **2**, (4), 603-11.
- [88] Pakhomov, V.I., Goryunov, A.V., Pakhomov, P.V. und Chibiskova, N.T., *Structure of α-quartz crystal containing iron (3+) impurities*, Zh. Neorg. Khim., 1993, **38**, (1), 44-50.
- [89] Cumberland, R.W., Weinberger, M.B., Gilman, J.J., Clark, S.M., Tolbert, S.H. und Kaner, R.B., *Osmium Diboride, An Ultra-Incompressible, Hard Material*, Journal of the American Chemical Society, 2005, **127**, (20), 7264-65.
- [90] Chen, Z.Y., Xiang, H.J., Yang, J., Hou, J.G. und Zhu, Q., *Structural and electronic properties of OsB₂: A hard metallic material*, Phys Rev B, 2006, **74**, (1), 012102.
- [91] Šimůnek, A., *Anisotropy of hardness from first principles: The cases of ReB₂ and OsB₂*, Phys Rev B, 2009, **80**, (6), 060103.
- [92] Okada, S., Kudou, K., Iizumi, K., Kudaka, K., Higashi, I. und Lundström, T., *Single-crystal growth and properties of CrB, Cr₃B₄, Cr₂B₃ and CrB₂ from high-temperature aluminum solutions*, Journal of Crystal Growth, 1996, **166**, (1-4), 429-35.

- [93] Perdew, J.P., Burke, K. und Ernzerhof, M., *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Physical Review Letters, 1996, **77**, (18), 3865-68.
- [94] Blöchl, P.E., *Projector augmented-wave method*, Phys Rev B, 1994, **50**, (24), 17953-79.
- [95] Kresse, G. und Joubert, D., *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*, Phys Rev B, 1999, **59**, (3), 1758-75.
- [96] Perdew, J.P. und Wang, Y., *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys Rev B, 1992, **45**, (23), 13244-49.
- [97] Fruchart, R. und Michel, A., *A new boride of manganese, MnB₄*, Compt. rend., 1960, **251**, 2953-4.
- [98] Aléonard, S., *Deux nouveaux borures de manganèse obtenus par électrolyse ignée*, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 1961, **253**, 1213-5.
- [99] Markovskii, L.Y. und Bezruk, E.T., *Phase composition of compounds forming in the manganese-boron systems rich in boron*, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 1967, **40**, (6), 1199-203.
- [100] Andersson, S., *Crystal structure of MnB₄*, Acta Chem. Scand., 1969, **23**, (2), 687-8.
- [101] Andersson, S. und Carlsson, J.O., *Crystal structure of manganese tetraboride*, Acta Chem. Scand., 1970, **24**, (5), 1791-9.
- [102] Cely, A., Tergenius, L.-E. und Lundström, T., *Microhardness measurements and phase analytical studies in the Mn-B system*, Journal of the Less Common Metals, 1978, **61**, (2), 193-98.
- [103] Wang, B., Li, X., Wang, Y.X. und Tu, Y.F., *Phase Stability and Physical Properties of Manganese Borides: A First-Principles Study*, The Journal of Physical Chemistry C, 2011, **115**, (43), 21429-35.
- [104] Gou, H., Li, Z., Niu, H., Gao, F., Zhang, J., Ewing, R.C. und Lian, J., *Unusual rigidity and ideal strength of CrB₄ and MnB₄*, Appl Phys Lett, 2012, **100**, (11).
- [105] Zhao, W.-J. und Xu, B., *First-principles calculations of MnB₄, TcB₄, and ReB₄ with the MnB₄-type structure*, Computational Materials Science, 2012, **65**, (0), 372-76.
- [106] Meng, X., Bao, K., Zhu, P., He, Z., Tao, Q., Li, J., Mao, Z. und Cui, T., *Manganese borides synthesized at high pressure and high temperature*, Journal of Applied Physics, 2012, **111**, (11), -.
- [107] Khmelevskiy, S., Redinger, J., Shick, A.B. und Mohn, P., *One-dimensional magnetism of one-dimensional metallic chains in bulk MnB₄*, arXiv.org, e-Print Arch., Condens. Matter, 2013, 1-11, arXiv:1311.5518v1 [cond-mat.mtrl-sci].
- [108] Knappschneider, A., Litterscheid, C., George, N.C., Brgoch, J., Wagner, N., Beck, J., Kurzman, J.A., Seshadri, R. und Albert, B., *Peierls-Distorted Monoclinic MnB₄ with a Mn-Mn Bond*, Angewandte Chemie International Edition, 2014, **53**, (6), 1684-88.
- [109] Gou, H., Tsirlin, A.A., Bykova, E., Abakumov, A.M., Van Tendeloo, G., Richter, A., Ovsyannikov, S.V., Kurnosov, A.V., Trots, D.M., Konôpková, Z., Liermann, H.-P., Dubrovinsky, L. und Dubrovinskaia, N., *Peierls distortion, magnetism, and high hardness of manganese tetraboride*, Phys Rev B, 2014, **89**, (6), 064108.
- [110] Niu, H., Chen, X.-Q., Ren, W., Zhu, Q., Oganov, A.R., Li, D. und Li, Y., *Variable-composition structural optimization and experimental verification of MnB₃ and MnB₄*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2014.
- [111] Yang, M., Wang, Y., Yao, J., Li, Z., Zhang, J., Wu, L., Li, H., Zhang, J. und Gou, H., *Structural distortion and band gap opening of hard MnB₄ in comparison with CrB₄ and FeB₄*, J Solid State Chem, 2014, **213**, (0), 52-56.
- [112] Tremel, W., Seshadri, R. und Finckh, E.W., *Metall oder Nichtmetall? Das ist hier die Frage! Festkörperphysik für Chemiker*, Chemie in unserer Zeit, 2001, **35**, (1), 42-58.
- [113] Ruhl, R. und Jeitschko, W., *Stacking variants of MnP₄: preparation and structure of 6-MnP₄*, Acta Crystallographica Section B, 1981, **37**, (1), 39-44.
- [114] Dahl, L.F. und Rundle, R.E., *The crystal structure of dimanganese decacarbonyl Mn₂(CO)₁₀*, Acta Crystallographica, 1963, **16**, (5), 419-26.

- [115] Goodenough, J.B., *The two components of the crystallographic transition in VO₂*, J Solid State Chem, 1971, **3**, (4), 490-500.
- [116] Kucharczyk, D. und Niklewski, T., *Accurate X-ray determination of the lattice parameters and the thermal expansion coefficients of VO₂ near the transition temperature*, Journal of Applied Crystallography, 1979, **12**, (4), 370-73.
- [117] Morin, F.J., *Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature*, Physical Review Letters, 1959, **3**, (1), 34-36.
- [118] Weber, C., O'Regan, D.D., Hine, N.D.M., Payne, M.C., Kotliar, G. und Littlewood, P.B., *Vanadium Dioxide: A Peierls-Mott Insulator Stable against Disorder*, Physical Review Letters, 2012, **108**, (25), 256402.
- [119] Hochrein, O., Grin, Y. und Kniep, R., *The Hexanitridodimanganate(IV) Li₆Ca₂[Mn₂N₆]: Preparation, Crystal Structure, and Chemical Bonding*, Angewandte Chemie International Edition, 1998, **37**, (11), 1582-85.
- [120] Stone, F.G.A., *Metall-Kohlenstoff- und Metall-Metall-Mehrfachbindungen als Liganden in der Übergangsmetallchemie: Die Isolobal-Beziehung*, Angewandte Chemie, 1984, **96**, (2), 85-96.
- [121] Zhang, Z., Li, Q.-s., Xie, Y., King, R.B. und Schaefer Iii, H.F., *Binuclear manganese carbonyl thiocarbonyls: metal-metal multiple bonds versus four-electron donor thiocarbonyl groups*, New Journal of Chemistry, 2010, **34**, (1), 92-102.
- [122] Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., Durand, J.-O., Bujoli, B., Gan, Z. und Hoatson, G., *Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra*, Magnetic Resonance in Chemistry, 2002, **40**, (1), 70-76.
- [123] Lue, C.S., Su, T.H., Xie, B.X., Chen, S.K., MacManus-Driscoll, J.L., Kuo, Y.K. und Yang, H.D., *Effects of Fe substitution on T_c suppression of MgB₂: A ¹¹B NMR study*, Phys Rev B, 2006, **73**, (21), 214505.
- [124] Ferreira, A.R., Küçükbenli, E., Leitão, A.A. und de Gironcoli, S., *Ab initio ²⁷Al NMR chemical shifts and quadrupolar parameters for Al₂O₃ phases and their precursors*, Phys Rev B, 2011, **84**, (23), 235119.
- [125] Murakami, M., Shimizu, T., Tansho, M., Takano, Y., Ishii, S., Ekimov, E.A., Sidorov, V.A. und Takegoshi, K., *¹⁰B and ¹¹B high-resolution NMR studies on boron-doped diamond*, Physica C: Superconductivity, 2010, **470**, **Supplement 1**, (0), S625-S26.
- [126] Oliver, W.C. und Pharr, G.M., *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, Journal of Materials Research, 1992, **7**, (06), 1564-83.
- [127] Oliver, W.C. und Pharr, G.M., *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*, Journal of Materials Research, 2004, **19**, (01), 3-20.
- [128] Telegus, V.S. und Kuz'ma, Y.B., *X-ray structural study of chromium-manganese-boron system*, Visn. L'viv. Derzh. Univ., Ser. Khim., 1969, **No. 11**, 21-4.
- [129] Pradelli, G. und Gianoglio, C., *Solid-state equilibria in chromium-manganese-boron systems*, Metall. Ital., 1976, **68**, (4), 191-4.
- [130] Hawkins, D.T., *The B-Cr-Mn system (Boron-Chromium-Manganese)*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1981, **2**, (1), 107-07.
- [131] Taguchi, K., Kudo, Y. und Masuda, K., *High tensile manganese-chromium-boron steel casting suitable for welding*, Imono, 1974, **46**, (3), 218-24.
- [132] Ishii, T., Shimada, M. und Koizumi, M., *Synthesis and magnetic properties of manganese chromium boride ((Mn_{1-x}Cr_x)₃B₄) and manganese molybdenum boride ((Mn_{1-x}Mo_x)₃B₄)*, Inorganic Chemistry, 1982, **21**, (4), 1670-74.
- [133] Bialon, A.F., Hammerschmidt, T., Drautz, R., Shah, S., Margine, E.R. und Kolmogorov, A.N., *Possible routes for synthesis of new boron-rich Fe-B and Fe_{1-x}Cr_xB₄ compounds*, Appl Phys Lett, 2011, **98**, (8).

-
- [134] Okada, S., Atoda, T., Higashi, I. und Takahashi, Y., *Preparation of CrB, Cr₃B₄, and CrB₂ Single Crystals Using Molten Aluminum Flux*, NIPPON KAGAKU KAISHI, 1985, **1985**, (1), 1-8.
- [135] Gou, H., Steinle-Neumann, G., Bykova, E., Nakajima, Y., Miyajima, N., Li, Y., Ovsyannikov, S.V., Dubrovinsky, L.S. und Dubrovinskaia, N., *Stability of MnB₂ with AlB₂-type structure revealed by first-principles calculations and experiments*, Appl Phys Lett, 2013, **102**, (6), -.
- [136] Telegus, V.S. und Kuz'ma, Y.B., *X-ray investigation of a rhenium-manganese-boron system*, Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A, 1969, **31**, (10), 945-8.
- [137] Telegus, V.S., *Reaction of Groups VI and VII transition metals with boron*, Khim. Khim. Tekhnol., 1970, **No. 1**, 96-100.
- [138] Frotscher, M., Hölzel, M. und Albert, B., *Crystal Structures of the Metal Diborides ReB₂, RuB₂, and OsB₂ from Neutron Powder Diffraction* Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2010, **636**, (9-10), 1783-86.

Arno Knappschneider

Kohlbrandstr. 22

60385 Frankfurt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Frankfurt, den 01. September 2014

Arno Knappschneider

Arno Knappschneider

Kohlbrandstr. 22

60385 Frankfurt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Frankfurt, den 01. September 2014

Arno Knappschneider

Kurzer Lebenslauf

1981 geboren

2001 Abitur, Karl-Rehbein-Schule, Gymnasium der Stadt Hanau

07/2001 – 03/2002 Wehrdienst, Deutsche Marine

04/2002 – 11/2010 Diplomstudium Chemie, Technische Universität Darmstadt

01/2011 – 09/2014 Promotionsstudium Chemie und wissenschaftlicher Mitarbeiter an
der Technischen Universität Darmstadt

Frankfurt, den 01. September 2014

Arno Knappschneider