

Binäre und ternäre Boride der Erdalkalimetalle

Synthesen, Kristallstrukturen und Eigenschaften

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2006

vorgelegt von

Ruth Schmitt

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 2006

Dekan: Prof. Dr. S. Laufer

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-J. Meyer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Schweda

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2002 bis Februar 2006 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. H.-J. Meyer angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Meyer danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, für die guten Arbeitsbedingungen, die weit reichenden Freiheiten bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten sowie die stete Diskussionsbereitschaft während meiner Promotionszeit.

Weiterer Dank gilt:

Der Studienstiftung des deutschen Volkes für die finanzielle und ideelle Unterstützung dieser Arbeit.

PD Dr. Thomas Wenzel für die Mikrosondenanalytik der Magnesiumboride.

Prof. Takao Mori für ICP-AES-Messungen.

Prof. Barbara Albert und Dr. Kathrin Hoffmann für die Aufnahme von EEL-Spektren.

Dr. Klaus Eichele für die Festkörper-MAS-NMR-Messungen der Tetraboride.

Ganz besonderer Dank geht an alle jetzigen und früheren Mitglieder der Arbeitsgruppe, Simone, Michael, Martina, Jochen, Sonja, Kathrin, Markus, Björn, Peter, Marco, Christoph, Heinz-Jürgen, Haipeng und Srinii für das ausgezeichnete und sehr freundschaftliche Arbeitsklima. Außerdem möchte ich ihnen für die tatkräftige Hilfe bei Strukturlösungen, magnetischen und thermischen Messungen, Auswertung und Interpretation der Ergebnisse, Computerproblemen und beim Korrigieren der Doktorarbeit danken.

Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Strähle, Prof. Schweda und den Mitgliedern ihrer Arbeitskreise für das angenehme Arbeitsklima im 9. Stock.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die Unterstützung und Motivation während meines gesamten Studiums und meiner Promotion. Besonders möchte ich Anne und Andreas für die ausdauernde Geduld danken.

Zuletzt sei allen hier nicht namentlich genannten Personen und Institutionen gedankt, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Magnesiumboride..... | 3 |
| 2.1 Magnesiumdiborid | 7 |
| 2.1.1 Versuche zur Reindarstellung von MgB ₂ | 7 |
| 2.1.2 Elektronische Struktur | 21 |
| 2.2 MgB ₁₂ | 24 |
| 2.3 Untersuchungen zum Phasendiagramm Magnesium–Bor..... | 27 |
| 2.3.1 Thermische Zersetzung der Boride | 27 |
| 2.3.2 Temperaturabhängigkeit des Phasenbestandes bei dem Mg/B-Verhältnis von 1:4 | 28 |
| 2.3.3 Temperaturabhängigkeit des Phasenbestandes bei dem Mg/B-Verhältnis von 1:8 | 29 |
| 2.3.4 Temperaturabhängigkeit des Phasenbestandes bei dem Mg/B-Verhältnis von 1:11 | 31 |
| 2.3.5 Reaktion der höheren Boride mit Magnesium | 32 |
| 2.4 Zusammenfassung | 32 |
| 3 Ternäre Mg-Übergangsmetall-Boride | 34 |
| 3.1 Versuche zur Darstellung von Mg-ÜM-Boriden mit ÜM = Zr, Mo, W, Au, Zn... | 35 |
| 3.2 Mg ₃ IrB ₈ | 36 |
| 3.2.1 Darstellung | 36 |
| 3.2.2 Röntgenographische Untersuchung | 36 |
| 3.2.3 Strukturbeschreibung | 39 |
| 3.2.4 Magnetische Eigenschaften | 40 |
| 3.2.5 Elektronische Eigenschaften | 41 |
| 3.3 Mg ₈ Pt ₄ B | 44 |
| 3.3.1 Darstellung | 44 |
| 3.3.2 Röntgenographische Untersuchung | 44 |
| 3.3.3 Strukturbeschreibung | 47 |
| 3.3.4 Magnetische Eigenschaften | 48 |
| 3.3.5 ICP-AES-Analyse | 51 |
| 4 PtMg ₂ | 52 |
| 4.1 Darstellung | 52 |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| 4.2 Röntgenographische Untersuchung | 52 |
| 4.3 Strukturbeschreibung..... | 54 |
| 4.4 Magnetische Eigenschaften..... | 58 |
| 5 $\text{CaB}_{4-x}\text{C}_x$ | 60 |
| 5.1 Darstellung | 61 |
| 5.2 Röntgenographische Untersuchung | 62 |
| 5.3 Strukturbeschreibung..... | 63 |
| 5.4 Analytik | 65 |
| 5.4.1 EELS | 65 |
| 5.4.2 ICP-AES | 66 |
| 5.4.3 Festkörper-NMR..... | 66 |
| 5.5 Magnetische Eigenschaften..... | 70 |
| 5.6 Elektronische Struktur..... | 71 |
| 5.7 Untersuchungen zum Reaktionsverlauf | 75 |
| 5.8 Zusammenfassung | 77 |
| 5.9 Versuche zur Darstellung anderer Tetraboride mit zweiwertigen Kationen | 79 |
| 6 Versuche zur Darstellung von gemischten Ca-SE-Tetraboriden | 81 |
| 6.1 Synthesversuche von gemischten $\text{Ca}_{1-y}\text{SE}_y\text{B}_{1-x}\text{C}_x$ mit SE = Pr, Er oder Gd .. | 83 |
| 6.2 Magnetische Messungen..... | 84 |
| 7 Zusammenfassung..... | 89 |
| 8 Literaturverzeichnis | 91 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-----------------|--|
| Abb. | Abbildung |
| B | Magnetfeld |
| BSE-Bild | Backscattered Electron-Bild |
| bzw. | beziehungsweise |
| COOP | Crystal Orbital Overlap Population |
| CVD | Chemical Vapor Dispersion |
| DOS | Density of States |
| DTA | Differential-Thermoanalyse |
| E | Energie |
| ε_F | Fermi-Niveau |
| EELS | Electron Energy Loss Spectroscopy |
| emu | electromagnetic unit |
| EPMA | Electron Probe Microanalysis |
| et al. | et alii |
| EtOH | Ethanol |
| FC | Field cooled |
| Hc1 | erste kritische Magnetfeldstärke |
| Hc2 | zweite kritische Magnetfeldstärke |
| ICP-AES | Induktiv gekoppeltes Plasma-Atomemissionsspektroskopie |
| Kap. | Kapitel |
| M | Metall |
| MAS | Magic Angle Spinning |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| ppm | parts per million |
| PSD | Position-sensitiv Detector |
| r | Radius |
| ROP | Reduced Overlap Population |
| RT | Raumtemperatur |
| SE | Seltenerdmetall |
| T | Temperatur |
| T_C | Curie-Temperatur |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-----------|---|
| T_c | Sprungtemperatur |
| T_N | Néel-Temperatur |
| θ | Reflexionswinkel Theta |
| TG | Thermogravimetrie |
| TUP | Temperaturunabhängiger Paramagnetismus |
| U_{iso} | isotroper Auslenkungsparameter |
| ÜM | Übergangsmetall |
| WDX | Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy |
| Z | Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle |
| ZFC | Zero field cooled |

1 Einleitung

Metallboride sind aufgrund ihrer interessanten Eigenschaften als Hochleistungsmaterialien in den verschiedensten Bereichen zu finden. Übergangsmetallboride zeichnen sich durch hohe Schmelzpunkte und Härten aus, so dass beispielsweise TiB_2 als Keramik zur Herstellung von Formteilen eingesetzt wird. Die Boride der Seltenerdmetalle mit der Zusammensetzung LnB_6 sind gute metallische Leiter sowie thermische Emitter, weshalb LaB_6 als Hochleistungselektrode im Elektronenmikroskop Verwendung findet. Überraschend war 2001 die Entdeckung der Supraleitfähigkeit in MgB_2 , das eine ungewöhnlich hohe Sprungtemperatur von 39 K aufweist und von dem man sich deshalb in der Zukunft industrielle Einsatzmöglichkeiten verspricht. Auch in ternären Systemen existieren Verbindungen, die in der Technik zum Einsatz kommen. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ wird wegen seiner hartmagnetischen Eigenschaften als Dauermagnetwerkstoff verwendet.

Metallboride können in sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen auftreten, typischerweise M_2B , MB , MB_2 , MB_4 und MB_6 . Bei den hier aufgeführten Formeltypen nimmt der Borgehalt und damit auch die Vernetzung der Bor-Teilstruktur, anhand derer die Boride eingeteilt werden können, zu. Auf der einen Seite gibt es metallreiche Boride, z. B. M_2B , bei denen es sich um Einlagerungsverbindungen mit isolierten Borid-Ionen in oktaedrischen oder tetraedrischen Lücken des Metallgitters und mit Metall–Metall-Bindungen handelt. Auf der anderen Seite existieren borreiche Metallboride, in denen kondensierte Borgerüste vorliegen und die keine Metall–Metall-Bindungen ausbilden. In den Boriden der Zusammensetzung MB bilden sich bereits Bor-Zick-Zack-Ketten, die den Si^{2-} -Ketten in der Zintl-Phase CaSi entsprechen. In den Boriden des Formeltyps MB_2 kommt es zur Bildung planarer oder gewellter Sechsringschichten. Meistens handelt es sich um den AlB_2 -Typ, in dem planare graphitanaloge hexagonale Netze vorliegen, die aber, im Gegensatz zu Graphit, primitiv gestapelt sind. MgB_2 kristallisiert beispielsweise in diesem Strukturtyp. Bei den Tetraboriden werden zwei verschiedene Strukturtypen verwirklicht. Im CrB_4 -Typ liegen rechteckige B_4 -Netze vor, die vierfach untereinander verbrückt sind. In der Struktur von ThB_4 bilden die Bor-Atome Oktaeder, die über B_2 -Hanteln und Einfachbindungen untereinander verknüpft sind. In den Strukturen der Hexaboride, die in einer hierarchischen CsCl -Struktur kristallisieren, liegen ebenfalls

B_6 -Oktaeder vor, die über Einfachbindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind.

Die Synthese der Boride erfolgt meistens aus den Elementen, die bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts des Metalls in einer direkten Reaktion zu dem jeweiligen Borid umgesetzt werden. Ein zweiter möglicher Syntheseweg ist die Reduktion von Metalloxid/Borat-Gemischen oder Metallboraten. Dabei kann die Reduktion metallothermisch mit Al, Mg oder anderen unedlen Metallen, borothermisch oder carbothermisch durchgeführt werden. Bei diesen Reaktionen werden ebenfalls sehr hohe Temperaturen benötigt, und bei der Verwendung von Kohlenstoff besteht die Gefahr einer Kontamination des gebildeten Borids durch Carbide oder Borocarbide. Bei der dritten Syntheseroute erfolgt die Reduktion der Borat/Metalloxid-Mischungen elektrolytisch, wobei die Reduktion an der Anode erfolgt und sich das gewünschte Metallborid an der Kathode bildet. Problematisch bei den ersten Synthesewegen sind die erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen, die beispielsweise bei der Darstellung von MgB_2 die Bildung von ungewünschten Nebenprodukten zur Folge haben können. Außerdem ist die Verwendung von elementarem Bor als Ausgangsstoff problematisch, da es häufig noch Verunreinigungen enthält, die u. a. zur Bildung von Metalloxiden führen können.

Ein Ziel dieser Arbeit war es deshalb, für das supraleitende Borid MgB_2 neue Synthesewege zu finden, die ausgehend von reaktiveren Edukten bei niedrigen Reaktionstemperaturen saubere Produkte in größeren Mengen liefern, was für einen möglichen späteren Einsatz von MgB_2 in der Technik eine wichtige Voraussetzung ist. Da in diesem binären System Mg–B das Phasendiagramm noch weitgehend unbekannt ist, wurden die Reaktivitäten von MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 und MgB_{12} untersucht, Verbindungen, deren Stabilitäten stark vom Dampfdruck des Magnesiums abhängen. Die Versuche wurden auf das ternäre System Magnesium-Übergangsmetall-Bor ausgedehnt, in dem die Darstellung der neuen Boride Mg_3IrB_8 und Mg_8Pt_4B gelang. Außerdem wurde bei diesen Syntheseversuchen die neue intermetallische Verbindung $PtMg_2$ gefunden, die im $CuAl_2$ -Typ kristallisiert.

Darüber hinaus wurden Untersuchungen an dem vor kurzem entdeckten kohlenstoffstabilisierten Calciumtetraborid durchgeführt, die zum einen Aufschluss über die Menge und Verteilung des Kohlenstoffs geben sollten und zum anderen die Notwendigkeit von Kohlenstoff bei der Synthese zu erklären versuchten.

2 Magnesiumboride

Bereits 1914 wurde über die Darstellung eines Magnesiumborids der Zusammensetzung " Mg_3B_2 " berichtet, das durch das Erhitzen von amorphem, fein verteiltem Bor mit Magnesium-Pulver bis zur Rotglut in einem H_2 -Strom entstand [1]. Die gleiche Verbindung wurde bei der Reaktion von Magnesium mit Bortrioxid neben MgO beobachtet. Jones und March konnten aber 1954 bei der Wiederholung der Versuche zeigen, dass es sich beim vermeintlichen " Mg_3B_2 " in Wahrheit um Magnesiumdiborid handelt [2]. Bis zum jetzigen Zeitpunkt wird in der Literatur über fünf binäre Magnesiumboride, MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 , MgB_{12} und MgB_{20} , berichtet.

Das Phasendiagramm des Systems Mg–B ist bisher noch nicht vollständig bekannt, da die Phasenzusammensetzung stark vom Dampfdruck des Magnesiums abhängt, es existiert lediglich ein berechnetes Phasendiagramm [3].

Über MgB_2 wurde erstmals 1954 von Jones und March berichtet. Dieses bislang metallreichste Mg-Borid kristallisiert im AlB_2 -Typ in der Raumgruppe $P6/mmm$ mit den Gitterkonstanten $a = 3,0834(3) \text{ \AA}$ und $c = 3,522(2) \text{ \AA}$. In den Diboriden dieses Strukturtyps bilden die Bor-Atome in der ab -Ebene ein graphitartiges Netz aus planaren kantenverknüpften Sechsringen. Die Magnesium-Atome befinden sich jeweils ober- und unterhalb der Ringzentren. Dabei sind die Bor-Atome trigonal prismatisch von Metall-Atomen umgeben (Abb. 1).

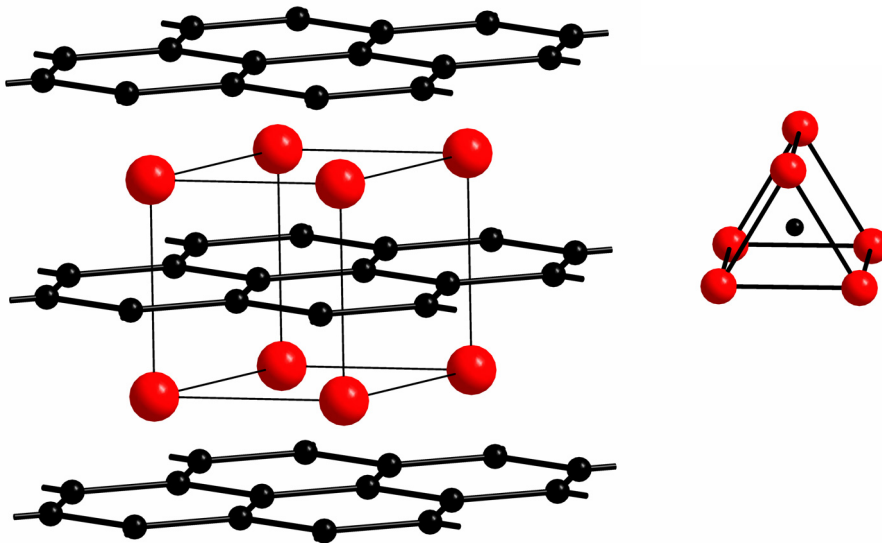


Abb. 1: Projektion eines Ausschnitts aus der Kristallstruktur von MgB_2 entlang c mit eingezeichneter Elementarzelle (links) und Koordination der B-Atome in der Kristallstruktur von MgB_2 (rechts). Die Bor-Atome sind schwarz, die Magnesium-Atome rot dargestellt.

Die Kristallstruktur von MgB_4 wurde von Naslain et al. [4] in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnam$ mit den Gitterkonstanten $a = 5,464(3) \text{ \AA}$, $b = 7,472(3) \text{ \AA}$ und $c = 4,428(3) \text{ \AA}$ verfeinert. In der Kristallstruktur von MgB_4 bilden die Bor-Atome pentagonale Pyramiden, die entlang c über gemeinsame Kanten zu Ketten verknüpft sind. Dabei zeigen die Spitzen der Borpyramiden abwechselnd nach oben und nach unten. Die Magnesium-Atome sind in den Kanälen entlang c linear angeordnet (Abb. 2).

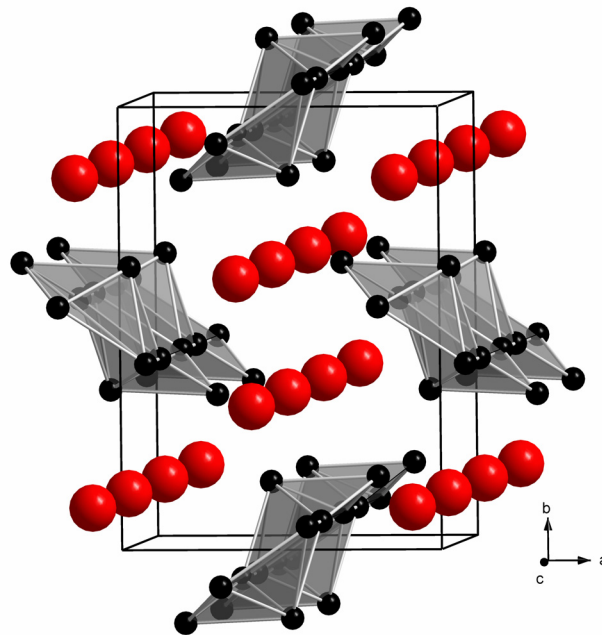


Abb. 2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von MgB_4 .

Guette et al. [5] berichteten 1981 über die Kristallstruktur von MgB_7 , das in der Raumgruppe *Imam* mit $a = 5,597(3) \text{ \AA}$, $b = 8,125(3) \text{ \AA}$ und $c = 10,480(5) \text{ \AA}$ kristallisiert. In der Struktur von MgB_7 (Abb. 3) liegen B_{12} -Icosaeder vor, die über einzelne Bor-Atome miteinander verknüpft sind. Zwischen diesen Icosaedern liegen die Magnesium-Atome in Schichten parallel zur *ab*-Ebene.

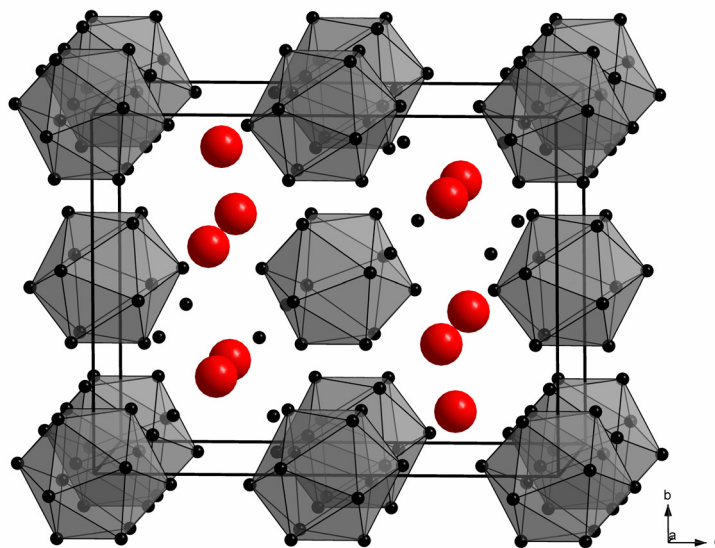


Abb. 3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von MgB_7 .

Die Verbindungen MgB_{12} und MgB_{20} können als aufgefüllte Varianten des β -rhomboedrischen Bors ($R\bar{3}m$, $a = 10,932(2) \text{ \AA}$, $c = 23,819(5) \text{ \AA}$) [6] betrachtet werden. In diesen Strukturen liegen, wie in der Elementstruktur des Bors, B_{12} -Icosaeder vor, zwischen denen die Magnesium-Atome eingelagert werden können. MgB_{12} [7, 16] und MgB_{20} [8] kristallisieren ebenfalls rhomboedrisch mit den Gitterkonstanten $a = 11,014(7) \text{ \AA}$, $c = 24,170(2) \text{ \AA}$ bzw. $a = 10,9830(4) \text{ \AA}$, $c = 24,1561(2) \text{ \AA}$, die damit in der Größenordnung von denen des β -rhomboedrischen Bors liegen und durch die Intercalation von Magnesium leicht aufgeweitet sind.

Vor einigen Jahren wurden die supraleitenden Eigenschaften von MgB_2 mit einer ungewöhnlich hohen Sprungtemperatur von 39 K entdeckt [9]. Diese Entdeckung hat großes Interesse hervorgerufen, da dieser einfache binäre Supraleiter eine für eine nichtoxidische und nicht auf C_{60} basierende Verbindung sehr hohe Sprungtemperatur aufweist. Im Vergleich zu Nb_3Ge , einem intermetallischen Supraleiter, der zurzeit in der Technik Anwendung findet und dessen Sprungtemperatur bei 23 K liegt, verspricht man sich von MgB_2 eine Reihe von Vorteilen in der Anwendung, die zum einen in der fast doppelt so hohen Sprungtemperatur und zum anderen in dem deutlich geringeren Gewicht liegen. Aus diesem Grund wurden zahlreiche Versuche zur Synthese von MgB_2 [10, 11, 12, 13] und Berechnungen der elektronischen Struktur durchgeführt [14, 15, 16]. Unter anderem wurde versucht, die Sprungtemperatur zu erhöhen, indem die chemische Zusammensetzung von MgB_2 variiert wurde [17], so wurde das Borgitter durch die Dotierung mit Kohlenstoff verändert [18, 19], oder es wurde der Einbau von Aluminium auf der Metallseite versucht [20, 21, 22]. Aber alle diese Versuche führten nicht zu einer Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften. Die Kohlenstoff-Dotierung mittels CVD-Methoden ergab zwar eine Steigerung von $H_{c2}(0)$ von 16 auf 32 T, hatte aber eine gleichzeitige Erniedrigung der Sprungtemperatur auf 36,2 K zur Folge [23].

2.1 Magnesiumdiborid

2.1.1 Versuche zur Reindarstellung von MgB_2

Es hat sich gezeigt, dass die Synthese der einfachen binären Verbindung MgB_2 schwieriger ist als erwartet, vor allem wenn hohe Ausbeuten eines reinen Materials erwünscht sind. Die auftretenden Schwierigkeiten stehen im Zusammenhang mit den chemischen und thermodynamischen Besonderheiten im System Mg–B, wie die unterschiedlichen Schmelzpunkte der beiden Elemente und der hohe Dampfdruck des Magnesiums. Wenn man bei der Synthese von MgB_2 von den Elementen Mg und B ausgeht, wird immer das höhere Magnesiumborid MgB_{12} gebildet [24]. Sobald man den Schmelzpunkt von Magnesium überschreitet, was sich bei der Synthese von MgB_2 nicht vermeiden lässt, tritt Magnesium in die Gasphase über. Außerdem sind in fast allen Produkten Spuren an MgO zu finden, was auf Verunreinigungen der Ausgangsstoffe zurückzuführen ist. Aus diesem Grund müssen neue Synthesewege für ein sauberes Produkt gefunden werden, in das dann anschließend zur Optimierung der supraleitenden Eigenschaften gezielt Pinning-Zentren eingebracht werden können.

Exkurs Supraleiter

Bei Supraleitern 2. Art dringt oberhalb einer kritischen Magnetfeldstärke H_{c1} magnetischer Fluss in Form von Flussschläuchen in die Probe ein. Die Zahl der Flussschläuche nimmt mit steigender Magnetfeldstärke zu, bis die Supraleitung oberhalb einer zweiten kritischen Magnetfeldstärke H_{c2} völlig zusammenbricht. Magnetische Flussschläuche können an Pinning-Zentren, z. B. an normal leitenden Verbindungen oder auch Kristallbaufehlern, im Inneren der Probe verankert werden. Supraleiter 2. Art, die Pinning-Eigenschaften zeigen, werden als harte Supraleiter bezeichnet.

Bei den Messungen der magnetischen Suszeptibilität muss zwischen der ZFC- (zero-field-cooled) und der FC- (field-cooled) Kurve unterschieden werden. Kühlt man die Probe im Nullfeld ab, schaltet dann das Magnetfeld ein und beginnt zu erwärmen, erhält man die ZFC-Kurve. Wird die Probe hingegen im Magnetfeld abgekühlt, erhält man die FC-Kurve, die bei Materialien, die Pinning-Eigenschaften besitzen, größere Suszeptibilitätswerte liefert als die ZFC-Messung. Bei Proben, die eine stärkere

Flussschlauchverankerung aufweisen, ist die Aufspaltung zwischen der ZFC- und der FC-Kurve groß.

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Argon-Atmosphäre in einem Handschuhkasten durchgeführt. Die Ausgangsstoffe wurden abgewogen und in eine einseitig zugeschweißte Nb-Ampulle gefüllt, welche zugekniffen wurde und anschließend unter Argon im Lichtbogenschweißgerät verschlossen wurde. Diese Ampulle wurde zum Schutz vor Oxidation in eine evakuierte Quarzglasampulle eingeschmolzen. Als Ausgangsverbindungen dienten Mg-Späne (Späne 99+, Strem) und β -rhomboedrisches Bor (crystal powder, 99,7 %, ABCR). Nachdem die Reaktion abgeschlossen war, wurde die Ampulle an Luft geöffnet und das entstandene Produkt weiteren Untersuchungen unterzogen. Neben der Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms (STOE, STADI P, Cu $K_{\alpha 1}$, linearer PSD) zur Reinheitskontrolle wurden in der Regel auch magnetische Messungen vorgenommen, um die supraleitenden Eigenschaften zu untersuchen. Dazu wurden die Proben in Gelatine kapseln gefüllt und mit einem SQUID Magnetometer (Quantum Design, MPMS) bei 20 G in einem Temperaturbereich von 5-50 K magnetisch vermessen.

2.1.1.1 Aus den Elementen

Zunächst wurden Versuche ausgehend von den beiden Elementen Magnesium und Bor durchgeführt. Dabei wurden das Verhältnis der Edukte und die Reaktionstemperatur variiert. Die Reaktionszeit betrug jeweils drei Tage. Die Reaktionen, in denen das Eduktverhältnis untersucht wurde, wurden bei 850 °C durchgeführt. Zum Vergleich der verschiedenen Reaktionen wurden die Ausbeuten an MgB_2 ermittelt. Dazu wurde die Phasenzusammensetzung anhand der 100 %-Reflexe der vorliegenden Phasen in den vor dem Waschen mit Ethanol/ I_2 -Lösung aufgenommenen Pulverdiffraktogrammen abgeschätzt.

Es zeigte sich, dass man die höchsten Ausbeuten an MgB_2 bei der Synthese aus den Elementen erhielt, wenn man von einer Einwaage Mg:B von 1:3 ausging. Die Ausbeute ließ sich auf diese Weise von ungefähr 70 % bei einem Verhältnis 1:2 auf schätzungsweise 90 % (1:3) steigern. In beiden Fällen blieb bei der Reaktion nicht umgesetztes Magnesium übrig, welches mit einer Ethanol/Iod-Lösung herausgewaschen werden konnte. Die Tatsache, dass Magnesium übrig bleibt, kann mit der Bildung von MgB_{12} erklärt werden, das dann nicht mehr vollständig zum MgB_2

weiter reagiert. Eine Erhöhung des Bor-Anteils über ein Verhältnis 1:3 hinaus führte zur Bildung der höheren Mg-Boride wie MgB_4 und MgB_7 .

Anschließend wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur untersucht. Dazu wurden Versuche bei 850, 950 und 1000 °C mit Mg und B im Verhältnis 1:2 durchgeführt. In allen drei Proben ließ sich im anschließend aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramm der stärkste Reflex von MgB_{12} finden. In dem bei 950 °C hergestellten MgB_2 -Pulver trat als zweite Nebenphase MgB_4 auf, dessen Anteil bei 1000 °C noch zunimmt. In Abb. 4 sind die von diesen Reaktionen nach dem Waschen aufgenommenen Diffraktogramme gezeigt.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

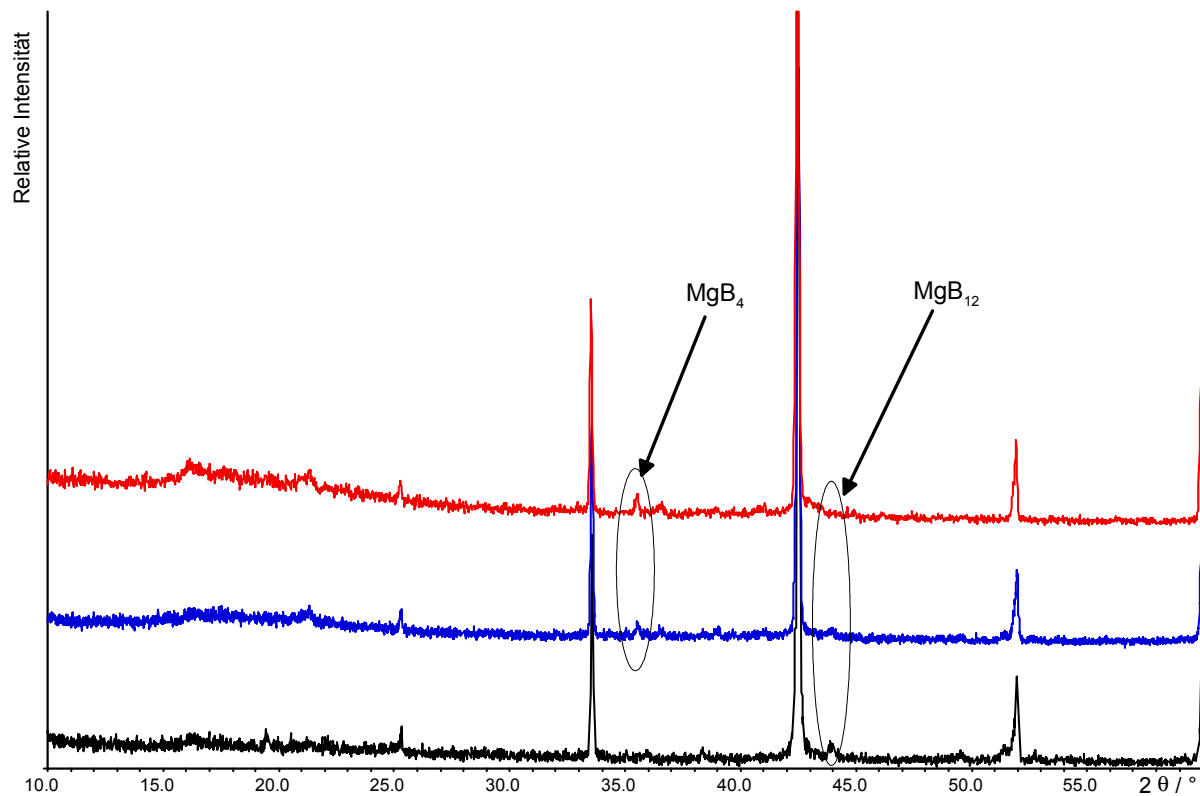


Abb. 4: Röntgendiffraktogramme von MgB_2 -Proben (gewaschen), die bei verschiedenen Temperaturen hergestellt wurden (schwarz: 850 °C, blau: 950 °C, rot: 1000 °C). Hervorgehoben sind Reflexe von Verunreinigungen aus MgB_4 und MgB_{12} .

Tabelle 1: Geschätzter Phasengehalt der verschiedenen MgB_2 -Proben vor dem Waschen mit EtOH/I_2 -Lösung.

| Mg/B-Verhältnis | Temperatur | Phasengehalt |
|-----------------|------------|---|
| 1:2 | 850 °C | 25 % Mg, 70 % MgB_2 , 5 % MgB_{12} |
| 1:2 | 950 °C | 22 % Mg, 70 % MgB_2 , 3 % MgB_4 , 5 % MgB_{12} |
| 1:2 | 1000 °C | 25 % Mg, 70 % MgB_2 , 5 % MgB_4 |
| 1:2,5 | 850 °C | 15 % Mg, 80 % MgB_2 , 5 % MgB_{12} |
| 1:3 | 850 °C | 5 % Mg, 90 % MgB_2 , 5 % MgB_{12} |

2.1.1.2 In Metallschmelzen

Um die Kristallinität der MgB_2 -Proben zu erhöhen, wurden Syntheseveruche in Metallschmelzen mit Gallium, Kalium und Aluminium durchgeführt. Bei der Suche nach geeigneten Metallen muss die Bildung von Boriden des Flussmittels berücksichtigt werden, so dass eigentlich nur Metalle in Frage kommen, die keine Boride bilden. In der Literatur ist bereits die Züchtung von MgB_2 -Einkristallen in Kupferschmelzen beschrieben [9]. Als Nebenprodukte entstanden aber auch hier höhere Mg-Boride und verschiedene intermetallische Mg-Cu-Phasen, in denen die MgB_2 -Einkristalle eingebettet waren.

Gallium

Mg und B im molaren Verhältnis 1:2 wurden (Ansatzgröße 3 mmol) mit 203 mg (3 mmol) Gallium (99,99 %, Strem) bei 750 °C zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsdauer betrug sieben Tage. Im anschließend aufgenommenen Pulverdiffraktogramm zeigte sich, dass neben MgB_2 auch die intermetallische Phase GaMg_2 gebildet wurde. Die magnetische Messung ergab, dass zwar die Sprungtemperatur bei 39 K lag, aber das Pinning-Verhalten dieser Probe schlecht war (Abb. 5). Die ZFC-Kurve weist einen weiteren Wendepunkt bei ungefähr 20 K auf, der auf das Vorliegen einer zweiten supraleitenden Verbindung hindeutet.

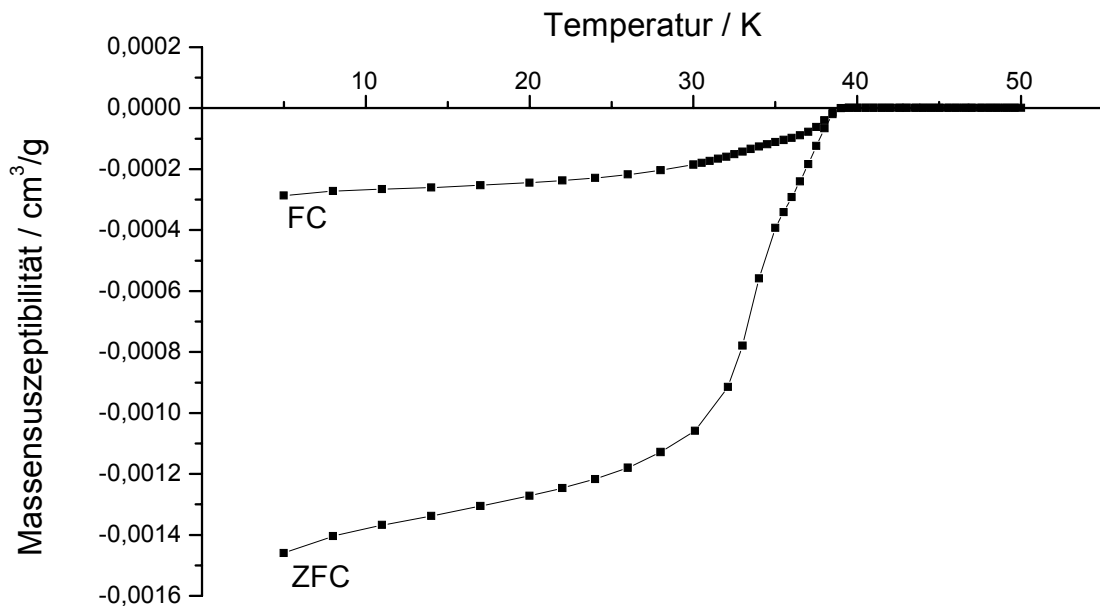


Abb. 5: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von MgB₂, das in Ga-Schmelze synthetisiert wurde. Sprungtemperatur T_c = 39 K, B = 20 G.

Aluminium

3 mmol Magnesium, 6 mmol Bor und 3 mmol Aluminium (99,999 %, Strem) wurden für sieben Tage bei 750 °C zur Reaktion gebracht. Im Röntgendiffraktogramm der Produkte fanden sich neben den leicht verschobenen Reflexen von MgB₂ auch Reflexe der intermetallischen Phase Al₂Mg und von unreaktiertem Magnesium. Die bei der magnetischen Messung gefundene Sprungtemperatur lag mit 37,5 K unterhalb der eigentlichen Sprungtemperatur von 39 K, was möglicherweise auf den teilweisen Austausch von Magnesium durch Aluminium zurückzuführen ist (Abb. 6). Durch die Bildung eines gemischten (Mg,Al)B₂ ließe sich auch die leichte Verschiebung der MgB₂-Reflexe im Pulverdiffraktogramm erklären.

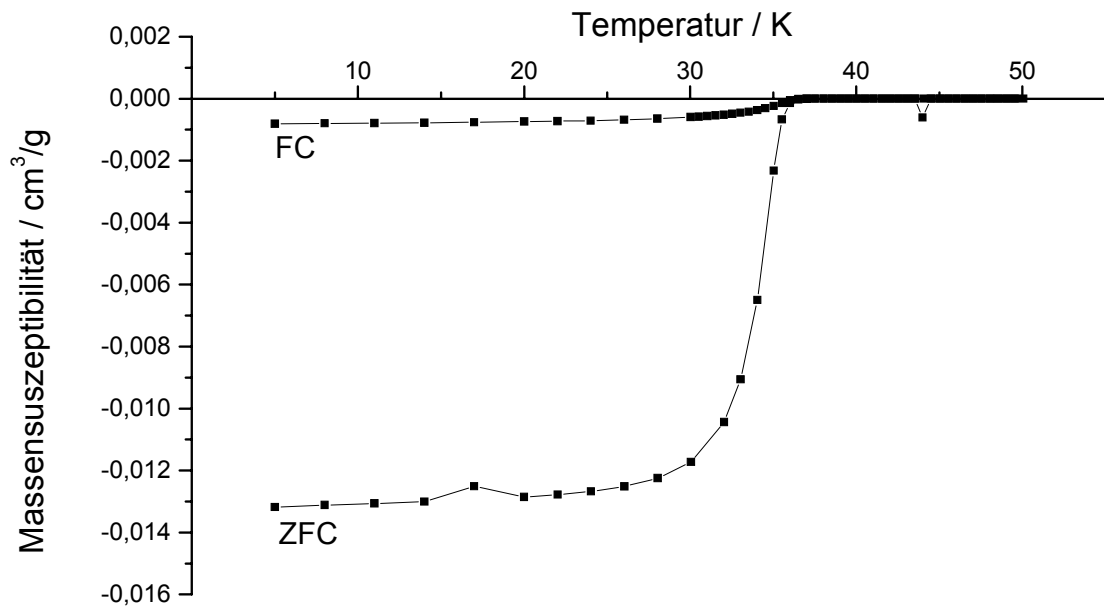


Abb. 6: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von MgB₂, das in Al-Schmelze synthetisiert wurde. Sprungtemperatur T_c = 37,5 K, B = 20 G.

Kalium

Für die Versuche zur MgB₂-Synthese in Kalium-Schmelzen wurden 3 mmol Magnesium, 6 mmol Bor und 1 mmol Kalium (99 %, Strem) im Handschuhkasten abgewogen. Die Reaktion fand bei 750 °C für sieben Tage bzw. bei 800 °C für sechs Tage statt. In beiden Proben ließen sich im Pulverdiffraktogramm MgB₂ und nicht reagiertes Mg nachweisen. Die Probe bei 750 °C besaß ein schlechteres Reflex/Rausch-Verhältnis und war damit deutlich weniger kristallin als das bei 800 °C hergestellte MgB₂. Da in beiden Fällen der Untergrund des Diffraktogramms hoch war, liegt ein Teil des Bors wahrscheinlich amorph vor. Mit der bei 800 °C synthetisierten Probe wurde eine magnetische Messung durchgeführt. Die Sprungtemperatur lag bei 39 K, und die Aufspaltung zwischen der ZFC- und der FC-Kurve war groß (Abb. 7).

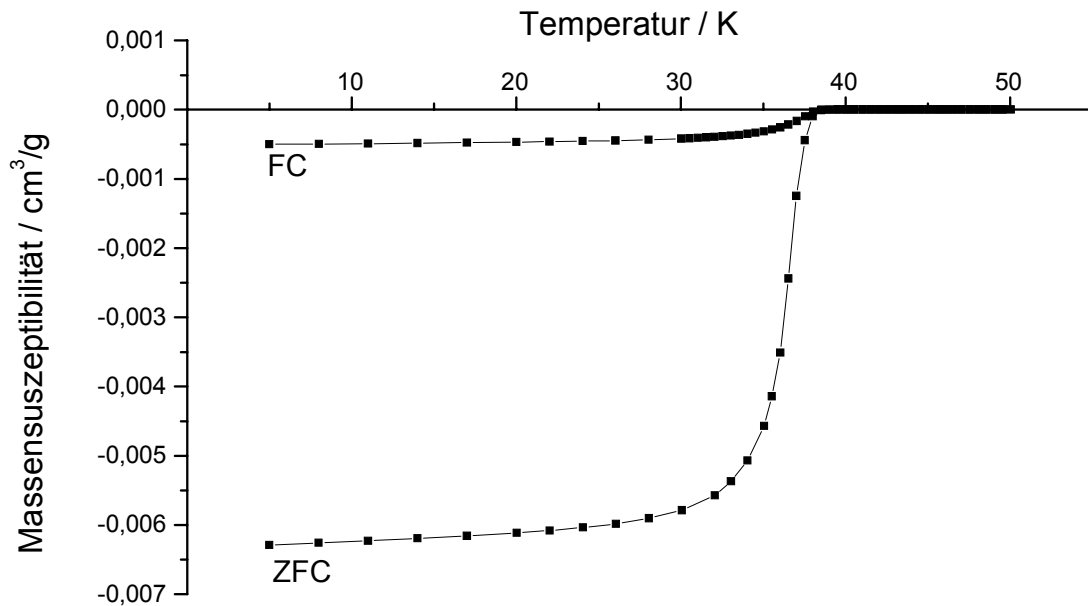


Abb. 7: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von MgB_2 , das in K-Schmelze synthetisiert wurde. Sprungtemperatur $T_c = 39$ K, $B = 20$ G.

Zusammenfassung

Von den drei untersuchten Metallschmelzen scheinen die Versuche mit Kalium in Hinsicht auf die Anzahl und Menge an Verunreinigungen am meisten Erfolg zu versprechen. Die Sprungtemperatur dieser Probe lag bei dem zu erwartenden Wert von 39 K, während die Aufspaltung zwischen FC und ZFC bei der in der Aluminium-Schmelze hergestellten Probe größer war. Generell lässt sich sagen, dass bei den Syntheseversuchen von MgB_2 in Metallschmelzen die Bildung von Nebenphasen problematisch ist, insbesondere treten in vielen Fällen intermetallische Phasen auf. Aus diesem Grund sind diese Synthesewege wahrscheinlich nicht zur Herstellung größerer Mengen eines sauberen MgB_2 -Pulver geeignet, sondern nur zur Züchtung von MgB_2 -Einkristallen.

2.1.1.3 Metathesereaktion ausgehend von 2 NaBH_4 und MgCl_2

Im Handschuhkasten wurden MgCl_2 (99,9 %, Alpha Aesar) und NaBH_4 (98 %, ABCR) unter Argon im Verhältnis 1:2 abgewogen, in einem Achatmörser verrieben

und zunächst in eine Nb-Ampulle gefüllt, welche nach dem Zuschweißen in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen wurde. Die Reaktion wurde bei 300 bzw. 350 °C für vier Tage durchgeführt. Die Ampulle wurde im Handschuhkasten unter Schutzgas geöffnet und von den entstandenen braunen Schmelzbrocken wurde ein Diffraktogramm aufgenommen. Bei einem Vergleich des Diffraktogramms mit den Einträgen der Pulverdatenbank wurde keine Übereinstimmung gefunden. Da die Ampullen sehr brüchig und angegriffen waren, bestand die Gefahr der Bildung eines Nb-Halogenids. Um diese Möglichkeit auszuschließen, wurde die gleiche Synthese in einem Korundschiffchen in einem Röhrenofen im Argon-Strom bei 600 °C durchgeführt. Die Reaktion setzte bereits bei 350 °C unter Bildung einer schwarzen Schmelze ein. Unterbrach man die Reaktion bei dieser Temperatur und untersuchte das Reaktionsgemisch röntgenographisch, so ähnelte das Reflexmuster dem der in Nb-Ampullen hergestellten Proben, so dass die Bildung eines Nb-Halogenids ausgeschlossen werden konnte. Es könnte sich eher um ein mögliches Zwischenprodukt, etwa ein Na-Mg-Borhydrid, handeln. Nach Beendigung der Reaktion bei 600 °C wurde das entstandene Pulver verrieben und röntgenographisch untersucht. Die stärksten Reflexe ließen sich Natriumchlorid zuordnen. Neben diesen waren schwache Reflexe des gewünschten MgB_2 zu erkennen.

Das entstandene MgB_2 war allerdings nur schlecht kristallin. Die magnetische Messung zeigte ebenfalls, dass dieser Syntheseweg nicht zu Produkten der gewünschten Qualität führte, da die Sprungtemperatur mit 36,5 K unter der anderer MgB_2 -Proben lag.

2.1.1.4 Metathesereaktion ausgehend von Li_5B_4 und 2MgCl_2

Für diese Syntheseroute wurde zunächst Li_5B_4 aus Lithium (99,8 %, Strem) und Bor hergestellt. Die Elemente wurden im Verhältnis 1:1 unter Argon im Handschuhkasten abgewogen und in eine Nb-Ampulle gefüllt. Diese wurde im Lichtbogen unter Argon zugeschweißt und in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen. Die Reaktion erfolgte bei 450 °C für zwei Tage, anschließend bei 550 °C für weitere zwei Tage. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle in der Handschuhbox geöffnet, und man erhielt eine harte, metallisch glänzende erstarrte Schmelze. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit MgCl_2 im Verhältnis 2:1 in Nb-Ampullen bei 900 °C umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt mit destilliertem Wasser gewaschen, um das

entstandene Lithiumchlorid zu entfernen. Das Pulverdiffraktogramm des getrockneten Produkts zeigte kristallines MgB_2 und Magnesiumoxid als Nebenprodukt. Der stärkste Reflex von MgB_{12} bei $2\theta = 44^\circ$ (s. Kapitel 2.2), der in allen Proben, die direkt aus den Elementen Mg und B hergestellt wurden, zu finden war, fehlte.

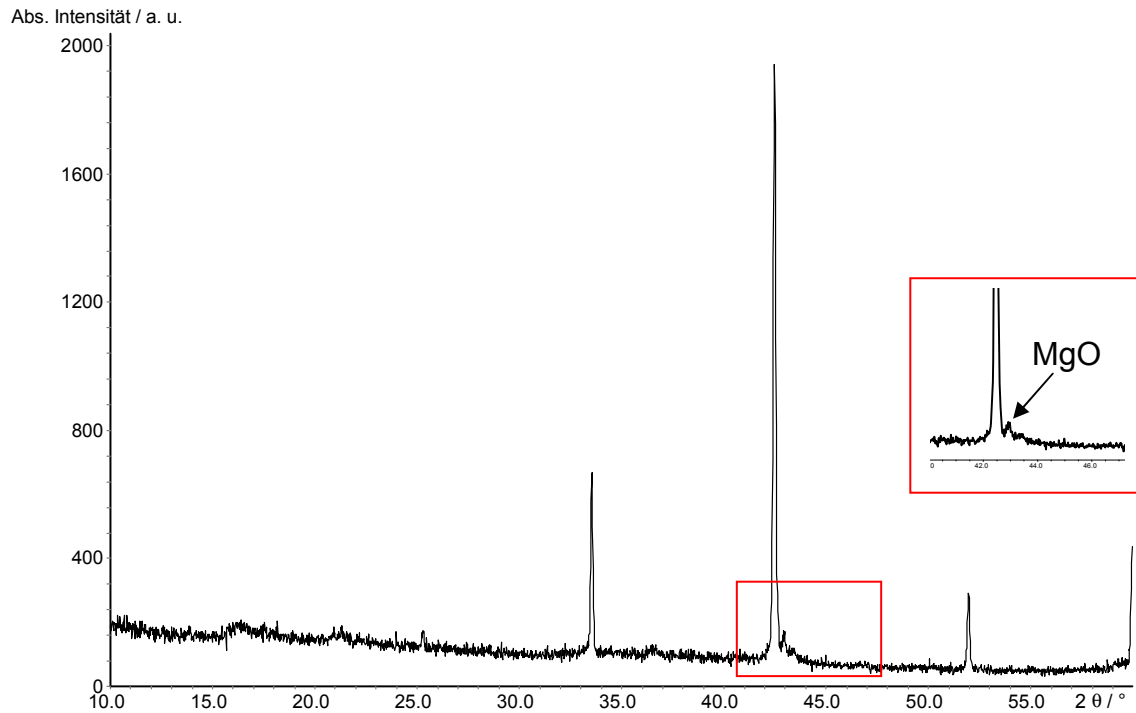


Abb. 8: Röntgenpulverdiffraktogramm von MgB_2 , welches aus MgCl_2 und Lithiumborid hergestellt wurde. In der Ausschnittsvergrößerung erkennt man, dass der 100 %-Reflex von MgB_{12} bei $2\theta = 44^\circ$ nicht nachweisbar war.

Magnetische Messungen zeigten, dass die Sprungtemperatur bei 38,5 K lag (Abb. 9).

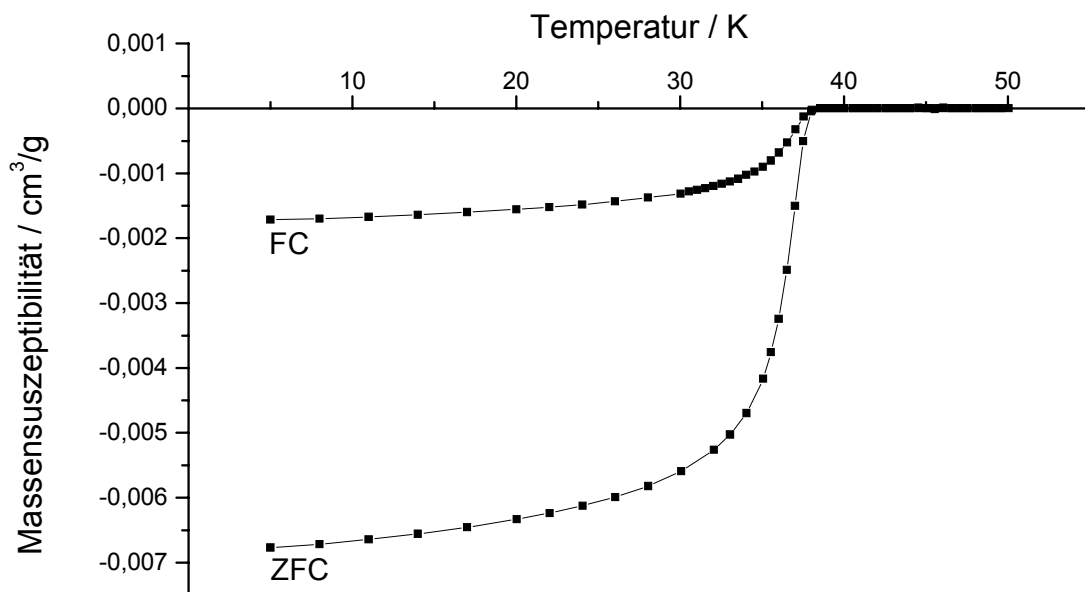


Abb. 9: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von MgB₂, das aus MgCl₂ und Lithiumborid hergestellt wurde. Sprungtemperatur T_c = 38,5 K, B = 20 G.

2.1.1.5 Umsetzung von MgB₄ mit Mg

Ausgehend von Mg und B im molaren Verhältnis 1:4 wurde MgB₄ hergestellt. Dazu wurde das Reaktionsgemisch zunächst für 24 Stunden bei 650 °C, dem Schmelzpunkt von Mg, gehalten, um eine gleichmäßige Verteilung des Bors in der Magnesiumschmelze zu ermöglichen, und anschließend für fünf Tage auf 1200 °C im Kastenofen (Carbolite) erhitzt. Nach einer röntgenographischen Kontrolle wurde das saubere Reaktionsprodukt mit der äquimolaren Menge an Magnesium umgesetzt. Die Reaktion erfolgte in einer Nb-Ampulle bei 750 °C für fünf Tage. Nach langsamem Abkühlen erhielt man ein bräunliches mikrokristallines Pulver von MgB₂, das das einzige nachweisbare Produkt im Pulverdiffraktogramm war.

Neben der Röntgenpulveraufnahme in Transmissionsgeometrie wurde zusätzlich ein Diffraktogramm in Reflexion an einem Philips PW 1830-Gerät, das auf der Detektorseite einen Graphitmonochromator zur Unterdrückung von K_β-Strahlung besitzt, aufgenommen. An diesem Diffraktogramm wurde anschließend eine Strukturverfeinerung mithilfe des Programms Fullprof [25] durchgeführt (Abb. 10).

Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung finden sich in Tabelle 2. Atomlagen, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren sind in Tabelle 3 angegeben.

In der Strukturverfeinerung wurde eine leichte Unterbesetzung der Magnesium-Position gefunden. Die Besetzung wurde auf 94 % verfeinert (Tab. 3). Diese Abweichung von der idealen Zusammensetzung wurde ebenfalls von anderen Gruppen gefunden, die Strukturverfeinerungen von MgB_2 an Neutronenpulverdaten [26] und Röntgendaten [27] durchgeführt haben.

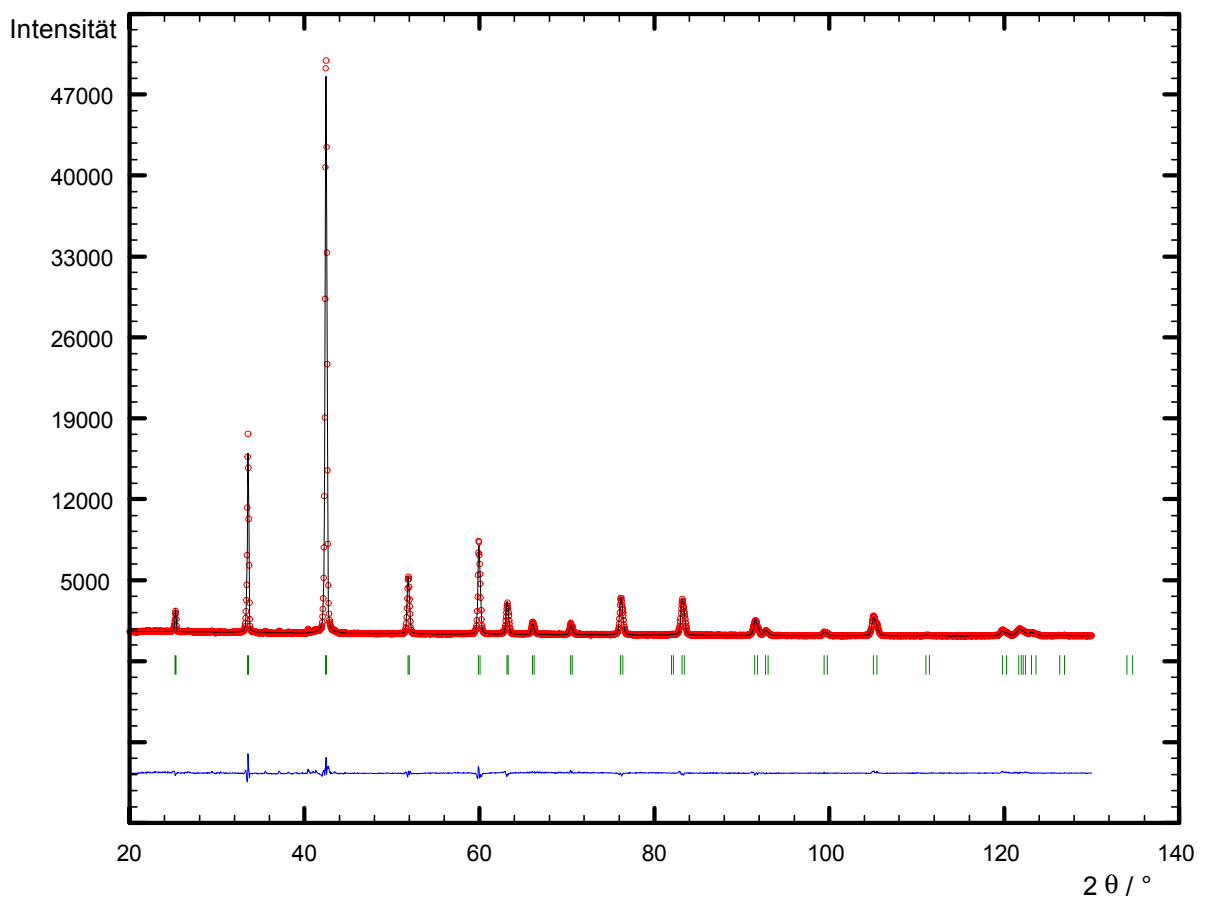


Abb. 10: Gemessenes (rot) und berechnetes (schwarz) Pulver-Röntgendiffraktogramm von MgB_2 , das aus MgB_4 und Mg hergestellt wurde, mit Reflexlagen (grün) und Differenzkurve (blau) nach der Rietveld-Verfeinerung.

Tabelle 2: Daten und Parameter zur Strukturanalyse von MgB₂.

| | |
|-----------------------|---|
| Summenformel | MgB ₂ |
| Molekulargewicht | 45,927 g/mol |
| Temperatur | 298 K |
| Wellenlänge | Cu-K _{α1} (1,54051 Å) und Cu-K _{α2} (1,54433 Å) |
| Kristallsystem | hexagonal |
| Raumgruppe | <i>P6/mmm</i> |
| Gitterkonstanten | $a = b = 3,08468(8) \text{ \AA}$, $c = 3,5244(1) \text{ \AA}$ |
| Messbereich | $20^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$ |
| Unabhängige Reflexe | 22 |
| Verfeinerte Parameter | 5 |
| R _{Bragg} | 3,56 % |
| R _{wp} | 10,6 % |
| R _p | 9,59 % |
| χ^2 | 3,61 |

Tabelle 3: Atomlagen, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzung der Atomlagen von MgB₂.

| Atom | Wyckoff-Position | x/a | y/b | z/c | U _{iso} / Å ² | Besetzung |
|------|------------------|-----|-----|-----|-----------------------------------|-----------|
| Mg | 1a | 0 | 0 | 0 | 0,0197(3) | 0,9360(1) |
| B | 2d | 1/3 | 2/3 | 1/2 | 0,0254(6) | 1 |

Auch an dieser Probe wurde eine magnetische Messung durchgeführt. Die Sprungtemperatur lag bei 39 K. Die Aufspaltung zwischen der ZFC- und der FC-Kurve, die Aussagen über das Pinning-Verhalten der Substanz ermöglicht, war groß, sie lag im Vergleich zu den anderen Proben um wenigstens eine Zehnerpotenz höher (Abb. 11).

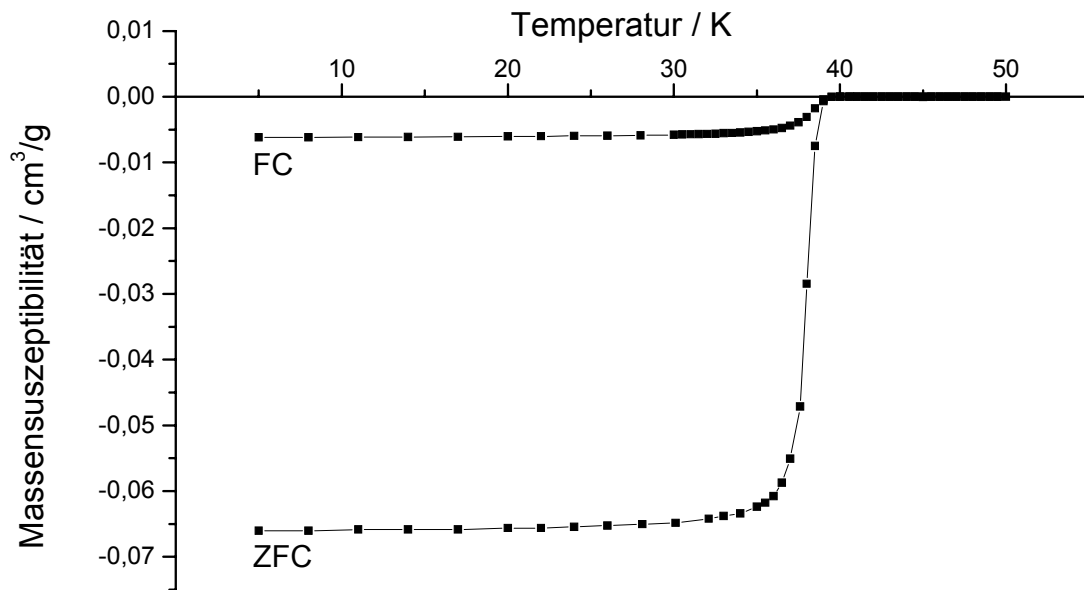


Abb. 11: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von MgB_2 , das aus MgB_4 und Mg hergestellt wurde. Sprungtemperatur $T_c = 39$ K, $B = 20$ G.

Um weitere Aussagen über die Qualität der MgB_2 -Proben machen zu können, wurde an der aus MgB_4 und Mg hergestellten Probe, ebenso wie an einer direkt aus den Elementen synthetisierten Probe, EPMA-Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden die Proben in Gießharz eingebettet und plan geschliffen. Die EPMA-WDX-Analysen (JEOL 8900 RL Superprobe) wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einer Sondenstromstärke von 15 nA durchgeführt. Der Elektronenstrahl war dabei immer fokussiert, so dass sein Durchmesser kleiner als $1 \mu\text{m}$ war. Als Standards für die Kalibrierung dienten synthetisches MgO und metallisches $\beta\text{-B}$ (99,994 wt% B). Weitere Details zur Vorgehensweise sind in [24] zu finden. Typische Messwerte der untersuchten Proben sind in Tabelle 4 angegeben. EPMA-Untersuchungen an den verschiedenen Proben zeigten, dass das auf dem gewöhnlichen Weg aus den Elementen synthetisierte MgB_2 weniger homogen ist als das aus MgB_4 und Mg hergestellte Produkt. Man kann in dem unteren BSE-Bild (Abb. 12), das von einer aus den Elementen synthetisierten Probe stammt, erkennen, dass die dunkleren Bereiche, die laut Analyse eine Zusammensetzung von ungefähr MgB_{12} besitzen, von helleren Säumen umgeben und von helleren Adern durchzogen werden, deren Zusammensetzung zu MgB_2 bestimmt wurde. Es hat den Anschein,

dass sich zunächst das höhere Borid MgB_{12} gebildet hat, das dann mit unreaktiertem Magnesium weiter zu MgB_2 reagieren kann. Dabei ist die Bildung von MgB_2 nur am Rand und entlang feiner Adern in den Körnern zu beobachten. Da das Korn aber nicht gänzlich aufgebrochen wird und die Reaktion somit nicht vollständig ablaufen kann, bleibt immer noch MgB_{12} zurück, was sich dann auch in den Pulverdiffraktogrammen der verschiedenen MgB_2 -Proben nachweisen lässt. Im Gegensatz dazu sehen die Körner des oberen BSE-Bildes (MgB_2 aus MgB_4 und Mg) homogener aus (Abb. 12), und das ermittelte Mg:B-Verhältnis dieser Probe führte auf eine Zusammensetzung $\text{Mg}_{0,98}\text{B}_2$, was in guter Übereinstimmung mit der in der Strukturverfeinerung gefundenen Besetzung steht.

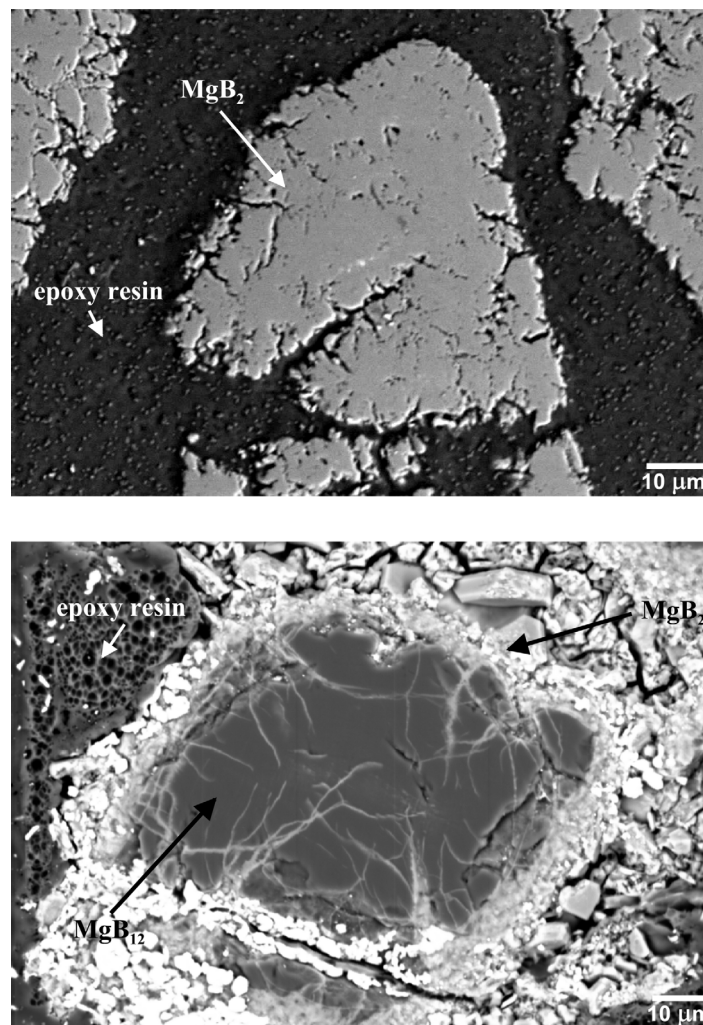


Abb. 12: BSE-Aufnahme von MgB_2 hergestellt aus MgB_4 und Mg (oben) und von einer ausgehend von Mg und B synthetisierten Probe (unten).

Tabelle 4: Ergebnisse der WDX-Analyse.

| Probe | B in Masse% | Mg in Masse% | O in Masse% | gesamt in Masse% | lokale Zusammensetzung |
|--|-------------|--------------|-------------|------------------|------------------------|
| MgB ₂ aus den Elementen | 43,31 | 55,53 | 0,57 | 99,41 | MgB _{1,75} |
| | 44,51 | 54,46 | 0,34 | 99,31 | MgB _{1,84} |
| | 82,50 | 17,46 | 0,06 | 100,02 | MgB _{10,63} |
| | 82,54 | 17,15 | 0* | 99,7 | MgB _{10,82} |
| | 82,38 | 17,32 | 0,1 | 99,8 | MgB _{10,70} |
| | 82,52 | 17,46 | 0,05 | 100,03 | MgB _{10,63} |
| MgB ₂ aus MgB ₄ und Mg | 48,45 | 53,88 | 0,16 | 102,49 | MgB _{2,02} |
| | 49,59 | 53,97 | 0,2 | 103,76 | MgB _{2,07} |
| | 46,21 | 54,3 | 0,21 | 100,73 | MgB _{1,91} |
| | 48,13 | 54,0 | 0,22 | 102,35 | MgB _{2,00} |

*: unterhalb der Nachweisgrenze von 160 ppm O.

2.1.2 Elektronische Struktur

Von MgB₂ wurde eine Berechnung der elektronischen Struktur nach der extended-Hückel-Methode durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm YAeHMOP [28]. Die Bandstruktur wurde innerhalb der ersten Brillouin-Zone einer primitiven hexagonalen Elementarzelle berechnet. Dazu wurden 150 k-Punkte entlang der Symmetrielinien gesetzt, die die speziellen Punkte $\Gamma = (0,0,0)$, $M = (0, \frac{1}{2}, 0)$, $A = (0, 0, \frac{1}{2})$, $L = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und $K = (-\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$ verbinden. Für die Berechnung der Zustandsdichte und der Überlappungspopulationen wurden 270 k-Punkte in der ersten Brillouin-Zone verteilt. Das berechnete Fermi-Niveau lag bei -8,2 eV.

Durch Nebeneinanderstellen der Bandstruktur und der Zustandsdichte von MgB₂ (Abb. 13) erkennt man, dass die Bänder, die fast vollständig unterhalb des Fermi-Niveaus verlaufen (schwarz), den sp²-(σ) Orbitalen des Bors entsprechen, während die Bänder, die das Fermi-Niveau steil kreuzen (rot), den dazu senkrecht stehenden B p_z-(π) Orbitalen entsprechen. Da MgB₂ isoelektronisch zu Graphit ist und das

Bornetzwerk graphitanaloge Sechsringschichten ausbildet, die allerdings immer deckungsgleich gestapelt sind, bietet es sich an, die elektronische Struktur von MgB_2 mit der von Graphit zu vergleichen [14]. Graphit selbst ist zwar nicht supraleitend, wenn man aber durch die Intercalation von Alkalimetallen zwischen die Schichten zusätzliche Elektronen in die Struktur bringt, findet man supraleitende Verbindungen, im Falle der Na-Verbindung beispielsweise mit einer Sprungtemperatur von 5 K [29]. Betrachtet man die Bandstruktur von Graphit mit einer Sechsringschicht pro Elementarzelle und von MgB_2 , so ist der Verlauf der Bänder in beiden Fällen sehr ähnlich. Der einzige Unterschied liegt in der energetischen Lage der σ -Bänder. Bei MgB_2 liegt dieser Bereich um etwa 3,5 eV höher als im Graphit, so dass diese Bänder (schwarz) das Fermi-Niveau zwischen den speziellen Punkten Γ und A kreuzen. Im Gegensatz dazu liegen die entsprechenden Bänder beim Graphit vollständig unterhalb des Fermi-Niveaus, so dass es sich bei den entsprechenden Bindungen ausschließlich um kovalente Bindungen handelt, während die Elektronen in den entsprechenden Bändern im MgB_2 teilweise delokalisiert sind. Da die σ -Bänder zwischen Γ und dem speziellen Punkt A, der außerhalb der (k_x, k_y) -Ebene in k_z -Richtung liegt, nur eine sehr geringe Dispersion um das Fermi-Niveau aufweisen, sind diese Bänder eher zweidimensional. Diese Bänder dienen als Ladungsreservoir, während die steil verlaufenden π -Bänder (rot) für die hohe Beweglichkeit der Ladungsträger verantwortlich sind.

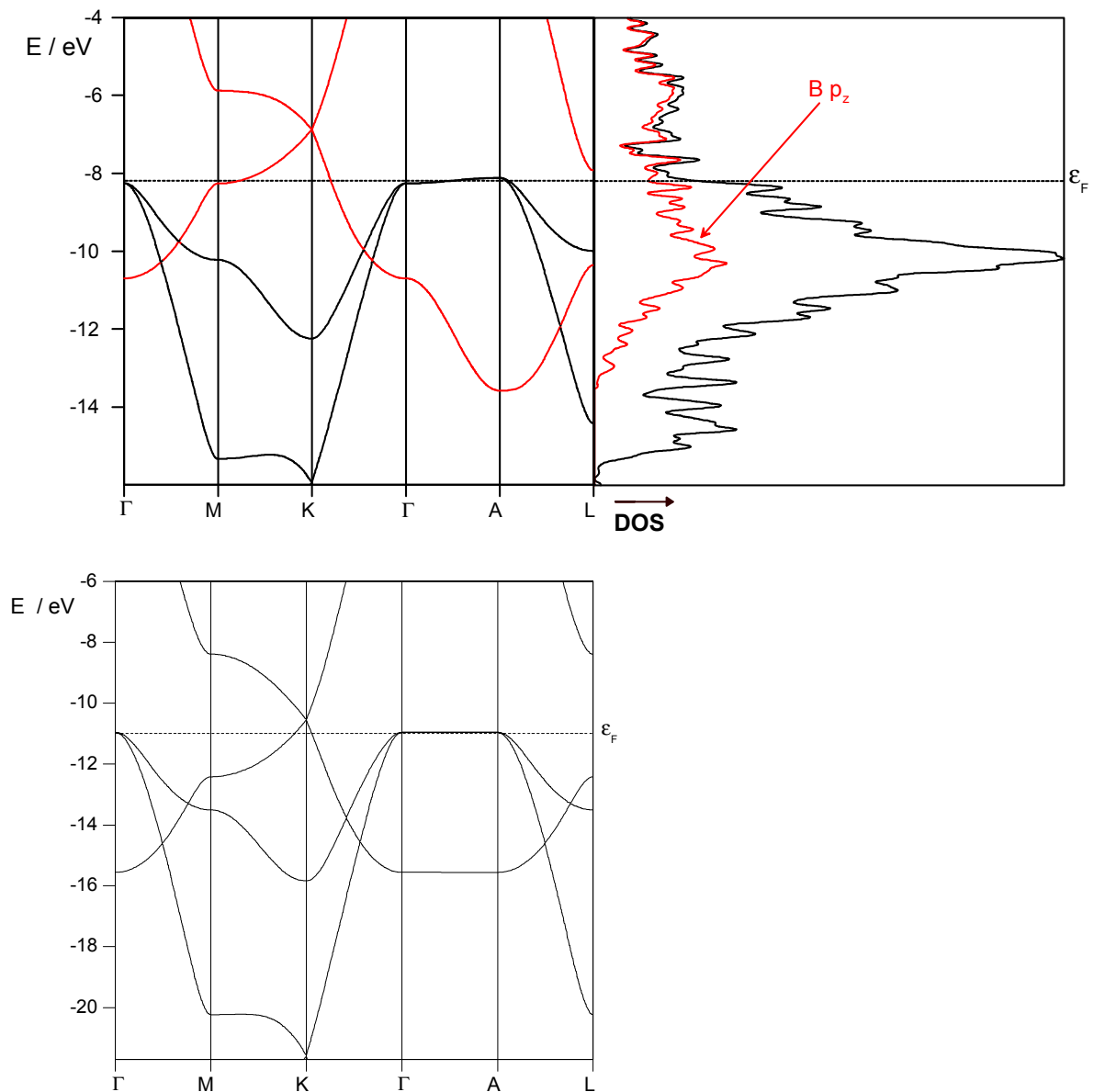


Abb. 13: Bandstruktur (links) und Zustandsdichte (DOS) (rechts) von MgB_2 . Der Anteil der p_z -Orbitale des Bors ist jeweils rot hervorgehoben. Zum Vergleich ist die Bandstruktur von Graphit gezeigt (unten).

In der Überlappungspopulation der Bor-Atome mit ihren nächsten Nachbarn innerhalb einer Schicht (Abb. 14) erkennt man, dass bis zum Fermi-Niveau nur bindende Zustände besetzt sind. Direkt oberhalb des Fermi-Niveaus liegt dann ein Block antibindender Zustände, der unbesetzt bleibt.

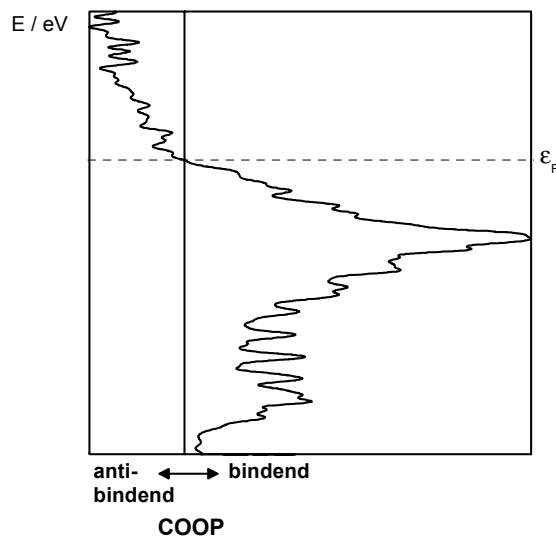


Abb. 14: Überlappungspopulation (COOP) des B-Netzwerks in MgB_2 .

2.2 MgB_{12}

Es ist anzunehmen, dass MgB_{12} , das erstmals durch Mikrosonden-Untersuchungen gefunden wurde und anschließend gezielt synthetisiert werden konnte, zunächst immer durch Eindiffusion von Mg in das β -rhomboedrische Bor entsteht. Die Verbindung scheint eine gewisse Phasenbreite zu haben. Abbildung 15 zeigt eine DTA/TG-Messung von Mg und B im molaren Verhältnis 1:2, die in einem offenen Korundtiegel unter Argon durchgeführt wurde. Es wurde mit einer Heizrate von 2 K/min auf 1000 °C erhitzt. Der scharfe endotherme Effekt bei 650 °C korrespondiert mit dem Schmelzpunkt von Magnesium. Ab dieser Temperatur tritt wegen des sukzessiven Abdampfens von Magnesium ein kontinuierlicher Gewichtsverlust bis 850 °C auf. Vor dem starken endothermen Effekt liegt bei 620 °C ein kleiner exothermer Effekt, der möglicherweise von der Bildung von MgB_{12} herrührt. Bei 830 °C tritt ein endothermer Effekt auf, der eventuell mit dem Abdampfen des Magnesiums erklärt werden könnte. Im anschließend aufgenommenen Diffraktogramm fand sich MgB_{12} .

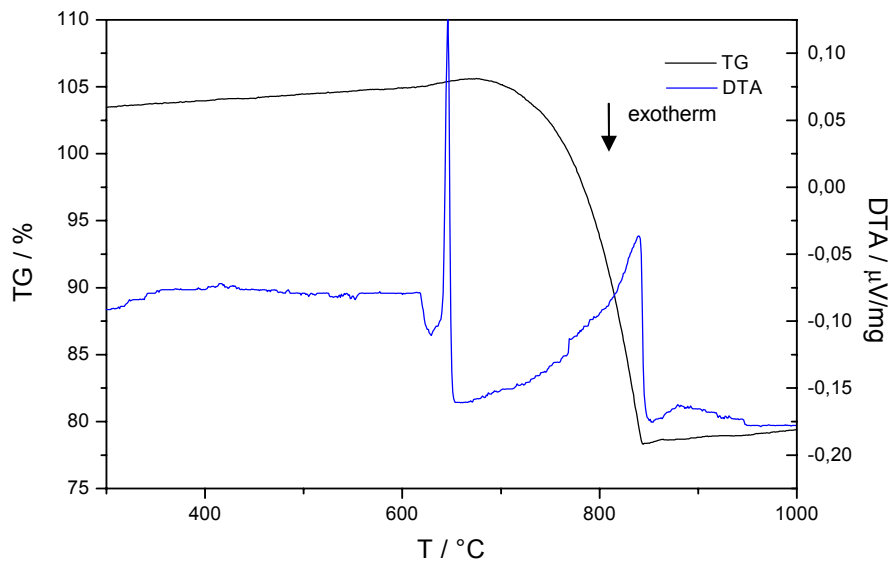


Abb. 15: DTA und TG von Mg + 2 B im offenen System.

Die Strukturlösung und -verfeinerung von MgB_{12} war bisher wegen des schlechten Untergrund-Reflex-Verhältnisses im Pulver-Röntgendiffraktogramm nicht möglich. Das Diffraktogramm ist dem von MgB_{20} , oder auf B_{12} bezogen $\text{Mg}_{0,6}\text{B}_{12}$, aber ähnlich, von dem eine Strukturverfeinerung an Synchrotrondaten existiert. In dieser Struktur sind die Magnesium-Ionen über drei verschiedene kristallographische Lagen verteilt. Die Versuche, die Kristallinität von MgB_{12} zu erhöhen, führten in einem weiten Temperaturintervall zwischen 800 und 1400 °C, bei unterschiedlich langen Reaktionszeiten und bei Zugabe eines Flussmittels wie Kalium nicht zum Erfolg. Lediglich die räumliche Trennung beider Reaktionspartner im Reaktionsbehälter lieferte eine leicht verbesserte Kristallinität der Produkte. Dazu wurde Magnesium in den unteren Teil einer Niob-Ampulle gefüllt, welche in der Mitte zugekniffen wurde, und in den oberen Teil der Ampulle wurde die entsprechende Menge Bor gefüllt. Die Reaktion fand in aufrecht stehender Ampulle bei 1200 °C für vier Tage statt, so dass das Bor nur dem Metalldampf ausgesetzt war. Das Pulverdiffraktogramm des Reaktionsprodukts (Abb. 16) zeigte zwar leicht verbesserte Intensitäten der Reflexe, aber auch hier war trotz besserer Kristallinität keine Strukturlösung möglich. Es wurde lediglich eine trigonal R-zentrierte Indizierung mit $a = 11,014(7) \text{ \AA}$ und $c = 24,170(2) \text{ \AA}$ gefunden. Trotzdem spricht dieser Syntheseweg für die Vermutung, dass es sich bei MgB_{12} um eine Einlagerung von Mg in das Bornetzwerk handelt, da das Bor hier durch die räumliche Trennung nur dem Mg-Dampf ausgesetzt ist und

nicht mehr im flüssigen Metall schwimmt, so dass die Struktur des Bors nicht zerstört wird.

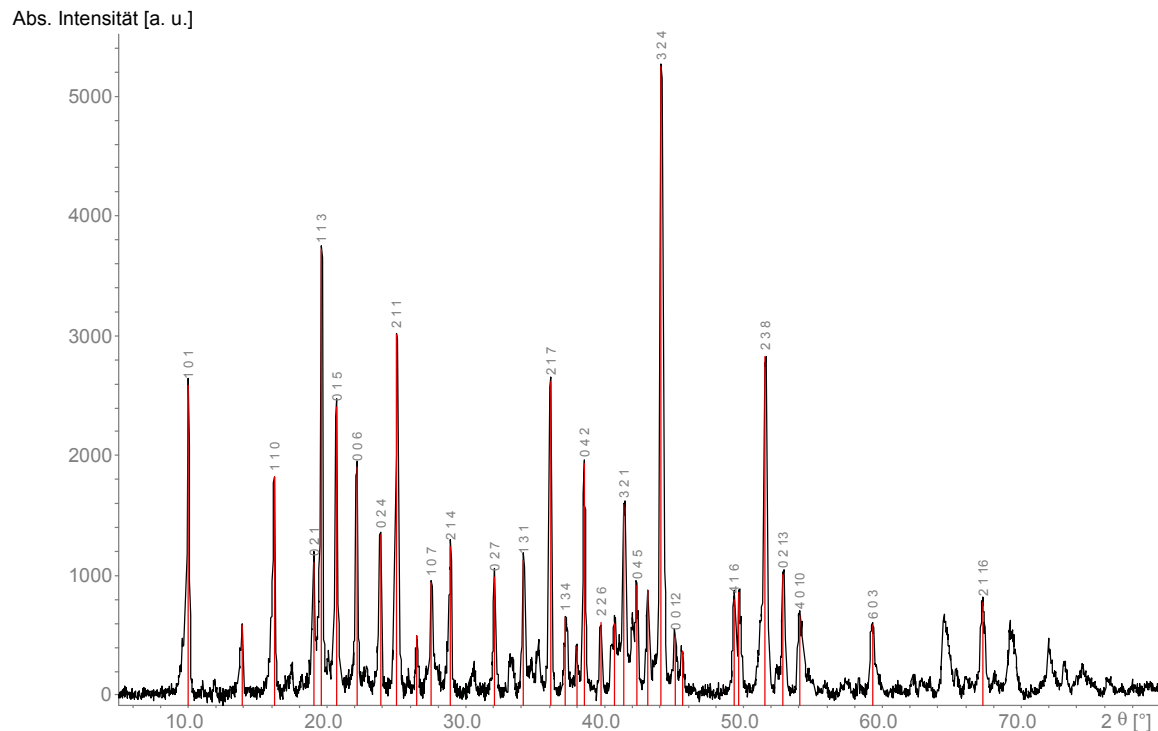


Abb. 16: Pulverdiffraktogramm von MgB_{12} , das bei 1200 °C aus Mg und B, die räumlich voneinander getrennt waren, dargestellt wurde. Die indizierten Reflexe sind rot gekennzeichnet.

Es sind eine Reihe Intercalationverbindungen des β -rhomboedrischen Bors bekannt, die ähnliche Gitterkonstanten wie MgB_{12} haben. Dabei sind unterschiedlich große Mengen der verschiedenen Metalle zwischen die B_{12} -Icosaeder eingelagert, beispielsweise M_xB_{12} mit $\text{M} = \text{Li}, \text{Cu}, \text{Al}$ (s. Tabelle 5).

Tabelle 5: Beispiele für Intercalationsverbindungen des β -rhomboedrischen Bors.

| Verbindung | M_xB_{12} | $a / \text{\AA}$ | $c / \text{\AA}$ | Literatur |
|-------------------------|--------------------|------------------|------------------|-----------|
| $LiB_{12,93}$ | $Li_{0,928}B_{12}$ | 10,9654(9) | 24,050(2) | 30 |
| $Cu_{4,5}B_{104}$ | $Cu_{0,519}B_{12}$ | 10,985(1) | 23,925(2) | 31 |
| $Cu_{0,93}B_{25,98}$ | $Cu_{0,43}B_{12}$ | 10,9703(4) | 23,890(1) | 32 |
| $Mn_{1,105}B_{25,7244}$ | $Mn_{0,515}B_{12}$ | 10,9875(5) | 23,994(3) | 32 |
| $V_{0,8}B_{51,74}$ | $V_{0,186}B_{12}$ | 10,972(3) | 23,908(9) | 33 |
| AlB_{31} | $Al_{0,387}B_{12}$ | 10,965(1) | 23,868(2) | 34 |
| $Fe_{1,42}B_{51,54}$ | $Fe_{0,331}B_{12}$ | 10,960(7) | 23,884(2) | 35 |
| MgB_{20} | $Mg_{0,6}B_{12}$ | 10,9717(3) | 24,134(1) | 8 |

2.3 Untersuchungen zum Phasendiagramm Magnesium–Bor

Da es bisher kein vollständiges Phasendiagramm für das System Magnesium–Bor gibt, wurden neben den oben erwähnten Syntheseversuchen auch Untersuchungen in diesem System durchgeführt, um die Reaktivitäten besser zu verstehen und Synthesen gezielter durchführen zu können.

2.3.1 Thermische Zersetzung der Boride

Wie durch DTA-Untersuchungen [36] bereits gezeigt werden konnte, wird MgB_2 mit steigender Temperatur ($610\text{ °C} < T < 862\text{ °C}$) in MgB_4 umgewandelt, das nächst höhere Borid in diesem System. Es wurde eine DTA/TG-Messung von MgB_2 in einem offenen Al_2O_3 -Tiegel unter Argon mit einer Aufheizrate von 1 K/min durchgeführt. Das Pulverdiffraktogramm des Reaktionsprodukts zeigte eine Mischung aus MgB_4 und MgO . Die Bildung des Magnesiumoxids trotz Schutzgasstrom erklärt auch die gefundene Gewichtszunahme. Bei 650 °C erkennt man einen scharfen endothermen Effekt, der mit dem Schmelzpunkt von Magnesium korrespondiert (Abb. 17).

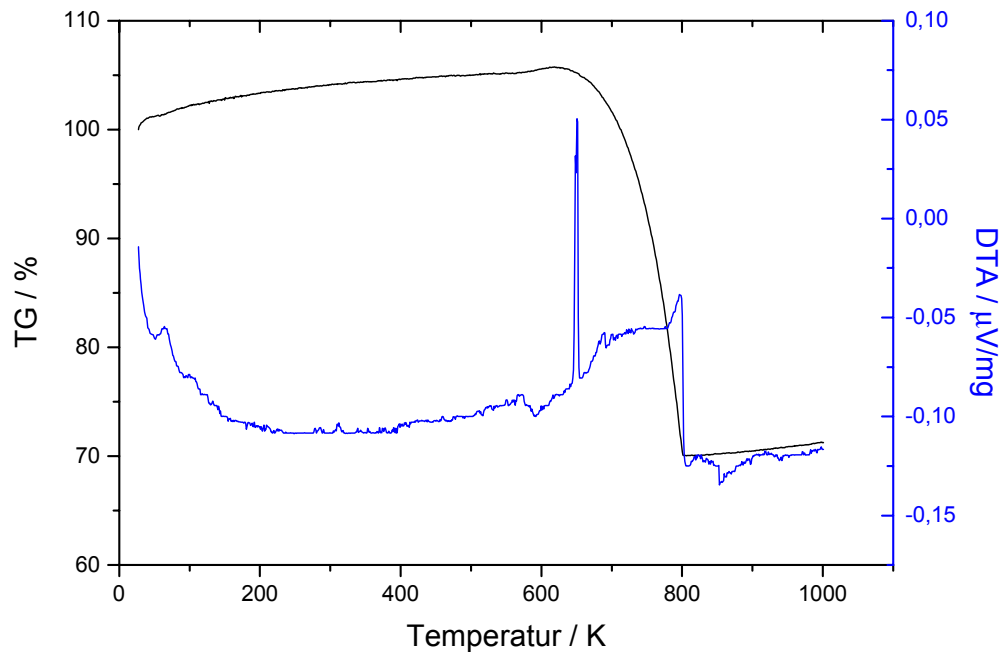


Abb. 17: DTA und TG der Zersetzung von MgB_2 im offenen System.

Wenn MgB_4 im offenen System erhitzt wird ($655\text{ °C} < T < 881\text{ °C}$), wird es schrittweise durch weiteres Verdampfen von Magnesium in MgB_7 überführt [36], welches wiederum im Lichtbogen in MgB_{12} überführt werden kann. Diese Reaktionen, die den temperaturabhängigen Verlust von Magnesium zur Folge haben, können als Nachteil bei der direkten Darstellung von MgB_2 aus den Elementen angesehen werden, da bei der Synthese hohe Temperaturen benötigt werden, um die geringe Diffusionsgeschwindigkeit in Festkörperreaktionen auszugleichen.

2.3.2 Temperaturabhängigkeit des Phasenbestandes bei dem Mg/B-Verhältnis

von 1:4

Um die Stabilität von MgB_4 zu untersuchen, wurde eine Versuchsreihe mit der Einwaage MgB_4 bei verschiedenen Temperaturen in einem Bereich von 800-1200 °C durchgeführt. Dazu wurden die Edukte Mg und B im Verhältnis 1:4 unter Schutzgas abgewogen. Die Reaktion fand in Nb-Ampullen statt, und die Reaktionszeit betrug jeweils fünf Tage. Die röntgenographische Reinheitskontrolle zeigte, dass in allen Proben MgB_{12} entstand. Bei 800 °C lag außerdem noch MgB_2 und unreaktiertes

Magnesium vor, welches bei 850 °C vollständig reagiert hatte, so dass sich im Diffraktogramm neben MgB_{12} nur noch das Diborid finden ließ. Ab 900 °C bildete sich MgB_4 , dessen Anteil bei 950 °C zunahm, daneben lag in beiden Fällen weiterhin MgB_2 und MgB_{12} vor. Erst bei einer Reaktionstemperatur von 1200 °C fand sich im Diffraktogramm nur noch MgB_4 .

Diese Untersuchungen zeigten, dass die Phasenzusammensetzung im Magnesium–Bor-System stark vom Dampfdruck des Magnesiums abhängt. Während sich MgB_2 in einem offenen System bei Temperaturen zwischen 610 und 862 °C in MgB_4 und Mg zersetzt, ist es in einem geschlossenen Reaktionsbehälter bis oberhalb von 950 °C zumindest teilweise stabil.

Neben den röntgenographischen Untersuchungen wurden EPMA-Analysen durchgeführt, um weitere Aussagen über die Phasenzusammensetzung einer laut Pulverdiffraktogramm reinen MgB_4 -Phase machen zu können. Dazu wurden zehn Messpunkte bezüglich ihrer Zusammensetzung analysiert. Als Durchschnittswerte ergaben sich $64,84 \pm 0,64$ Masse% Bor, $34,12 \pm 0,30$ Masse% Mg und $0,85 \pm 0,22$ Masse% O. Dies entspricht einer Zusammensetzung $\text{MgB}_{4,27}$. Typische Messwerte finden sich in Tabelle 6.

Tabelle 6: Ergebnisse der WDX-Analyse von MgB_4 .

| Probe | B in Masse% | Mg in Masse% | O in Masse% | gesamt in Masse% | lokale Zusammensetzung |
|----------------|-------------|--------------|-------------|------------------|------------------------|
| MgB_4 | 65,34 | 34,28 | 0,74 | 100,36 | $\text{MgB}_{4,3}$ |
| | 64,23 | 34,49 | 1,05 | 99,77 | $\text{MgB}_{4,2}$ |
| | 65,96 | 34,04 | 0,43 | 100,43 | $\text{MgB}_{4,4}$ |
| | 64,70 | 34,09 | 1,10 | 99,89 | $\text{MgB}_{4,3}$ |
| | 65,46 | 34,11 | 0,62 | 100,19 | $\text{MgB}_{4,3}$ |

2.3.3 Temperaturabhängigkeit des Phasenbestandes bei dem Mg/B-Verhältnis von 1:8

Die Abhängigkeit der Stabilität der Magnesiumboride vom im System herrschenden Dampfdruck des Magnesiums wurde auch bei der Einwaage MgB_8 , die bei

verschiedenen Temperaturen geglüht wurde, gefunden. Die Elemente Mg und B wurden in der Handschuhbox im Verhältnis 1:8 abgewogen und in Nb-Ampullen gefüllt. Die Reaktion wurde bei 800, 850, 900, 950, 1000, 1100 bzw. 1200 °C für sieben Tage durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde von den einzelnen Reaktionsprodukten ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen, um so die Phasenzusammensetzung zu bestimmen. Es zeigte sich, dass die Proben im Temperaturbereich von 800 bis 950 °C nur wenig kristallin waren. Bis zu 900 °C fand man im Diffraktogramm MgB_2 , welches bei 950 °C nicht mehr nachweisbar war, während es bei dieser Temperatur bei der Einwaage MgB_4 noch stabil war. Ab 900 °C bildete sich MgB_4 , das bis 1100 °C stabil ist und dessen Kristallinität mit steigender Temperatur zunahm. Bei 1200 °C entstand MgB_7 , das sich orthorhombisch mit $a = 10,470(3) \text{ \AA}$, $b = 8,120(2) \text{ \AA}$ und $c = 5,968(2) \text{ \AA}$ indizieren ließ. Auch hier wurde die Phasenzusammensetzung der Proben, die bei 850, 900, 950, 1100 und 1200 °C geglüht wurden, mithilfe der Mikrosonde untersucht. In allen fünf Messreihen fanden sich Kristallite der Zusammensetzung $\text{MgB}_{12+\delta}$, deren Borgehalt mit steigender Temperatur zunimmt. In der bei 1100 °C hergestellten Probe wurden außerdem noch Bereiche analysiert, die eine Zusammensetzung von MgB_4 besaßen, während in der bei 1200 °C synthetisierten Probe Bereiche mit der Zusammensetzung MgB_7 gefunden wurden. Die Ergebnisse aller EPMA-Messungen, bei denen der Bor-, Magnesium-, und Sauerstoffgehalt bestimmt wurde, sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Dabei wurden von jeder Probe die Zusammensetzungen von zehn Messpunkten bestimmt, deren Mittelwerte in der Tabelle angegeben sind.

Tabelle 7: Ergebnisse der WDX-Analysen der bei verschiedenen Temperaturen geglühten Proben mit der Einwaage MgB_8 .

| | B in Masse% | Mg in Masse% | O in Masse% | gesamt in Masse% | Zusammensetzung |
|--------------------|------------------|------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| MgB_8 900 °C | 82,993 ±0,512 | 16,172 ±0,312 | 0,343 ±0,156 | 99,583 ±0,257 | $MgB_{11,5}$ |
| MgB_8 950 °C | 83,219 ±0,320 | 16,594 ±0,202 | 0,092 ±0,056 | 99,974 ±0,338 | $MgB_{11,3}$ |
| MgB_8 1000 °C | 83,452 ±0,210 | 15,626 ±0,971 | 0,423 ±0,113 | 99,582 ±0,850 | $MgB_{12,0}$ |
| | 66,135 ±0,657 | 30,67 ±4,51 | 0,405 ±0,230 | 97,23 ±4,91 | $MgB_{4,9}$ |
| MgB_8 1100 °C | 83,94 ±0,347 | 14,99 ±0,988 | 0,283 ±0,080 | 99,273 ±0,786 | $MgB_{12,6}$ |
| | 77,275 ±2,991 | 20,895 ±1,35 | 0,359 ±0,095 | 98,569 ±1,764 | $MgB_{8,3}$ |

2.3.4 Temperaturabhängigkeit des Phasenbestandes bei dem Mg/B-Verhältnis von 1:11

Als letzte Einwaage, deren Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht wurde, wurde MgB_{11} gewählt. Auch hier wurden die Elemente im entsprechenden molaren Verhältnis unter Schutzgas in Nb-Ampullen eingewogen. Die untersuchten Reaktionstemperaturen lagen in einem Intervall von 800 bis 950 °C, und die Reaktionszeit betrug jeweils sieben Tage. Die röntgenographischen Untersuchungen der Produkte ergaben, dass es sich bei allen Proben um das wenig kristalline MgB_{12} handelte. An allen vier Proben wurden zusätzlich WDX-Analysen vorgenommen. Dabei wurden der Bor-, Magnesium- und der Sauerstoffgehalt bestimmt. In Tabelle 8 ist jeweils der Mittelwert aus zehn Messpunkten mit Standardabweichung angegeben. Die Messungen bestätigten, dass es sich bei allen Produkten um $MgB_{12+\delta}$ handelte, wobei der ermittelte Bor-Gehalt höher als die Einwaage war und die daraus berechneten Zusammensetzungen eine gewisse Phasenbreite der Verbindung bestätigen. Ein Teil des Magnesiums könnte sich

aufgrund seines hohen Dampfdrucks an der Ampullenwand niedergeschlagen haben, was den höheren Borgehalt erklären würde.

Tabelle 8: Ergebnisse der WDX-Analysen der bei verschiedenen Temperaturen geglühten Proben der Einwaage MgB_{11} .

| | B in Masse% | Mg in Masse% | O in Masse% | gesamt in Masse% | Zusammensetzung |
|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|
| MgB_{11} 800 °C | 84,699 ±0,234 | 14,881 ±0,179 | 0,023 ±0,044 | 99,668 ±0,172 | $\text{MgB}_{12,8}$ |
| MgB_{11} 850 °C | 85,865 ±0,318 | 14,021 ±0,260 | 0,026 ±0,022 | 99,983 ±0,225 | $\text{MgB}_{13,8}$ |
| MgB_{11} 900 °C | 84,96 ±0,2 | 14,41 ±0,112 | 0,052 ±0,046 | 99,513 ±0,182 | $\text{MgB}_{13,3}$ |
| MgB_{11} 950 °C | 84,626 ±0,234 | 13,904 ±0,225 | 0,064 ±0,0632 | 98,657 ±0,593 | $\text{MgB}_{13,7}$ |

2.3.5 Reaktion der höheren Boride mit Magnesium

Im System Magnesium–Bor werden die Verbindungen nicht nur in die eine Richtung durch sukzessives Abdampfen des Metalls ineinander überführt, sondern auch der umgekehrte Weg, die Diffusion von Magnesium in höhere Boride ist zumindest teilweise möglich. Wie bereits oben erwähnt, gelang die Synthese von MgB_2 aus MgB_4 und der äquimolaren Menge an Magnesium. Bei Versuchen zur Darstellung von MgB_4 aus MgB_7 und der entsprechenden Menge Mg bei 900 °C, wurde nicht das gewünschte Produkt gebildet, sondern im Reaktionsgemisch fand sich eine Mischung aus MgB_2 und unreaktiertem MgB_7 .

2.4 Zusammenfassung

Es zeigte sich, dass bei der Synthese von MgB_2 die Bildung von höheren Boriden, speziell von MgB_{12} , immer wieder ein Problem darstellte. Die Bildung dieses Borids konnte vermieden werden, indem man von anderen Borquellen als elementarem Bor ausging. So entstand bei der Metathesereaktion, in der Lithiumborid mit Magnesiumchlorid umgesetzt wurde, kein MgB_{12} ebenso wie bei der Reaktion von Magnesiumtetraborid mit Magnesium. Dieser Befund spricht für den oben

postulierten Reaktionsmechanismus, nach dem MgB_{12} zunächst durch Eindiffusion von Magnesium in β -rhomboedrisches Bor entsteht, und für die Vermutung, dass es sich bei dieser Verbindung um eine Einlagerung von Magnesium in die Elementstruktur des Bors handelt. Für diese Intercalationsverbindungen sind eine Reihe von Beispielen mit den verschiedensten Metallen in der Literatur zu finden.

Ferner gelangen die Reaktionen der höheren Boride MgB_4 und MgB_7 mit Magnesium, die jeweils das metallreichste Borid in diesem System, MgB_2 , lieferten. Damit konnte gezeigt werden, dass die Phasen nicht nur durch Abdampfen des Metalls ineinander überführt werden können, sondern auch die Rückreaktion durch den Einbau von Magnesium möglich ist. Die Syntheseroute ausgehend von MgB_4 und Mg lieferte zudem laut EPMA-Untersuchungen sehr homogene Produkte von MgB_2 , deren Mg/B-Verhältnis gut mit der bei der Rietveld-Verfeinerung gefundenen Zusammensetzung übereinstimmte.

Die in diesem binären System gefundenen Zusammenhänge zwischen den bekannten Verbindungen lassen sich in dem folgenden Schema (Abb. 18) zusammenfassen.

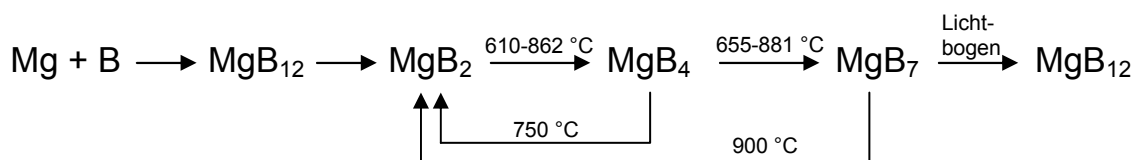


Abb. 18: Reaktionsschema der verschiedenen bekannten Magnesiumboride.

3 Ternäre Mg-Übergangsmetall-Boride

Ternäre Übergangsmetallboride von Magnesium und den höheren Erdalkalimetallen sind bisher nur mit den Elementen der 8. Nebengruppe bekannt. Bei Magnesium handelt es dabei um folgende Verbindungen: $\text{Mg}_2\text{Ru}_5\text{B}_4$ und $\text{Mg}_5\text{Ru}_{13}\text{B}_{11}$ [37], MgOs_3B_4 [38], $\text{Mg}_{1-x}\text{RhB}$ [39], Mg_3RhB_8 , $\text{Mg}_8\text{Rh}_4\text{B}$ und $\text{Mg}_{11}\text{Rh}_{18}\text{B}_8$ [40], $\text{Mg}_2\text{IrB}_{2-x}$ [41], $\text{MgNi}_{2,5}\text{B}_2$ [42], MgPd_3B und MgPt_3B [43]. Fast alle diese Verbindungen werden direkt aus den Elementen synthetisiert, so dass wegen der hohen Schmelzpunkte der Übergangsmetalle hohe Reaktionstemperaturen erforderlich sind. Problematisch ist bei den Synthesen auch der hohe Dampfdruck des Magnesiums.

Viele der bekannten ternären Erdalkalimetall-Übergangsmetall-Boride besitzen eine Struktur, die sich vom CeCo_3B_2 -Typ ableiten lässt. Im CeCo_3B_2 -Typ wechseln sich planare Schichten von Cobalt-Atomen mit Schichten aus Cer- und Bor-Atomen ab, wobei die Bor-Atome innerhalb einer Schicht ein Netz aus regelmäßigen Sechsecken bilden. Den Strukturen dieser ternären Erdalkalimetall-Übergangsmetall-Boride gemein ist ein Gerüst aus mit Bor-Atomen zentrierten trigonalen Übergangsmetallprismen. In den sechseckigen Kanälen des Gerüsts befinden sich Ketten aus Erdalkalimetall-Atomen. Bei ternären Magnesiumboriden werden solche Strukturen mit Co und Ni verwirklicht.

Das einzige bisher bekannte Mg-Ir-Borid $\text{Mg}_2\text{IrB}_{2-x}$, dessen Kristallstruktur 1986 von Jung mithilfe von Einkristall-Röntgen- und Pulver-Neutronenbeugungsmethoden bestimmt wurde, kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/m$ mit $a = 8,580(1) \text{ \AA}$, $b = 4,846(1) \text{ \AA}$, $c = 6,836(1) \text{ \AA}$ und $\beta = 115^\circ 43'(1)$. In der Struktur, die vom W_2CoB_2 -Typ abgeleitet werden kann, finden sich verzerrte Mg_4Ir_2 -Prismen.

Das einzige bekannte Mg-Pt-Borid MgPt_3B gehört zur Gruppe der intermetallischen Boride und Carbide, die im anti-Perowskit-Typ kristallisieren (kubisch, Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, mit $a = 4,012(1) \text{ \AA}$). Ein bekannter Vertreter dieser Klasse ist MgNi_3C , welches supraleitend mit einer Sprungtemperatur von 8 K ist.

3.1 Versuche zur Darstellung von Mg-ÜM-Boriden mit ÜM = Zr, Mo, W, Au, Zn

Zunächst wurde die Darstellung ternärer Mg-ÜM-Boride mit anderen Übergangsmetallen als denen der achten Nebengruppe versucht. Dazu wurde Magnesium mit dem jeweiligen Übergangsmetall (Zr, Mo, W, Au bzw. Zn) und Bor im Verhältnis 1:1:1 bzw. 2:1:2 unter Schutzgas abgewogen und in Nb-Ampullen gefüllt. Die verschlossenen und in Quarzglas eingeschmolzenen Ampullen wurden bei 850-900 °C bzw. bei 1100 °C zur Reaktion gebracht. Bei diesen Syntheseversuchen entstanden allerdings, wie die röntgenographischen Untersuchungen der Produkte zeigten, entweder die binären Boride von Magnesium, MgB_2 , und dem eingesetzten Übergangsmetall, ÜMB bzw. ÜMB₂, oder, im Fall der edlen Metalle, intermetallische Verbindungen. Auch Versuche, die von MgB_4 und Übergangsmetall ausgingen, lieferten nur die binären Boride in den Systemen.

Eine mögliche Erklärung für die Ergebnisse dieser Syntheseveruche und für die Tatsache, dass ternäre Übergangsmetallboride der Erdalkalimetalle generell nur mit Elementen der achten Nebengruppe bekannt sind, ist in den elektronischen Strukturen der Boride zu suchen. Die s-Orbitale der Erdalkalimetalle liegen energetisch zu hoch, um eine Rolle zu spielen, und können deshalb bei den Überlegungen vernachlässigt werden. Betrachtet man die Lage der Borteilstruktur in einem Energieblockschema (Abb. 19), so liegt diese in einem Bereich, in dem die Zustände des Bors mit den d-Orbitalen der Übergangsmetalle der achten Nebengruppe, z. B. Nickel, wechselwirken können. Geht man zu den anderen Übergangsmetallen über, so nimmt die Energie der d-Orbitale zu. Vergleicht man beispielsweise die Energie der 3d-Orbitale (H_{ij} -Werte) von Nickel mit denen von Titan, so liegen die des Titans um 4 eV höher. Sie können dann nur noch in geringem Maße oder gar nicht mehr mit den bindenden Zuständen des Bors überlappen. Die 3d-Orbitale liegen vielmehr im Bereich der antibindenden Zustände des Bors, so dass ein Elektronentransfer von ihnen auf das Bor stattfindet und somit Verbindungen mit solchen Metallen nicht mehr stabil sein sollten.

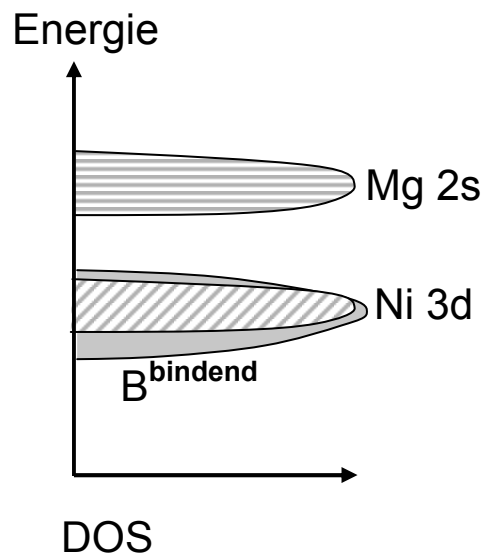


Abb. 19: Qualitatives Energieblockschema eines Mg-Ni-Borids.

3.2 Mg_3IrB_8

3.2.1 Darstellung

Für die Darstellung von Mg_3IrB_8 wurden Mg (Späne 99+, Strem), Ir (Pulver, 99,9 %, Heraeus) und B (crystal powder, 99,7 %, ABCR) in dem entsprechenden Verhältnis unter Argon-Atmosphäre in einem Handschuhkasten (Fa. MBraun, Garching) abgewogen, B und Ir im Achatmörser verrieben und zusammen mit den Mg-Spänen in eine Nb-Ampulle unter Schutzgas eingeschweißt. Die Nb-Ampulle wurde zum Schutz vor Oxidation in Quarzglas eingeschmolzen und in einem Kastenofen zunächst für 12 h bei 650 °C und nach anschließender Homogenisierung für weitere 21 Tage bei 1000 °C erhitzt.

3.2.2 Röntgenographische Untersuchung

Von dem Reaktionsprodukt wurde ein Pulverdiffraktogramm (STOE Stadi-P, Ge-Monochromator, $\text{CuK}_{\alpha 1}$) aufgenommen (Abb. 20). Mg_3IrB_8 ließ sich analog der homologen Mg-Rh-Verbindung Mg_3RhB_8 [40] indizieren. Es kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbam$ mit den Gitterkonstanten $a = 11,067(2)$ Å, $b = 8,807(2)$ Å und $c = 3,5127(8)$ Å. Im Diffraktogramm wurden weitere Reflexe bei

$2\theta = 23,3^\circ$ und $24,4^\circ$ gefunden, die sich aber keiner bekannten Verbindung in dem ternären System zuordnen lassen.

Für die Strukturlösung wurde das Programm EXPO [44] verwendet. Die anschließende Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm Fullprof [25]. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung finden sich in Tabelle 9. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle 10 angegeben. Ausgewählte Atomabstände und -winkel finden sich in Tabelle 11.

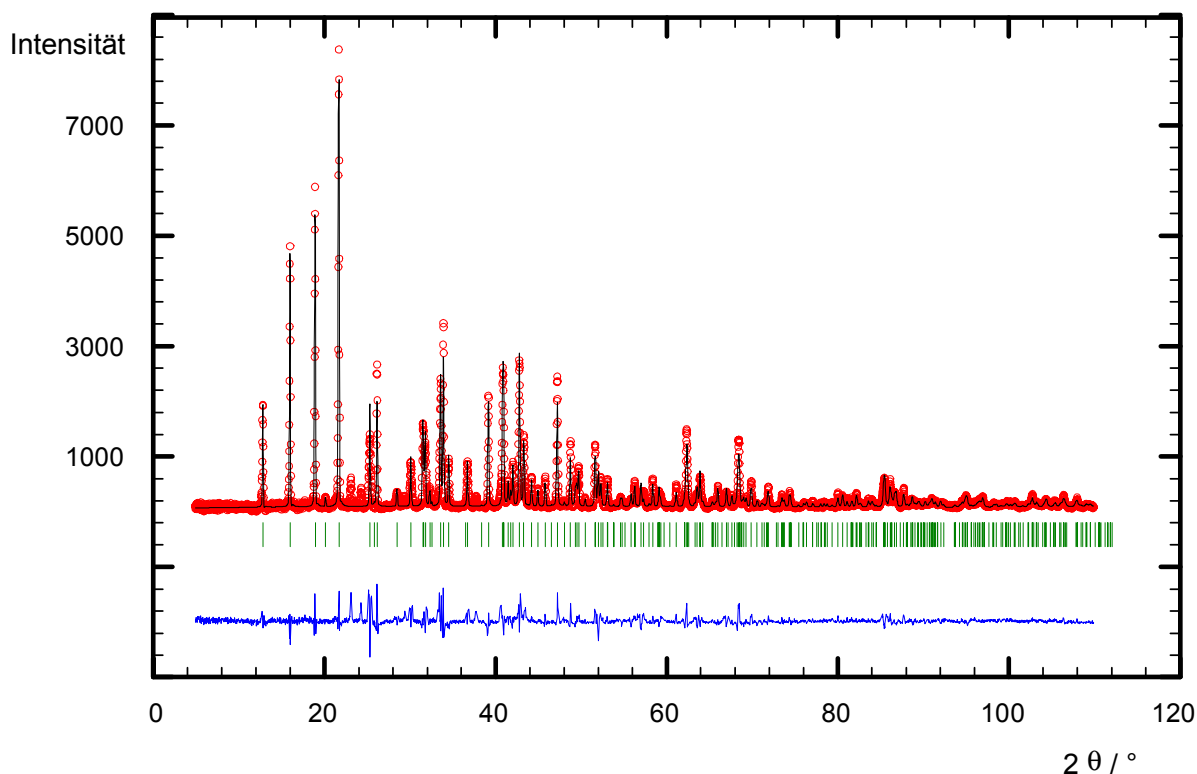


Abb. 20: Gemessenes (rot) und berechnetes (schwarz) Pulver-Röntgendiffraktogramm von Mg_3IrB_8 mit Reflexlagen (grün) und Differenzkurve (blau) nach der Rietveld-Verfeinerung.

Tabelle 9: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von Mg_3IrB_8 .

| | |
|----------------|---------------------------|
| Summenformel | Mg_3IrB_8 |
| Molmasse | 351,62 g/mol |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>Pbam</i> |

| | |
|-----------------------------------|--|
| Gitterkonstanten | $a = 11,067(2) \text{ \AA}$, $b = 8,807(2) \text{ \AA}$ $c = 3,5127(8) \text{ \AA}$ |
| Zellvolumen | $342,8(1) \text{ \AA}^3$ |
| Formeleinheiten | 4 |
| Diffraktometer | STOE-STADI P |
| Strahlung | Cu-K $_{\alpha 1}$ |
| Messbereich 2θ | 5-110 ° |
| Messtemperatur | RT |
| Anzahl der unabhängigen Reflexe | 283 |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 40 |
| davon Profilparameter | 11 |
| davon intensitätsbestimmende | 24 |
| R _P | 27,4 % |
| R _{exp} | 8,86 % |
| R _{Bragg} | 12,05 % |
| χ^2 | 14,54 |

Tabelle 10: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter von Mg₃IrB₈.

| Atom | Wyckoff-Position | x/a | y/b | z/c | U _{iso} / Å ² |
|------|------------------|----------|-----------|-----|-----------------------------------|
| Mg1 | 4g | 0,822(2) | 0,080(1) | 0 | 0,049(7) |
| Mg2 | 4g | 0,443(2) | 0,128(1) | 0 | 0,022(6) |
| Ir | 4g | 0,137(3) | 0,1814(2) | 0 | 0,004(1) |
| B1 | 4h | 0,068(5) | 0,053(4) | ½ | 0,012(6) |
| B2 | 4h | 0,274(5) | 0,075(4) | ½ | 0,012(6) |
| B3 | 4h | 0,281(5) | 0,224(4) | ½ | 0,012(6) |
| B4 | 4h | 0,120(5) | 0,329(4) | ½ | 0,012(6) |
| B5 | 4h | 0,468(5) | 0,295(4) | ½ | 0,012(6) |
| B6 | 4h | 0,098(4) | 0,469(4) | ½ | 0,012(6) |

Tabelle 11: Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °) in Mg_3IrB_8 .

| | |
|------------|-----------------|
| Mg1–Mg1 | 3,61(2) |
| Mg1–Mg2 | 3,29(2) |
| Mg1–Mg2 | 3,37(2) |
| Mg1–Mg2 | 3,40(2) |
| Mg1–Ir | 2,92(1) |
| Mg1–Ir | 3,02(1) |
| Mg1–Ir | 3,09(1) |
| Mg2–Ir | 2,72(1) |
| Mg2–Ir | 2,74(1) |
| Mg2–Ir | 2,72(1) |
| B–B | 1,56(5)-1,92(5) |
| Mg2–Mg1–Ir | 49,3(3)-49,7(4) |
| Mg1–Mg2–Ir | 57,8(4)-59,2(4) |
| Mg1–Ir–Mg2 | 70,6(5)-72,5(5) |

3.2.3 Strukturbeschreibung

Die Struktur von Mg_3IrB_8 ist mit der des Y_2ReB_6 [45] verwandt, wobei die Mg-Atome die Y-Positionen besetzen und die Re-Atome gegen Iridium ausgetauscht sind. Die Iridium-Position ist nur zu zwei Dritteln besetzt. Die Bor-Atome bilden in der *ab*-Ebene planare Netze aus kantenverknüpften unregelmäßigen 5-, 6- und 7-Ringen. Der B–B-Abstand innerhalb der Ringe liegt zwischen 1,56(5) und 1,92(5) Å. Ober- und unterhalb der 5-Ringe befinden sich die Übergangsmetall-Atome, während die 6- und 7-Ringe von Magnesium-Atomen überdacht werden (Abb. 21). Auf diese Weise ergeben sich 5-Ringe aus Magnesium-Atomen, in deren Zentrum sich ein Iridium-Atom befindet. Die Bor-Atome werden trigonal-prismatisch von Metall-Atomen koordiniert. Diese trigonalen Prismen, die aus einer Ir–Ir-Kante und zwei Mg–Mg-Kanten gebildet werden, sind untereinander in der *ab*-Ebene über alle Flächen verknüpft und in *c*-Richtung entlang der Dreiecksflächen gestapelt.

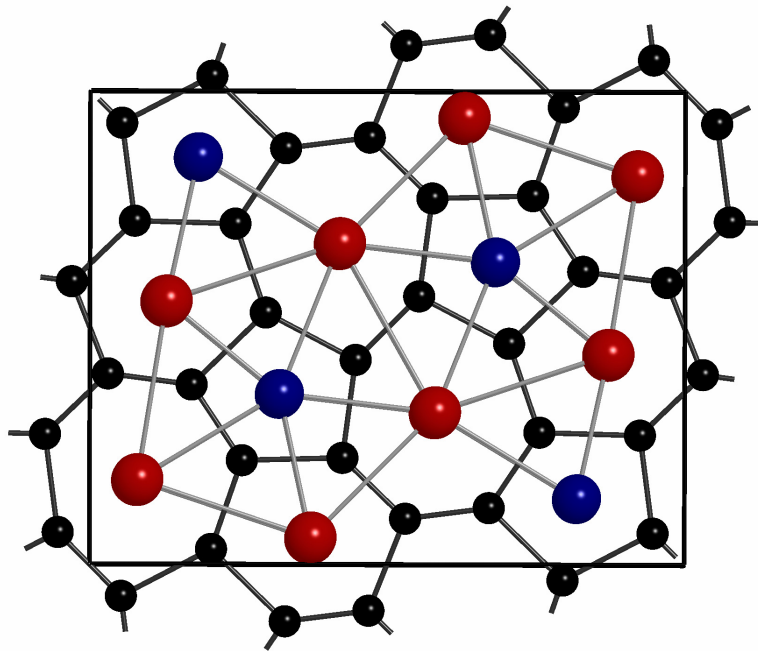


Abb. 21: Projektion der Kristallstruktur von Mg_3IrB_8 senkrecht zu $[001]$. Die Ir-Atome sind blau, die Mg-Atome rot und die B-Atome schwarz dargestellt.

3.2.4 Magnetische Eigenschaften

In einem SQUID-Magnetometer wurde bei 100 G eine temperaturabhängige magnetische Messung an einer Probe von Mg_3IrB_8 in einer Gelatine kapsel durchgeführt. Der Messbereich lag zwischen 5 und 300 K. Die Probe zeigte schwache supraleitende Eigenschaften mit einer Sprungtemperatur von 39 K, was vermutlich auf eine geringfügige Verunreinigung mit MgB_2 zurückzuführen ist, die aber nicht im Pulverdiffraktogramm erkennbar war. Oberhalb dieser Temperatur weist die Probe einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus auf, so dass man davon ausgehen kann, dass Mg_3IrB_8 zumindest oberhalb von 39 K einen TUP besitzt, der in der Größenordnung von $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ liegt (Abb. 22).

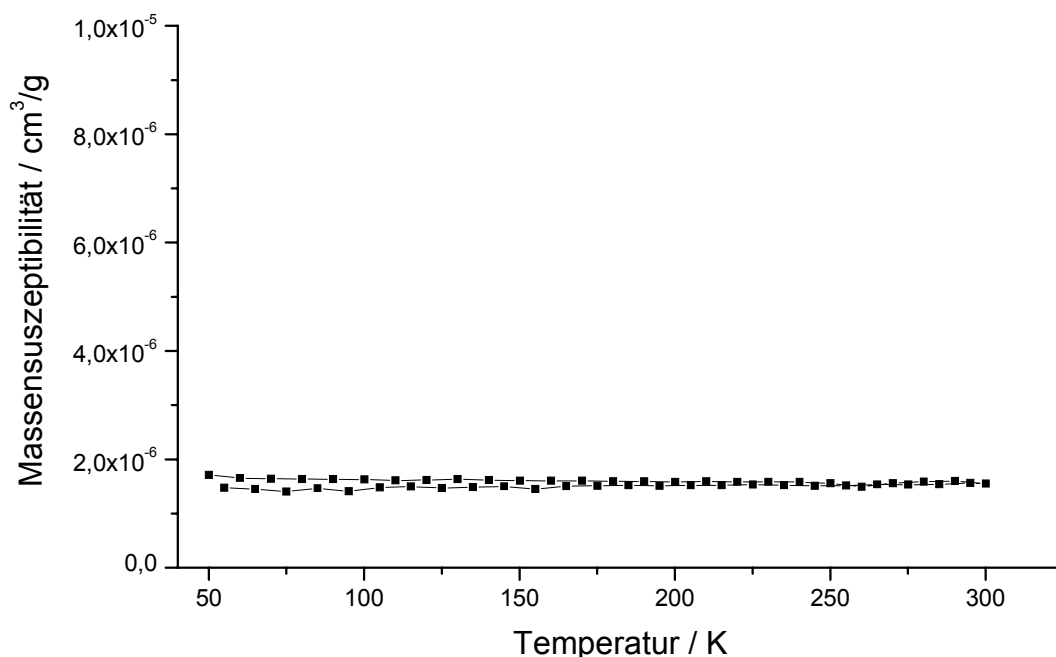


Abb. 22: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Mg_3IrB_8 . Zyklische Messung bei 100 G.

3.2.5 Elektronische Eigenschaften

Für das ternäre Borid Mg_3IrB_8 wurde eine Berechnung der elektronischen Eigenschaften mithilfe der extended-Hückel-Methode unter Verwendung des Programmes YAeHMOP [28] durchgeführt. Die Berechnung erfolgte in der ersten Brillouin-Zone entlang verschiedener Richtungen, die die speziellen Punkte $\Gamma = (0,0,0)$, $Y = (-\frac{1}{2},0,0)$, $X = (0,\frac{1}{2},0)$, $Z = (0,0,\frac{1}{2})$, $U = (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, $T = (-\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$, $S = (-\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ und $R = (-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ miteinander verbinden. Entlang dieser Verbindungslinien lagen jeweils 20 k-Punkte. Für die Berechnung der Zustandsdichte und der Überlappungspopulationen wurden 512 k-Punkte in der ersten Brillouin-Zone verteilt. Zunächst wurde nur die elektronische Struktur des Bornetzwerks untersucht (Abb. 23). Wie in MgB_2 liegen auch hier in der Ringstruktur nur dreifach gebundene Bor-Atome vor, die sp^2 -hybridisiert sind, wobei die p_z -Orbitale senkrecht zu den Bor-Schichten stehen. In einem zweiten Schritt wurde dann die elektronische Struktur der

vollständigen ternären Verbindung berechnet (Abb. 24). Das ermittelte Fermi-Niveau des ternären Borids Mg_3IrB_8 lag bei $-8,4$ eV.

In der Zustandsdichte des Bor-Netzwerks liegt der Anteil der p_z -Orbitale in einem Bereich von -12 eV bis -5 eV (schraffiert in Abb. 23 rechts), während sich die σ -Bänder über einen Bereich von -15 eV bis -8 eV erstrecken.

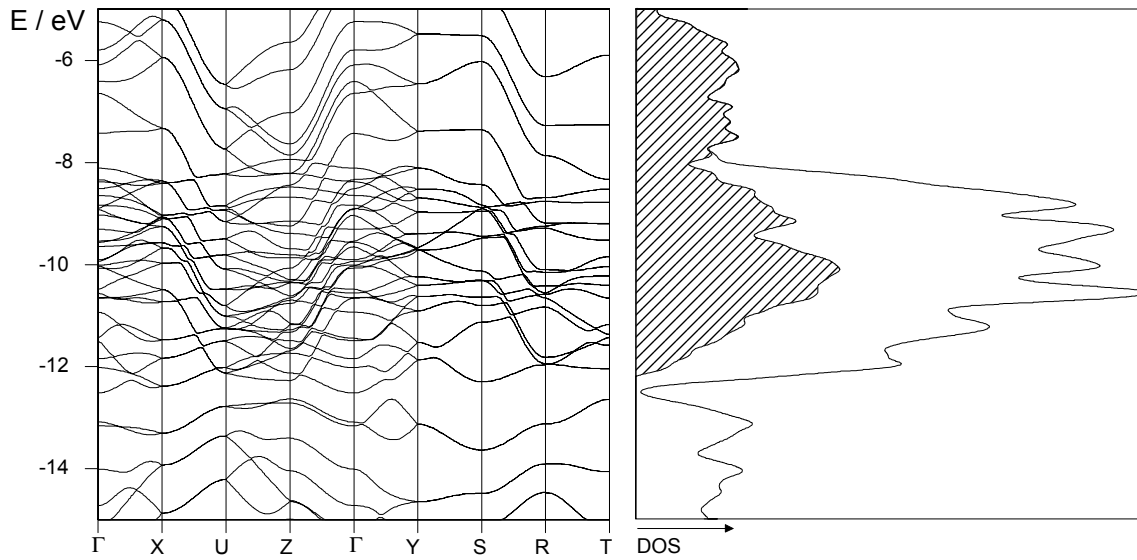


Abb. 23: Bandstruktur (links) und Zustandsdichte (rechts) des Bor-Netzwerks in Mg_3IrB_8 . In der Zustandsdichte sind die Anteile der p_z -Orbitale des Bors durch Schraffur hervorgehoben.

Betrachtet man die Bandstruktur der ternären Verbindung Mg_3IrB_8 , erkennt man bei ~ -13 eV einen neu hinzugekommenen Bänderblock, der von den d-Orbitalen des Iridiums herrührt. Die Orbitale des Magnesiums liegen energetisch zu hoch, um im untersuchten Bereich eine Rolle zu spielen und können deshalb vernachlässigt werden. Die Zustandsdichte von Mg_3IrB_8 ist in Abb. 24 rechts gezeigt. Man erkennt, dass die Lage der Orbitale des Bors (schraffiert) durch die Wechselwirkung mit den Orbitalen der Metallatome um ~ 5 eV abgesenkt wird.

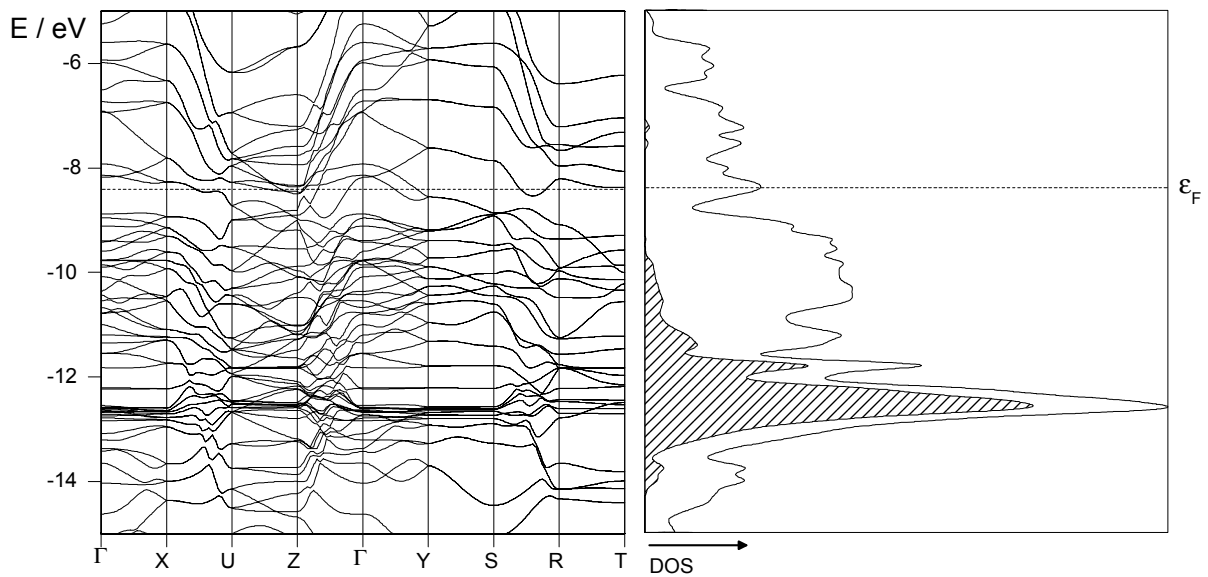


Abb. 24: Bandstruktur (links) und Zustandsdichte (rechts) von Mg_3IrB_8 . In der Zustandsdichte sind die Bor-Anteile durch Schraffur hervorgehoben.

In der Überlappungspopulation der Bor-Atome innerhalb der Ringschichten in Mg_3IrB_8 (Abb. 25) erkennt man, dass bis zum Fermi-Niveau nur bindende Zustände besetzt werden. Auch oberhalb des Fermi-Niveaus liegen zunächst noch bindende Zustände, die unbesetzt bleiben. In den Überlappungspopulationen zwischen den Metall-Atomen liegen nur schwach bindende bzw. nicht bindende Zustände vor.

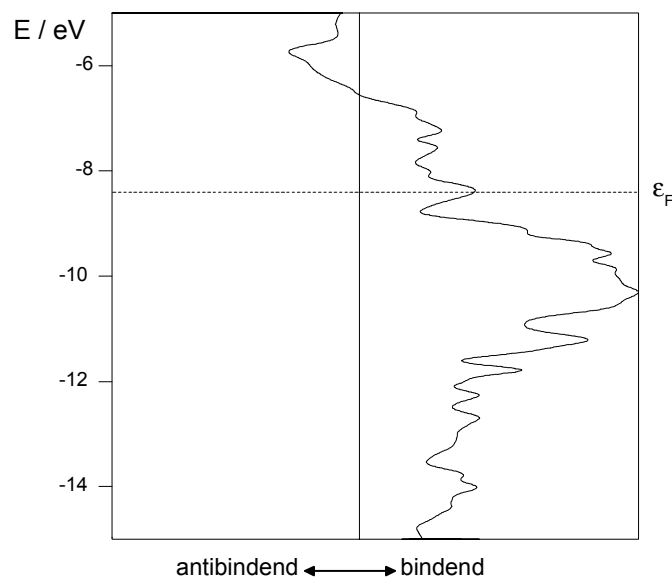


Abb. 25: Kristallorbitalüberlappungspopulation der B-Atome innerhalb einer Schicht in der Struktur von Mg_3IrB_8 .

3.3 Mg₈Pt₄B

3.3.1 Darstellung

Die Darstellung von Mg₈Pt₄B erfolgte ebenfalls aus den Elementen. Die präparativen Arbeiten wurden in einem Handschuhkasten unter Ar-Atmosphäre durchgeführt. Bei der Reaktion von Mg, Pt (Pulver, 99,9 %, Heraeus) und B im Verhältnis 2:1:1 erhielt man ein ternäres Borid der Zusammensetzung Mg₈Pt₄B. Pt-Pulver und Bor wurden in einem Achatmörser homogenisiert und mit den Mg-Spänen in eine Nb-Ampulle gefüllt, welche unter Argon zugeschweißt und in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen wurde. Die Ampulle wurde zunächst für 12 Stunden bei 650 °C, dem Schmelzpunkt von Magnesium-Metall, erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch erneut in einer Reibschale homogenisiert und in eine Nb-Ampulle gefüllt. Diese Ampulle wurde für 21 Tage in einem Kastenofen der Firma Carbolite auf 1000 °C erhitzt.

3.3.2 Röntgenographische Untersuchung

Das Pulverdiffraktogramm von Mg₈Pt₄B (Abb. 26) ließ sich analog zur entsprechenden Rh-Verbindung [40] kubisch in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ mit einer Gitterkonstanten von $a = 12,2481(1) \text{ \AA}$ indizieren. Die Strukturlösung aus den Pulverdaten erfolgte mithilfe des Programms EXPO [44], die Strukturverfeinerung wurde unter Verwendung des Programms FullProf [25] durchgeführt. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 12 angegeben. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 13 und ausgewählte Atomabstände und -winkel in Tabelle 14.

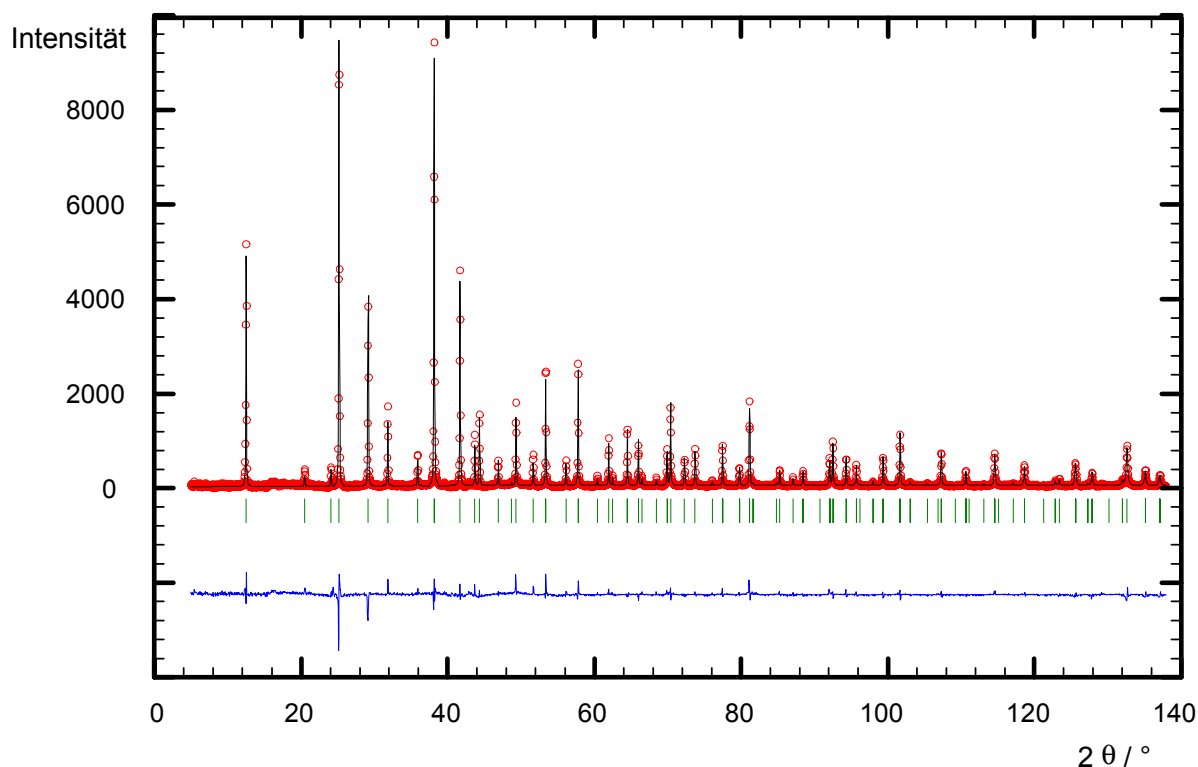


Abb. 26: Gemessenes (rot) und berechnetes (schwarz) Pulver-Röntgendiffraktogramm von $\text{Mg}_8\text{Pt}_4\text{B}$ mit Reflexlagen (grün) und Differenzkurve (blau) nach der Rietveld-Verfeinerung.

Tabelle 12: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Mg}_8\text{Pt}_4\text{B}$.

| | |
|---------------------------------|----------------------------------|
| Summenformel | $\text{Mg}_8\text{Pt}_4\text{B}$ |
| Molmasse | 985,57 g/mol |
| Kristallsystem | kubisch |
| Raumgruppe | $Fd\bar{3}m$ |
| Gitterkonstante | $a = 12,2481(1) \text{ \AA}$ |
| Zellvolumen | $1837,0(3) \text{ \AA}^3$ |
| Formeleinheiten | 8 |
| Diffraktometer | STOE-STADI P |
| Strahlung | $\text{Cu-K}\alpha_1$ |
| Messbereich | $5 - 138^\circ$ |
| Messtemperatur | RT |
| Anzahl der unabhängigen Reflexe | 108 |

| | |
|-----------------------------------|--------|
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 19 |
| davon Profilparameter | 9 |
| davon intensitätsbestimmende | 5 |
| R_p | 16,6 % |
| R_{exp} | 9,24 % |
| R_{Bragg} | 8,95 % |
| χ^2 | 5,05 |

Tabelle 13: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter von Mg_8Pt_4B .

| Atom | Wyckoff-Position | x/a | y/b | z/c | $U_{iso} / \text{Å}^2$ |
|------|------------------|---------------|---------------|---------------|------------------------|
| Mg1 | 16d | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0,016(6) |
| Mg2 | 48f | 0,32502(1) | $\frac{1}{8}$ | $\frac{1}{8}$ | 0,008(2) |
| Pt | 32e | 0,27662(7) | 0,27662(7) | 0,27662(7) | 0,0065(4) |
| B | 8b | $\frac{3}{8}$ | $\frac{3}{8}$ | $\frac{3}{8}$ | 0,07(1) |

Tabelle 14: Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °) in Mg_8Pt_4B .

| | | |
|---------|------------|----|
| Mg1–Mg1 | 4,3299(1) | 6x |
| Mg1–Mg2 | 3,0464(1) | 6x |
| Mg1–Pt | 2,774(1) | 6x |
| Mg1–B | 2,6515(1) | 2x |
| Mg2–Mg2 | 3,1818(1) | 4x |
| Mg2–Mg2 | 3,4639(1) | 4x |
| Mg2–Pt | 2,692(1) | 3x |
| Mg2–Pt | 3,000(1) | 3x |
| Mg2–B | 3,6740(1) | 2x |
| Mg2–B | 4,3730(1) | 2x |
| Pt–Pt | 3,408(1) | 3x |
| Pt–Pt | 4,379(1) | 6x |
| Pt–B | 2,087(1) | 4x |
| Mg–B–Mg | 109,471(1) | 4x |
| Pt–B–Pt | 109,47(7) | 4x |

3.3.3 Strukturbeschreibung

Die Struktur von Mg_8Pt_4B lässt sich von der Ti_2Ni -Struktur [46] ableiten, wobei die Magnesium-Atome die Ti-Atome ersetzen, und die Pt-Atome die Positionen der Ni-Atome einnehmen (Abb. 27). Die B-Atome befinden sich in Lücken, die von vier Magnesium- und vier Platin-Atomen gebildet werden. In der Elementarzelle befinden sich 96 Metallatome. Die Platin-Atome bilden Tetraeder und stark verzerrte Oktaeder (Abb. 28), wobei diese beiden Polyeder untereinander über Flächen verknüpft sind. Die Magnesium-Atome befinden sich in den Platin-Oktaedern, die Platin-Atome sind verzerrt trigonal-prismatisch von Magnesium-Atomen koordiniert. Die Bor-Atome werden von jeweils einem Tetraeder aus Platin- bzw. Magnesium-Atomen umgeben (Abb. 29), wobei die Magnesium-Tetraeder über Ecken untereinander verknüpft sind. Das Pt_4 -Tetraeder besitzt eine Kantenlänge von $3,408(1) \text{ \AA}$, während die Kantenlänge des etwas größeren Mg_4 -Tetraeders bei $4,3299(1) \text{ \AA}$ liegt.

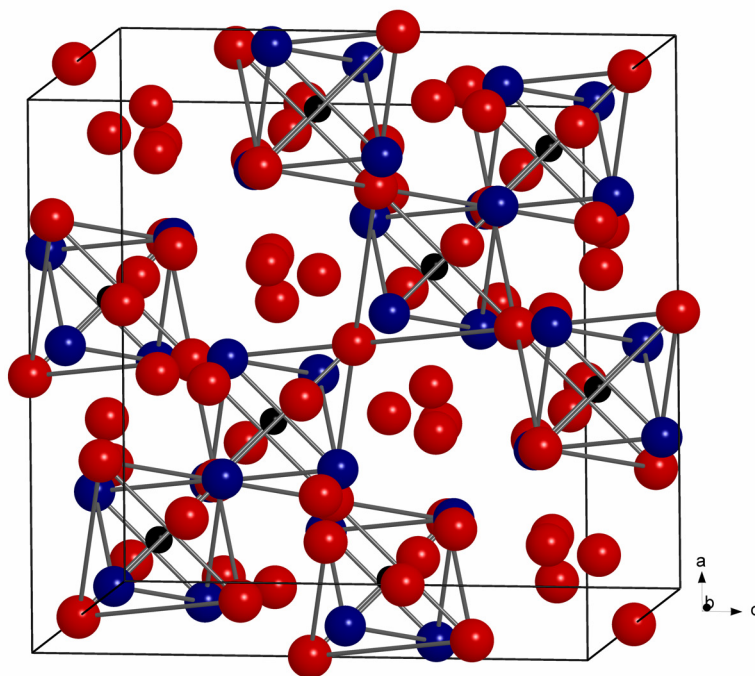


Abb. 27: Elementarzelle der Kristallstruktur von Mg_8Pt_4B . Die Pt-Atome sind blau, die Mg-Atome rot und die B-Atome schwarz dargestellt.

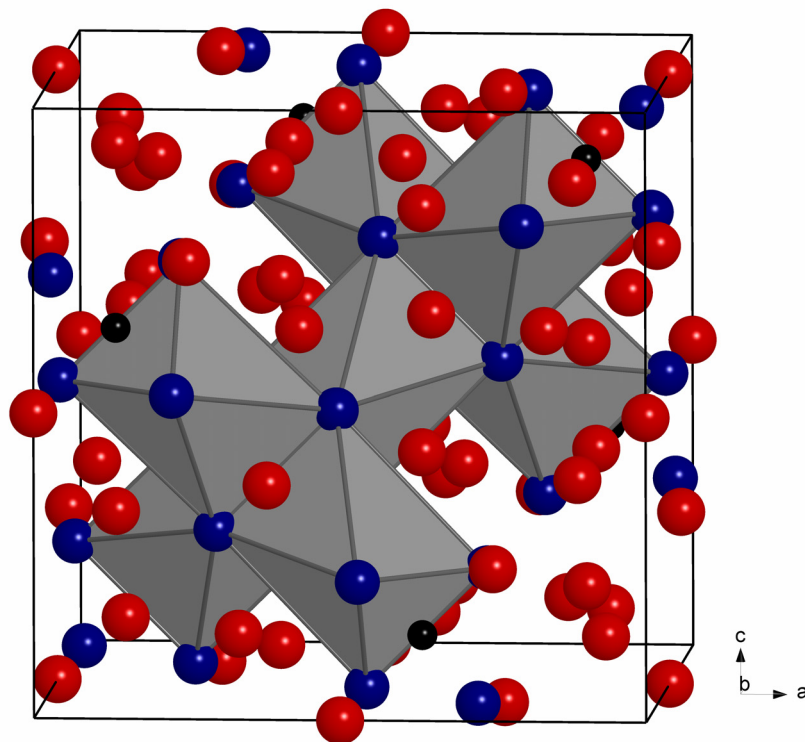


Abb. 28: Verknüpfung der Pt-Oktaeder in der Kristallstruktur von $\text{Mg}_8\text{Pt}_4\text{B}$.

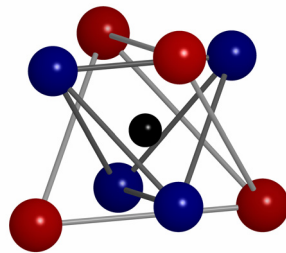


Abb. 29: Tetraedrische Koordination der Bor-Atome in der Struktur von $\text{Mg}_8\text{Pt}_4\text{B}$.

3.3.4 Magnetische Eigenschaften

Um die magnetischen Eigenschaften von $\text{Mg}_8\text{Pt}_4\text{B}$ zu untersuchen, wurde eine Probe in einer Gelatine kapsel in einem SQUID-Magnetometer in einem Temperaturbereich zwischen 5 und 300 K bei 100 G untersucht. Das magnetische Moment nimmt innerhalb des Temperaturbereichs von 5 - 220 K linear von $5 \cdot 10^{-2}$ emu/g auf

$1 \cdot 10^{-4}$ emu/g ab und geht bei 220 K mit einem scharfen Knick in einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus über (Abb. 31 oben). Als mögliche Ursachen für diesen ungewöhnlichen Verlauf der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität kommen Kopplungsphänomene oder Spuren von magnetischen Verunreinigungen in Frage. Um einen Hinweis auf eine dieser Möglichkeiten zu erhalten, wurde erneut eine magnetische Messung bei einer Feldstärke von 10000 G durchgeführt. Wenn das magnetische Moment bei einer hohen Feldstärke ebenfalls deutlich ansteigt, dann sollte der vorliegende Verlauf der magnetischen Suszeptibilität tatsächlich von der Verbindung herrühren, während ein Messwert, der in der Größenordnung des bei 100 G gemessenen liegt, eher auf eine Verunreinigung hindeutet. Da das magnetische Moment der hier vorliegenden Probe bei der höheren Feldstärke nur geringfügig größere Werte besitzt, ist wohl eher von einer Verunreinigung auszugehen, die diesen ungewöhnlichen Messverlauf hervorruft (Abb. 31 unten).

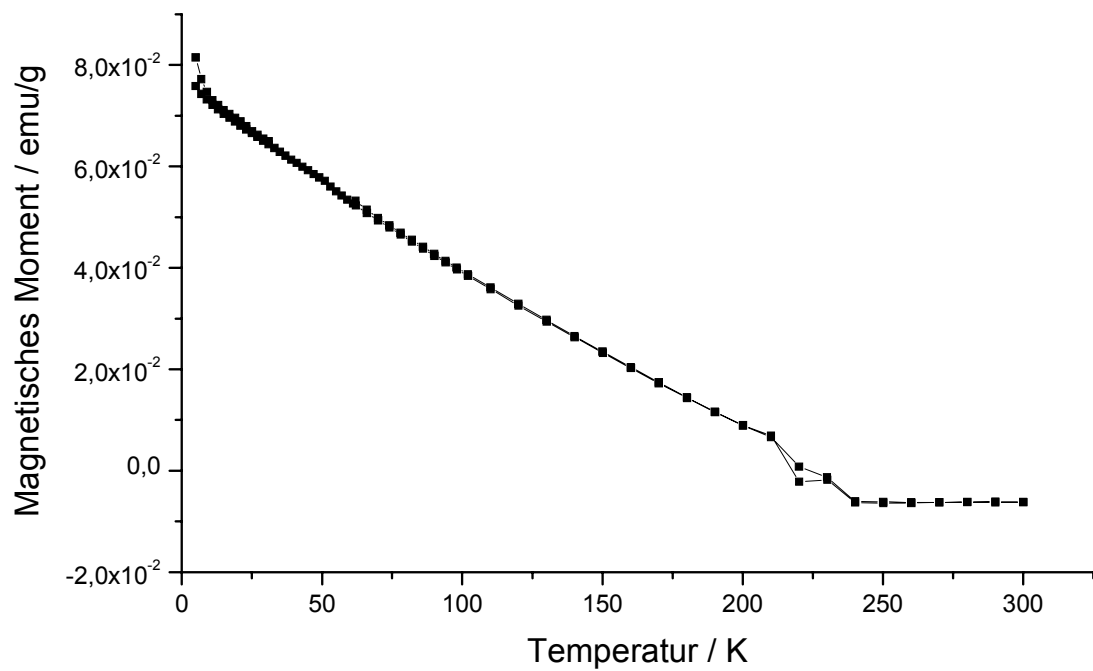
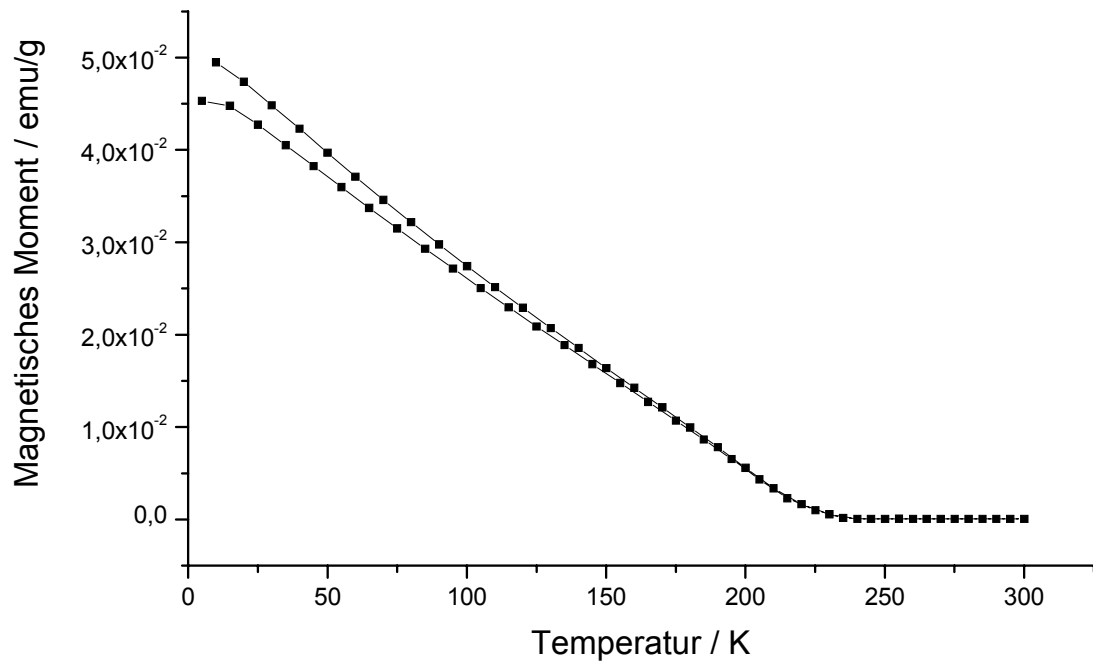


Abb. 31: Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments von Mg₈Pt₄B. Zyklische Messung bei 100 G (oben) und bei 10000 G (unten).

3.3.5 ICP-AES-Analyse

Mg_8Pt_4B wurde chemisch analysiert, um eventuell vorhandene magnetische Verunreinigungen zu finden, die das ungewöhnliche Verhalten der magnetischen Suszeptibilität erklären. Dazu wurden 20 mg der Probe erhitzt, in 3 ml HCl und 1 ml HNO_3 gelöst und für die ICP-AES-Messung (TJA IRIS AP) verdünnt. Für die Bestimmung des Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalts wurden Probenmengen von 3 mg untersucht (LECO CS-444LS bzw. TC-436). Es wurden 70,2 Masse% Pt, 19,1 Masse% Mg, 6,9 Masse% B, 0,9 Masse% C und kein Sauerstoff gefunden, dies entspricht einer Zusammensetzung $Mg_8Pt_{3,67}B_{6,5}$. Dabei ist aber nicht davon auszugehen, dass der gesamte gefundene Boranteil in dieser Verbindung eingebaut ist, es könnte sich bei den nicht zuzuordnenden Reflexen im Pulver-Röntgendiffraktogramm bei $2\theta = 39,1, 39,6$ und $40,6^\circ$ um eine borhaltige Verunreinigung handeln. Eine andere Möglichkeit könnte sein, dass das Bor amorph vorliegt. Als in Frage kommende magnetische Verunreinigung könnte Eisen, das mit einem Massenanteil von 0,02 % gefunden wurde, in Form irgendeiner Verbindung eine Rolle spielen.

4 PtMg₂

Bei den Versuchen zur Darstellung ternärer Magnesium-Platin-Boride entstand eine neue intermetallische Verbindung der Zusammensetzung PtMg₂. In dem binären System Magnesium-Platin gibt es zwei weitere bisher bekannte Verbindungen, die beide aus den Elementen mit den entsprechenden Zusammensetzungen synthetisiert wurden. MgPt₃, das 1961 von Stadelmaier und Hardy veröffentlicht wurde [47], kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe *P4/mmm* mit $a = 3,88 \text{ \AA}$ und $c = 3,72 \text{ \AA}$. Mg sitzt auf den Ecken der primitiven tetragonalen Elementarzelle, und Pt besetzt alle Flächenmitten. Die andere bekannte Verbindung, Mg₃Pt, die bei 1400 °C nach langsamem Abkühlen entsteht, wurde 1960 von Ferro und Rambaldi in der Raumgruppe *P6₃/mmc* mit $a = 4,577 \text{ \AA}$ und $c = 8,322 \text{ \AA}$ veröffentlicht [48]. 1992 wurde allerdings eine Überstruktur des Na₃As-Typs gefunden, Mg₃Pt kristallisiert demnach im Cu₃P-Typ in der Raumgruppe *P6₃cm* mit $a = 7,9103(8) \text{ \AA}$ und $c = 8,322(2) \text{ \AA}$ [49].

4.1 Darstellung

Für die Synthese von PtMg₂ wurden Platinpulver und Magnesiumspäne im molaren Verhältnis 1:2 in eine Nb-Ampulle unter Argon im Handschuhkasten eingewogen. Die Ampulle wurde unter Argon im Lichtbogenschweißgerät zugeschweißt, in Quarzglas eingeschmolzen und für 21 Tage in einem Kastenofen bei 900 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle an Luft geöffnet, und man erhielt ein dunkles Pulver.

4.2 Röntgenographische Untersuchung

Vom Reaktionsprodukt wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen, welches sich tetragonal in der Raumgruppe *I4/mcm* (Nr. 140) mit $a = 6,334(1) \text{ \AA}$ und $c = 5,621(1) \text{ \AA}$ indizieren ließ (Abb. 31). Für die Strukturlösung wurde das Programm EXPO [44] verwendet. Die anschließende Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm Fullprof [25]. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung finden sich in Tabelle 15. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle 16 angegeben. Ausgewählte Atomabstände und -winkel finden sich in Tabelle 17.

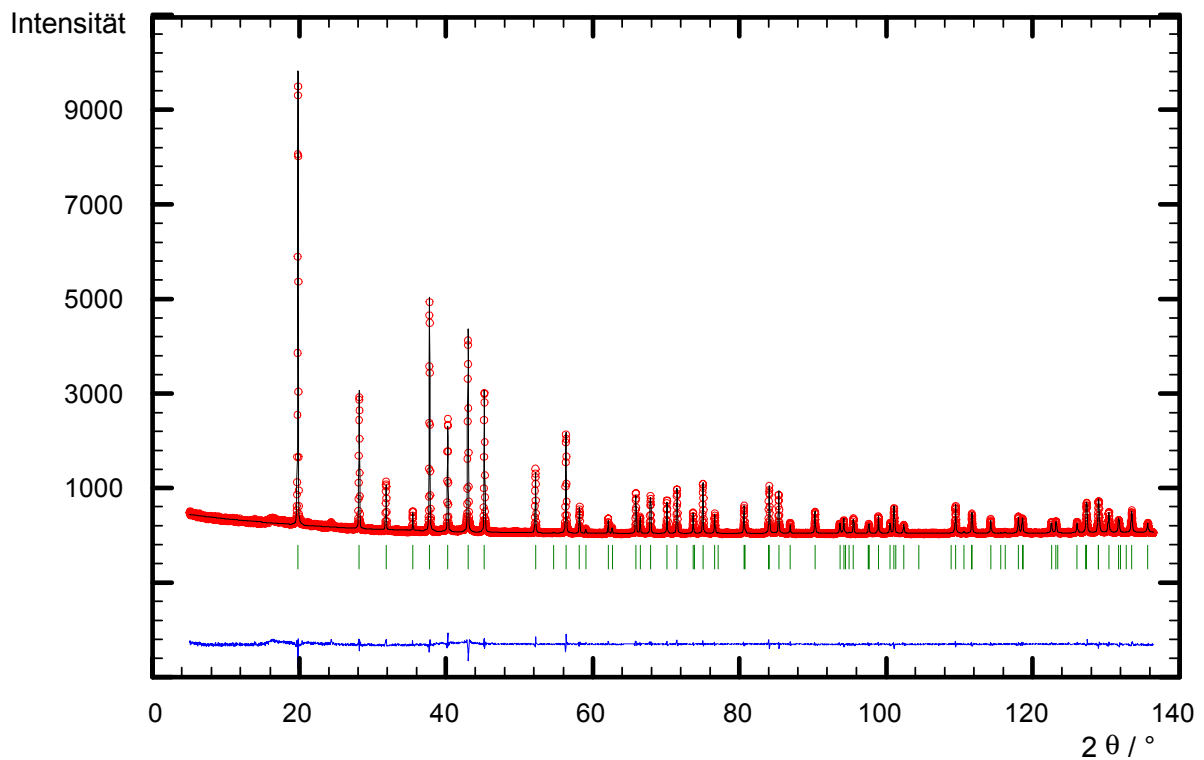


Abb. 31: Gemessenes (rot) und berechnetes (schwarz) Pulver-Röntgendiffraktogramm von Mg₂Pt mit Reflexlagen (grün) und Differenzkurve (blau) nach der Rietveld-Verfeinerung.

Tabelle 15: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von PtMg₂.

| | |
|---------------------------------|--|
| Summenformel | PtMg ₂ |
| Molmasse | 243,69 g/mol |
| Kristallsystem | tetragonal |
| Raumgruppe | <i>I4/mcm</i> |
| Gitterkonstanten | $a = 6,33378(4) \text{ \AA}$, $c = 5,62100(5) \text{ \AA}$ |
| Zellvolumen | $225,50(6) \text{ \AA}^3$ |
| Formeleinheiten | 4 |
| Diffraktometer | STOE-STADI P |
| Strahlung | Cu-K _{α1} |
| Messbereich | 5-135 ° |
| Messtemperatur | RT |
| Anzahl der unabhängigen Reflexe | 70 |

| | |
|-----------------------------------|--------|
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 22 |
| davon Profilparameter | 12 |
| davon intensitätsbestimmende | 4 |
| R _P | 8,75 % |
| R _{exp} | 8,05 % |
| R _{Bragg} | 5,32 % |
| χ ² | 2,17 |

Tabelle 16: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter von PtMg₂.

| Atom | Wyckoff-Position | x/a | y/b | z/c | U _{iso} / Å ² |
|------|------------------|------------|------------|-----|-----------------------------------|
| Pt | 4a | ½ | ½ | ¼ | 0,0121(1) |
| Mg | 8h | 0,18426(6) | 0,68426(6) | 0 | 0,017(1) |

Tabelle 17: Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °) in PtMg₂.

| | | |
|----------|-----------|----|
| Mg–Mg | 3,043(2) | 2x |
| Mg–Mg | 3,272(5) | 4x |
| Mg–Mg | 3,312(5) | 1x |
| Mg–Mg | 3,659(3) | 4x |
| Mg–Pt | 2,707(3) | 8x |
| Pt–Pt | 2,8105(1) | 2x |
| Mg–Pt–Mg | 68,4(1) | 8x |
| Mg–Pt–Mg | 74,4(2) | 8x |
| Mg–Pt–Mg | 85,0(1) | 8x |

4.3 Strukturbeschreibung

PtMg₂ kristallisiert im CuAl₂-Typ, in dem bisher 53 bekannte Verbindungen, u. a. weitere intermetallische Phasen, aber auch metallreiche Boride der Übergangsmetalle, kristallisieren [50, 51]. In der Struktur (Abb. 32, 33) sind die Pt-

Atome von verzerrten quadratischen Antiprismen aus Mg-Atomen umgeben, dabei beträgt der Mg–Pt-Abstand 2,707(3) Å (Abb. 34). In *c*-Richtung wird jedes Pt-Atom von zwei weiteren Pt-Atomen im Abstand von *c*/2 koordiniert, so dass sich lineare Ketten ergeben. Die Mg-Atome befinden sich etwas oberhalb einer quadratischen Fläche aus Pt-Atomen (Abb. 35). Die Mg–Mg-Abstände liegen im PtMg₂ zwischen 3,043(2) und 3,659(3) Å und sind damit teilweise kürzer als im hexagonalen Magnesium, wo der durchschnittliche Mg–Mg-Abstand 3,20 Å beträgt [52].

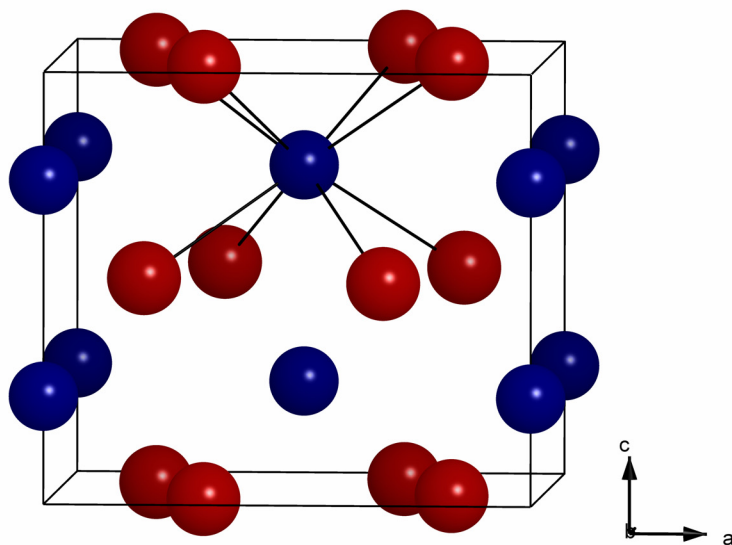


Abb. 32: Elementarzelle von PtMg₂. Die Mg-Atome sind rot und die Pt-Atome blau dargestellt.

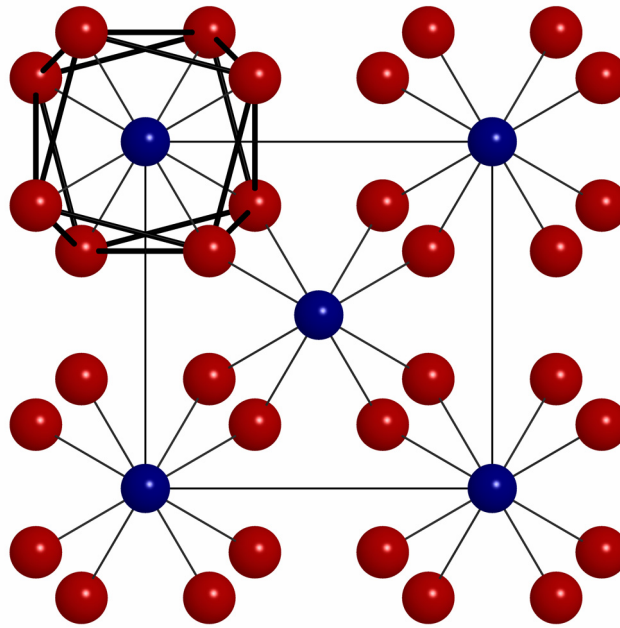


Abb. 33: Projektion der Struktur von PtMg₂ senkrecht zu [001].

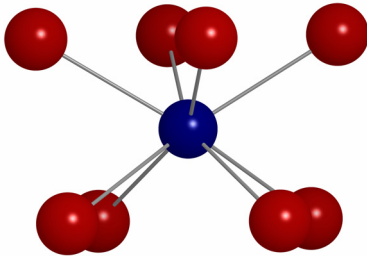


Abb. 34: Koordination von Pt durch Mg
in der Struktur von PtMg₂.

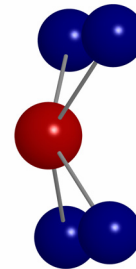


Abb. 35: Koordination von Mg
durch Pt in der
Struktur von PtMg₂.

In den bisher bekannten Verbindungen im CuAl₂-Typ liegt das c/a -Verhältnis, das bei einer tetragonalen Strukturveränderung der einzige variierbare Parameter ohne Verlust der Symmetrie ist, zwischen 0,74 und 0,89 und der x -Lageparameter der Al-Lage bewegt sich zwischen 0,15 und 0,175. Damit besitzen diese beiden Strukturparameter einen gewissen Toleranzbereich. Für CuAl₂ selbst findet man Werte von $c/a = 0,804$ und $x = 0,1581$, während im hier vorliegenden PtMg₂ die entsprechenden Parameter bei $c/a = 0,887$ und $x = 0,18425$ liegen. Die Größe des x -

Lageparameters der Magnesium-Lage, der sogar außerhalb des bisher bekannten Toleranzbereichs liegt, hat zur Folge, dass die Magnesium-Atome aufeinander zurücken, weshalb die von ihnen gebildeten quadratischen Antiprismen um die Platin-Atome verzerrt sind.

Havinga et al. [51] konnten durch Vergleich aller damals bekannten Verbindungen im CuAl₂-Typ zeigen, dass das c/a -Verhältnis von der Valenzelektronenkonzentration abhängt und dass chemisch unterschiedliche Verbindungen bei gleicher Valenzelektronenkonzentration ein ähnliches c/a -Verhältnis haben. Die durchschnittliche Valenzelektronenzahl pro Atom, n , wird definiert als ein Drittel der Gesamtvalenzelektronenzahl der Atome pro Formeleinheit AB₂. Dabei muss berücksichtigt werden, dass, wenn es sich bei A um ein Übergangsmetall mit d Valenzelektronen handelt, dessen Anteil an n negativ ist und $(d-10)/3$ entspricht. Eine qualitative Erklärung im Hinblick auf die Bandstruktur für die beobachtete periodische Abhängigkeit des c/a -Verhältnisses von der Valenzelektronenkonzentration wird von Havinga gegeben, indem er die Lage der reziproken Netzebenen, die den Fermi-Bereich der freien Elektronen schneiden, in Abhängigkeit vom c/a -Verhältnis berechnete. Seine Überlegungen ergaben, dass nahe einer Valenzelektronenkonzentration von $n = 2$ ein großes c/a -Verhältnis vorliegt, das ab $n = 7/3$ zunächst abnimmt und oberhalb $n = 10/3$ wieder ansteigt. Diese qualitativen Berechnungen stehen im Einklang mit den experimentellen Befunden. Auch das c/a -Verhältnis der hier vorliegenden intermetallischen Verbindung PtMg₂ lässt sich in dieses Schema einordnen. Die Verbindung hat eine Valenzelektronenkonzentration von $n = 2$, und ihr c/a -Verhältnis liegt mit 0,887 am oberen Ende des Bereichs.

Ferner untersuchten Havinga et al. die Stabilitätskriterien für Verbindungen des CuAl₂-Typs [51]. Laves vermutete [53], dass die Gitterkonstanten von Verbindungen dieses Strukturtyps nur durch die A–B-Abstände bestimmt werden und dass weder die A- noch die B-Atome mit gleichen Atomen in Kontakt stehen, da bei allen zu diesem Zeitpunkt bekannten Beispielen der A–B-Abstand kürzer war als der mittlere A–A- bzw. B–B-Abstand. Anhand aller bisher bekannten Verbindungen postulierte Laves, dass Verbindungen mit einem Radienquotienten im Bereich $0,62 \leq r_A/r_B \leq 0,88$ stabil sein sollten. Havinga konnte zeigen, dass die Annahmen von Laves so nicht stimmen. Die Berücksichtigung Nächster-Nachbar-Diagramme ergab, dass nicht nur die A–B-Abstände für die Stabilisierung der CuAl₂-Struktur entscheidend sind sondern dass zusätzlich die obere Stabilitätsgrenze stark vom c/a -Verhältnis

abhängt. Aus den Überlegungen ergaben sich folgende Stabilitätsgrenzen: Die untere Grenze, die durch die A–B-Abstände bestimmt wird, liegt bei $r_A/r_B = 0,63$ für $c/a = 0,88$ bzw. $r_A/r_B = 0,66$ für $c/a = 0,74$. Die obere Grenze, die stark vom c/a -Verhältnis abhängt, ist hingegen erreicht, wenn das Gleichgewicht zwischen A–B- und B–B-Abständen durch zu kleine A–A-Abstände gestört wird. Sie liegt im Extremfall bei $r_A/r_B = 0,95$. Damit liegt PtMg₂ mit $r_A/r_B = 0,9558$ sogar leicht oberhalb der oberen Stabilitätsgrenze.

Die beiden Erdalkalimetallchalkogenide SrS₂ und BaTe₂, in denen Chalkogenhanteln parallel zu [001] vorliegen, kristallisieren ebenfalls im CuAl₂-Typ. Hier liegt das c/a -Verhältnis mit 1,2495 bzw. 1,239 deutlich oberhalb des von Havinga angegebenen Toleranzbereichs, während die x -Lageparameter mit $x = 0,1220$ für S in SrS₂ bzw. $x = 0,13649$ für Te in BaTe₂ unterhalb denen der bisher bekannten Verbindungen einzuordnen sind.

4.4 Magnetische Eigenschaften

Von der intermetallischen Verbindung PtMg₂ wurde eine Probe in einer Gelatine kapsel mit einem SQUID-Magnetometer innerhalb des Temperaturbereichs $10\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ magnetisch vermessen. Die Substanz zeigte einen temperaturunabhängigen Pauli-Paramagnetismus (TUP) (Abb. 36). Die mittlere Massenssuszeptibilität betrug $1,5 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^3/\text{g}$.

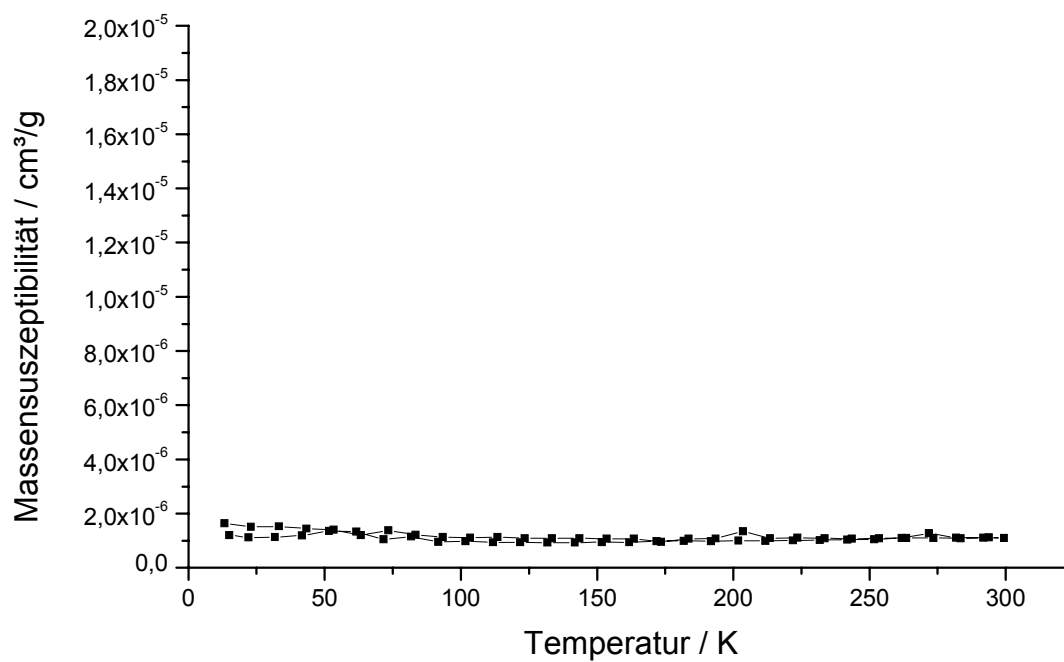


Abb. 36: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von PtMg₂.
Zyklische Messung bei 100 G.

5 CaB_{4-x}C_x

Die Hexaboride MB₆ der Erdalkalimetalle (M = Ca, Sr, Ba) und die der meisten Seltenerdmetalle (M = Y, La-Er, Yb) sind lange bekannt und gut untersucht [54]. Diese Verbindungen kristallisieren in einer primitiven kubischen Elementarzelle in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, und die Struktur kann als CsCl-Typ betrachtet werden, wobei das Chlorid-Ion durch ein B₆-Oktaeder und das Caesium-Kation durch das jeweilige Metall ersetzt wurde. Die B₆-Oktaeder sind über kovalente B–B-Bindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Dabei sind die B–B-Abstände innerhalb des Oktaeders in der Struktur kürzer als die zwischen den Oktaedern.

Die Hexaboride der dreiwertigen Metalle besitzen eine Reihe von interessanten physikalischen Eigenschaften. Allgemein handelt es sich bei diesen Hexaboriden um metallische Verbindungen, da nur zwei Elektronen des Metalls benötigt werden, um die kovalenten Bindungen des Bor-Netzwerks abzusättigen, und das dritte verbleibende Elektron ist für die hohe metallische Leitfähigkeit der Materialien verantwortlich [55, 56, 57, 58]. So findet zum Beispiel LaB₆ wegen seiner guten thermischen Emissionseigenschaften Anwendung als Kathode in der Elektronenmikroskopie [59].

Die Hexaboride der zweiwertigen Metalle (CaB₆, SrB₆ und EuB₆) wurden in der Vergangenheit für Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke gehalten [60], aber Massida et al. konnten durch Rechnungen zeigen, dass diese Verbindungen als Halbmetalle zu beschreiben sind, da am Fermi-Niveau um den X-Punkt eine Überlappung zwischen einem fast gefüllten mit einem fast leeren Band im Reziproken auftritt [61]. Ca_{1-x}La_xB₆, ein mit La dotiertes Ca-Hexaborid, zeigte scheinbar einen schwachen Hochtemperatur-Ferromagnetismus [62], aber Otani und Mori entdeckten, dass dieser Effekt auf Eisenverunreinigungen zurückzuführen ist, die durch die Synthese in einer Aluminiumschmelze auftraten, in der das Al mit Fe verunreinigt sein kann [63]. Nachdem die Ca_{1-x}La_xB₆-Kristalle mit verdünnter HCl gewaschen worden waren, verschwanden die ferromagnetischen Eigenschaften, und die Verbindung verhielt sich wie erwartet diamagnetisch.

Neben diesen reinen Hexaboriden sind auch isotype Strukturen der Alkalihexacarbaboride MB₅C (M = Na, K) bekannt, in denen ein Sechstel des Bors durch Kohlenstoff substituiert ist [64, 65]. Durch diesen Leichtatomaustausch ist die

Elektronenbilanz in diesen Verbindungen mit einem einwertigem Kation wieder ausgeglichen.

Im Gegensatz zu den Hexaboriden waren die Tetraboride MB₄ mit ThB₄-Strukturtyp nur von den typischen dreiwertigen Kationen (M = Y, alle Seltenerdelemente außer Eu) bekannt und strukturell beschrieben [66, 67, 68]. Fast alle diese Tetraboride (SE = Nd, Sm, Gd, Tb, Dy und Ho) zeigen antiferromagnetisches Verhalten, während ErB₄ und YbB₄ metamagnetisch sind. PrB₄ ist das einzige ferromagnetische Tetraborid [69]. LaB₄ scheint ähnlich gute Emittereigenschaften zu besitzen wie LaB₆ [70]. Tetraboride von Sr, Ba und Eu sind bisher nicht bekannt. B. Blaschkowski gelang die Darstellung des neuen Ca-Tetraborids ausgehend von Ca, B und C, welches ebenfalls im ThB₄-Strukturtyp kristallisiert und damit die erste Verbindung in diesem Strukturtyp ist, die ein zweiwertiges Kation enthält [71]. Die Synthesebedingungen von CaB₄, die neben einem Überschuss an Metall auch die Anwesenheit von Kohlenstoff beinhalten, erforderten eine weitergehende Analytik bezüglich des Einbaus von Kohlenstoff. Außerdem war die Rolle, die Kohlenstoff bei der Synthese spielt, nicht geklärt.

5.1 Darstellung

Neben der bekannten Synthese unter der Verwendung von Ca, B und C im molaren Verhältnis 3:2:1 wurde eine neue Syntheseroute entwickelt, die von Ca und B₄C ausgeht. Dazu wurden Ca und B₄C im Verhältnis 3:1 unter Argon im Handschuhkasten in ein einseitig zugeschweißtes Ta-Rohr gefüllt. Diese Ampulle wurde zugekniffen und im Lichtbogenschweißgerät unter Argon zugeschweißt. Zum Schutz vor Oxidation wurde die Metallampulle in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen, welche unter Vakuum abgeschmolzen wurde. Die Reaktion erfolgte bei 950 °C für drei Tage in einem Kastenofen der Firma Carbolite. Nach dem Abkühlen mit der maximalen Abkühlrate des Ofens wurde die Metallampulle geöffnet, und das überschüssige Ca wurde durch mehrstündiges Behandeln des Reaktionsprodukts mit verdünnter HCl herausgewaschen. Dabei zersetzten sich auch mögliche Nebenprodukte wie CaB₂C₂ und CaC₂. Nach Waschen mit destilliertem Wasser und Abfiltrieren erhielt man ein schwarzes und luftstabiles Pulver in einer Ausbeute von 60,1 % bezogen auf die Einwaage von B₄C.

5.2 Röntgenographische Untersuchung

Eine Probe von CaB_{4-x}C_x wurde in einem Achatmörser verrieben, auf Mylar-Folie aufgebracht und mithilfe eines Pulverdiffraktometers (STOE, STADI P, Cu K_{α1}, linearer PSD) röntgenographisch untersucht. Das Produkt fiel laut Diffraktogramm rein an, die bei der bekannten Syntheseroute auftretende Verunreinigung CaB₆ war im Röntgenpulverdiagramm nicht nachzuweisen (Abb. 37). Die Gitterkonstanten wurden in der Raumgruppe *P4/mbm* zu $a = 7,0625(6)$ Å und $c = 4,1207(4)$ Å verfeinert und sind damit etwas größer als die des CaB_{4-x}C_x, welches aus Ca, B und C dargestellt wurde. Dort lagen sie bei $a = 7,0583(2)$ Å und $c = 4,1199(1)$ Å [71].

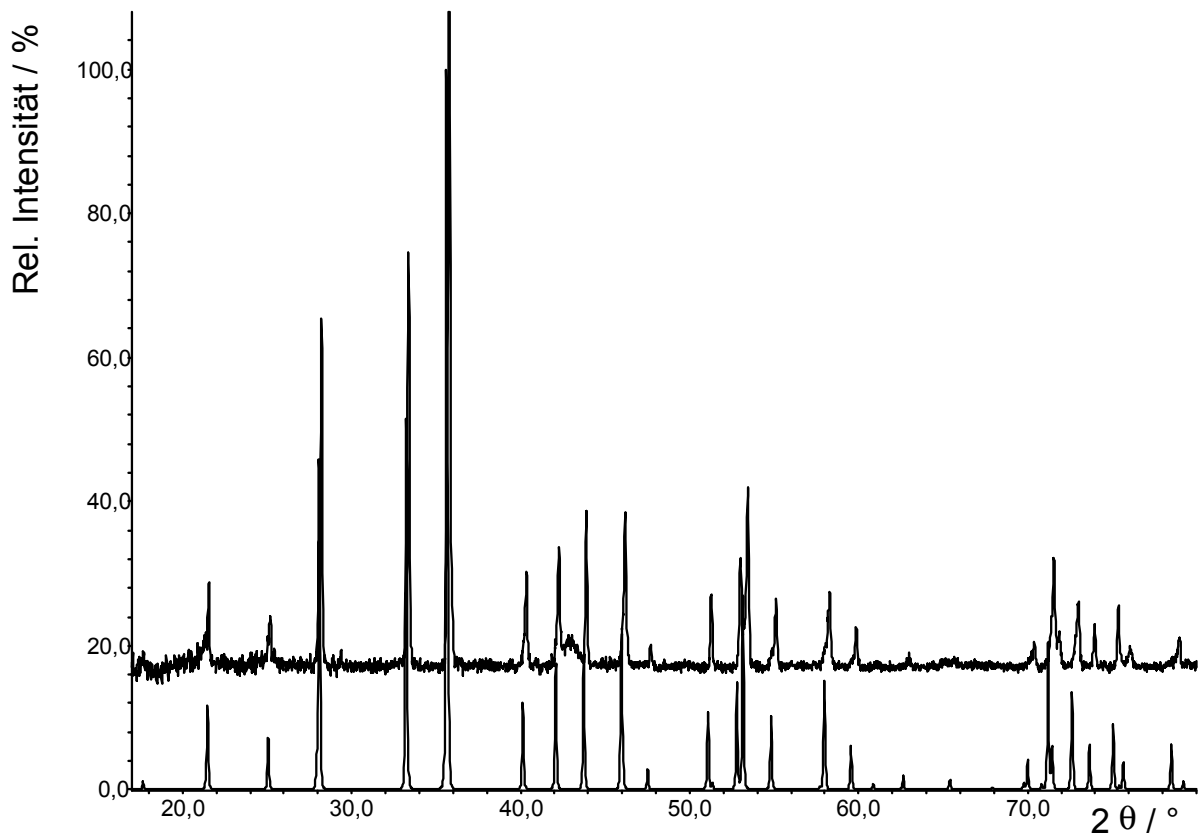


Abb. 37: Vergleich des Pulver-Röntgendiffraktogramms von CaB_{4-x}C_x hergestellt aus Ca und B₄C (oben) mit dem aus Einkristalldaten simulierten (unten).

5.3 Strukturbeschreibung

Das kohlenstoffdotierte Calcium-Tetraborid kristallisiert im ThB_4 -Typ in der primitiven tetragonalen Raumgruppe $P4/m\bar{b}m$ (Nr. 127). Die Struktur enthält ein Bor-Netzwerk aus leicht gestauchten B_6 -Oktaedern, die in der ab -Ebene über ethylenartige B_2 -Hanteln zweidimensional miteinander verknüpft sind (Abb. 38). In c -Richtung sind diese Oktaeder über Einfachbindungen verbunden (Abb. 39). Die Atomlagen der Verfeinerung des reinen Calcium-Tetraborids finden sich in Tabelle 18 und ausgewählte Atomabstände sind in Tabelle 19 wiedergegeben. In der Struktur gibt es drei kristallographisch unterschiedliche B-Positionen. Die B1-Position entspricht den Boratomen in der quadratischen Fläche des Oktaeders, die B2-Position den Boratomen der Hantel und die B3-Position den Boratomen, die die Spitze des Oktaeders bilden.

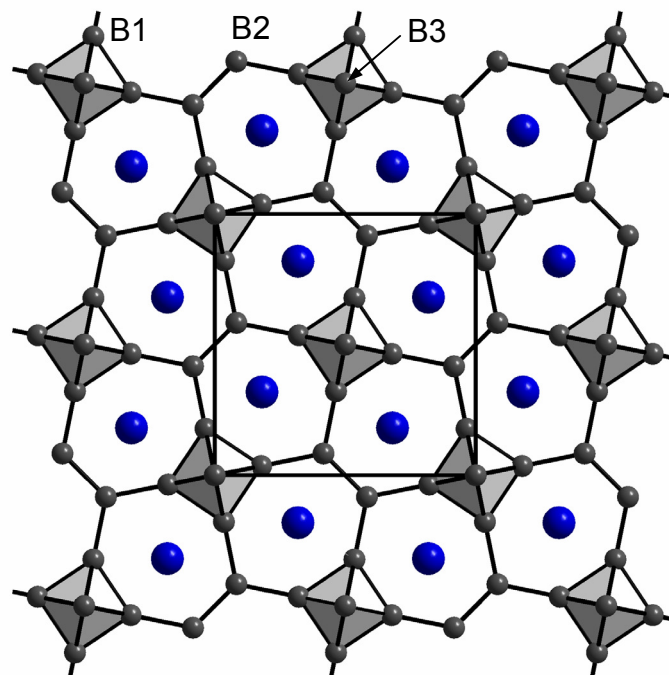


Abb. 38: Kristallstruktur von $\text{CaB}_{4-x}\text{C}_x$ in der Projektion senkrecht zu $[001]$. Die Ca-Atome sind blau und die B-Atome schwarz dargestellt.

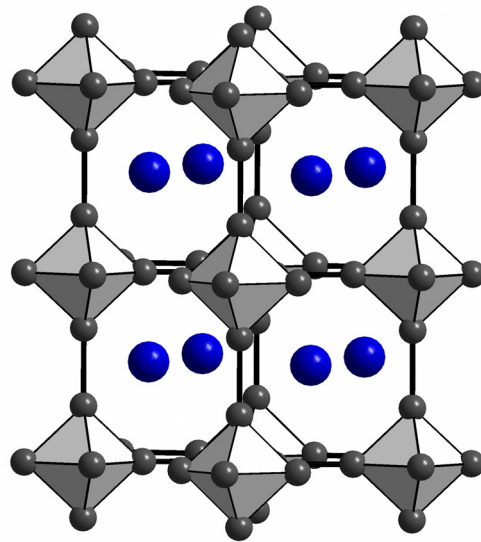


Abb. 39: Verbrückung der B_6 -Oktaeder entlang $[001]$ in der Kristallstruktur von $\text{CaB}_{4-x}\text{C}_x$.

Tabelle 18: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter in CaB_4 [71].

| Atom | Position | x/a | y/b | z/c | U_{iso} (pm^2) |
|------|----------|------------|------------|-----------|------------------------------------|
| Ca | 4g | 0,31884(4) | 0,81884(4) | 0 | 122(2) |
| B1 | 8j | 0,1780(2) | 0,0353(2) | 0,5 | 107(5) |
| B2 | 4h | 0,4168(2) | 0,0831(2) | 0,5 | 117(7) |
| B3 | 4e | 0 | 0 | 0,2052(5) | 112(7) |

Die B–B-Abstände innerhalb des Oktaeders betragen $1,822(2)$ Å und $1,773(2)$ Å, der Abstand in der B_2 -Hantel liegt bei $1,670(5)$ Å, und die Länge der B–B-Bindung zwischen Oktaeder und Hantel beträgt $1,729(2)$ Å. Die dabei entstandenen senkrecht zu $[001]$ angeordneten unregelmäßigen Siebenringe des Bors werden ober- und unterhalb von Calcium-Ionen überdacht, so dass die Calcium-Ionen 16-fach durch Bor koordiniert werden.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen in der Kristallstruktur von CaB₄ in Å [71].

| | | | |
|---------|---------------------|-----|-----------------------------|
| B1 – B1 | 1,822(2) | 2× | B ₆ -Oktaeder |
| B3 – B1 | 1,773(2) | 4× | |
| B2 – B2 | 1,670(5) | 1× | B ₂ -Hantel |
| B3 – B3 | 1,697(4) | 1× | Verbindung Okt.-Okt. |
| B1 – B2 | 1,729(2) | 2× | Verbindung Okt.-Hantel |
| Ca – B | 2,738(1) – 3,142(2) | 16× | CaB ₁₆ -Polyeder |

5.4 Analytik

Alle Syntheseversuche (s. [71], Kap. 5.8) zeigten, dass Kohlenstoff zur Bildung des Calcium-Tetraborids benötigt wird. Durch die Röntgenstrukturanalyse konnten keine Aussagen über die Menge und Verteilung des eingebauten Kohlenstoffs gemacht werden, da die Leichtelemente Bor und Kohlenstoff sich nur wenig in ihren Streufaktoren unterscheiden. Aus diesem Grund wurden EELS-, ICP-AES- und Festkörper-NMR-Untersuchungen durchgeführt.

5.4.1 EELS

Im EEL-Spektrum (Gatan PEELS666 Spektrometer) konnten die charakteristischen Energieverlustpeaks für Ca, B und C nachgewiesen werden (Abb. 40). Da geeignete Standard-Materialien fehlten, war keine zuverlässige quantitative Aussage über den Kohlenstoffgehalt möglich. Es ließ sich aber abschätzen, dass ein im Vergleich zum Borgehalt geringer Anteil an Kohlenstoff vorhanden sein muss.

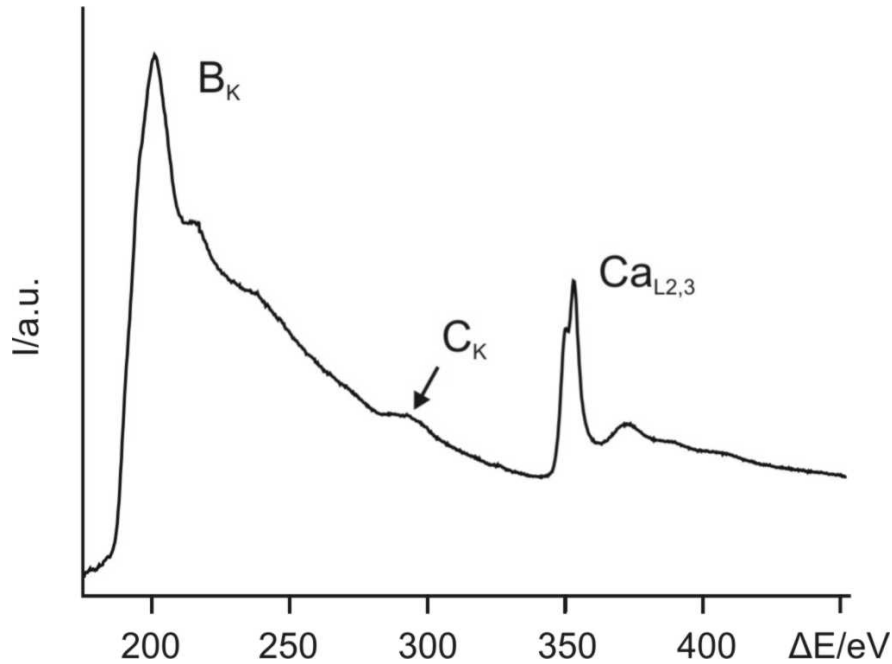


Abb. 40: Elektronenenergieverlustspektrum von CaB_{4-x}C_x. Erkennbar sind die B_K-, C_K- und Ca_{L2,3}-Kanten.

5.4.2 ICP-AES

Mithilfe von ICP-AES-Untersuchungen konnte der Kohlenstoffgehalt quantitativ bestimmt werden. Die Proben für diese Messungen wurden ausgehend von Ca und B₄C dargestellt, so dass keine CaB₆-Verunreinigung vorhanden war. Für die ICP-AES-Messungen wurden 5 mg der Probe mit 0,5 mg Na₂CO₃ und 0,2 g KNO₃ bis zur Schmelze (ca. 900 °C) erhitzt. Diese Mischung wurde in 2 ml HNO₃ gelöst und für die Messung verdünnt. Es ergab sich bei Messung von verschiedenen Proben ein Kohlenstoffgehalt von 3,0 bis 3,8 %, was einer Summenformel von CaB_{4-x}C_x mit $0,21 \leq x \leq 0,26$ entspricht.

5.4.3 Festkörper-NMR

Um Aussagen über eine Verteilung des Kohlenstoffs innerhalb des Bornetzwerkes zu machen, wurden ¹¹B- und ¹³C-Festkörper-NMR-Messungen an CaB_{4-x}C_x mit natürlichem ¹³C-Gehalt, das aus Ca und B₄C synthetisiert wurde, und an ¹³C-angereicherten (100 % ¹³C) Proben, die aus Ca, B und C hergestellt wurden,

durchgeführt. Die ¹¹B- und ¹³C-MAS-Festkörper-NMR-Spektren wurden bei 4,7 T und 11,75 T aufgenommen (Bruker DSX 200, 4 mm o.d. Zirconium Rotoren; ¹¹B: 64,21 MHz, ¹³C: 50,32 MHz, bzw. Bruker Avance 500, 2,5 mm o.d. Zirconium Rotoren; ¹¹B: 160,51 MHz, ¹³C: 125,80 MHz). Die chemischen Verschiebungen sind für ¹¹B auf F₃B·OEt₂ mit NaBH₄ (-42,06 ppm) als externe zweite Referenz und für ¹³C auf TMS mit Adamantan (38,55 ppm, CH) als externe zweite Referenz bezogen.

Um eine Vergleichsmöglichkeit für die NMR-Daten von CaB_{4-x}C_x zu haben, wurde ein ¹¹B-MAS-NMR-Spektrum von LaB₄ aufgenommen. Das ¹¹B-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 41, Mitte) von LaB₄ weist zwei isotrope Signale bei 39 und 12 ppm im Verhältnis 1:1 auf. Eine nähere Untersuchung der Rotationsseitenbanden, die den ¹¹B-Satellitenübergängen zuzuordnen sind, ergab, dass die Seitenbanden bei höheren Frequenzen aufspalten, so dass es sich bei dem Signal bei 39 ppm um zwei gleich stark besetzte Positionen mit deutlich unterschiedlichen Quadrupolkopplungskonstanten handelt. Die Analyse der Satellitenübergänge ergab Quadrupolkopplungskonstanten [72], $\chi = e^2 q_{zz} Q/h$, und Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradienten, $\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$, [73] die gut mit denen, die von Creighton et al. für LaB₄ bei 4,2 K berichtet wurden [74], übereinstimmen. Wegen der begrenzten Auflösung von statischen ¹¹B-Pulverspektren konnten Creighton et al. die unterschiedliche chemische Verschiebung der Bor-Lagen nicht bestimmen. Bei den hier vorliegenden Messungen ergaben sich folgende Daten, die in Tabelle 20 angegeben sind. Dabei wurden die chemischen Verschiebungen für Quadrupolverchiebungen 2. Ordnung korrigiert. Das Signal bei 18 ppm kann schon aufgrund der Intensität den Bor-Atomen der quadratischen Grundfläche des Oktaeders, der *8j*-Position, zugeordnet werden. Seine Quadrupolkopplungskonstante χ lag bei 0,8 MHz und der Asymmetrieparameter η bei 0,5. Die von Creighton für diese Position gefundenen Daten lagen bei $\chi = 0,412$ MHz und $\eta = 0,53$. Die Zuordnung der beiden Signale bei 42 ppm mit $\chi = 0,69$ MHz bzw. bei 47 ppm mit $\chi = 1,1$ MHz erfolgte anhand des Asymmetrieparameters. Das erste Signal mit $\eta = 0$ stammt von den Bor-Spezies der Wyckoff-Position *4e*, d. h. von den Bor-Atomen der Spitze des Oktaeders. Creighton bestimmte für diese Position eine Quadrupolkopplungskonstante von 0,343 MHz und einen Asymmetrieparameter von 0. Das verbleibende Signal konnte aufgrund des Asymmetrieparameters von 0,05 der Position *4h*, der B₂-Hantel, zugeordnet werden. Der von Creighton gefundene

Asymmetrieparameter lag bei 0,045 und die Quadrupolkopplungskonstante bei 0,544 MHz.

Tabelle 20: Ergebnisse der ¹¹B-MAS-Festkörper-NMR-Messung von LaB₄. Signalintensität in %, chemische Verschiebung δ_{iso} in ppm, Quadrupolkopplungskonstante χ in MHz, Asymmetrieparameter η und zugeordnete kristallographische Lage für die B-Positionen.

| Intensität | δ_{iso} | χ | η | Wyckoff-Position | |
|------------|-----------------------|--------|--------|------------------|-------------------------------|
| 25 | 42 | 0,69 | 0,00 | <i>4e</i> | Spitze des Oktaeders |
| 25 | 47 | 1,1 | 0,05 | <i>4h</i> | Hantel |
| 50 | 18 | 0,8 | 0,5 | <i>8j</i> | quadrat. Fläche des Oktaeders |

Ähnlich wie bei LaB₄ weist das ¹¹B-MAS-NMR-Spektrum von CaB_{4-x}C_x für den zentralen Übergang zwei unterschiedliche isotrope Peaks bei 56 und 5 ppm auf (Abb. 41 oben), deren Intensitätsverhältnis allerdings bei 0,8:1 liegt. Das Signal bei 5 ppm kann wieder den Bor-Atomen der quadratischen Fläche, der *8j*-Position, zugeordnet werden. Nach der Korrektur der chemischen Verschiebung für die Quadrupolververschiebung 2. Ordnung ergaben sich für diese Bor-Position folgende Werte: $\delta_{\text{iso}} = 11$ ppm, $\chi = 0,8$ MHz und $\eta = 0,3$. Die Rotationsseitenbanden der Satellitenübergänge der *4e*- und *4h*-Positionen sind sehr breit und haben zudem noch eine geringere Intensität als im LaB₄. Diese Befunde deuten daraufhin, dass die beiden Komponenten bei 56 ppm deutlich eine Fehlordnung des eingebauten Kohlenstoffs spüren, was sich in einer Dispersion der chemischen Verschiebung aber auch in einer Verteilung der Quadrupolkopplungskonstanten widerspiegelt.

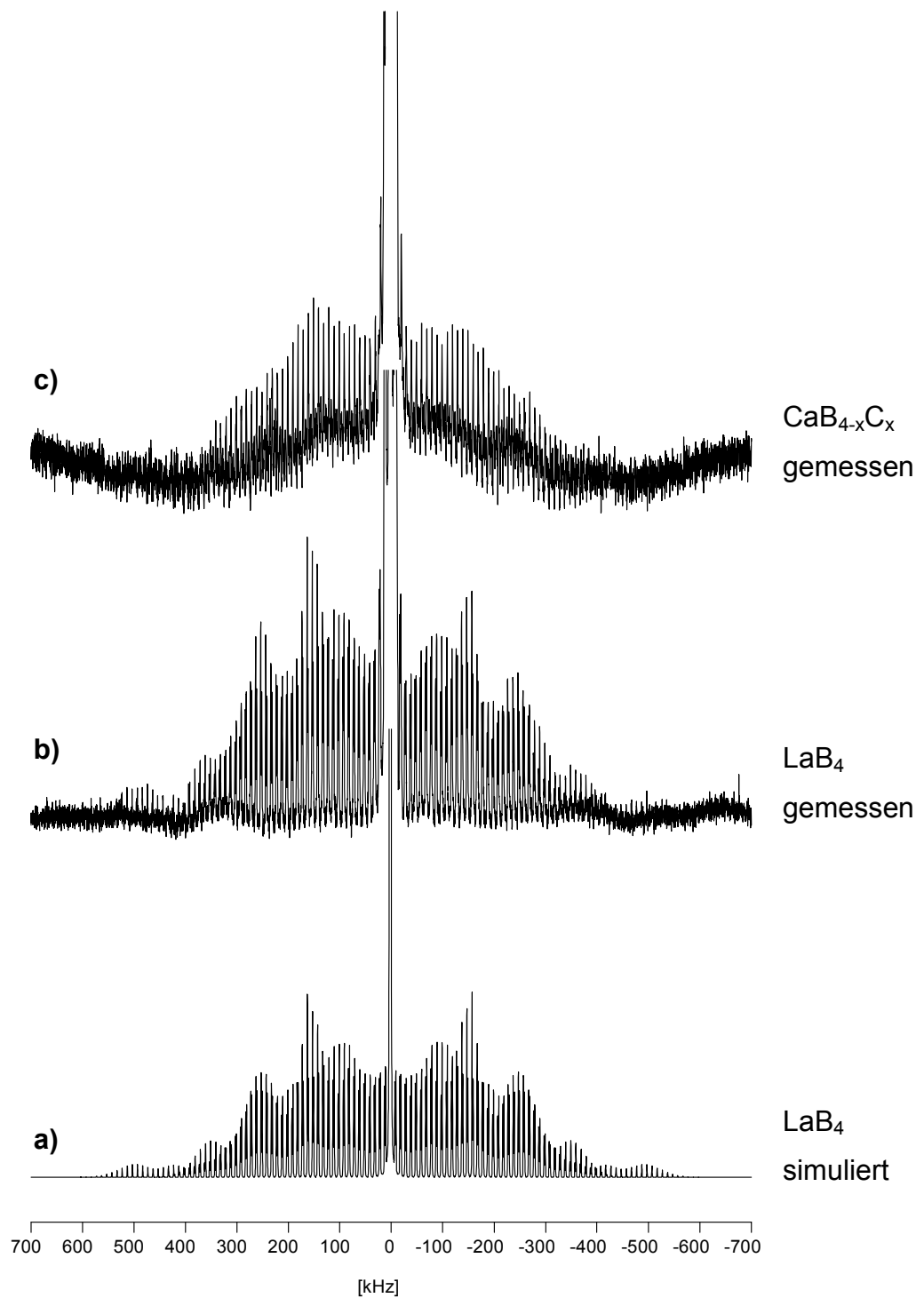


Abb. 41: ¹¹B-MAS-NMR-Spektren aufgenommen bei 4,7 T von LaB₄, gemessen (b) und unter Verwendung der in Tabelle 19 angegebenen Parameter simuliert (a) sowie von CaB_{4-x}C_x (c). Rotationsgeschwindigkeit: 10 kHz.

Die Fehlordnung ist außerdem eine wahrscheinliche Ursache für die beobachtete Feldabhängigkeit der Linienbreite des Signals bei 136 ppm im ¹³C-MAS-NMR-Spektrum der ¹³C-angereicherten Probe von CaB_{4-x}C_x (Abb. 42), beispielsweise 1300 Hz bei 4,7 T und 2800 Hz bei 11,75 T. Somit lässt sich aus den NMR-Daten vermuten, dass Kohlenstoff höchstens über zwei der drei kristallographischen Lagen des Bors, *4h* oder/und *4e* verteilt ist, also dass er die Bor-Atome in der Hantel und an den Spitzen des Oktaeders ersetzt.

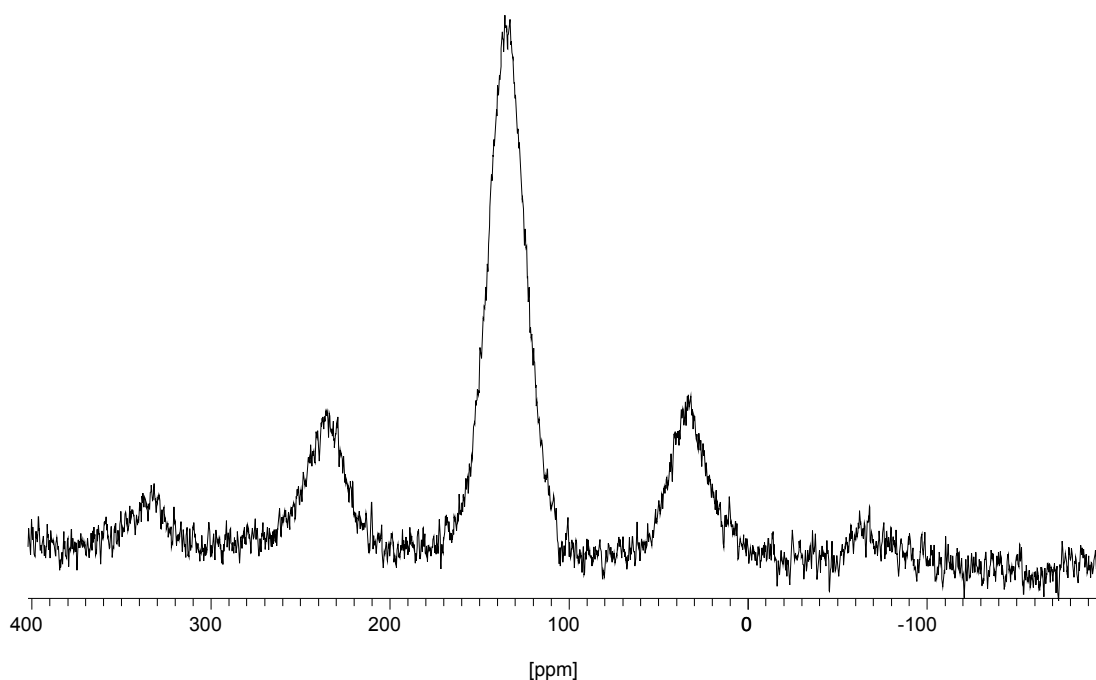


Abb. 42: ¹³C-MAS-NMR-Spektrum von CaB_{4-x}C_x, aufgenommen bei 4,7 T und mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 10 kHz.

5.5 Magnetische Eigenschaften

Von einer aus Ca und B₄C hergestellten Probe, in deren Diffraktogramm keine Reflexe einer Fremdphase erkennbar waren, wurde eine Messung der magnetischen Eigenschaften mithilfe eines SQUID-Magnetometers bei einer Magnetfeldstärke von 500 G durchgeführt. Die Probe zeigte im Temperaturbereich von 20 bis 300 K einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus mit einer mittleren Massenssuszeptibilität von $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ (Abb. 43), was in Übereinstimmung mit dem metallischen Glanz der Kristalle von CaB_{4-x}C_x steht.

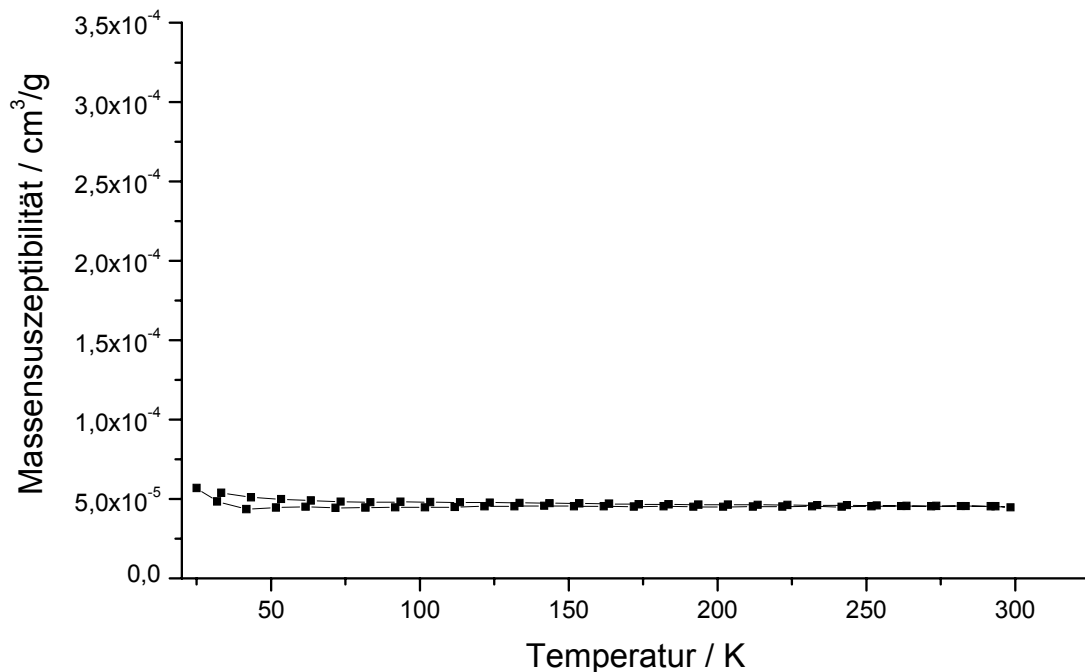


Abb. 43: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von CaB_{4-x}C_x.
Zyklische Messung bei 500 G.

5.6 Elektronische Struktur

Für CaB_{4-x}C_x ($x = 0$) wurde eine extended-Hückel-Berechnung der elektronischen Struktur mit dem Programm YAeHMOP [28] durchgeführt. Die 3-dimensionalen Bandstrukturberechnungen wurden in der ersten Brillouin-Zone einer primitiven tetragonalen Zelle an den speziellen Punkten $\Gamma = (0,0,0)$, $X = (0,1/2,0)$, $M = (1/2,1/2,0)$, $A = (1/2,1/2,1/2)$, $Z = (0,0,1/2)$, $R = (0,1/2,1/2)$ und für 20 k-Punkte entlang jeder diese Punkte verbindende Symmetrielinie durchgeführt. Für die Berechnung der Zustandsdichte (DOS) und der Kristallorbitalüberlappungspopulationen (COOPs) wurden 288 k-Punkte in der ersten Brillouin-Zone verteilt. Das ermittelte Fermi-Niveau der reinen CaB₄-Verbindung lag bei -7,9 eV.

Abb. 44 zeigt die Bandstruktur mit einer Bandlücke von 0,2 eV sowie die Zustandsdichte, in der die Anteile der B₆-Oktaeder hervorgehoben sind. Die verbleibenden Anteile der DOS können den B₂-Hanteln zugeordnet werden, da in dem gezeigten Energiebereich die Orbitale des Calcium keine Rolle spielen und

vernachlässigt werden können. Man erkennt, dass direkt unterhalb des Fermi-Niveaus die B_2 -Hanteln nur wenige Anteile an der DOS haben, während ihr Anteil direkt oberhalb des Fermi-Niveaus größer ist.

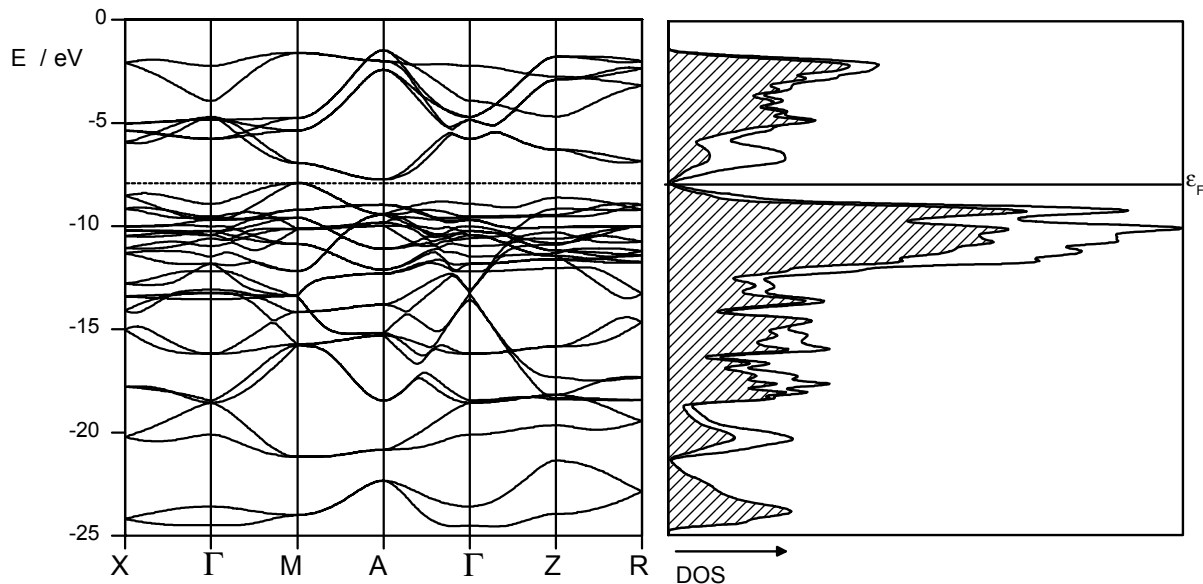
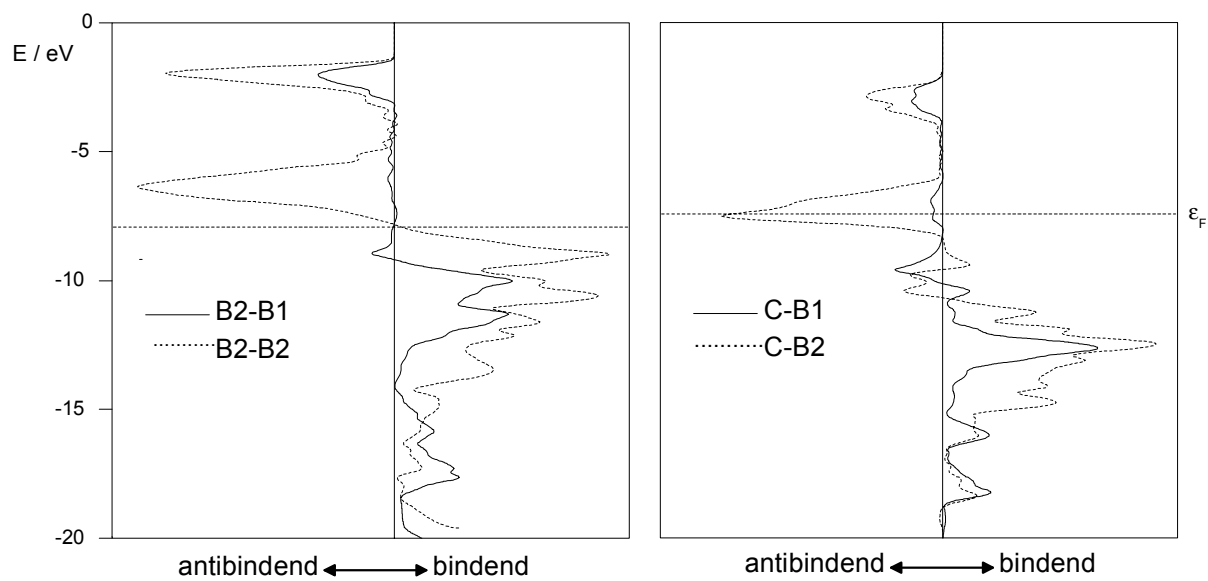
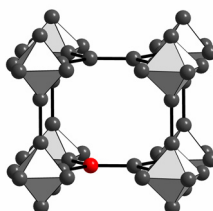
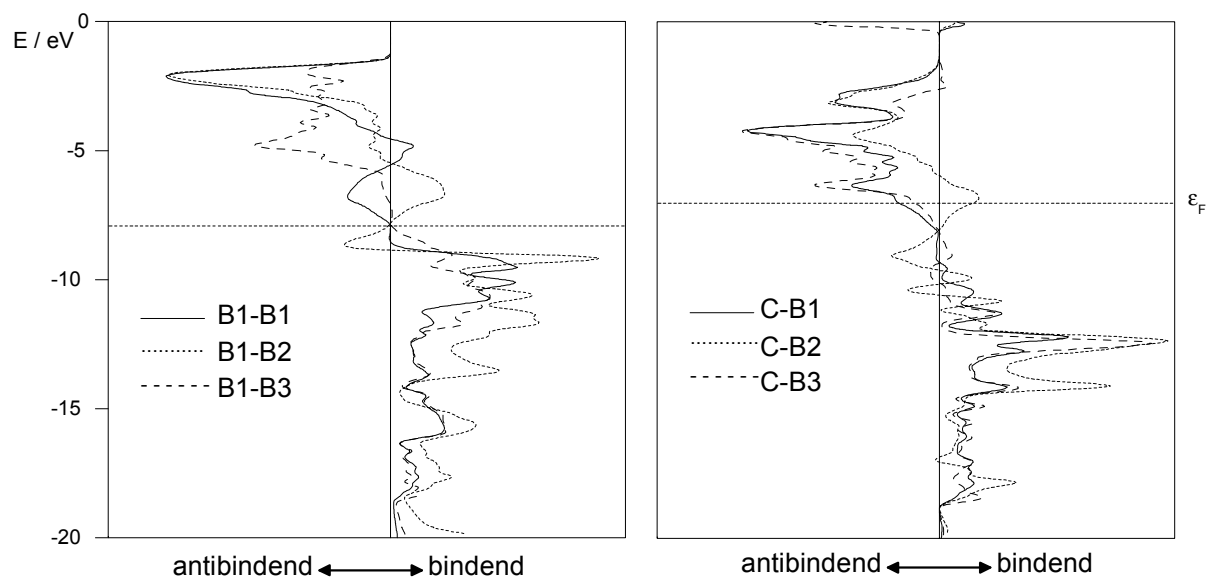
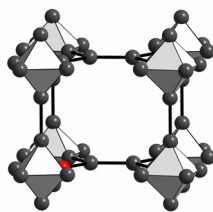


Abb. 44: Bandstruktur (links) und Zustandsdichte (DOS) (rechts) des reinen CaB_4 . Das Fermi-Niveau ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. In der Zustandsdichte sind die Anteile der B_6 -Oktaeder durch die schraffierten Bereiche hervorgehoben.

In einem zweiten Schritt wurde der Einfluss von Kohlenstoff auf die elektronische Struktur von CaB_4 untersucht. Dazu wurde in der Elementarzelle von CaB_4 nacheinander jeweils ein Bor-Atom auf einer der drei kristallographisch unterschiedlichen B-Lagen durch ein Kohlenstoff-Atom ersetzt, was einer Zusammensetzung $\text{CaB}_{3,75}\text{C}_{0,25}$ entsprach. Das Fermi-Niveau verschiebt sich wegen des zusätzlich eingebrachten Elektrons des Kohlenstoffs nach oben. Betrachtet man die entsprechenden B–B-COOPs (Abb. 45), so werden in allen Fällen antibindende Zustände besetzt. Ersetzt man ein Bor-Atom in der quadratischen Fläche des Oktaeders durch Kohlenstoff, so werden zwar in der Überlappungspopulation zwischen diesem Kohlenstoff und dem Bor-Atom der Hantel bindende Zustände besetzt, aber gleichzeitig werden in den Überlappungspopulationen mit den Spitzen des Oktaeders bzw. mit den benachbarten Atomen der quadratischen Grundfläche antibindende Zustände besetzt. Wird ein B_2 -Atom der Hantel gegen Kohlenstoff

ausgetauscht, werden in den Überlappungspopulationen innerhalb der Hantel und mit den Bor-Atomen der Grundfläche des Oktaeders antibindende Zustände besetzt, wobei der Effekt für die B-Atome der B₂-Hantel am größten ist, was sich auch in der Betrachtung der ROP (reduzierte Überlappungspopulation) widerspiegelt. Dieser Wert sinkt von 1,18 für das reine Tetraborid auf 0,8 für die mit einem Kohlenstoff-Atom pro Elementarzelle substituierte Verbindung der Zusammensetzung CaB_{3,75}C_{0,25}. Befindet sich das Kohlenstoff-Atom auf der Spitze des Oktaeders, werden in der Überlappungspopulation mit den B-Atomen der quadratischen Grundfläche antibindende Zustände besetzt, aber in der COOP mit den B3-Atomen, also der Verknüpfung der Oktaeder untereinander, werden in diesem Fall bindende Zustände besetzt.

Der gefundene geringe C-Gehalt steht im Einklang mit der durchgeführten Berechnung der elektronischen Struktur des CaB₄, da sich in der Bandstruktur und den Überlappungspopulationen keine Gründe für den Einbau von Kohlenstoff in das Bornetzwerk finden lassen.



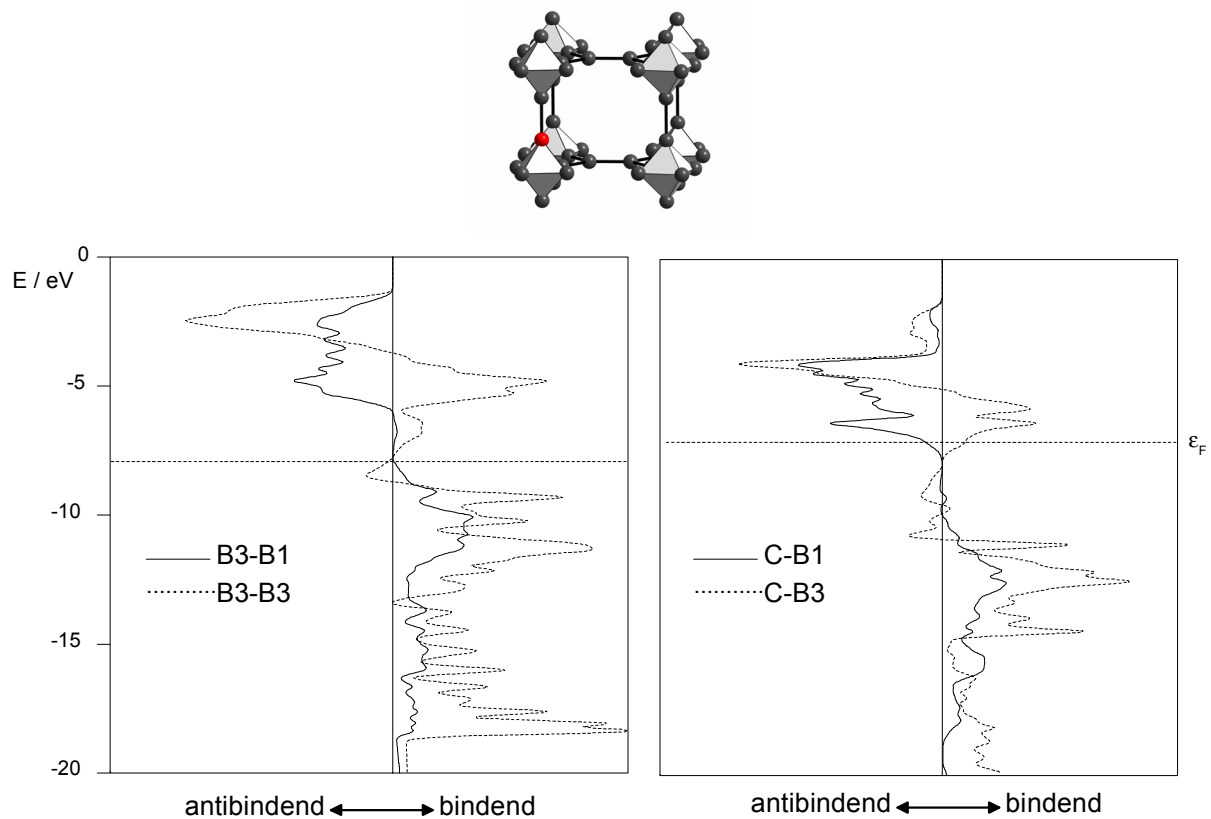


Abb. 45: Kristallorbitalüberlappungspopulationen eines teilweise mit Kohlenstoff dotierten CaB_{4-x}C_x. Dabei befindet sich Kohlenstoff nacheinander auf einer B1-Lage (oben), einer B2-Lage (Mitte) und einer B3-Lage (unten). Die kristallographische Position, die der Kohlenstoff besetzt, ist in dem Strukturelement oberhalb der Überlappungspopulation jeweils rot hergehoben.

5.7 Untersuchungen zum Reaktionsverlauf

Da die Bandstrukturberechnungen keine Hinweise auf elektronische Ursachen für den Einbau von Kohlenstoff lieferten, wurden weitere Versuche zur Darstellung des Tetraborids ohne die Anwesenheit von Kohlenstoff unternommen.

Zunächst wurden Versuche durchgeführt, CaB₄ durch eine Metathesereaktion ausgehend von CaCl₂ und Li₅B₄ darzustellen. Die Präparation erfolgte im Handschuhkasten aus CaCl₂ und Li₅B₄ im Verhältnis 2:1 in Nb-Ampullen analog der zuvor entwickelten Synthese von MgB₂ (Kap. 2.1.1.4), aber bei Reaktionstemperaturen von 850 °C entstand das stabile Hexaborid CaB₆.

Das Hexaborid ließ sich auch nicht unter Zugabe von Ca-Metall in das Tetraborid überführen. Wenn man analog der Darstellung von MgB₂ aus MgB₄ und Magnesium (Kap. 2.1.1.5) CaB₆ mit Calcium umzusetzen versucht, so bildet sich daraus bei 800 °C kein CaB₄, sondern die Edukte liegen unreaktiert vor.

Ferner wurde untersucht, ob die Verbindung auch mit Stickstoff statt mit Kohlenstoff stabilisiert werden kann. Dazu wurde Ca₃N₂ als Stickstoffquelle eingesetzt und weiterhin ein Überschuss an Calcium verwendet. Aber auch diese Reaktionen lieferten als Produkt nur CaB₆.

Um mehr über den Reaktionsmechanismus und die Bedeutung des Kohlenstoffs in der Synthese zu erfahren, wurde die Reaktion ausgehend von Ca und B₄C bei 800 °C gestoppt und für drei Tage bei dieser Temperatur gehalten, um eventuelle Zwischenprodukte zu kristallisieren und somit für die röntgenographische Untersuchungen detektierbar zu machen. Die unter Schutzgas im Handschuhkasten geöffnete Ampulle enthielt neben einem Überschuss an unreaktiertem Ca-Metall ein Pulver. Die röntgenographische Untersuchung zeigte, dass es sich dabei um eine Mischung aus β -rhomboedrischem Bor [75], CaB₂C₂ [76], und den Calciumcarbid-Modifikationen tetragonales CaC₂ I [77], monoklines CaC₂ II [77] und monoklines CaC₂ III [78] handelte. Das Verhältnis dieser verschiedenen Ca und Kohlenstoff enthaltenden Phasen liegt ungefähr bei CaC₂I:CaB₂C₂:CaC₂II:CaC₂III = 4:2:2:1. Nach der Untersuchung wurde das Pulver mit dem unreaktiertem Calcium wieder unter Schutzgas in eine Ta-Ampulle gefüllt, welche zugeschweißt und in Quarzglas eingeschmolzen wurde. Nach drei Tagen bei 950 °C wurde die Ampulle geöffnet und das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Man erhielt, wie das aufgenommene Pulverdiffraktogramm zeigte, das gewünschte CaB_{4-x}C_x. Die sich daraus ergebende Annahme, dass CaB₂C₂ und CaC₂ als Zwischenprodukte auftreten können, konnte durch Reaktionen ausgehend von CaB₂C₂ bzw. CaC₂ untermauert werden.

In diesen Versuchen wurde zuvor hergestelltes CaB₂C₂ bzw. CaC₂ als Kohlenstoffquelle eingesetzt und mit Ca und B im Verhältnis Ca:CaB₂C₂:B = 2,5:0,5:2 bzw. Ca:CaC₂:B = 2,5:0,5:3 in Ta-Ampullen bei 950 °C für drei Tage zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung der Produkte erfolgte wie oben beschrieben, und die röntgenographischen Untersuchungen zeigten, dass in beiden Fällen CaB_{4-x}C_x entstanden war. Wichtig war aber auch bei diesen Reaktionen ein Überschuss an

Calcium, da sonst ausgehend von CaC₂ und B im Verhältnis 1:4 das Hexaborid entstand.

Um Aussagen über die Stabilität des Tetraborids bei höheren Temperaturen machen zu können, wurde von einer Probe von CaB_{4-x}C_x in einem offenen Korundtiegel eine DTA/TG-Untersuchung bis 1200 °C durchgeführt. Die Messung fand im Argon-Strom mit einer Aufheizrate von 2 K/min statt. Auch wenn kein thermischer Effekt erkennbar war, wurde CaB_{4-x}C_x teilweise in CaB₆ umgewandelt, dessen Reflexe im anschließend aufgenommenen Pulverdiffraktogramm erkennbar waren.

Sollte ein reines Calciumtetraborid wegen eines Elektronenmangels nicht stabil sein, so wäre neben dem Einbau von Kohlenstoff in das Bor-Netzwerk der teilweise Austausch von Calcium gegen Lanthan eine Möglichkeit zur Stabilisierung der Verbindung. Aus diesem Grund wurde versucht, ein Viertel des Calciums durch Lanthan zu ersetzen und die Reaktion ohne die Anwesenheit von Kohlenstoff durchzuführen. Dazu wurden unter Schutzgas im Handschuhkasten Ca, La und B im Verhältnis 2,25:0,25:1 abgewogen und in eine Ta-Ampulle gefüllt. Die Ampulle wurde anschließend unter Schutzgas zugeschweißt und in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen. Die Reaktion fand bei 950 °C für drei Tage statt. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle geöffnet und das überschüssige Ca-Metall mit verdünnter Salzsäure herausgelöst. Nach dem Waschen mit destilliertem Wasser und dem Trocknen wurde ein Pulverdiffraktogramm des erhaltenen Reaktionsgemischs aufgenommen. Dabei zeigte sich, dass eine Mischung aus LaB₄ und CaB₆ im Verhältnis 2:1 entstanden war. Das Ergebnis dieses Versuches spricht ebenfalls für die Vermutung, dass die Anwesenheit von Kohlenstoff wegen der Bildung von kohlenstoffhaltigen Zwischenprodukten nötig ist.

5.8 Zusammenfassung

Die isotypen Strukturen von CaB₆ und LaB₆ und ihre verschiedenen Eigenschaften als halbleitende bzw. metallische Materialien sind wohl bekannt. In den Hexaboriden liegt ein isoliertes Netzwerk von B₆-Oktaedern vor, dessen elektronische Anforderungen als [B₆]²⁻ betrachtet werden können. Die Kristallstruktur der Lanthanoid-Tetraboride enthält eine Netzwerk-Struktur aus B₆-Oktaedern und B₂-

Hanteln (La₂[B₆][B₂]). Die Struktur des kohlenstoffdotierten CaB₄ ist isotyp mit der von LaB₄. Der geringe C-Gehalt, der bei den ICP-Messungen gefunden wurde, deutet auf einen teilweisen Einbau von Kohlenstoff in das Bornetzwerk hin. Der Kohlenstoff scheint aber für die Synthese notwendig zu sein, da sonst nur das Hexaborid des Calciums entsteht.

Zunächst könnte man annehmen, dass der Kohlenstoff einen stabilisierenden Effekt hat, da eine Verbindung der Zusammensetzung CaB₃C die gleiche Valenzelektronenzahl wie LaB₄ besitzt. Diese einfache Vermutung entspricht aber nicht den Bindungsanforderungen in den beiden Verbindungen. Bereits theoretische Überlegungen von Lipscomb und Britton wie auch die hier durchgeführten Bandstrukturberechnungen ergaben, dass CaB₄ eigentlich als eine elektronisch stabile Verbindung angesehen werden kann, die vielleicht sogar noch stabiler als ein mit Kohlenstoff dotiertes CaB₄ sein sollte. Die Ladungsbilanz in einem reinen CaB₄ mit B₆-Oktaedern und B₂-Hanteln ist mit (Ca²⁺)₂[B₆]²⁻[B₂]²⁻ formal ausgeglichen. Dabei weist die ethylenartige B₂-Hantel Charakteristika einer B–B-Doppelbindung auf, auch wenn dieser Bindungstyp in der Chemie des Bors nicht weit verbreitet ist. Betrachtet man die entsprechenden Lanthanoid-Tetraboride, so findet man Unterschiede bei den Bindungsverhältnissen in der B₂-Hantel. Dort können die π-Orbitale der B₂-Hantel mit d-Orbitalen der SE-Ionen überlappen, was eine Delokalisation der Elektronen innerhalb dieser Orbitale zur Folge hat. Dieser Effekt spiegelt sich zum einen in der deutlichen Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit wider und zum anderen in der Aufweitung der Bindung innerhalb der B₂-Hantel um 8 pm von 167,0(5) pm in CaB_{4-x}C_x auf durchschnittlich 175,2 pm in den SE-Tetraboriden. Eine ähnliche Wechselwirkung findet man auch bei den Seltenerdmetallcarbiden, z. B. bei LaC₂. In diesem Fall führt die Überlappung der (C–C antibindenden) π*-Orbitale der C₂-Hantel mit den d-Orbitalen des Lanthans zu einer Vergrößerung des C–C-Abstands von 119,1 pm im isotypen CaC₂ um 9 pm auf 128,4 pm in LaC₂.

Auch wenn die Rolle von Kohlenstoff in der Reaktion bisher noch immer nicht vollständig geklärt ist, ist anzunehmen, dass die Bildung eines reinen Calciumtetraborids aus Calcium und Bor sowohl kinetisch als auch thermodynamisch behindert ist (Abb. 46). Wie die Versuche in Kapitel 5.7 gezeigt haben, könnten CaB₂C₂ oder CaC₂ als mögliche Zwischenprodukte bewirken, dass ein anderer Reaktionsweg eingeschlagen wird und man auf diese Weise die energetische Senke

des CaB_6 umgehen kann. Das kohlenstoffdotierte CaB_4 zersetzt sich bei höheren Temperaturen ($\geq 1000\text{ °C}$) in das thermodynamisch stabilere CaB_6 . Die Frage nach der Verteilung des Kohlenstoffs bleibt aber weiterhin offen, da es bisher keine ersichtlichen Gründe für dessen Einbau auf nur eine bzw. zwei der drei vorhandenen Bor-Positionen gibt.

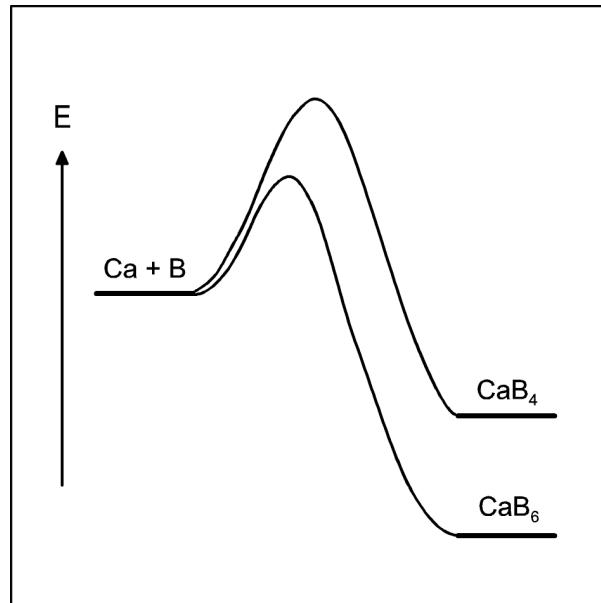


Abb. 46: Schematische Verdeutlichung der sowohl kinetisch als auch thermodynamisch ungünstigen Situation von CaB_4 im Vergleich zu CaB_6 .

5.9 Versuche zur Darstellung anderer Tetraboride mit zweiwertigen Kationen

Ausgehend von den gefundenen Synthesemöglichkeiten für Calciumtetraborid wurde die Darstellung der Tetraboride von Strontium, Barium und Europium versucht, die bisher ebenfalls in der Literatur unbekannt sind. Im Fall von Europium wurde vermutet, dass der Atomradius von Eu zu groß für die Bildung dieser Struktur sei [79].

Bei den Reaktionen wurde wie bei der Synthese von CaB_4 ein dreifacher Überschuss an Metall eingesetzt, der zum einen mit Bor und Kohlenstoff und zum anderen mit

B_4C in Ta-Ampullen umgesetzt wurde. Die Reaktionen fanden bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ für drei Tage statt. In allen Fällen bildete sich aber nur das Hexaborid des jeweiligen Metalls. Eine Erklärung dafür, dass sich die Tetraboride von Strontium und Barium nicht bilden, wäre, dass die kohlenstoffhaltigen Zwischenprodukte nicht gebildet werden können. Während im Falle von $\text{CaB}_{4-x}\text{C}_x$ die Reaktion möglicherweise über das Calciumboridcarbide verläuft, sind in der Literatur die Boridcarbide der höheren Erdalkalimetalle nicht bekannt.

6 Versuche zur Darstellung von gemischten Ca-SE-Tetraboriden

Während Calciumtetraborid einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus zeigt, treten bei den Seltenerd-tetraboriden magnetische Kopplungsphänomene auf. So ist beispielsweise Praseodymtetraborid ferromagnetisch mit einer Curie-Temperatur von $T_C = 25$ K, während ErB_4 , dessen Néel-Temperatur bei $T_N = 13$ K liegt, metamagnetisch ist. GdB_4 besitzt antiferromagnetische Eigenschaften, hier beträgt die Néel-Temperatur $T_N = 42$ K. Um mehr über die Kopplungsmechanismen bei den magnetischen Eigenschaften der Seltenerd-tetraboride zu erfahren, wurde eine sukzessive Dotierung des Calciumtetraborids mit verschiedenen Seltenerdmetallen versucht.

Bei der Mischungsreihe mit Gadolinium wurden bei den Messungen der magnetischen Eigenschaften Effekte gefunden, die auf das Vorliegen eines Spinglases schließen lassen. Aus diesem Grund wird im Folgenden ein kurzer Überblick über Spingläser und den bei ihnen vorliegenden Kopplungsmechanismus gegeben [80].

In Spingläsern sind nur wenige Gitterplätze in der Struktur mit magnetischen Ionen besetzt, die ab einer gewissen Dichte nicht mehr völlig ungeordnet nebeneinander vorliegen, sondern einen neuen Unordnungszustand einnehmen, bei dem die Spins unterhalb einer Umwandlungstemperatur, der Spinglastemperatur, in zufälligen Orientierungen eingefroren sind. Die Wechselwirkung der weit voneinander entfernten magnetischen Atome kann mit dem RKKY-Mechanismus erklärt werden. Bei der nach M. A. Rudermann, C. Kittel, T. Kasuya und K. Yosida benannten RKKY-Wechselwirkung handelt es sich wie beim Superaustausch um eine indirekte Wechselwirkung, die beim Ferromagnetismus verschiedener Lanthanoiden eine wichtige Rolle spielt. Dabei erfolgt die Kopplung über die Leitungselektronen. Die Spins der Leitungselektronen, die durch das magnetische Moment eines Atomrumpfes ausgerichtet werden, orientieren die magnetischen Momente der benachbarten Atomrümpfe. Die RKKY-Wechselwirkung besitzt eine lange Reichweite, außerdem kann die Wechselwirkung je nach gegenseitigem Abstand entweder ferromagnetisch oder antiferromagnetisch sein.

Für Spingläser gibt es zunächst zwei notwendige, aber nicht hinreichende Bedingungen: Einerseits muss eine Unordnung vorliegen, wie sie bei metallischen

Legierungen, den klassischen Spingläsern, auftritt, und zum anderen kommt es bei der Orientierung der Spins wegen der gleichzeitig auftretenden ferromagnetischen und antiferromagnetischen Kopplung zur Frustration. Bei Frustration kann ein Atom seinen Spin nicht mehr so ausrichten, dass seine Wechselwirkung mit den anderen magnetischen Atomen vollständig abgesättigt ist. Das Zustandekommen einer Frustration in einem Dreieckssystem mit den Atomen 1, 2 und 3 und der gegenseitigen Wechselwirkung J ist in Abb. 48 dargestellt. In jedem Grundzustand können nicht alle Spins untereinander antiferromagnetisch wechselwirken, sondern es tritt immer in einem Fall eine ferromagnetische Kopplung auf.

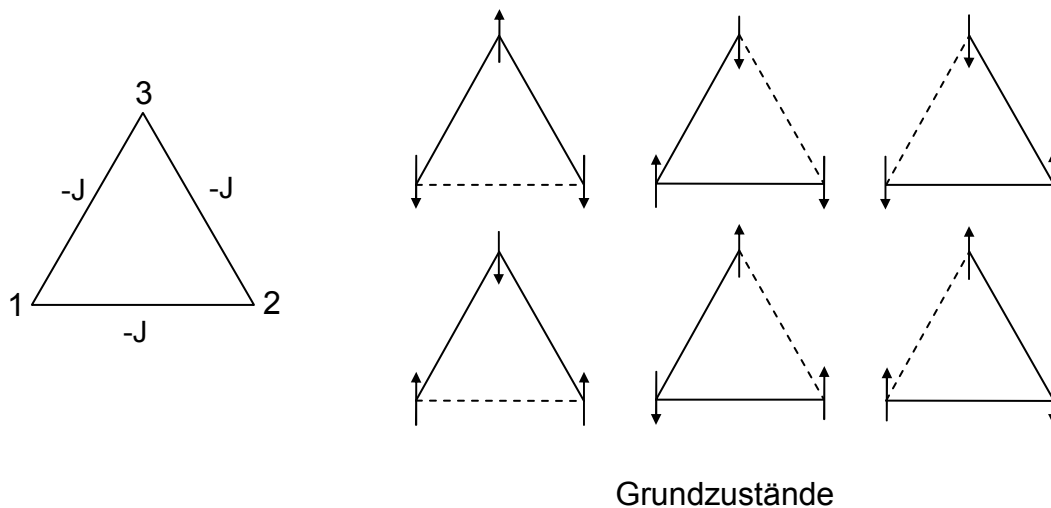


Abb. 48: Frustration im trigonalen planaren Gitter mit Grundzuständen. Die ferromagnetische Wechselwirkung ist durch die gestrichelte Linie hervorgehoben.

Aufgrund der Frustration gibt es für ein Spinglas viele metastabile Zustände, die alle lokale Minima der freien Energie darstellen. Bringt man ein Spinglas erst in ein Magnetfeld, und kühlt es dann unter die Spinglastemperatur ab, so kann das System gleich in den Zustand mit der absolut minimalen Energie gelangen. Legt man das Magnetfeld dagegen erst unterhalb der Spinglastemperatur an, so befindet sich das System zunächst nur in einem lokalen Energieminimum und geht erst allmählich in einen Zustand mit der absolut kleinsten freien Energie über.

Hinweise auf das Vorliegen eines Spinglases liefern Messungen der magnetischen Suszeptibilität. Findet man bei der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität metamagnetisches Verhalten, so ist dies der erste Hinweis für ein Spinglas. Spingläser zeigen außerdem unterhalb ihrer Umwandlungstemperatur eine

Hysterese analog den Ferromagneten. Eine weitere charakteristische Eigenschaft von Spingläsern ist das Auftreten einer remanenten Magnetisierung nach dem Abschalten des Magnetfelds unterhalb der Umwandlungstemperatur, die jedoch mit der Zeit abnimmt, da das System von einem lokalen in das absolute Minimum der freien Energie übergeht.

6.1 Syntheseversuche von gemischten $\text{Ca}_{1-y}\text{SE}_y\text{B}_{4-x}\text{C}_x$ mit SE = Pr, Er oder Gd

Bei den Synthesen der gemischten Tetraboride wurde Calcium wie bei der Darstellung der reinen Ca-Verbindung im dreifachen Überschuss eingesetzt, und die Einwaage des jeweiligen Seltenerd-Metalls wurde entsprechend der gewünschten Zusammensetzung gewählt. Die abgewogenen Mengen der Metalle wurden mit B_4C umgesetzt, wobei die Präparation wie oben beschrieben in Ta-Ampullen bei 950°C erfolgte.

Die von den Syntheseversuchen mit Praseodym (Pulver, 3N, Strem) aufgenommenen Pulverdiffraktogramme besitzen ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis. Die Bildung eines gemischten Ca/Pr-Tetraborids konnte nicht nachgewiesen werden, vielmehr entstand immer Pr_2B_5 .

Bei der Mischungsreihe mit Erbium (Pulver, 3N, Strem) wurden Versuche durchgeführt, die auf folgende Zusammensetzungen zielten: $\text{Ca}_{1-y}\text{Er}_y\text{B}_{4-x}\text{C}_x$, mit $y = 0,1; 0,2; 0,5$ und $0,6$. Es entstanden auch hier keine reinen Produkte, außer bei der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{B}_{4-x}\text{C}_x$, wobei sich das Produkt im aufgenommenen Pulverdiffraktogramm in der Raumgruppe $P4/mbm$ mit den Gitterkonstanten $a = 7,066(2) \text{ \AA}$ und $c = 4,12335(7) \text{ \AA}$ indizieren ließ. In den anderen Ansätzen, deren Produkte nur schlecht kristallin waren, ließ sich im Pulverdiffraktogramm ErB_2 als Nebenphase finden.

Mit Gadolinium (Pulver, 99,9 %, Serva) wurde ebenfalls versucht, gemischte Ca/SE-Tetraboride darzustellen. Dabei wurden die Einwaagen $\text{Ca}_{1-y}\text{Gd}_y\text{B}_{4-x}\text{C}_x$, mit $y = 0,1; 0,3; 0,5$ und $0,7$ gewählt. In allen vier Fällen waren die Reaktionsprodukte, wie die Diffraktogramme zeigten, nicht einphasig. Im Pulverdiffraktogramm fanden sich die Reflexmuster von zwei Tetraborid-Phasen, die leicht gegeneinander verschoben waren, wobei die Reflexlagen der einen Phase mit denen des $\text{CaB}_{4-x}\text{C}_x$ übereinstimmten. Der Anteil des anderen Tetraborids nimmt mit zunehmender Gd-

Einwaage zu (Abb. 49). Da sich aber die Reflexlagen nicht in Abhängigkeit von der Gd-Einwaage verschieben, könnte es sein, dass in diesem Bereich nur eine gemischte Verbindung mit fester Zusammensetzung hergestellt werden konnte, deren Anteil mit steigenden Gd-Gehalt zunimmt.

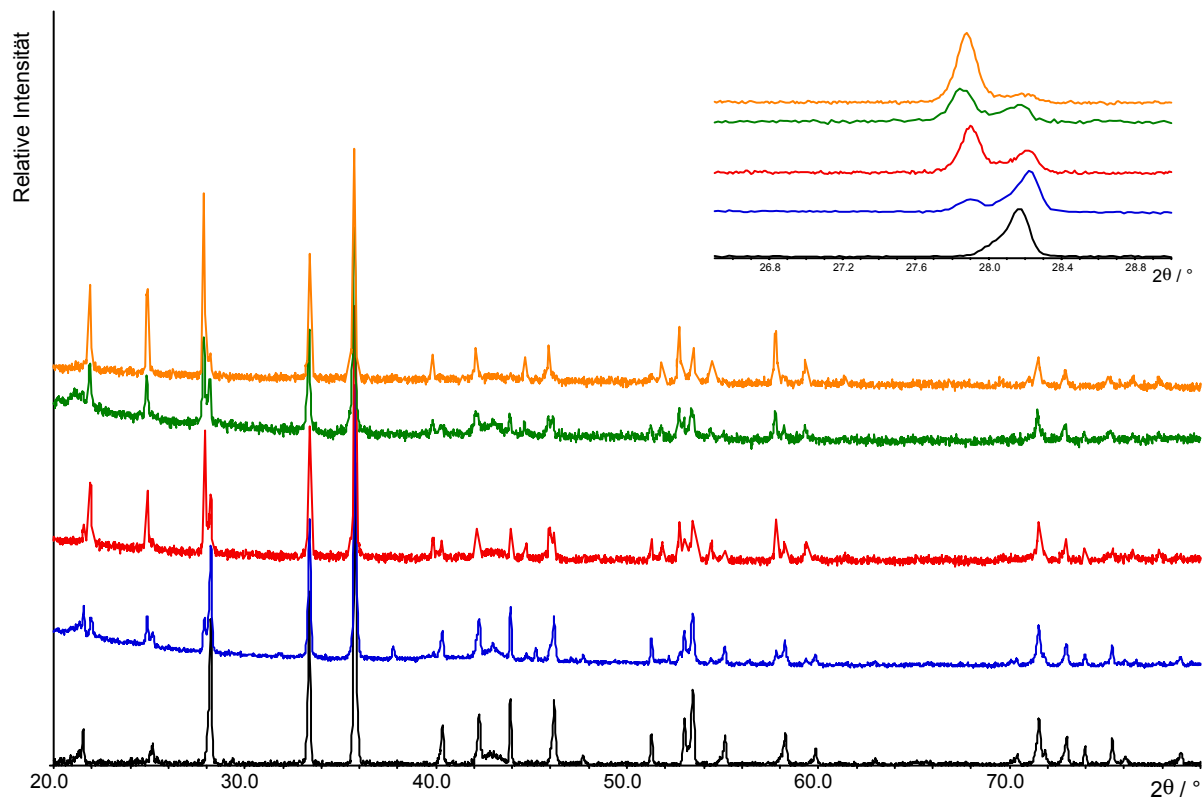


Abb. 49: Pulver-Röntgendiffraktogramme von $\text{CaB}_{4-x}\text{C}_x$ (schwarz), $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{B}_{4-x}\text{C}_x$ (blau), $\text{Ca}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{B}_{4-x}\text{C}_x$ (rot), $\text{Ca}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{B}_{4-x}\text{C}_x$ (grün) und $\text{Ca}_{0,3}\text{Gd}_{0,7}\text{B}_{4-x}\text{C}_x$ (orange). In der Ausschnittsvergrößerung erkennt man die Änderung der Phasenzusammensetzung mit zunehmendem Gd-Gehalt.

6.2 Magnetische Messungen

Von den Proben $\text{Ca}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{B}_{4-x}\text{C}_x$ und $\text{Ca}_{0,3}\text{Gd}_{0,7}\text{B}_{4-x}\text{C}_x$ wurden Messungen der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Messungen des magnetischen Moments bei 500 G bei beiden Proben Hinweise auf das Vorliegen eines Spinglas-Verhaltens mit einer Umwandlungstemperatur von 42 K lieferten.

Dieser Spinglas-Effekt könnte in den hier vorliegenden gemischten Tetraboriden durch die ungeordnete Besetzung der Kationen-Lage mit Ca und Gd hervorgerufen

werden. Um das Vorliegen eines Spinglases zu überprüfen, wurden weitere magnetische Messungen durchgeführt. Zunächst wurde die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität bei verschiedenen Feldstärken untersucht. Anschließend wurden Hysteresemessungen bei 5 und 100 K gemacht, und im letzten Schritt wurde noch der zeitabhängige Verlauf des magnetischen Moments untersucht.

Exemplarisch sind hier die durchgeführten Messungen für $\text{Ca}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{B}_{4-x}\text{C}_x$ gezeigt. Bei der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität bei verschiedenen Feldstärken (Abb. 51) zeigte sich, dass die ZFC- und die FC-Kurven sich trennen und nicht mehr deckungsgleich sind. Die Temperatur, bei der die beiden Äste der Messung sich teilen, kann als Spinglastemperatur angesehen werden. Sie betrug im vorliegenden Fall $\sim 48\text{ K}$ bei 500 G und verschob sich mit zunehmender Magnetfeldstärke zu niedrigeren Temperaturen. Bei sehr hohen Feldstärken wie 10000 G brach die Kopplung der Spins zusammen.

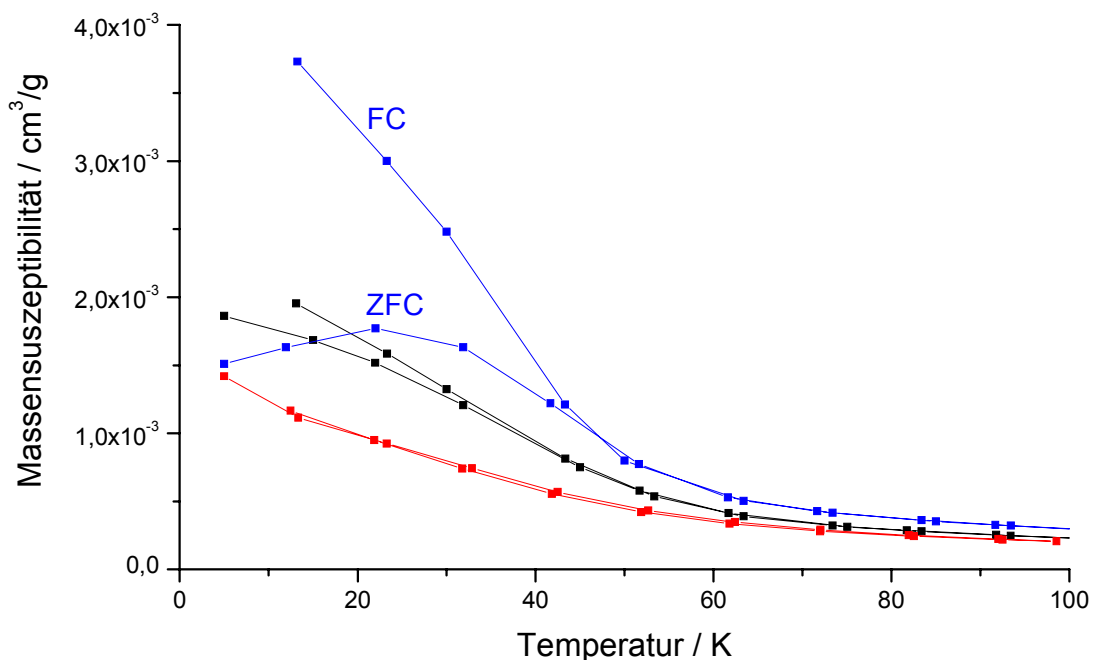


Abb. 51: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $\text{Ca}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{B}_{4-x}\text{C}_x$ bei verschiedenen Feldstärken. Blau: 500 G, schwarz: 1000 G und rot: 10000 G.

Untersucht man die Magnetfeldabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (Abb. 52), erkennt man, dass χ bei 5 K, also unterhalb der Einfrierungstemperatur des Spinglases, den für ein Spinglasverhalten typischen hysteretischen Charakter zeigte. Die Hysterese brach bei 100 K zusammen.

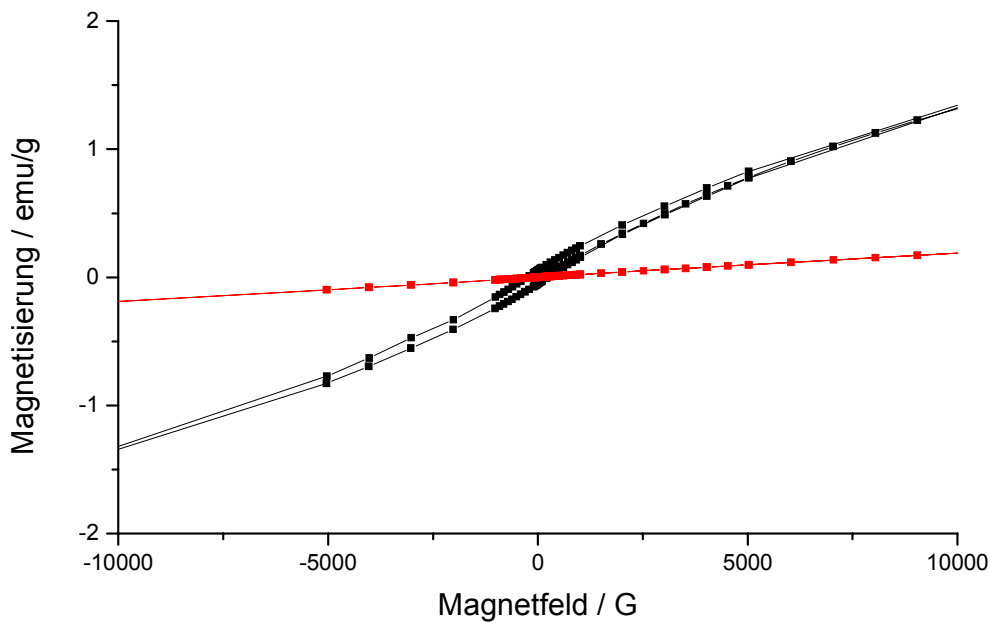


Abb. 53: Hysteresekurven für $\text{Ca}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{B}_{4-x}\text{C}_x$ bei 5 K (schwarz) und 100 K (rot).

Bei der letzten durchgeführten Messung wurde das zeitabhängige Verhalten der Magnetisierung untersucht. Die isotherme remanente Magnetisierung nahm bei den vorliegenden Verbindungen exponentiell ab (Abb. 53), bei der logarithmischen Auftragung der Zeitabhängigkeit ergab sich näherungsweise eine Gerade (Abb. 54).

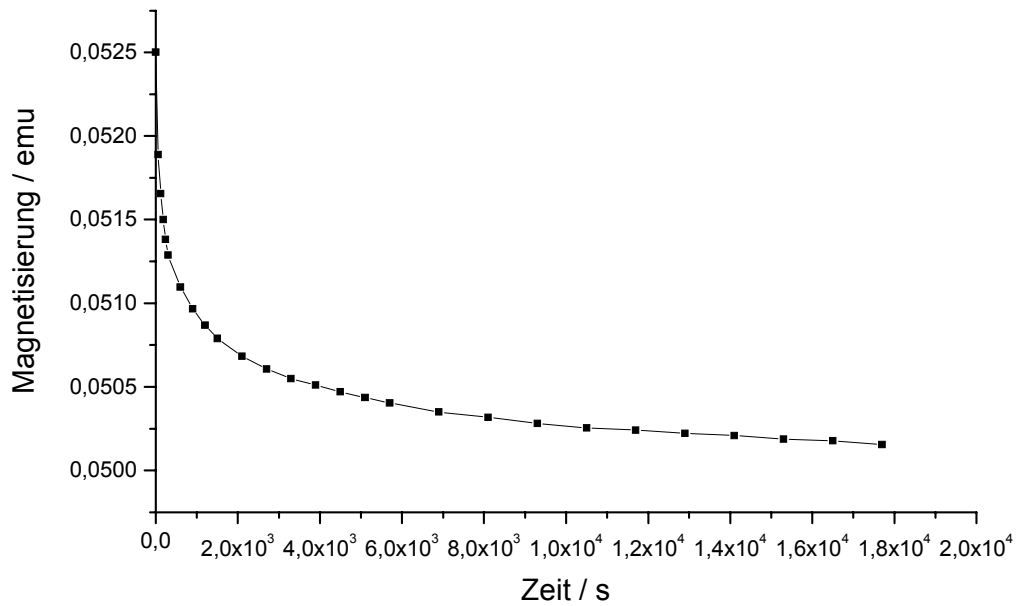


Abb. 55: Isotherme remanente Magnetisierung von $\text{Ca}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{B}_{4-x}\text{C}_x$ bei 5 K nach dem Anlegen eines Magnetfelds von 50000 G.

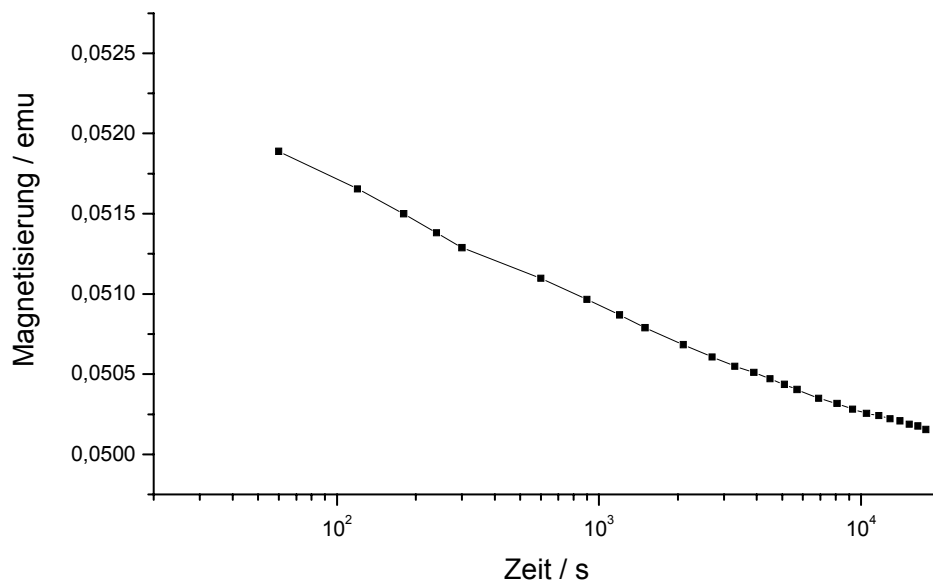


Abb. 57: Logarithmische Auftragung der isothermen remanenten Magnetisierung von $\text{Ca}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{B}_{4-x}\text{C}_x$ bei 5 K nach dem Anlegen eines Magnetfelds von 50000 G.

Die hier durchgeführten Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften der beiden gemischten Tetraboride scheinen die Vermutung zu bestätigen, dass es sich bei den Verbindungen um Spingläser handelt.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Synthesemöglichkeiten für das supraleitende Magnesiumdiborid untersucht. Dabei wurden einerseits bei der Reaktion zwischen Mg und B Metallschmelzen, die die Kristallinität der Produkte erhöhen sollten, verwendet. Andererseits wurden Synthesen, die von anderen Edukten als den Elementen ausgehen, entwickelt. Während die Metathese-Reaktion zwischen Magnesiumchlorid und Natriumborhydrid nur MgB_2 -Proben von schlechter Qualität lieferte, führte die Reaktion ausgehend von Magnesiumchlorid und Lithiumborid zu Produkten, die keine Verunreinigung der borreichen Phase MgB_{12} enthielten. Die besten Ergebnisse lieferte die Reaktion von Magnesiumtetraborid mit Magnesium. EPMA-Untersuchungen an diesen Proben konnten zeigen, dass das auf diesem Weg hergestellte MgB_2 sauberer und homogener als eine auf dem herkömmlichen Weg synthetisierte Probe war. Von allen Proben wurden Messungen der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt, um so weitere Aussagen über die Qualität der Proben machen zu können.

Neben diesen Synthesen für MgB_2 wurde die Stabilität der verschiedenen Magnesiumboride in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Dabei wurden die Phasenzusammensetzungen der einzelnen Proben anhand von Pulverdiffraktogrammen und Mikrosondenuntersuchungen bestimmt. Es zeigte sich, dass die Stabilität der Magnesiumboride in einem geschlossenen System stark vom herrschenden Magnesiumdampfdruck abhängt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass nicht nur die Überführung der Magnesiumboride in das nächsthöhere Borid durch sukzessives Abdampfen von Magnesium möglich ist, sondern auch die Reaktion von MgB_4 und MgB_7 mit Metall zu MgB_2 gelingt.

Es gelang die Darstellung zweier neuer ternärer Magnesium-Übergangsmetallboride, Mg_3IrB_8 und $\text{Mg}_8\text{Pt}_4\text{B}$, die homolog zu den entsprechenden Mg-Rh-Boriden kristallisieren. Die Syntheseversuche von Mg-ÜM-Boriden mit anderen Übergangsmetallen außer denen der achten Nebengruppe, für die in der Literatur bisher keine Beispiele bekannt sind, waren nicht erfolgreich.

Bei den Reaktionen zwischen Mg, Pt und B entstand ferner eine neue intermetallische Verbindung der Zusammensetzung PtMg_2 , die im CuAl_2 -Typ

kristallisiert und, wie magnetische Messungen zeigten, einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus besitzt.

Für die Verbindung $\text{CaB}_{4-x}\text{C}_x$ konnte eine neue Syntheseroute gefunden werden, die von B_4C ausgeht und bei der die Nebenphase CaB_6 nicht entsteht, so dass an diesen Proben ICP-AES-Messungen durchgeführt werden konnten, um so den Kohlenstoffgehalt quantitativ zu bestimmen. Außerdem wurde mithilfe von ^{11}B - und ^{13}C -MAS-Festkörper-NMR-Messungen die Verteilung des Kohlenstoffs im Bornetzwerk der Struktur untersucht. Um den Grund für den Kohlenstoffeinbau zu finden, wurde die elektronische Struktur eines teilweise mit Kohlenstoff dotierten Calciumtetraborids mit der extended-Hückel-Methode berechnet. Da diese Berechnungen keine Hinweise für eine Stabilisierung des Tetraborids durch Kohlenstoff lieferten, wurde der Reaktionsweg genauer untersucht. Die Synthese scheint über kohlenstoffhaltige Zwischenprodukte wie Calciumcarbid und Calciumboridcarbid zu verlaufen. Über einen solchen Reaktionsverlauf könnte die Bildung des Hexaborids umgangen werden.

Bei den Versuchen zur Darstellung der gemischten $\text{Ca}_{1-y}\text{SE}_y\text{B}_{1-x}\text{C}_x$ mit $\text{SE} = \text{Pr}$, Er oder Gd entstanden im Fall von Gadolinium Verbindungen, bei denen es sich, wie die magnetischen Messungen vermuten lassen, um Spingläser handelt. Dieser Effekt kann durch die ungeordnete Besetzung der Kationen-Lage mit Ca und Gd erklärt werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] R. C. Ray, *J. Chem. Soc.* **1914**, 105, 2167.
- [2] M. E. Jones, R. E. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 76, 1434.
- [3] Z. K. Liu, Y. Zhong, D. G. Schlom, Q. Li, X. X. Xi, *Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **2001**, 25, 299.
- [4] R. Naslain, A. Guette, M. Barret, *J. Solid State Chem.* **1973**, 8, 68.
- [5] A. Guette, M. Barret, R. Naslain, P. Hagenmuller, L. E. Tergenius, T. Lundstrom, *J. Less-Common Met.* **1981**, 82, 325.
- [6] G. A. Slack, C. I. Hejna, M. F. Garbauskas, J. S. Kasper, *J. Solid State Chem.* **1988**, 76, 64.
- [7] L. Y. Markowski, Y. D. Kondrashev, G. V. Kaputovskaya, *J. Gen. Chem. USSR* **1955**, 25, 409.
- [8] S. Brutti, M. Colapietro, G. Balducci, L. Barba, P. Manfrinetti, A. Palenzona, *Intermetallics* **2002**, 10, 811.
- [9] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **2001**, 410, 33.
- [10] H. Fujii, K. Togano, H. Kumakura, *Supercond. Sci. Technol.* **2002**, 15, 1571.
- [11] D. Souptel, G. Behr, W. Löser, W. Kopylov, M. Zinkevich, *J. Alloys Compds.* **2003**, 349, 193.
- [12] M. H. Badr, K.-W. Ng, , *Supercond. Sci. Technol.* **2003**, 16, 668.
- [13] J. Schmitt, W. Schnelle, Yu. Grin, R. Kniep, *Sol. State Sci.* **2003**, 5, 535.
- [14] J. W. An, W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 4366.
- [15] N. I. Medvedeva, A. L. Ivanovskii, J. E. Medvedeva, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 020502.
- [16] I. I. Mazin, V. P. Antropov, *Physica C* **2003**, 385, 49.
- [17] R. J. Cava, H. W. Zandbergen, K. Inumaru, *Physica C* **2003**, 385, 8.
- [18] T. Takenobu, T. Ito, D. H. Chi, K. Prassides, Y. Iwasa, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 134513.
- [19] R. A. Ribeiro, S. L. Bud'ko, C. Petorvic, P. C. Canfield, cond-mat/0210530.

- [20] J. S. Slusky, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, P. Khalifah, T. He, K. Inumaru, S. M. Loureiro, M. K. Haas, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, *Nature* **2001**, 410, 343.
- [21] O. de la Pena, A. Aguayo, R. de Cross, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 4366.
- [22] J. Q. Li, L. Li, F. M. Liu, C. Dong, J. Y. Xiang, Z. X. Zhao, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 132505.
- [23] R. H. T. Wilke, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, D. K. Finnemore, R. J. Suplinskas, S. T. Hannahs, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 217003.
- [24] T. Wenzel, K. G. Nickel, J. Glaser, H.-J. Meyer, D. Eyidi, O. Eibl, *Physica Status Solidi A* **2003**, 198, 374.
- [25] J. Rodriguez-Carval, program system FullProf, PC-version 3.1c France, 1996.
- [26] D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, H. Zheng, S. Short, *Physica C* **2002**, 382, 166.
- [27] J. Schmitt, W. Schnelle, Yu. Grin, R. Kniep, *Sol. State Sci.* **2003**, 5, 535.
- [28] YAeHMOP, extended Hückel molecular orbital package, frei erhältlich unter <http://sourceforge.net/projects/yaehmop>.
- [29] I. T. Belash, *Solid State Commun.* **1987**, 64, 1445.
- [30] M. Kobayashi, I. Higashi, H. Matsuda, K. Kimura, *J. Alloys Compds* **1995**, 221, 120.
- [31] I. Higashi, T. Sakurai, T. Atoda, *J. Less-Common Met.* **1976**, 45, 283.
- [32] S. Andersson, B. Callmer, *J. Solid State Chem.* **1974**, 10, 219.
- [33] M. F. Garbauskas, J. S. Kasper, G. A. Slack, *J. Solid State Chem.* **1986**, 63, 424.
- [34] I. Higashi, H. Iwasaki, T. Ito, T. Lundstroem, S. Okada, L.-E. Tergenius, *J. Solid State Chem.* **1989**, 82, 230.
- [35] H. Takizawa, N. Haze, K. Okamoto, K. Uheda, T. Endo, *Mat. Res. Bull.* **2002**, 37, 113.
- [36] S. Brutti, A. Ciccioli, G. Balducci, G. Gigli, P. Manfrinetti, A. Palenzona, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 2892.
- [37] W. Jung, J. Schiffer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 581, 135.
- [38] E. A. Nagelschmitz, W. Jung, R. Feiten, P. Müller, H. Lueken, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 523.
- [39] A. M. Alekseeva, A. M. Abakumov, A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, Yu. Prots, J. Hadermann, G. van Tendeloo, E. V. Antipov, Yu. Grin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1047.

- [40] A. M. Alekseeva, A. M. Abakumov, A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, Yu. Prots, E. V. Antipov, Yu. Grin, 9th European Conference on Solid State Chemistry, Stuttgart, **2003**, P227.
- [41] J. Schiffer, W. Jung, *J. Solid State Chem.* **2000**, 154, 232.
- [42] W. Jung, *Z. Naturforsch. B.* **1977**, 32, 1371.
- [43] R. E. Schaak, M Avdeev, W.-L. Lee, G. Lawes, H. W. Zandbergen, J. D. Jorgensen, N. P. Ong, A. P. Ramirez, R. J. Cava, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 1244.
- [44] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 339.
- [45] Yu. B. Kuz'ma, S. I. Svarichevskaya, *Kristallografiya* **1972**, 17, 658.
- [46] G. A. Yurko, J. W. Barton, J. G. Parr, *Acta Cryst.* **1959**, 12, 909-911.
- [47] H. H. Stadelmaier, W. K. Hardy, *Z. Metallkunde* **1961**, 52, 391.
- [48] R. Ferro, G. Rambaldi, *J. Less-Common Met.* **1960**, 2, 383.
- [49] K.-J. Range, P. Hafner, *J. Alloys Compd.* **1992**, 183, 430.
- [50] J. B. Friauf, *J. Amer. Chem. Soc.* **1927**, 49, 3107.
- [51] E. E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling, *J. Less-Common Met.* **1972**, 27, 169.
- [52] J. Donohue, *The Structure of the Elements*, Wiley, New York, **1972**.
- [53] F. Laves, *Theory of Alloy Phases*, Am. Soc. Metals, Cleveland, Ohio, 1956
- [54] J. J. Zuckerman, A. P. Hagen, *Inorganic Reactions and Methods*, VCH Weinheim, Vol. 13, 84.
- [55] P. F. Walch, D. E. Ellis, F. M. Mueller, *Phys. Rev. B* **1977**, 15, 1859.
- [56] Y. Kubo, S. Asano, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 8822.
- [57] C. H. Booth, J. L. Sarrao, M. F. Hundley, A. L. Cornelius, G. H. Kwei, A. Bianchi, Z. Fisk, J. M. Lawrence, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 224302.
- [58] R. Monnier, B. Delley, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 193403.
- [59] J. M. Lafferty, *J. Appl. Phys.* **1951**, 22, 299.
- [60] H. C. Longuet Higgins, M. de V. Roberts, *Proc. R. Soc.* **1954**, 224 A, 336.
- [61] S. Massidda, A. Continenza, T. M. de Pascale, R. Monnier, *Z. Phys. B* **1997**, 102, 83.
- [62] D. P. Young, D. Hall, M. E. Torelli, Z. Fisk, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, H.-R. Ott, S. B. Oseroff, R. G. Goodrich, R. Zysler, *Nature* **1999**, 397, 412.

- [63] S. Otani, T. Mori, *J. Phys. Soc. Jap.* **2002**, *71*, 1791.
- [64] B. Albert, K. Schmitt, *Chem. Commun.* **1998**, *23*, 2373.
- [65] B. Albert, K. Schmitt, *Chem. Mater.* **1999**, *21*, 3406.
- [66] A. Zalkin, D. H. Templeton, *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 269.
- [67] E. J. Felten, I. Bender, B. Post, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3479.
- [68] G. Will, W. Schaefer, *J. Less-Common Met.* **1979**, *67*, 31.
- [69] K. H. J. Buschow, J. H. N. Creyghton, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 3910.
- [70] J. A. Deacon, S. E. R. Hiscocks, *J. Mat. Science* **1971**, *6*, 309.
- [71] B. Blaschkowski, Dissertation, Universität Tübingen, 2003.
- [72] K. Eichele, CSolids, version 1.4.26, Tübingen, 2005.
- [73] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [74] J. H. N. Creyghton, P. R. Locher, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev B* **1973**, *7*, 4829.
- [75] B. Callmer, *Acta Cryst. B* **1977**, *33*, 1951.
- [76] B. Albert, K. Schmitt, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6159.
- [77] O. Reckeweg, A. Baumann, H. A. Mayer, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1686.
- [78] J. Glaser, S. Dill, M. Marzini, H. A. Mayer, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1090.
- [79] E. J. Felten, I. Bender, B. Post, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3479.
- [80] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner, Stuttgart, 1989.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, M. Brendle, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, H. A. Mayer, M. E. Maier, H.-J. Meyer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, H. Pommer, G. Reinhard, V. Schurig, E. Schweda, F. F. Seelig, J. Strähle, W. Voelter, U. Weimar, K.-P. Zeller, C. Ziegler, Th. Ziegler.

Lebenslauf

Name: Ruth Schmitt
Geburtsdatum: 16. Dezember 1976
Geburtsort: Trier
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1983 - 1987: Grundschule Trier-Olewig
1987 - 1996: Friedrich-Wilhelm-Gymnasium Trier
Juni 1996: Allgemeine Hochschulreife

Studium an der Eberhard-Karls-Universität

Okt. 1996 - August 2002: Studium der Chemie
September 1998: Vordiplom
Februar - August 2002: Anfertigung der Diplomarbeit zum Thema:
Untersuchungen am metallreichen Nitridoborat $La_3B_2N_4$
unter der Anleitung von Prof. Dr. H.-J. Meyer.
August 2002: Abschluss des Diploms

Promotion

Oktober 2002 - heute: Dissertation am Institut für Anorganische Chemie zum
Thema: *Binäre und ternäre Boride der Erdalkalimetalle -
Synthesen, Kristallstrukturen und Eigenschaften* unter der
Anleitung von Prof. Dr. H.-J. Meyer

Tübingen, 03.01.2006