

Synthese und Charakterisierung von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ und verschiedenen Boriden des YCrB_4 -Strukturtyps

Synthesis and Characterization of $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ and Various Borides of the
 YCrB_4 Structure Type



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades eines
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

**Dissertation
von Jutta Carina Kilschautzky, M.Sc.**

Erstgutachterin: Prof. Dr. Barbara Albert

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Christina Birkel

Darmstadt 2023

Tag der Einreichung: 17.05.2023

Tag der mündlichen Prüfung: 03.07.2023

Kilschautzky, Jutta Carina: Synthese und Charakterisierung von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ und verschiedenen Boriden des YCrB_4 -Strukturtyps

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2024

urn:nbn:de:tuda-tuprints-247143

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/>



Für meine Familie

Diese Arbeit wurde von September 2016 bis Dezember 2020 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Barbara Albert am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie an der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Danksagung

Ein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Barbara Albert für die Ermöglichung dieser Arbeit durch die Aufnahme in den Arbeitskreis sowie für die fachlichen Anregungen und Ratschläge.

Prof. Dr. Christina Birkel danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Vielen Dank an Dr. Kathrin Hofmann und Dr. Felix Reinauer für die wissenschaftlichen Diskussionen und Hilfestellungen.

Ich möchte mich auch bei Dr. Christian Litterscheid für die hilfreichen Gespräche bedanken.

Weiterhin bedanke ich mich bei Jun.-Prof. Dr. Jasnamol Palakkal für die magnetischen Messungen und Dr. Chen Shen für die theoretischen Berechnungen.

Ein großes Dankeschön geht an meine Praktikanten Egzon Czermjani, Viktoria Didenko, Ariane Funk, Daniel Haas, Kilian Heckenberger, Moritz Imhoff, Joanna Müller und Phillip Reif.

Vielen Dank an Pedram Babaei, Carina Büchner, Stephanie Dolique, Maximilian Gatterdam, Daniel Haas, Katja Habrich, Christin Hamm, Franziska Heck, Nalan Kalyon, Sabine Kanbach, Rita Klemens, Niels Kubitzka, Maren Lepple, Pascal Lerner, Anna Müller, Christina Reichel, Andreas Reitz, Jörg Steffan, Lea Totzauer, Minh Hai Tran und Anne-Marie Zieschang für den guten Zusammenhalt, die große Hilfsbereitschaft und die zahlreichen Gespräche im Arbeitskreis.

Schließlich bedanke ich mich bei meinen Freunden und meiner Familie für die Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	V
Inhaltsverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
2 Allgemeiner Teil	3
2.1 Präparative Methoden	3
2.1.1 Allgemeines zu Festkörperreaktionen	3
2.1.2 Hochtemperaturreaktionen	3
2.1.2.1 Widerstandsöfen	3
2.1.2.2 Hochfrequenz-Induktionsofen	4
2.1.2.3 Elektrische Lichtbogenöfen	6
2.1.2.4 Spark Plasma Sinter-Verfahren	7
2.1.3 Schutzgas- und Vakuumapparaturen	8
2.2 Charakterisierungsmethoden	9
2.2.1 Beugungsmethoden	9
2.2.1.1 Allgemeines	9
2.2.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie	11
2.2.1.3 RIETVELD-Methode	13
2.2.2 Abbildende Methoden	14
2.2.2.1 Allgemeines	14
2.2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie	15
2.2.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie	15
2.2.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie	16
2.2.3 Thermische Analyse	16
2.2.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie	16
2.2.3.2 Spezifische Wärmekapazität	17
2.2.4 Pyknometrische Dichtebestimmung	18
2.2.5 Thermoelektrische Eigenschaften	19

2.2.5.1	Allgemeines	19
2.2.5.2	Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit	21
2.2.5.3	Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit	22
2.2.5.4	Messung der Wärmediffusivität bzw. Temperaturleitfähigkeit	22
2.2.6	Magnetismus	24
2.2.6.1	Supraleitende Quanteninterferenzeinheit	24
2.2.6.2	Bestimmung magnetischer Eigenschaften	25
2.2.7	UV-VIS - Spektroskopie	26
2.2.8	Härte	27
3	Spezieller Teil	30
3.1	Stand der Literatur zu Borophosphaten	30
3.2	$\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$	34
3.2.1	Synthese	34
3.2.2	Röntgenographische Charakterisierung	35
3.2.3	Strukturuntersuchung an $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$	36
3.2.3.1	Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$	36
3.2.4	Beschreibung der Kristallstruktur	38
3.2.5	Bärnighausen-Stammbaum	41
3.2.6	Untersuchungen mittels UV-VIS	43
3.2.7	Schlussfolgerungen	43
3.3	Binäre Boride	44
3.3.1	Stand der Literatur zu SEB_4 mit $\text{SE} = \text{Er}, \text{Y}$	44
3.3.2	ErB_4	46
3.3.2.1	Synthese und röntgenographische Charakterisierung von ErB_4	46
3.3.2.2	Verdichtung von ErB_4	47
3.3.2.3	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und mechanische Eigenschaften	49
3.3.2.4	Thermoelektrische Eigenschaften	49

3.3.3	Synthese und Charakterisierung von nano-ErB ₄	51
3.3.4	YB ₄	53
3.3.4.1	Synthese von YB ₄	53
3.3.5	Schlussfolgerungen	54
3.4	Ternäre Boride	55
3.4.1	Stand der Literatur zu Boriden des YCrB ₄ -Strukturtyps	55
3.4.2	Vorversuche zur Synthese von SEMB ₄ (<i>SE</i> = Y, Er und <i>M</i> = V, Cr, Fe)	58
3.4.3	Synthese von SEMB ₄ (<i>SE</i> = Y, Er und <i>M</i> = V, Cr, Fe)	59
3.4.4	Charakterisierung der ternären Boride	61
3.4.4.1	Röntgenographische Charakterisierung	61
3.4.4.2	Rietveld-Anpassung von YCrB ₄ und ErVB ₄	61
3.4.4.3	Rietveld-Verfeinerung von ErCrB ₄ , ErFeB ₄ und YFeB ₄	63
3.4.4.4	Beschreibung der Kristallstruktur	67
3.4.4.5	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und energiedispersiv-röntgenspektroskopische Analysen	70
3.4.4.6	Härte	72
3.4.4.7	Thermoelektrische Eigenschaften	77
3.4.4.8	Magnetische Charakterisierung	89
3.4.5	Schlussfolgerungen	92
4	Zusammenfassung und Ausblick	95
5	Anhang	97
6	Literaturverzeichnis	99

1 Einleitung

Das Element Bor, dessen Verbindungen in dieser Arbeit im Fokus stehen, wurde im Jahre 1808 unabhängig voneinander von den französischen Chemikern JOSEPH LOUIS GAY-LUSSAC und LOUIS JACQUES THÉNARD sowie dem englischen Chemiker HUMPHRY DAVY entdeckt. Der Massenanteil von Bor beträgt in der Erdkruste $3 \cdot 10^{-4}$ %, und es kommt in der Natur nur in Mineralien wie beispielsweise Kernit ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Borax ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Colemanit ($\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$) oder Ulexit ($\text{CaNa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) vor.^[1] Die größten Rohstoffvorkommnisse befinden sich in der Türkei, in Teilen der USA und Argentinien. Alle Allotrope des elementaren Bors sind sehr hart, starke Reduktionsmittel und halbleitend. Sie reagieren erst bei höheren Temperaturen^[2] und finden sich in einer Reihe von Anwendungen wieder, etwa in schusssicheren Westen, in Feuerwerksartikeln, Schleifmitteln und Pflanzenschutzmitteln.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von Boriden und Borophosphaten mit dem Ziel, unvollständig beschriebene Verbindungen zu charakterisieren.

Boride, die im YCrB_4 -Strukturtyp kristallisieren, sind im Hinblick auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften eine attraktive und vielversprechende Verbindungsklasse. Vor allem die schichtartig angeordneten, kovalent gebundenen Boratome führen zu außergewöhnlichen Eigenschaften. Es existieren über 150 borreiche intermetallische Verbindungen mit diesem Strukturtyp.^[3] Ihr Anwendungspotenzial ist vielfältig, und so wurden neben Verbindungen mit interessanten magnetischen Eigenschaften wie TmAlB_4 ^[4] auch potentiell superharte Verbindungen wie YCrB_4 für viele industrielle Anwendungen wie z.B. Schneidplatten oder Bohrer in Betracht gezogen. Der YCrB_4 -Strukturtyp ist aufgrund seiner Vielfalt an Verbindungsmöglichkeiten wissenschaftlich besonders interessant, auch weil viele Verbindungen dieses Strukturtyps noch nicht phasenrein synthetisiert bzw. charakterisiert wurden.

Weiterhin ist diese Verbindungsklasse von Interesse für thermoelektrische Anwendungen relevant. Beispielsweise weisen YMoB_4 und YWB_4 halbleitendes Verhalten auf.^[5] Im Rahmen der Energiegewinnung könnten thermoelektrische Generatoren der Schlüssel sein, um Abwärme nutzbar zu machen, die ansonsten verloren gehen würde. Aktuelle thermoelektrische Materialien besitzen eine zu hohe Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitig hoher elektrischer Leitfähigkeit, wodurch der Wirkungsgrad thermoelektrischer Generatoren auf den unteren einstelligen Prozentbereich beschränkt wäre. Dies liegt weit unterhalb des theoretisch möglichen Carnotschen Wirkungsgrads.^{[6] [7]}

Für diese Arbeit wurden ternäre Boride mit YCrB_4 -Strukturtyp unter Verwendung von binären Boriden als Vorstufen synthetisiert und anschließend charakterisiert, um die erhaltenen Verbindungen auf ihr Potenzial hinsichtlich der vorgenannten Eigenschaften Härte, Thermoelektrik und Magnetismus zu überprüfen.

Ebenfalls als potenziell magnetisch und spektroskopisch interessante Verbindungsklasse gelten die Borophosphate.^[8] Sie sind strukturell mit den Silicaten verwandt.^[9] Das Interesse an Borophosphaten nahm in den letzten 30 Jahren zu, da sie als mikroporöse Festkörper interessante Eigenschaften haben können und heute verbreitet Anwendung finden als Katalysatoren, Molekularsiebe oder Ionentauscher.^[10] So wurden bereits $\text{Fe}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ ^[11] und $\text{V}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ ^[12] synthetisiert und kristallografisch charakterisiert. Neben der Synthese und Charakterisierung von ternären Boriden beschäftigt sich daher diese Arbeit mit der phasenreinen Synthese und Strukturbeschreibung von bisher nicht beschriebenem $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ und der Bestimmung seiner strukturellen Verwandtschaft zu $M_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ mit $M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Präparative Methoden

2.1.1 Allgemeines zu Festkörperreaktionen

Festkörperreaktionen bezeichnen Reaktionen zwischen mindestens einem Reaktanden im festen Aggregatzustand und einem weiteren Reaktionspartner. Es wird zwischen drei verschiedenen Festkörperreaktionsvarianten unterschieden: Fest-Fest-, Fest-Flüssig- und Fest-Gas-Reaktionen. Bei einer klassischen Festkörperreaktion erfolgt die Reaktion der Feststoffe an der Grenzfläche. Im Vergleich zu analogen Gas- oder Flüssigreaktionen sind, aufgrund der Neuordnung der Atome, höhere Reaktionszeiten sowie –temperaturen und Aktivierungsenergien erforderlich.^[13]

Zu den wichtigen Faktoren für eine erfolgreiche Synthese zählen Oberflächenqualität, Reaktivität und strukturelle Eigenschaften. Ebenso begünstigt das Homogenisieren die phasenreine Bildung des Produkts, da die Kontaktfläche vergrößert wird. Auch ähnliche Kristallstrukturen der Reaktanden sowie eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb des Festkörpers begünstigen Festkörpersynthesen, beispielsweise hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit.

Im Rahmen dieser Arbeit lag der Schwerpunkt auf der Synthese von Boriden. Die Umsetzung von elementarem Bor zu den gewünschten Seltenerdenmetallboriden unterliegt einigen präparativen Herausforderungen. Da das Element Bor einen hohen Schmelzpunkt von ca. 2000 °C besitzt, werden spezielle Apparaturen benötigt, um hohe Reaktionstemperaturen für die direkte Festkörpersynthese zu erreichen. Zu den möglichen Festkörpersynthesemethoden zählen die Umsetzung im elektrischen Lichtbogenofen, im Hochfrequenz-Induktionsofen, im Widerstandsofen oder in der feldaktivierte Sinteranlage. Die Schmelzpunkte und Siedepunkte der verwendeten Reaktanden beeinflussen in Kombination mit den erforderlichen Reaktionsdrücken die Wahl der Synthesemethoden. Bor als auch Boride haben hohe Mohshärten, was an die Zerkleinerung mittels Kugelmühle oder einer Reibschale mit Pistill besondere Anforderungen stellt, da durch Werkzeugverschleiß Kontaminationen des Produkts möglich sind. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Werkzeuge aus Wolframcarbid verwendet.

2.1.2 Hochtemperaturreaktionen

2.1.2.1 Widerstandsöfen

Bei Reaktionen zwischen Festkörpern müssen lange Diffusionswege überwunden werden. Die Diffusion erfolgt unter Einsatz von Energie. Deshalb sind hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten Voraussetzung für eine Produktbildung. Es wurden sowohl Kammeröfen, Zweizonen-Rohröfen als auch Einzonen-Rohröfen für diese Arbeit verwendet. Bei letzterem handelt es sich um Rohröfen (Fa. Carbolite, Typ FCE). Diese bestehen aus einem Korundrohr,

welches mit einem Kanthaldraht in einer Einbettung umwickelt ist. Kanthal ist eine Legierung aus Eisen, Chrom und Aluminium. Durch die Einbettung des Drahtes wird eine bessere Wärmeübertragung an das Ofenrohr ermöglicht. Die maximal zu erreichende Temperatur liegt bei 1400 °C. Der Aufbau der Zweizonen-Rohröfen ist analog dem von Einzonens-Rohröfen. Hier sind zwei unabhängige Heizwicklungen eingebaut, die einen Temperaturgradienten erzeugen. Die Regulierung und Steuerung erfolgt mit Thyristor-Reglern mit einer Regelungsgenauigkeit von ± 1 °C. Die Temperaturmessung erfolgt mittels Platin/Platin-Rhodium-Thermoelementen (Rh-Anteil 10 %).

2.1.2.2 Hochfrequenz-Induktionsöfen

In Hochfrequenz-Induktionsöfen werden elektrisch leitende Materialien über elektromagnetisch induzierte Wirbelströme direkt und kontaktlos induktiv erwärmt. Der zugrundeliegende physikalische Wirkmechanismus ist dabei das Faraday'sche Induktionsgesetz (Gleichung 1), das den Einfluss eines Magnetfeldes auf ein elektrisch leitendes Material beschreibt. Durch Anlegen eines magnetischen Wechselfeldes wird eine Spannung in dem elektrisch leitenden Probenkörper induziert.

$$U_{\text{Ind}} = -\dot{\Phi} = -L \cdot \dot{I}, \quad \text{mit } L = \mu_r \cdot \mu_0 \cdot N^2 \cdot A \cdot \frac{1}{l} \quad (1)$$

U_{Ind}	induzierte Spannung
Φ	magnetischer Fluss
L	Induktivität
I	Stromstärke
μ_r	magnetische Permeabilität
μ_0	magnetische Feldkonstante
N	Windungszahl der Spule
A	Wirkfläche der Spule
l	Länge der Spule

Der Physiker JAMES PRESCOTT JOULE entdeckte und formulierte das JOULE'SCHE Gesetz, welches indirekt besagt, dass ein elektrischer Wirbelstrom eine Erwärmung des Materials herbeiführt und eine direkte Wärme im Probenkörper bewirkt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Hochfrequenz-Induktionsofen verwendet (Abbildung 1), welcher mit einem Hochfrequenz-Generator (Firma Hüttinger Elektronik GmbH & Co. KG, Freiburg, Typ *Trumpf TruHeat HF 5010*, ehemals *Axio 10/450*), einem Außenkreis, einem Quarzglasreaktor und einem Induktor ausgestattet ist. Letzterer besteht aus einer wassergekühlten Kupferspule. Der Kühlwasserdurchfluss beträgt etwa 250 – 300 l·h⁻¹, wodurch die Kupferspule auf Raumtemperatur gekühlt werden kann. Die Durchflussrate wird über Magnetschwebekörper-Durchflussmesser geregelt. Der Reaktor ist mit

einer Schutzgasanlage verbunden. Dadurch können Reaktionen sowohl im Vakuum als auch unter Schutzgasbedingungen erfolgen. Zusätzlich wird der Reaktor mittels Luftstrom axial variabel gekühlt. Die Probe wird mittels eines Abstandshalters aus Bornitrid auf geeigneter Höhe platziert, um eine optimale Erwärmung zu gewährleisten. Bornitrid wird verwendet, da es bei hohen Temperaturen temperaturstabil ist und nicht mit dem Tiegelmaterial oder der Probe reagiert. Die Temperaturkontrolle findet über einen Hochtemperatur-Pyrometer statt. Die Optik wird mithilfe eines Laser-Strahls auf die Probe justiert. Das Detektormaterial erfasst Temperaturen oberhalb von 750 °C. Der Emissionsgrad ε wird in Abhängigkeit des Tiegelmaterials berücksichtigt, wobei die Reaktion entweder in einem Tantal- ($\varepsilon = 0,25$) oder in einem Graphit-Tiegel ($\varepsilon = 0,85$) stattfindet, da diese elektrisch leitfähig und sehr temperaturstabil sind. Beide Tiegelmaterialien können Reaktionstemperaturen von 2100 °C aushalten. Der Vorteil von Tantal-Tiegeln liegt in der Möglichkeit des gasdichten Verschlusses. Die Steuerung des Hochfrequenz-Induktionsofens erfolgt automatisch (Programm: Lab-View).

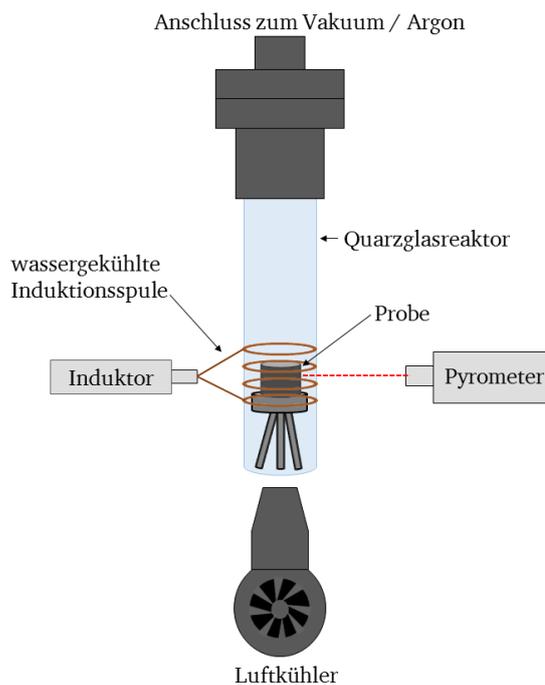


Abbildung 1: Schematische Darstellung des verwendeten Hochfrequenz-Induktionsofens (links) und Detailansicht des Reaktors (rechts).

2.1.2.3 Elektrische Lichtbogenöfen

Eine häufig eingesetzte Methode zur Synthese von Festkörpern stellt die Erwärmung im elektrischen Lichtbogenofen dar. Diese Synthesemethode nutzt die Bildung eines Lichtbogens, der bei einer Gasentladung zwischen zwei Elektroden entsteht, wenn ein leitfähiges Plasma aus teilweise ionisierten Gasteilchen gebildet wird. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Lichtbogenofen basiert auf einem Schweißgleichrichter (Fa. Fronius, Neuhof-Dorfborn, Typ Transtig 1600, max. Stromstärke 160 A) mit einer Hochfrequenzzündung. Der Reaktor besteht aus einem doppelwandigen Borosilicatglas und wurde mit einer Schutzgasanlage verbunden. Dadurch kann der Schweiß- oder Schmelzvorgang unter Inertgas erfolgen. Im Reaktor ist eine Kupferlanze mit austauschbarer Wolframnadel, welche als Anode dient, integriert. Die Lanze wird mithilfe einer Mechanik über die Reaktanden geführt, um ein gleichmäßiges Aufschmelzen zu ermöglichen. Die Kathode stellt ein Kupfertiegel mit integriertem Halter für die Tantaliegel dar, was neben Synthese den Lichtbogenofen auch zum Verschweißen von Tantaliegeln einsetzbar macht. Der Kupfertiegel, welcher in den Reaktorraum hineinragt, wird zusätzlich mit einem Quarzglasrohr umgeben, um den Reaktor vor Hitze zu schützen. Die Synthese im Lichtbogenofen liefert den Vorteil, bei sehr hohen Reaktionstemperaturen durchgeführt werden zu können. Sogar das Aufschmelzen von hochschmelzenden borreichen Boriden ist möglich. Ein Vorteil der Synthese im Lichtbogenofen ist, dass die Elemente direkt verwendet werden können und somit keine Nebenprodukte entstehen. Durch die Wasserkühlung wird die Probe rasch abgekühlt. Nachteilig ist eine schlechte Reproduzierbarkeit der Syntheseergebnisse, da die Temperatur nicht regelbar ist, sondern nur Stromstärke und Elektrodenabstand geregelt werden.

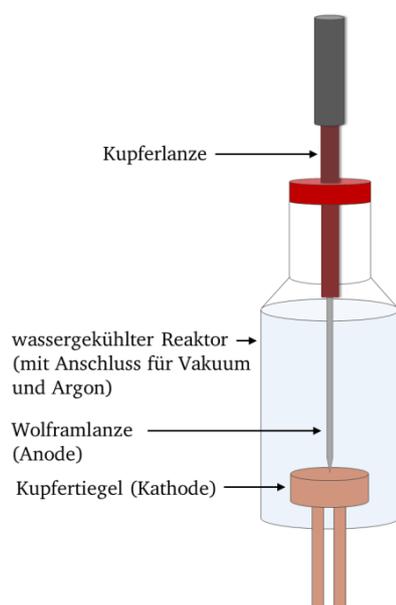


Abbildung 2: Schematischer Aufbau des Lichtbogenofens (links) und verwendeter Lichtbogenofen (rechts).

2.1.2.4 Spark Plasma Sinter-Verfahren

Das Spark Plasma Sinter-Verfahren (SPS-Verfahren) ist ein Prozess, bei dem pulverförmige Proben zu verdichteten Probekörpern kompaktiert oder Ausgangsstoffe zur Reaktion gebracht werden können. Hierbei kommt es zu einer simultanen Behandlung unter Druck und Temperatur. Dieses Verfahren ist dem Heißpressen ähnlich, allerdings mit dem Unterschied der Wärmeerzeugung. Beim Heißpressen erfolgt die Generierung der Wärme indirekt mittels Heizelementen. Beim SPS-Verfahren kommt es hingegen zur direkten Erwärmung, da ein gepulster Gleichstrom durch die Matrize und die Probe fließt. Strom fließt durch die elektrisch leitfähige Probe und das Presswerkzeug hindurch. Ein Vorteil des SPS-Verfahrens gegenüber dem Heißpressen liegt in der größeren Variationsmöglichkeit von Aufheiz- und Abkühlraten. Ebenso ist die Leistung durch den gepulsten Stromfluss mit einer Pulsdauer von Millisekunden regelbar. Des Weiteren können bei einem Verdichtungsprozess Drücke bis zu 150 MPa aufgebracht werden. Das SPS-Verfahren zählt zu den Methoden des uniaxialen Pressens mit gleichzeitiger Wärmebehandlung, und einige Parameter wie Heiz- und Abkühlrate, Haltezeit, angelegter Strom, Druck und Atmosphäre haben einen großen Einfluss auf die Kompaktierung oder Synthese.^{[14] [15] [16] [17]} Als die Methode in den früheren 60er Jahren von INOUE *et al.* entwickelt wurde, wollte man ein Plasma zum besseren Sintern von Metallen und Keramiken verwenden.^{[18] [19]} Der Begriff Spark Plasma Sintern wird in der Literatur kritisch betrachtet, da es keine Beweise für die Existenz eines Plasmas bzw. Funkenflugs zwischen den Partikeln beim Pressen gibt. Deshalb ist die Methode auch unter der Bezeichnung „field assisted sintering technique“ (FAST) oder „current-activated, pressure-assisted densification“ (CAPAD) bekannt.^{[20] [21]} Der SPS-Prozess wird oftmals bei der Herstellung von Thermoelektrika verwendet, da die thermoelektrischen Module eine hohe Dichte besitzen müssen.^[22] Der schematische Aufbau der SPS-Anlage (Fa. Fuji Electronic Industrial CO., Ltd., Japan, Typ SPS-211Lx) ist in Abbildung 3 dargestellt.

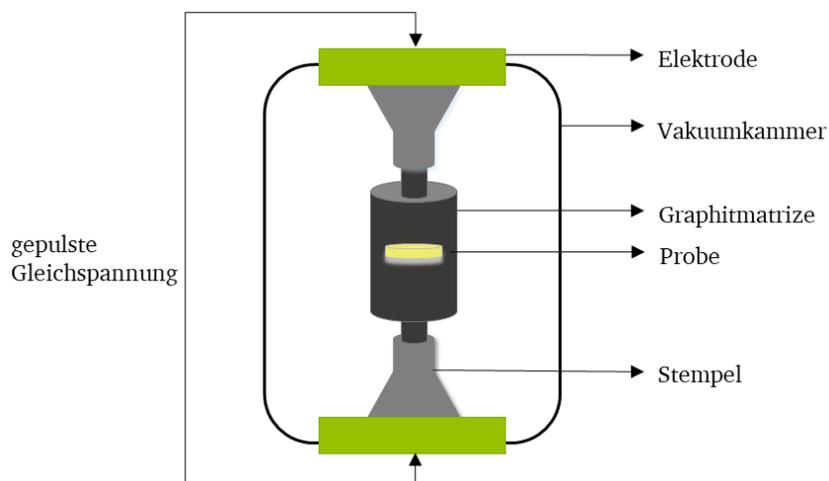


Abbildung 3: Schematischer Aufbau der SPS-Anlage.

Das verwendete Presswerkzeug besteht aus Graphit und setzt sich aus einem Hohlzylinder, genannt Matrize, mit einem Innendurchmesser von 10,5 mm und einem Außendurchmesser von 30 mm und zwei passenden Stempeln, zusammen. Sowohl die Matrize als auch der Bereich zwischen Probe und Stempel wird mit 0,2 mm dicker Graphitfolie ausgekleidet. Die Graphitfolie dient einerseits zum Schutz des Presswerkzugs und andererseits bietet sie der Probe mehr Stabilität und kann somit eine Rissbildung bzw. Zerbrechen des Presslings verhindern. Zusätzlich wird die Matrize von einem Graphitfilz ummantelt, der eine zu schnelle Abkühlung verhindert.

Um die Temperatur während des Sinterprozesses zu messen, existieren zwei Möglichkeiten: Eine Variante stellt die Messung mittels Thermoelement dar. Diese Methode wurde für Temperaturen unter 1000 °C angewendet. Dafür wird das Thermoelement in eine Bohrung in die Matrize eingeführt. Dies ermöglicht eine genaue, emissionsgradunabhängige Temperaturmessung. Bei Temperaturen über 573 °C erfolgt die Temperaturkontrolle kontaktlos mittels Pyrometer. Das Pyrometer wird außerhalb der Vakuumkammer befestigt, auf einen Ausschnitt im Graphitfilz fokussiert und detektiert die Oberflächentemperatur der Matrize. Eine Reihe von Parametern wie Temperatur, Zeit, Druck, SPS-Leistung, Spannung und Stempelweg werden während des Pressvorgangs aufgezeichnet und mittels Computer-Software überwacht. Die Verdichtung bei den in dieser Arbeit beschriebenen Synthesewegen erfolgte im Vakuum bei Raumtemperatur mit einem Startdruck von 30 MPa. Die Leistung wurde manuell alle drei Minuten um 5 % erhöht. Bei einer Temperatur zwischen 900 °C und 1000 °C wurde der Druck auf 100 MPa erhöht und auf die Ziel-Sinter- bzw. -Reaktionstemperatur gebracht. Nach der jeweiligen Haltezeit wurde sowohl die komplette Leistung als auch der gesamte Druck sprunghaft abgeschaltet bzw. auf Umgebungsdruck normalisiert.

2.1.3 Schutzgas- und Vakuumapparaturen

Eine Möglichkeit, unter sauerstoff- und wasserfreien Bedingungen zu arbeiten, bietet der Handschuhkasten. Eine Alternative dafür stellt die Schutzgasanlage dar (Abbildung 4). Diese bietet die Möglichkeit, mit speziellen Schlenk-Gefäßen, also Glasgefäßen, die zusätzlich neben dem Schliff einen Anschluss mit Hahn besitzen, unter Schutzgas zu arbeiten.^[23] Hierbei können Substanzen unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit verarbeitet, gehandhabt und reaktionsfertig gemacht werden. Eine Schutzgasanlage besteht grundsätzlich aus einer Vakuumpumpe, einem Verteiler, verschiedenen Anschlüssen, die über Hähne gesteuert werden, und einer Kühlfalle. Die Kühlfalle kann gegebenenfalls mit einem Dewar-Gefäß, welches mit flüssigem Stickstoff befüllt ist, gekühlt werden, um das Einziehen von Lösungsmitteln in die Pumpe beim Evakuieren zu verhindern. Die Schlenk-Anlage besteht aus zwei Rohren, die mit Doppelhähnen miteinander verbunden sind. Ein Rohr ist mit der Vakuumpumpe verbunden. Das andere Rohr ist an die Argonleitung angeschlossen. Um die Restfeuchtigkeit und eventuelle

Spuren von Sauerstoff im Argon zu entfernen, werden Trockentürme und ein Titanofen vorgeschaltet. Am Vakuumverteiler befinden sich Anschlüsse für Schlenk-Gefäße. Dadurch können die Gefäße evakuiert oder mit Argon geflutet und das Arbeiten unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit sicher durchgeführt werden.

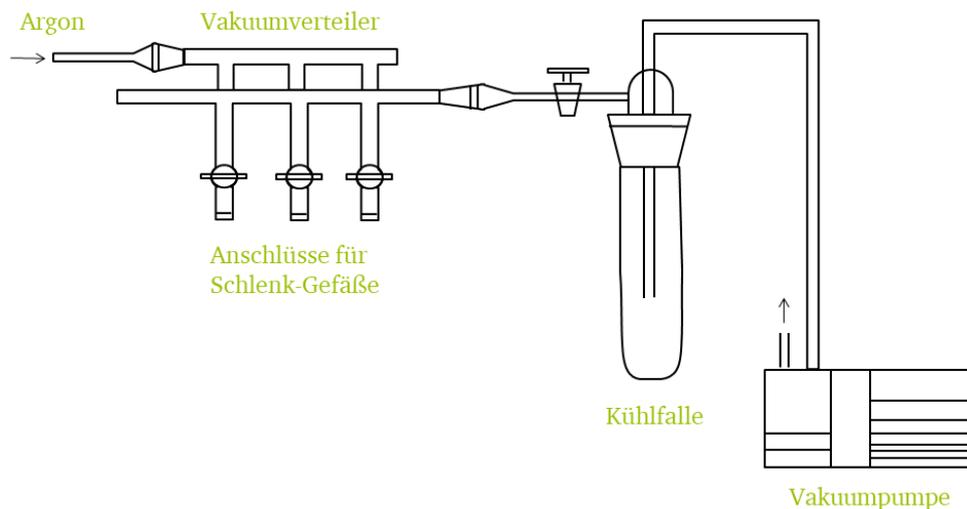


Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer Schutzgasanlage.

Die Reaktionen unter Inertgasatmosphäre fanden in Quarzglasampullen statt. Für die Reaktionen wurden Quarzglasrohre mit einer Wandstärke von 1,5 mm und einem Innendurchmesser von 19 mm verwendet. Vor der Verwendung wurde das am Quarzglas gebundene Wasser entfernt, indem die Ampullen im Vakuum ausgeheizt wurden.

2.2 Charakterisierungsmethoden

2.2.1 Beugungsmethoden

2.2.1.1 Allgemeines

Beugungsexperimente zählen in der Kristallographie und Festkörperchemie zu den wichtigsten Charakterisierungsmethoden. Zur Strukturanalyse von kristallinen Festkörpern wird die Röntgenpulverdiffraktometrie verwendet. Um Beugungsexperimente an kristallinen Festkörpern durchführen zu können, wird Röntgenstrahlung, welche im Jahre 1895 von WILHELM CONRAD RÖNTGEN entdeckt wurde, benötigt. Diese Art der Strahlung ist geeignet, da ihre Wellenlänge in der Größenordnung der Gitterabstände liegt. Röntgenstrahlung ist elektromagnetische Strahlung und besitzt eine Wellenlänge von 10^{-8} bis 10^{-12} m. Der Beugungsvorgang beruht auf der Wechselwirkung von Röntgenwellen mit den Elektronen um den Atomkern. Die Erzeugung der Röntgenstrahlung erfolgt mittels einer Röntgenröhre. Dabei werden aus einer beheizten Wolfram-Kathode Elektronen emittiert und diese mit hoher Geschwindigkeit auf eine gekühlte Anode (z.B. Kupfer, Molybdän) beschleunigt. Diese Elektronen werden beim Auftreffen auf das Metall abgebremst und die Anode erzeugt Strahlung mit einer kontinuierlichen

Energieverteilung, die sogenannte Bremsstrahlung, sowie Strahlung, die für das Anodenmaterial spezifisch ist. Die spezifische Röntgenstrahlung entsteht, wenn Elektronen des Elektronenstrahls mit den Rumpfelektronen des Metalls zusammentreffen. Dabei werden Elektronen aus der K-Schale ($n = 1$) herausgeschlagen und das entstehende Loch durch Elektronen aus einem höheren Niveau besetzt, wobei die Energiedifferenz in Form von Röntgenstrahlung freigesetzt wird. Werden die entstandenen Löcher durch Elektronen aus der L-Schale ($n = 2$) gefüllt, so bezeichnet man die entstandene Strahlung als K_α -Strahlung. Bei der K_β -Strahlung werden die Leerstellen durch Elektronen aus der M-Schale ($n = 3$) aufgefüllt. Das Diffraktogramm enthält somit mehrere Reflexe, was im Experiment aber zu einer unerwünschten Aufspaltung von Reflexen führen würde. Deshalb wird sie an einem Monochromator, welcher z.B. aus einem Germanium-Einkristall bestehen kann, gebeugt, um monochromatische Röntgenstrahlung zu erhalten. Die erzeugte Röntgenstrahlung wird mittels Kollimatoren gebündelt und auf die Probe gelenkt.

Entscheidend für Position und Intensität der Reflexe im entstehenden Diffraktogramm sind die Art und Position der Atome und der Abstand der Netzebenen somit die daraus entstehenden konstruktiven und destruktiven Interferenzen der gebeugten Röntgenstrahlen. Ein Ansatz, um Beugungsmuster von Kristallen zu erklären, besteht darin, jede Gitterebene als Spiegelebene und einen Kristall als Stapel von reflektierenden Ebenen im Abstand d voneinander zu betrachten. Durch diese Vereinfachung kann der Winkel berechnet werden, in dem die einfallenden Röntgenquanten auf die Kristalloberfläche treffen müssen, damit eine konstruktive Interferenz beobachtet werden kann. Abbildung 5 stellt die Reflexionen zweier paralleler Strahlen gleicher Wellenlänge an zwei untereinander liegenden Ebenen eines Kristallgitters dar. Bei der Reflexion kommt es aufgrund des Ebenenabstandes d zu einem Gangunterschied der beiden Strahlen von $2d\sin(\theta)$. Zwei Fälle können unterschieden werden: Entweder ist der Gangunterschied ungleich dem Vielfachen der Wellenlänge ($n\lambda$) oder er ist gleich dem Vielfachen. Bei der ersten Variante kommt es zu einem Phasenunterschied der beiden Strahlen und damit zu einer destruktiven Interferenz. Wenn aber der Gangunterschied dem Vielfachen der Wellenlänge entspricht, so besitzen die Strahlen die gleiche Phase und interferieren konstruktiv miteinander. Für diese Winkel werden intensive Reflexe beobachtet. Die Formel, die dieses Phänomen beschreibt, wird Bragg'sche Gleichung^[24] genannt:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2)$$

d	Netzebenenabstand
θ	Einfallswinkel der Röntgenstrahlung
n	Grad des untersuchten Maximums
λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung

Glaskapillaren. Dies wird vor allem bei luftempfindlichen Proben eingesetzt. Die Befüllung der Kapillare findet unter Schutzgasbedingungen statt und wird mit Picein verschlossen. Da die in dieser Arbeit hergestellten Proben jedoch luftstabil waren, wurde nur erstere Methode angewandt.

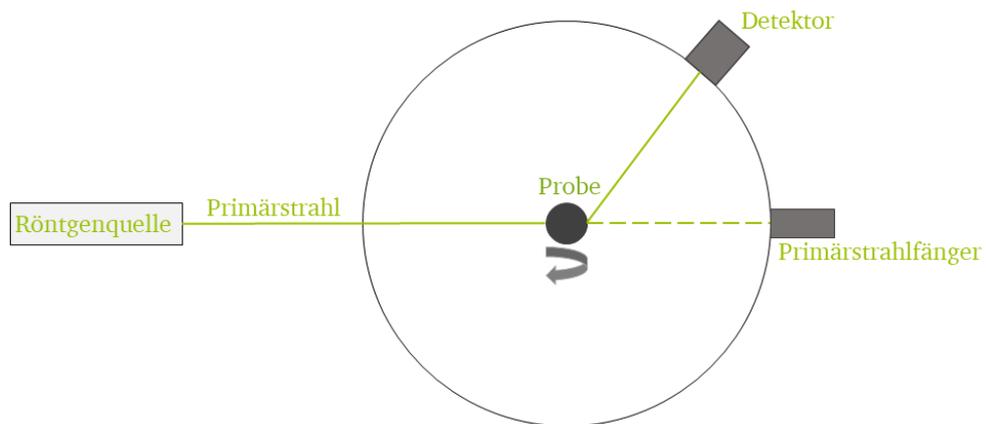


Abbildung 6: Schematischer Aufbau der pulverdiffraktometrischen Messung in Transmissionsgeometrie.

Auch wurden röntgendiffraktometrische Messungen an verdichteten Probenkörpern durchgeführt. Dafür wurde ein Diffraktometer mit Bragg-Bretano-Geometrie (Fa. PANalytical, Typ *Empyrean*) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung eingesetzt.

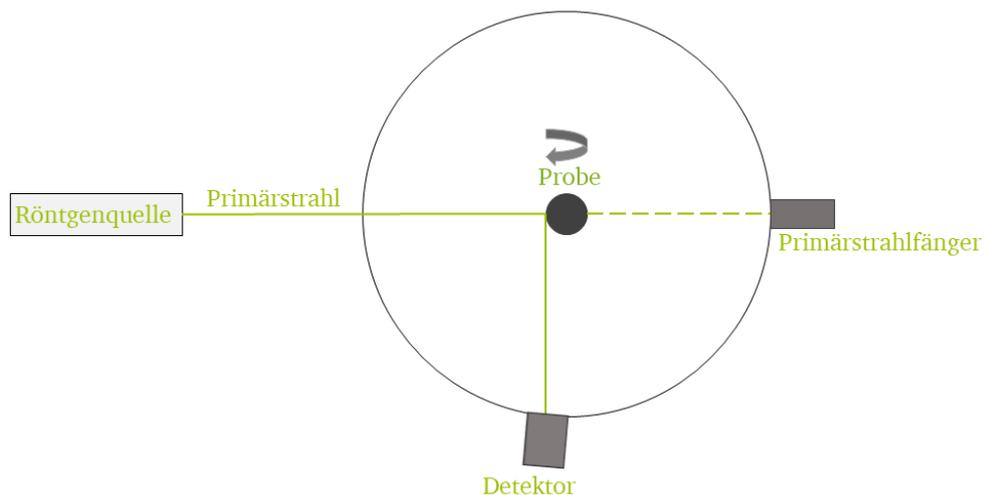


Abbildung 7: Schematischer Aufbau der pulverdiffraktometrischen Messung in Reflexionsgeometrie.

2.2.1.3 RIETVELD-Methode

Das nach seinem Entdecker, HUGO RIETVELD, benannte Rechenverfahren diente ursprünglich zur Analyse von polykristallinen Pulvern mittels Neutronenstrahlung.^[28] Die Rietveld-Verfeinerung kann jedoch auch für die Analyse von Messdaten verwendet werden, die mit Röntgenstrahlung ermittelt wurden.^[29] Die Rietveld-Methode wird zur Strukturverfeinerung kristalliner Substanzen auf Basis von pulverdiffraktometrischen Daten eingesetzt. Dabei werden unter Anwendung des Ausgleichsrechenverfahrens „least-squares“, also mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Verfeinerungen von Struktur-, Profil- und Untergrundparametern so oft durchgeführt, bis die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und anhand von theoretischen Strukturmodellen berechneten Diffraktogrammen erreicht ist. Abweichungen dieser beiden Diffraktogramme werden graphisch als Differenzkurve abgebildet. Notwendige Voraussetzung für eine aussagekräftige Verfeinerung ist die Wahl eines geeigneten Strukturmodells und einer passenden Profilkurve. Darüber hinaus müssen die kristallographischen Daten wie Gitterparameter und Atomlagen der zu untersuchenden Substanzen bekannt sein. Die Rietveld-Methode dient nicht nur der Strukturverfeinerung, sondern kann bei bekannten Strukturen auch zur quantitativen Bestimmung der Anteile parallel vorliegender kristalliner Phasen genutzt werden. Ein Kriterium für die Güte der Verfeinerung ist der GOF-Wert („goodness of fit“), der im Idealfall Eins beträgt.^[30] Die Qualität der Rietveld-Anpassung wird außerdem anhand von verschiedenen R -Werten, also Bestimmtheitsmaßen angegeben (Gleichungen 3 bis 6). Dazu zählen der R_{exp} - („erwarteter R -Wert“, „expected“), R_{wp} („gewichteter Profil- R -Wert“, „weighted profile“) und der R_p -Wert („Profil- R -Wert“, „profile“).^[31]

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (3)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (4)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (5)$$

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (6)$$

y_{io}	beobachtete Intensität am Ort i
y_{ic}	berechnete Intensität am Ort i
w_i	Wichtungsfaktor ($1/w_i = \sigma_i^2$ mit σ als Standardabweichung des Messwertes y_i)
N	Zahl der Beobachtungen
P	Zahl der freien Parameter

Im Rahmen der Arbeit wurden die Parameter erst einzeln angepasst und dann gemeinsam verfeinert. Zuerst wurden die instrumentellen Parameter sowie der Untergrund angepasst. Für die Untergrundsanpassung wurde eine Polynomfunktion gewählt, deren Ordnung abhängig von den jeweiligen Messdaten war. Im Anschluss wurden die Anpassung der Gitterparameter und die des Nullpunktes vorgenommen. Die Anpassung des Profils erfolgte durch die Verwendung der modifizierten Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt-Profilfunktion (pV-TCHZ). Die Parameter dieser Funktion wurden abwechselnd mit den Gitterparametern verfeinert. Abschließend konnten die Atomlagen, Besetzungsfaktoren und die Auslenkungsparameter verfeinert werden. Der Fortschritt der Anpassung wurde visuell durch Vergleich der gemessenen und berechneten Kurve überprüft.

2.2.2 Abbildende Methoden

2.2.2.1 Allgemeines

Es existieren mikroskopische Verfahren, die zur genaueren Betrachtung der Proben genutzt werden, wie beispielsweise zur Charakterisierung der Oberfläche. Die Unterschiede liegen in der optischen Auflösung, die in Abhängigkeit von der Beschaffenheit der zu untersuchenden Proben gewählt wird. Elektronenmikroskope besitzen eine höhere Auflösung im Vergleich zu Lichtmikroskopen, da die Elektronen eine kürzere Wellenlänge als Licht haben. Die Wellenlänge von sichtbarem Licht liegt in einem Bereich von 10^{-5} bis 10^{-8} m und die von Elektronen in einem Bereich von 10^{-8} bis 10^{-10} m. Dadurch kann im Hochvakuum eine Auflösung von bis zu 0,1 nm erreicht werden. Um die Struktur oder Morphologie zu betrachten, kommen Elektronenmikroskope, wie Rasterelektronenmikroskope oder Transmissionselektronenmikroskope zum Einsatz. Durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem zu untersuchendem Objekt kommt es zur Entstehung von verschiedenen Signalarten, die unterschiedliche Informationen in Form von u.a. Bremsstrahlung, elastisch, inelastisch und rückgestreuten Elektronen sowie Röntgenstrahlung enthalten (Abbildung 8). Im Rasterelektronenmikroskop werden Beschleunigungsspannungen von 5-30 kV verwendet. Das Transmissionselektronenmikroskop besitzt im Vergleich zum Rasterelektronenmikroskop eine höhere Beschleunigungsspannung von 120 oder 200 kV und ermöglicht somit aufgrund der kleineren Wellenlänge höhere Auflösungen und Eindringtiefen.

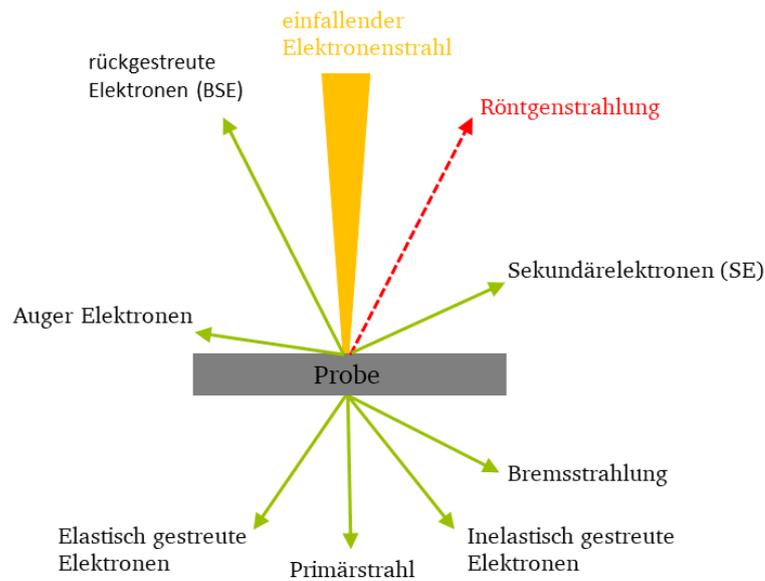


Abbildung 8: Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe und den daraus resultierenden Elektronen.

2.2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde im Jahre 1937 von MANFRED VON ARDENNE erfunden. Dieses Verfahren dient zur Untersuchung der Morphologie. Durch die Wechselwirkung der Oberfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl wird die Abbildung erzeugt.^[32] Die Erzeugung des Elektronenstrahls erfolgt durch Erhitzung einer Glühkathode (Draht aus Wolfram oder LaB₆) im Hochvakuum. Die Elektronen werden in einem elektrischen Feld mit Spannungen bis zu 30 keV beschleunigt und mittels elektrischen Spulen gebündelt. Der entstehende Elektronenstrahl rastert die Oberfläche der Probe ab und setzt Sekundärelektronen aus dem Material frei, welche von einem Detektor aufgezeichnet werden. Die Abbildung der Oberfläche wird über die Ausbeute der detektierten Sekundärelektronen in Abhängigkeit vom Neigungswinkel zur Oberfläche erzeugt. Dadurch können mit dieser Methode 100.000-fache Vergrößerungen erreicht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Proben mit einem Rasterelektronenmikroskop (Fa. Jeol, Typ *JSM-6400*) untersucht. Die Proben wurden für die Messung mittig auf Kohlenstofffolien präpariert.

2.2.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) ist eine Methode, welche zur Bestimmung der Zusammensetzung von Feststoffen dient. Das Prinzip beruht auf der Bildung von elementspezifischer Röntgenstrahlung. Trifft ein hochenergetischer Elektronenstrahl auf die Elektronenhülle eines Atoms, so werden kernnahe Elektronen herausgeschlagen. Durch

Relaxation werden die entstandenen Lücken durch energetisch höher liegende Elektronen unter Emission von Röntgenstrahlung, die für das jeweilige Element charakteristisch ist, gefüllt.^[33] Für jedes Element sind unterschiedliche Übergänge mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten möglich. Die quantitative Aussagekraft bei sehr leichten Elementen wie beispielsweise Bor ist niedrig und der Nachweis von Elementen mit geringerer Ordnungszahl als Bor ist in den meisten Aufbauten nicht möglich. Die Zuverlässigkeit der quantitativen Analyse steigt mit der Ordnungszahl.^[34] Allgemein liegt die Nachweisgrenze bei ca. 1 mol %. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Spektrometer am Rasterelektronenmikroskop mit Silicium-Detektor (Fa. EDAX, Typ Apollox) verwendet.

2.2.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Analyse von Nanopartikeln ist die Verwendung eines Transmissionselektronenmikroskops erforderlich. Diese Methode liefert nähere Informationen über den Aufbau und Defekte. Der Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops ist wie folgt: Über eine Kathode, die aus verschiedenen Materialien bestehen kann, wird ein Elektronenstrahl erzeugt, der zu einer Anode beschleunigt wird. Durch mehrstufige elektromagnetische Linsensysteme wird der Strahl vor und nach Durchtreten der Probe gebündelt bzw. abgelenkt. Dadurch erhält man Informationen über die Struktur der Nanopartikel. Ein wichtiges Bauteil stellt der Probenhalter dar. Es gibt beispielsweise Kipphalter, Kühl- oder Heizhalter und Transferhalter. In Rahmen dieser Arbeit wurde ein Transferprobenhalter (Fa. Gatan, Typ 648) verwendet, um die Proben ohne Luftkontakt von der Handschuhbox in das Transmissionselektronenmikroskop (Fa. JEOL GmbH, Typ JEM 2100F) einzuschleusen.

2.2.3 Thermische Analyse

2.2.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie gehört zu den wichtigsten thermischen Analysemethoden, neben der Differenzthermoanalyse (DTA) und der Thermogravimetrie (TG).^[35] Die dynamische Differenzkalorimetrie ist eine weiterentwickelte Methode der DTA. Diese Messmethode beruht auf Messung der Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenztiegel während des Durchlaufens eines definierten Temperaturprogramms. Die Änderung des Wärmestroms wird mittels Thermoelementen gemessen, die sich unter beiden Tiegeln befinden und in Differenz geschaltet sind. Somit werden Informationen in Bezug auf die abgegebene und aufgenommene Wärmemenge erhalten.^[36] Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten die Messungen an einem Gerät (Fa. NETZSCH Gerätebau GmbH, Typ STA 449 F3 Jupiter), das Messungen im Bereich von 50 °C und 800 °C und Argon-Atmosphäre erlaubt. Die Ergebnisse wurden mit Hilfe des Programms

NETZSCH Proteus ausgewertet.^{[37] [38]} Es wurden Platin-Rhodium-Tiegel verwendet. Als Referenzmaterial dienten Saphirscheiben.

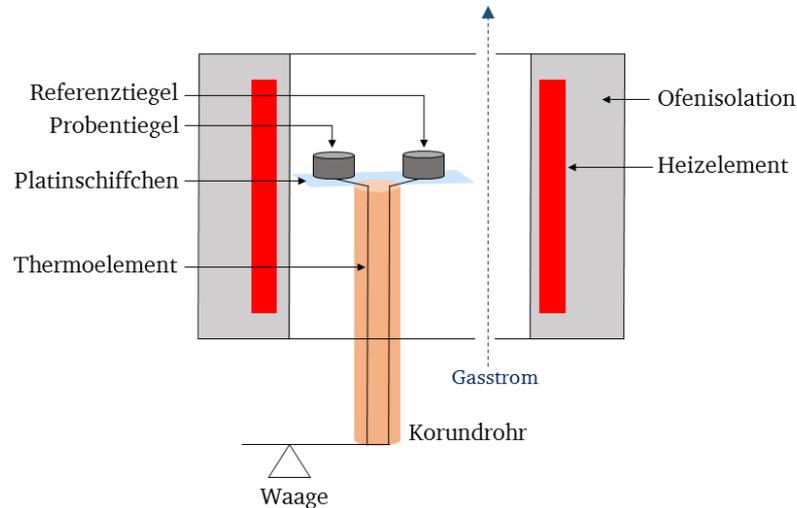


Abbildung 9: Schematischer Aufbau des Kalorimeters.

2.2.3.2 Spezifische Wärmekapazität

Mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie kann die spezifische Wärme oder auch Wärmekapazität, c_p gemessen werden. Diese temperaturabhängige, thermodynamische Größe gibt an, wie viel Energie ein Material bei einer Temperaturänderung aufnimmt oder abgibt.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}; c_p = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} \quad (7)$$

C	spezifische Wärmekapazität
c_p	Wärmekapazität oder spezifische Wärme bei konstantem Druck
Q	Wärme
T	Temperatur
m	Masse

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Bestimmung von c_p über die Drei-Stufen-Methode, wie von der IUPAC empfohlen.^{[39] [40]} Das bedeutet, dass drei Messungen hintereinander durchgeführt werden. Zuerst wird die Basislinie bestimmt, indem die leeren Proben- und Referenztiegel gemessen werden. Dies dient zur Eliminierung von gerätespezifischen Unterschieden. Anschließend wird eine Referenzprobe (Saphirscheibe) mit bekannter spezifischer Wärmekapazität unter gleichen Bedingungen gemessen. Zum Schluss wird die Probe gemessen.^[41] Nach den Empfehlungen von Gmelin et al. wird die Probenmasse so gewählt, dass ihre thermische Masse der der Referenzprobe entspricht.^[42] Die Wärmekapazität der Probe wurde mit Anwendung von Gleichung 8 bestimmt.

$$c_p(T) = \frac{m_{Standard}}{m_{Probe}} \cdot \frac{DSC_{Probe}(T) - DSC_{Basis}(T)}{DSC_{Standard}(T) - DSC_{Basis}(T)} \cdot c_{p,Standard} \quad (8)$$

c_p	spezifische Wärme der Probe
$c_{p,Standard}$	spezifische Wärme des Standards
$m_{Standard}$	Masse des Standards
m_{Probe}	Masse der Probe
DSC_{Probe}	DSC-Signalwert der Probenmessung
DSC_{Basis}	DSC-Signalwert der Basismessung
$DSC_{Standard}$	DSC-Signalwert der Standardmessung

2.2.4 Pyknometrische Dichtebestimmung

In dieser Arbeit erfolgte die Bestimmung der pyknometrischen Dichte mittels eines Gas-Pyknometers (Firma Micrometrics, Typ Accu Pyc 1340 Helium). Die zu untersuchenden Proben, sowohl kompaktiert, als auch pulverförmig, wurden in die Probenkammer überführt und gasdicht verschlossen. Die Probenkammer wurde unter konstantem Druck und Temperatur mit Helium geflutet. Anschließend wurde ein Ventil zu einer im Gerät befindlichen zweiten gasdichten Kammer geöffnet. Wegen des Druckunterschieds strömt Helium aus der Probenkammer in die zweite Kammer. Aufgrund des Druckunterschieds vor und nach dem Öffnen des Ventils kann das Volumen der Probe gemessen werden, da die Größen der Kammern bekannt sind. Dieser Vorgang wurde zehn Mal wiederholt und der Mittelwert bestimmt. Aus der Masse der Probe konnte die Dichte der Probe ermittelt werden. Gleichung 9 veranschaulicht den Zusammenhang. Weist die Probe eine hohe Porosität auf oder füllt diese weniger als 10 % des Probenkammervolumens aus, so kann es zu einer Verfälschung der Messergebnisse kommen.

$$V_p = V_K + \frac{V_R}{1 - \frac{p_i}{p_e}} \quad (9)$$

V_p	Volumen der Probe
V_K	Volumen der Probenkammer
V_R	Volumen der Referenzkammer
p_i	initialer Druck
p_e	Druck nach Druckausgleich

2.2.5 Thermoelektrische Eigenschaften

2.2.5.1 Allgemeines

Die Thermoelektrizität beschreibt die Umwandlung von thermischer in elektrische Energie. Einerseits ist es möglich, dass eine Temperaturdifferenz eine elektrische Spannung generiert. Andererseits kann das Anlegen einer elektrischen Spannung eine Temperaturdifferenz erzeugen. Dieses Phänomen lässt sich durch den Seebeck-Effekt, den Peltier-Effekt und den Thomson-Effekt beschreiben, die die Ladungstrennung in einem Leiter im Temperaturgradienten beschreiben.^{[43] [44]}

Den Gütewert für ein thermoelektrisches Material stellt der ZT-Faktor dar, der eine materialspezifische, dimensionslose Kennzahl ist. Sie besteht aus der elektrischen Leitfähigkeit (σ), der Wärmeleitfähigkeit (λ) und dem Seebeck-Koeffizienten (S) in Abhängigkeit von der Temperatur T (Gleichung 10).^[45]

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\lambda} \cdot T \quad (10)$$

S	Seebeck-Koeffizient/ $V \cdot K^{-1}$
σ	elektrische Leitfähigkeit/ $S \cdot m^{-1}$
λ	Wärmeleitfähigkeit/ $W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$
T	Temperatur/ K

Gute thermoelektrische Materialien sollten einen hohen Seebeck-Koeffizienten aufweisen. Eine hohe elektrische Leitfähigkeit bringt eine hohe Wärmeleitfähigkeit mit sich. Die Wärmeleitfähigkeit sollte allerdings gering sein, da sich sonst der Temperaturgradient schnell abbauen würde und damit die erzeugte Spannung gering wäre. Die Wärmeleitfähigkeit enthält zwei Beiträge (Gleichung 11): Zum einen den Transport von Wärme durch Elektronen sowie Lochleitungsmechanismen (λ_e), zum anderen Phononen, also Gitterschwingungen (λ_l). Der elektronische Beitrag kann durch das WIEDEMANN-FRANZ'SCHE Gesetz beschrieben werden (Gleichung 12).^[46]

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_l \quad (11)$$

$$\lambda_e = L \cdot \sigma \cdot T \quad (12)$$

Der Zusammenhang zwischen dem elektronischen Beitrag der Wärmeleitfähigkeit λ_e und der elektrischen Leitfähigkeit σ wird über die Proportionalitätskonstante L (Lorenzzahl) für Metalle verdeutlicht. Die Lorenzzahl ist variabel und von der Ladungsträgerkonzentration abhängig. Um einen hohen Seebeck-Koeffizienten zu erhalten, sollte nur ein Typ von Ladungsträgern

vorhanden sein. Gemischte n- und p-Leitung verringert die elektrische Spannung. So führt eine niedrige Ladungsträgerkonzentration zu einem hohen Seebeck-Koeffizienten, jedoch bringt dies eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit mit sich.^[47] Deshalb wird versucht, den Gitterbeitrag der Wärmeleitfähigkeit zu verringern, z.B. indem gezielt Defekte in Strukturen eingebaut werden.

Isolatoren haben für gewöhnlich hohe Seebeck-Koeffizienten, allerdings auch geringe elektrische Leitfähigkeiten. Metalle besitzen hingegen hohe Leitfähigkeiten und niedrige Seebeck-Koeffizienten. Dies sorgt dafür, dass der Gütefaktor dieser beiden Substanzklassen niedrig ist. Halbleiter haben im Vergleich zu Metallen hohe Seebeck-Koeffizienten und, abhängig von der Ladungsträgerkonzentration, im Vergleich zu Isolatoren hohe elektrische Leitfähigkeiten. Dadurch können mit Halbleitern höhere ZT-Werte erhalten werden als mit Metallen oder Isolatoren.

Darüber hinaus wird zwischen p- und n-leitenden Materialien unterschieden, da ein thermoelektrisches Modul aus n- und p-leitenden Einheiten aufgebaut ist (Abbildung 10). Die Einheiten werden mit einem elektrischen Kontakt verbunden und einem Temperaturgradienten ausgesetzt. In p-leitenden bzw. p-dotierten Materialien (Lochdotierung) dienen Elektronenlöcher als Ladungsträger und es resultiert ein positiver Seebeck-Koeffizient. Bei n-leitenden oder auch n-dotierten Materialien (Elektronendotierung) läuft der Ladungstransport über Elektronen ab und es wird ein negativer Seebeck-Koeffizient gemessen.

Der Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Generators kann über den ZT-Wert wie folgt beschrieben werden^[48]:

$$\eta_{TE} = \frac{T_{heiß} - T_{kalt}}{T_{heiß}} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_{kalt}}{T_{heiß}}} \quad (13)$$

Dafür muss allerdings der niedrigere ZT-Wert des Thermopaars verwendet werden. Sinnvoll ist die Verwendung von zwei Materialien mit ähnlich hohen ZT-Werten, deren weitere thermische Eigenschaften, wie beispielsweise Ausdehnung und Elastizität, sich ähneln.

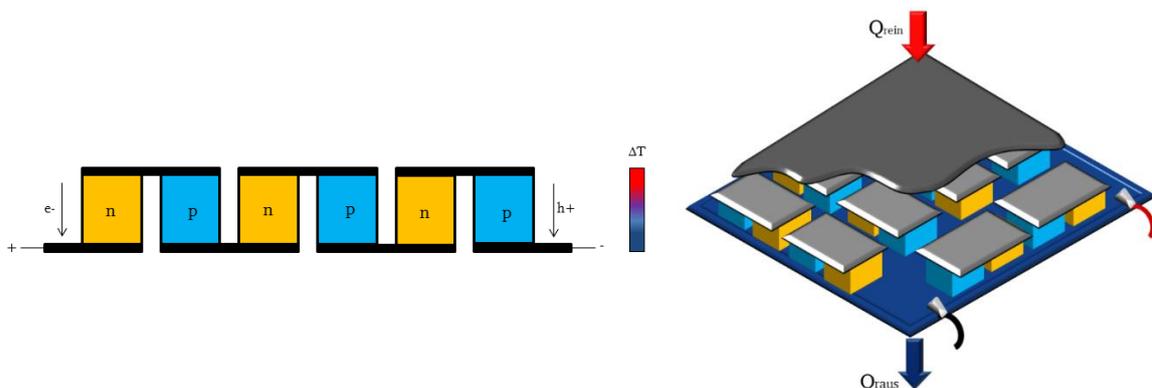


Abbildung 10: Grundeinheiten (n- und p-leitende Einheiten) in Serie (links); Thermoelektrisches Modul mit planarem Aufbau (rechts), Q=Wärme.

Die Gütezahl von thermoelektrischen Materialien kann fehlerbehaftet sein. Neben der Vielzahl der benötigten Messgrößen (S , σ , λ) kommt erschwerend hinzu, dass zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit für gewöhnlich die Wärmekapazität (c_p), die thermische Diffusivität (α_r), sowie die Dichte (ρ_b) des Materials bestimmt werden müssen. Es werden also fünf Messmethoden eingesetzt, um ZT bestimmen zu können, wodurch ein Fehler von bis zu 20 % erreicht werden kann.^[45] Dies kann zur Fehlinterpretation einzelner Messergebnisse führen. Der ZT-Wert kann durch Dotierungsmittel verändert werden. Dies hat zum einen den Vorteil, dass die gezielte Dotierung starke Effekte auslösen kann. Andererseits können ungewollte Verunreinigungen dafür sorgen, dass die gewünschten Eigenschaften nicht beobachtet werden können.

2.2.5.2 Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit

Die Seebeck-Koeffizienten und die elektrischen Widerstände wurden im Rahmen dieser Arbeit simultan bestimmt (Firma LINSEIS Messgeräte GmbH, Selb, Typ LSR 3). Der Messaufbau ist in Abbildung 11 dargestellt. Das Gerät besteht aus einer Probenkammer, welches mit Heizelementen (Halogenlampen) ausgestattet ist und in der Temperaturen bis zu 1100 °C erreicht werden können. Die Kammer hat einen Anschluss zu einer Schutzgas-Anlage und kann somit wahlweise evakuiert oder mit Helium geflutet werden. Vor der Messung wird die Kammer mit der Probe dreimal evakuiert und mit Helium gespült. Anschließend wird ein Helium-Überdruck eingestellt, um die Diffusion von Sauerstoff in die Kammer zu vermeiden. Sowohl die Probenkammer als auch der Generator werden mit einer Wasserkühlung auf Raumtemperatur gekühlt. Die Probe, die die Form eines Presslings hat, wird senkrecht zwischen der oberen und unteren Elektrode eingespannt. Zwei weitere Elektroden berühren die Probe horizontal. Die vier Elektroden an der Probe sind Platin-Rhodium/Platin-Thermoelemente. Das Messprinzip basiert auf der van-der-Pauw-Methode. Die vier Kontaktpunkte am Probenkörper setzen eine homogene Probe mit definierter Geometrie voraus. Der gemessene elektrische Widerstand wird anschließend in die elektrische Leitfähigkeit umgerechnet.

Um den Seebeck-Koeffizienten zu erhalten, wird auch hier das Prinzip der Vierleitermessungen angewendet mit dem Unterschied, dass alle Kontaktpunkte gleichzeitig als Thermoelement und Spannungsmesser dienen. Gleichung 14 beschreibt, wie sich der Seebeck-Koeffizient zusammensetzt. Ein Temperaturgradient ($T_{w,i} - T_{k,i}$) wird in der Probe mittels Gradientenheizer erzeugt, der eine Spannungsdifferenz (ΔU_i) verursacht (Seebeck-Effekt) und von den horizontal angeordneten Elektroden gemessen wird.

$$S = \frac{\Delta U_i}{T_{w,i} - T_{k,i}} \quad (14)$$

Zur Minimierung des stochastischen Messfehlers wird die Spannungsdifferenz ΔU_i zwischen mehreren Punkten i gemessen und entsprechend dem Temperaturgradienten $T_{w,i} - T_{k,i}$ gewichtet. Die ermittelten Werte werden zu einem Wert gemittelt.

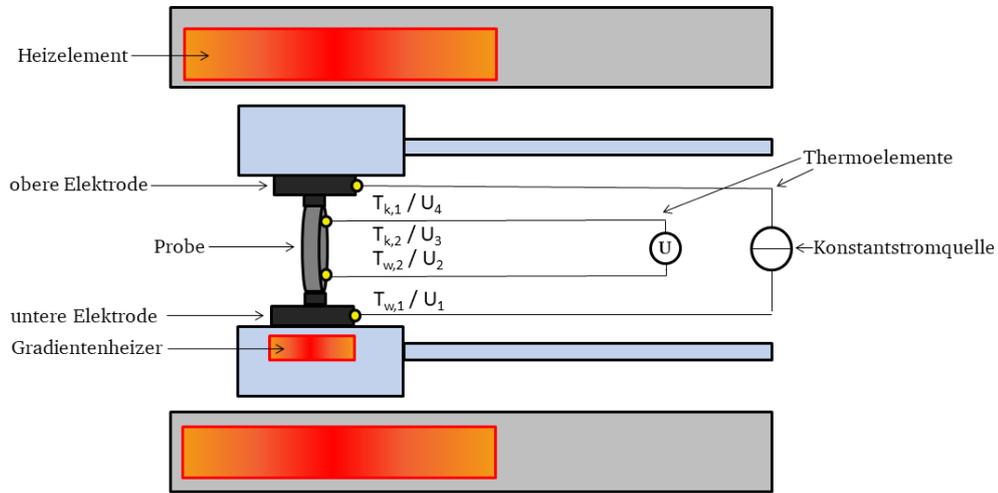


Abbildung 11: Schematischer Aufbau zur Messung von elektrischen Widerständen und Seebeck-Koeffizienten.

2.2.5.3 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit λ kann wie in Gleichung 15 gezeigt berechnet werden und setzt sich aus drei physikalischen Größen zusammen, aus der Temperaturleitfähigkeit bzw. Wärmediffusivität α , der Dichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität c_p .

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad (15)$$

Die Dichten und die spezifischen Wärmekapazitäten der Proben wurden mit den zuvor beschriebenen Methoden bestimmt. Die temperaturabhängigen Wärmediffusivitäten wurden experimentell mittels Laserflash-Methode bestimmt.

2.2.5.4 Messung der Wärmediffusivität bzw. Temperaturleitfähigkeit

Die Wärmediffusivität beschreibt, wie schnell eine Substanz Wärme abgibt. Das Material leitet hierbei nicht nur die Wärme, sondern es wird auch selbst aufgeheizt. Im Rahmen der Arbeit wurden die temperaturabhängigen Wärmediffusivitäten $\alpha(T)$ von verdichteten Presslingen mittels Laserflash-Methode (Fa. Linseis Messgeräte GmbH, Selb, Typ LFA 1600) bestimmt. Das zugrunde liegende Messprinzip erlaubt es, die Temperaturleitfähigkeiten und die spezifische Wärmekapazitäten simultan zu messen. Ein schematischer Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 12 dargestellt.

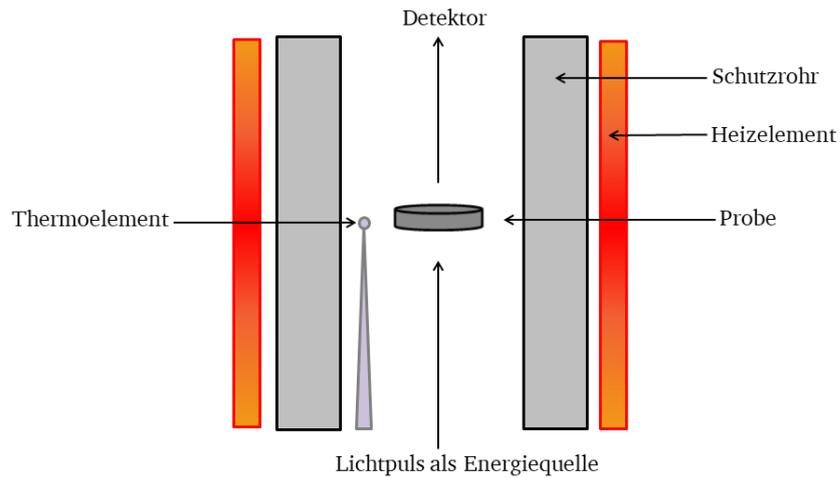


Abbildung 12: Schematischer Aufbau für eine Laserflash-Messung.

Für die Messung müssen Dicke und Masse der Probe bekannt sein. Bevor die Proben waagrecht in den Siliciumcarbid- oder Graphit-Probenträger gelegt werden, werden sie gleichmäßig mit Graphit eingesprüht, bis eine dunkle und matte Oberfläche vorhanden ist, die den Laserstrahl nicht reflektieren kann. Die anschließende Messung findet im Hochvakuum statt. Ein Widerstandsofen regelt die Proben auf die gewünschte Temperatur und Sie wird für eine gewisse Zeit konstant gehalten. Dann wird die Unterseite der Probe mit einem Laserpuls mit bekannter Leistung und Dauer bestrahlt. Die daraus resultierende Wärme breitet sich radial in der Probe aus, und die Änderung der Temperatur wird von einem mit flüssigem Stickstoff gekühltem Detektor erfasst. Der Detektor misst auf der Oberseite der Probe die Dauer und Größe der Erwärmung, die probenspezifisch ist. Dieser Vorgang wird schematisch in Abbildung 13 dargestellt.

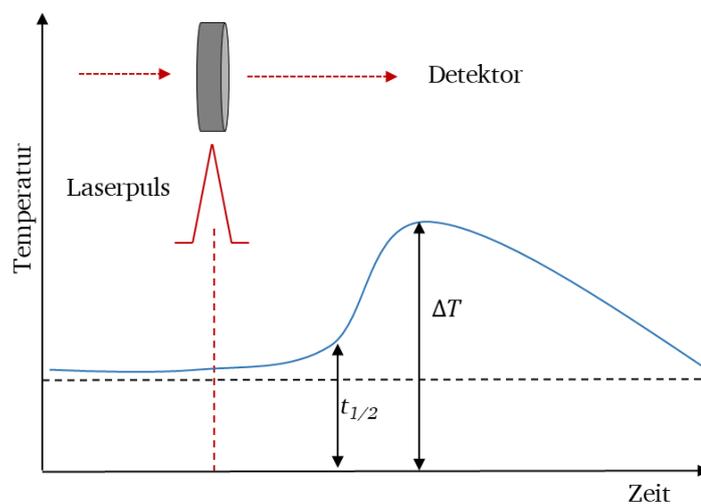


Abbildung 13: Messprinzip der Laserflash-Methode.

Die Wärmediffusivität kann mit Hilfe folgender Gleichung berechnet werden:

$$\alpha_T(T) = -\frac{\ln \frac{1}{4}}{\pi^2} \cdot \frac{d^2}{t_{1/2}(T)} \quad (16)$$

α Wärmediffusivität / $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

d Dicke der Probe / mm

$t_{1/2}$ Zeit, zu der 50 % der Temperaturerhöhung an der Oberfläche detektiert wurde / s

Ebenso ist es möglich, mit der Laserflash-Methode die spezifischen Wärmekapazitäten einer Probe zu ermitteln. Die spezifische Wärmekapazität wird durch Vergleich mit einem Referenzmaterial bestimmt. Hierzu muss das verwendete Referenzmaterial im gewählten Temperaturbereich eine ähnliche Temperaturleitfähigkeit wie die Probe aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das NIST-Standardmaterial Pyrocera (NIST: National Institute of Standards and Technology) verwendet. Aus dem Temperaturanstieg des Standardmaterials nach Auftreffen des Laserpulses mit bekannter Leistung und Dauer kann die Wärmeenergie bestimmt werden. Unter der Annahme, dass die Wärmeenergie beim anschließenden Beschuss der Probe konstant ist, kann deren Wärmekapazität indirekt bestimmt werden. Da die so erhaltenen Werte größere Fehler aufweisen können, als die durch DSC bestimmten, wurden im Rahmen der Arbeit letztere verwendet.

2.2.6 Magnetismus

2.2.6.1 Supraleitende Quanteninterferenzeinheit

Mithilfe einer supraleitenden Quanteninterferenzeinheit (SQUID: Superconducting Quantum Interference Device) können sehr geringe Magnetfeldänderungen mit einer Auflösung von bis zu 10^{-17} T gemessen werden. Diese Messungen können in einem Temperaturbereich von 1,7 K bis 800 K erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messungen am Institut für Materialwissenschaften der TU Darmstadt durchgeführt. Es wurde ein Messgerät verwendet (Fa. Quantum Design, Typ *MPMS*) welches mit einem SQUID ausgestattet ist. Hierzu wurde das Pulver in eine Polypropylenkapsel gefüllt. Die Messmethode beruht auf dem Josephson-Effekt. Das Gerät hat einen ringförmigen Supraleiter, der an zwei Stellen von Josephson-Kontakten unterbrochen ist (Abbildung 14). Diese Kontakte sind dünne, isolierende Schichten, durch die Cooper-Paare hindurch tunneln können. Nach der Bardeen-Cooper-Schrieffer-Theorie liegen Elektronen in Supraleitern durch die Wechselwirkung mit dem Gitter als Paare vor, die durch die Josephson-Kontakte tunneln. Dadurch bildet sich ein elektrischer Strom zwischen den Ringteilen. Die Flussquantifizierung besagt, dass durch einen supraleitenden Ring erst dann ein magnetischer Fluss fließt, wenn dessen Größe ein ganzzahliges Vielfaches des Flussquants $\phi_0 =$

$2,07 \cdot 10^{-15}$ Vs ist. Fließt durch den supraleitenden Ring ein gewisser Ruhestrom, kann eine Änderung des magnetischen Flusses durch Einbringen der zu untersuchenden Probe in ein Magnetfeld eine Phasenänderung an den Josephson-Kontakten bewirken. Dies führt zu einer Oszillation der Spannung. Die Spannungsänderung um eine Periode entspricht einem magnetischen Flussquantums, wodurch die Änderung des magnetischen Flusses berechnet werden kann.

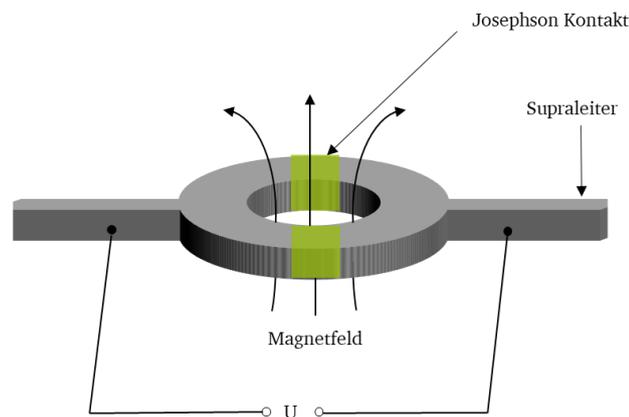


Abbildung 14: Schematischer Aufbau zur Messung von magnetischen Eigenschaften.

2.2.6.2 Bestimmung magnetischer Eigenschaften

Die Magnetisierung M ist ein Maß für das Magnetfeld, das durch die Ausrichtung der magnetischen Momente der Elektronen in einem äußeren Magnetfeld H zusätzlich erzeugt wird. Hierbei stellt die Suszeptibilität χ einen Proportionalitätsfaktor dar, der die Magnetisierbarkeit von Materie in einem externen Magnetfeld angibt (Gleichung 17):

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (17)$$

Die Suszeptibilität ist abhängig von der Anzahl der orientierbaren Spins des Materials. In diamagnetischen Materialien ist die Suszeptibilität kleiner eins, da nur gepaarte Elektronen vorliegen. Bei paramagnetischen Materialien liegen magnetische Dipolmomente aufgrund von ungepaarten Elektronen in unterschiedlichen Orbitalen vor, sodass sich ohne äußeres Magnetfeld die magnetischen Momente aufgrund ihrer statistischen Verteilung aufheben. In einem äußeren Magnetfeld richten sich die magnetischen Momente der Elektronen in Richtung des Feldes aus, weshalb die Suszeptibilität paramagnetischer Materialien größer eins ist. Die Suszeptibilität ist temperaturabhängig und kann für Kristallverbände mit dem Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden (Gleichung 18):

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (18)$$

Bei Auftragung der reziproken Suszeptibilität gegen die Temperatur ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $\frac{1}{C}$ und einem Schnittpunkt mit der Abszisse bei $T = \Theta$, der Weiss-Konstante. Für $\Theta = 0$ liegt rein paramagnetisches Verhalten vor, für $\Theta < 0$ antiferromagnetisches oder ferrimagnetisches und für $\Theta > 0$ ferromagnetisches. Abbildung 15 verdeutlicht den Zusammenhang.

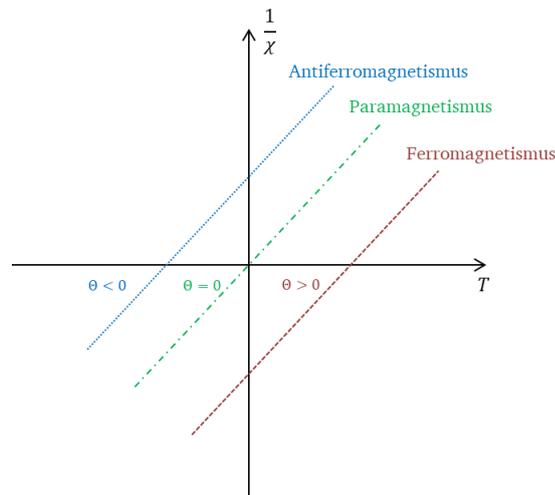


Abbildung 15: Curie-Weiss-Gesetz

Das magnetische Verhalten ist temperaturabhängig, sodass bei Überschreiten einer Ordnungstemperatur Paramagnetismus vorliegt. Bei ferromagnetischen Materialien wird die Ordnungstemperatur als Curie-Temperatur bezeichnet, bei antiferromagnetischen als Neel-Temperatur. Bei feldabhängigen Messungen treten bei ferromagnetischen Materialien Hysteresekurven und bei paramagnetischen Materialien lineares Verhalten mit positiver Steigung auf.

2.2.7 UV-VIS - Spektroskopie

Die Bestimmung der Bandlücken liefert Informationen über die optischen und elektrischen Eigenschaften von Substanzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die optischen Bandlücken bestimmt, indem die diffuse Reflexion mittels eines UV-VIS-Spektrometers (Firma Jena Optics, Typ Specord S600) gemessen wurde. Das Gerät hat eine Ulbrichtkugel, eine innen diffus reflektierende Hohlkugel, bei der sich im rechten Winkel zu einer Lichteintrittsöffnung eine Austrittsöffnung befindet. Die Innenbeschichtung besteht aus einer vom Infrarot- bis in den UV-Bereich gut diffus reflektierenden Substanz, in diesem Fall handelt es sich um eine mit Spectralon beschichtete Ulbrichtkugel. Als Strahlungsquellen dienen eine Halogenlampe für den VIS- und Infrarot- Bereich und eine Deuteriumlampe für den UV-Bereich. Die Probe wird dabei an eine Öffnung der Ulbrichtkugel gepresst und durch die Lichtquelle über die Ulbrichtkugel diffus bestrahlt. Die reflektierte Strahlung wird senkrecht detektiert. Es wird nicht das absolute,

sondern das auf einen gut reflektierenden (Weiß-)Standard, hier Bariumsulfat, bezogene, relative Reflexionsvermögen gemessen. Die Auswertung des gemessenen Reflexionsspektrums erfolgt durch die von KUBELKA und MUNK entwickelte Zweikonstantentheorie. Dadurch ist es möglich, sowohl den Absorptions- als auch den Rückstreukoeffizienten einer bestrahlten Schicht zu bestimmen.^[49] Der Zusammenhang zwischen diffuser Reflexion und Durchlässigkeit lichtstreuender und lichtabsorbierender Schichten kann für den Fall einer unendlich dicken Schicht gemäß der Kubelka-Munk-Funktion^{[50] [51]} (Gleichung 19) beschrieben werden.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (19)$$

F	Farbstärke
K	Lichtabsorptionskoeffizient bzw. Absorptionsmodul der Probe
S	Lichtstreckkoeffizient bzw. Streumodul der Probe
R_{∞}	relatives Reflexionsvermögen einer optisch unendlich dicken Probe

Aus der Auftragung von $(F(R_{\infty}) \cdot hv)^n$ gegen die Energie hv der Strahlung kann die optische Bandlücke der gemessenen Probe bestimmt werden, wobei n im Exponenten die Art des Übergangs beschreibt. Dieses Diagramm wird als Tauc-Plot bezeichnet.^{[52] [53]}

2.2.8 Härte

Härte bezeichnet den mechanischen Widerstand eines Körpers gegenüber dem Eindringen eines anderen Körpers und stellt eine Eigenschaft dar, mit der sich zum Beispiel das Verschleißverhalten von Materialien beurteilen lässt. Obwohl Härte und Festigkeit oftmals korrelieren, sind sie nicht gleichzusetzen, da letztere den Widerstand eines Körpers gegen Verformung und Trennung beschreibt. Die bei vielen Materialien vorhandene Korrelation zwischen Härte und Festigkeit ermöglicht die Abschätzung der Festigkeit eines Materials durch Messung der Härte, womit sich oft aufwendigere Zugfestigkeitsuntersuchungen vermeiden lassen. Dies macht die Härtemessung zusammen mit ihrer Aussagekraft über das Verschleißverhalten zu einem wichtigen Charakterisierungsverfahren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Härten der synthetisierten Proben bestimmt, um ihre physikalischen Eigenschaften zu ermitteln. Härte ist eine komplexe Größe. Sie bezieht sowohl plastische als auch elastische Effekte ein und hängt beispielsweise von intrinsischen Effekten, wie Bindungsstärke und Kristallstruktur sowie extrinsischen Effekten wie Defekten und der Morphologie ab.^[54] Ein Ansatz zur Herstellung von superharten Materialien, also Verbindungen, die eine Härte ≥ 40 GPa besitzen, ist die Verwendung und Optimierung von zwei Parametern: Eine hohe Elektronenkonzentration des Übergangsmetalls und das Vorhandensein von gerichteten, kovalenten Bindungen. Hohe Elektronenkonzentrationen sind bei den schweren

Übergangselementen zu finden, während Kohlenstoff und Bor kurze kovalente Bindungen bilden.^[55] Deshalb sind Übergangsmetallboride und -carbide hart.

Es können verschiedene Härtemessverfahren verwendet werden, die sich bezüglich Eindringkörper, Prüfkraftverlauf und Auswerteverfahren unterscheiden. Am gebräuchlichsten sind die Härteprüfung nach Brinell, Rockwell, und Vickers. Für erstere wird eine Kugel als Eindringkörper verwendet, für letztere eine Pyramide, meist aus Diamant, für das Rockwell-Verfahren eine Wolframcarbidskugel oder ein Diamantkegel. Das Rockwell-Verfahren wird hauptsächlich für sehr harte Materialien eingesetzt, das Brinell-Verfahren für Materialien mit inhomogenem Gefüge, wie beispielsweise Gusseisen. Für homogene Materialien wird meistens das Vickers-Verfahren eingesetzt, das nach Beanspruchung des Probenkörpers mit einer definierten Prüfkraft und Ausmessen des verbleibenden Eindrucks die Ermittlung des Härtevalues angibt. Allen bisher beschriebenen Härtemessverfahren ist gemein, dass sie recht große Eindringtiefen mit sich bringen und daher eher für große Prüfkörper geeignet sind. Um auch bei kleinen Probekörpern die Härte zu bestimmen, wird daher die sogenannte Nanoindentation angewandt, eine Methode die ähnlich dem Vickers-Härtemessverfahren ist, allerdings in deutlich kleinerem Maßstab. Die Eindringtiefen liegen bei der Nanoindentation nach DIN EN ISO 14577 unter 200 nm, wobei mit den verwendeten Geräten auch die sogenannte Mikrohärtigkeit gemessen werden kann, sofern die Prüfkraft definitionsgemäß unter 2 N bleibt. Damit werden Aussagen über die Materialeigenschaften auf mikroskopischer Ebene möglich, die danach Rückschlüsse auf makroskopische Eigenschaften erlauben, da Inhomogenitäten im Material wie Porositäten erkannt werden können.

Im Gegensatz zu makroskopischen Härteprüfverfahren wird bei der Nanoindentation Eindringtiefe und Kraft des Eindringkörpers kontinuierlich gemessen. Da die Geometrie und mechanische Eigenschaften des Eindringkörpers bekannt sind, kann somit kontinuierlich die Kontaktfläche berechnet werden, was neben der Bestimmung der Härte die Abschätzung weiterer Eigenschaften, beispielsweise des Elastizitätsmoduls, ermöglicht.^[56] Es sei angemerkt, dass nicht das Elastizitätsmodul direkt, sondern eine verwandte Größe, das sogenannte Eindringmodul, bestimmt wird. Diese Größe wird aus der elastischen Rückfederung der Probe bei Lastwegnahme bestimmt. Zurück bleibt der plastische, d.h. irreversibel verformte Eindruck in der Probe, dessen Fläche ebenfalls direkt aus der Kraft-Verformungskurve bestimmt wird. Somit ist eine optische Vermessung, die bei sehr kleinen Eindrücken schwierig ist, nicht erforderlich. Der entscheidende Vorteil der Verwendung der Methode der Nanoindentation gegenüber einer Vermessung mittels Vickersmethode kommt zum Tragen, wenn spröde Materialien vermessen werden. Bei der Vickersmethode wird ausschließlich der bleibende plastische Abdruck, oftmals bei höheren Prüflasten vermessen. Dieser unterliegt bei spröden Materialien höheren Streuungen. Bei der

Nanoindentation wird ebenfalls der elastische Anteil berücksichtigt, der geringeren Streuungen unterliegt. Außerdem sind die Prüfkraft bei Nanoindentation insgesamt geringer, wodurch der elastische Anteil stärker gewichtet wird als bei der Vickers-Methode. Bei sehr kleinen Prüflasten ist zudem die optische Auswertung der Vickers-Methode aufgrund der optischen Auflösung ungenauer gegenüber der integrierten Tiefenmessung des Nanoindenters. In dieser Arbeit wurde ein Nanoindenter mit einer Berkovich-Spitze, also einem Eindringkörper in Form einer dreiseitigen Pyramide verwendet. Das Gerät (Fa. Keysight Technologies, Typ G200) befindet sich in einem Temperierschrank, um Temperaturänderungen während der Messung zu minimieren, und ist darin schwingungs isoliert gelagert, da bereits kleine Änderungen der Umgebungsbedingungen deutliche Abweichungen auf der Nanometerskala bewirken können.

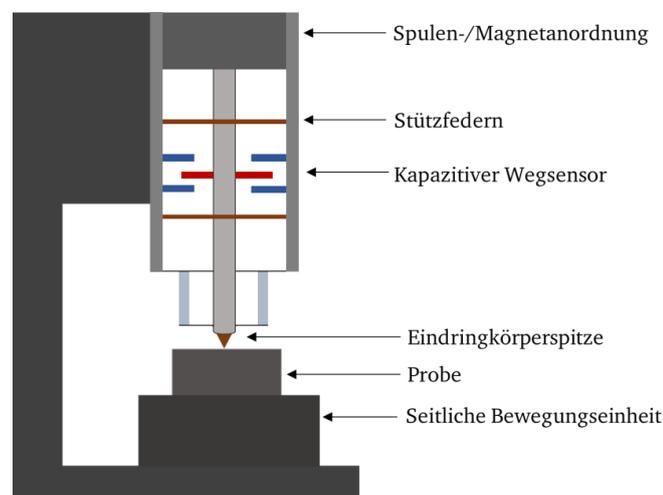


Abbildung 16: Schematischer Aufbau des verwendeten Nanoindenters.

Abbildung 16 zeigt den Aufbau des verwendeten Geräts. Die Prüfkraft wird elektromagnetisch aufgebracht. Stützfedern minimieren laterale Bewegungen des Eindringkörpers. Während des Eindringens in die Probe, die auf einer Bewegungseinheit seitlich verschoben werden kann, wird die Eindringtiefe mithilfe von kapazitiven Wegsensoren bestimmt. Mittels Lichtmikroskop kann eine geeignete Stelle für die Messung ausgesucht werden. Es ermöglicht außerdem nach der Messung die Beurteilung der resultierenden Eindrücke. In dieser Arbeit wurden Prüfkraft von bis zu 600 mN aufgebracht. Die ermittelten Härtewerte haben die Einheit $\text{N}/\text{mm}^2 = \text{GPa}$, ausgehend von dem Zusammenhang zwischen Härte und Prüfkraft pro Kontaktfläche. Es sei dabei erinnert, dass die ermittelten Härtewerte nicht direkt den gebräuchlichen Vickers-Härtewerten entsprechen.

3 Spezieller Teil

3.1 Stand der Literatur zu Borophosphaten

Bereits Anfang des 20. Jahrhunderts berichtete van Kloosters von Borophosphaten der Systeme Alkalimetall-B₂O₃-P₂O₅.^[57]

Borophosphate sind eine Klasse von Verbindungen im System M_xO_y -B₂O₃-P₂O₅-(H₂O), wobei *M* für Metall-Ionen, Ammonium-Ionen oder protonierte Amine steht.^{[58] [59]} Borophosphate bilden komplexe anionische Strukturen aus BO₄⁻, BO₃⁻ und PO₄-Einheiten. Diese komplexen Anionen können in verschiedenen Formen auftreten, angefangen von isolierten Einheiten, Oligomeren, Ketten, Ringen bis hin zu Schichten. Die Kationen haben einen Einfluss auf die Dimensionalität der anionischen Einheit aufgrund von Ladung, Größe und Koordinationsverhalten. Da Sauerstoffatome das Boratom sowohl tetraedrisch als auch trigonal-planar umgeben können, gibt es viele Verknüpfungsvarianten.

Im Jahre 1934 wurde die enge strukturelle Verwandtschaft der Borophosphate zu den Silicaten bekannt. BPO₄ ist isoelektronisch zu „SiSiO₄“. Das Interesse an der Synthese und Charakterisierung der Borophosphate nahm 1994 zu, da vermutet wurde, dass Borophosphate in der Lage sind, Schicht- oder Hohlraumstrukturen zu bilden, die wie andere mikroporöse Festkörper interessante Eigenschaften haben können.^{[60] [61]}

Der erste Ansatz zur Systematisierung der Strukturchemie von Borophosphaten wurde 1998 von Kniep *et al.* publiziert. Dabei übernahm er von Liebau und Pauling entwickelte Klassifizierungsprinzipien für Silicate aufgrund der strukturellen Verwandtschaft und übertrug diese auf Borophosphate.^[62] Borophosphate werden demnach in wasserfreie und wasserhaltige Phasen unterteilt. Die Bezeichnung wasserfreie Borophosphate schließt hydrothermale Bedingungen bei der Synthese nicht aus. Weiterhin wird auf Basis des molaren Bor-zu-Phosphor-Verhältnisses unterschieden. Wasserhaltige Borophosphate mit einem Verhältnis ≤ 1 sind Kniep zufolge ausschließlich aus Borat- und Phosphat-Tetraedern aufgebaut. Boratome in 3-facher Koordination sind nur vorhanden, wenn B:P > 1 ist. Die endständigen Sauerstoffatome von BO₃-Gruppen sind immer protoniert. Dreidimensionale Borophosphat-Gerüste sind selten. P-O-P-Verknüpfungen wurden nach Kniep noch nicht beobachtet.^{[58] [62]} Um Schwächen der beschriebenen, grundlegenden Klassifizierungsprinzipien zu beheben, formulierten Kniep *et al.* 2007 verbesserte Prinzipien zur Strukturchemie von Borophosphaten. So wurden die anionischen Anordnungen in tetraedrische und gemischt koordinierte Borophosphate unterteilt. Bei ersteren sind die Bor- und Phosphor-Atome ausschließlich tetraedrisch koordiniert, während bei letzteren auch trigonale BO₃-Gruppen beobachtet werden können. Die Metallborophosphate enthalten zusätzlich Metallatom-Tetraeder-Einheiten. Das B:P-Verhältnis und die Dimensionalität von

Borophosphaten stehen in Beziehung zueinander, und es wurde festgestellt, dass die Dimensionalität der gemischt-kooordinierten Borophosphat-Anionen auf eins beschränkt ist. Sechs verschiedene B:P-Verhältnisse wurden für Tetraeder gefunden (1:1, 2:3, 1:2, 2:5, 1:3, 1:4), acht für gemischte, koordinierte Borophosphate (1:1, 1:3, 2:3, 3:4, 6:1, 5:1, 3:1, 3:2).

Im Jahre 2009 wurden überraschenderweise Borophosphate mit P-O-P-Bindungen entdeckt, die die Strukturvielfalt erweiterten. PO_4 -Tetraeder können sich zu polyanionischen Gruppen verbinden. Die Dimensionalität der anionischen Teilstrukturen ist nicht vom B/P-Verhältnis abhängig. Die ersten Beispiele von Borophosphaten mit P-O-P-Bindungen waren $\text{CsFe}(\text{BP}_3\text{O}_{11})$ und $\text{Cs}_2\text{Cr}_3(\text{BP}_4\text{O}_{14})$.^[63]

Borophosphate sind aufgrund ihrer interessanten Strukturchemie und möglicher Anwendungsgebiete eine vielversprechende Verbindungsklasse. Die ausführlich erforschte Verbindung BPO_4 ist vielfältig einsetzbar und findet Anwendung als Katalysator^[64] für heterogene Dehydratisierungs- und Isomerisierungsreaktionen. Weitere Borophosphate dienen als Festphasenelektrolyte, Sensormaterialien oder Ionenaustauscher. Der Einbau von weiteren Kationen kann zum Auftreten oder zur Verbesserung von physikalischen Eigenschaften führen, wie beispielsweise Lumineszenz, Magnetismus, Leitfähigkeit und Katalyse.^{[11] [12]}

Es existieren verschiedene Synthesemethoden, um Borophosphate herzustellen. So dienen klassische Festkörperreaktion, Hydrothermalreaktionen, Reaktionen unter solvothermalen Bedingungen und ionothermale Reaktionen zu den gängigen Synthesevarianten.^[62]

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf Titan-(III)-borophosphat mit der Summenformel $M_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$, das noch nicht im Detail beschrieben wurde. Titan-(III)-borophosphat wurde zufällig als Nebenprodukt bei der Synthese von Titanphosphat erhalten und nicht charakterisiert.^[65] Es liegen keine Strukturdaten vor, die Struktur wurde demnach nicht im Hinblick auf Bindungslängen und Vorliegen der typischen Struktureinheiten diskutiert. Ebenso wurden diese Verbindungen nicht bezüglich ihrer spektroskopischen Eigenschaften charakterisiert. Weitere Verbindungen mit der Summenformel $M_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ mit $M = \text{Fe}, \text{In}, \text{Cr}$ und V wurden in den vergangenen 20 Jahren synthetisiert, charakterisiert und ihre Strukturen beschrieben.

Die Struktur von $M_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ ist aus drei charakteristischen Baueinheiten aufgebaut, das Aufbauprinzip ist bei allen ähnlich. Das 3D-Gerüst besteht aus $M^{\text{III}}_2\text{O}_9$ -Einheiten und $\text{B}(\text{PO}_4)_3$ -Gruppen. Die $M^{\text{III}}_2\text{O}_9$ -Einheit setzt sich aus zwei flächenverknüpften $M^{\text{III}}\text{O}_6$ -Oktaedern zusammen und die trigonal planare BO_3 -Einheit wird von drei Phosphatgruppen umgeben, die alle eckenverknüpft miteinander verbunden sind. Die einzelnen Bausteine sind in Abbildung 17 dargestellt. Die Verbindungen kristallisieren im hexagonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe

$P6_3/m$. $V_2[B(PO_4)_3]$ stellt eine Überstruktur der Strukturen von $M_2[B(PO_4)_3]$ mit $M = Fe, In$ und Cr dar. Die Achsen a und b vergrößern sich um den Faktor $\sqrt{3}$, die c -Achse verändert sich nicht. Das Elementarzellenvolumen wächst somit um den Faktor 3. Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle beträgt für die Fe-, In- und Cr-Verbindungen zwei, für die V-Verbindung ist $Z = 6$. Die Gitterparameter und ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Elementarzelle von $M_2[B(PO_4)_3]$ mit $M = Fe, In, Cr$ und von $V_2[B(PO_4)_3]$ sind in Abbildung 18 dargestellt.

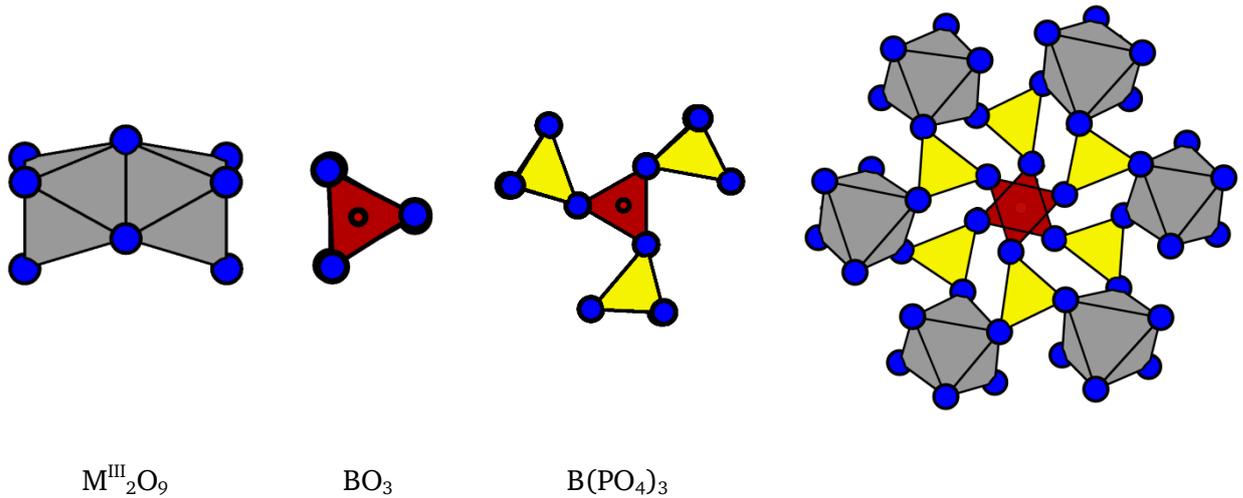


Abbildung 17: Baueinheiten in der Struktur von $M_2[B(PO_4)_3]$.

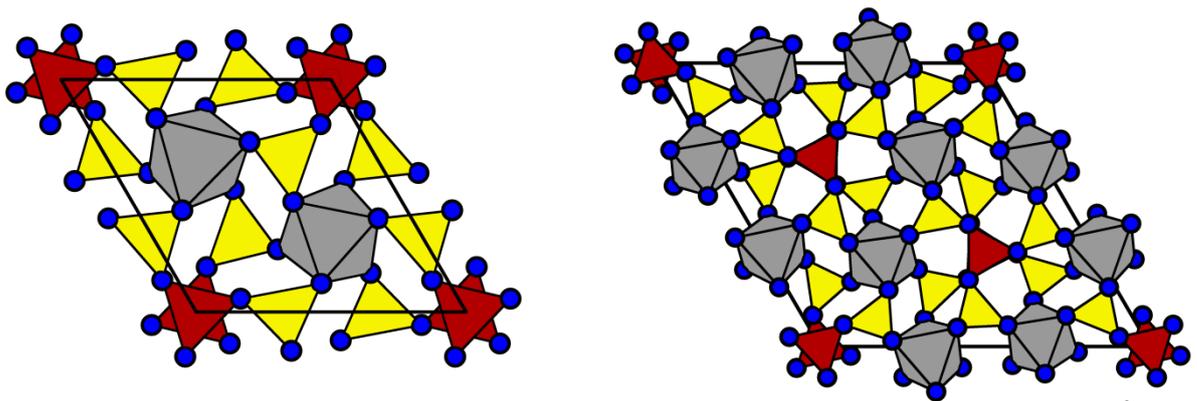


Abbildung 18: Elementarzellen von $M_2[B(PO_4)_3]$ mit $M = Cr, Fe, In$ (links) und $V_2[B(PO_4)_3]$ (rechts), entlang der c -Achse.

Tabelle 1: Gitterparameter und ausgewählte Bindungslängen von $M_2[B(PO_4)_3]$ mit $M = \text{In, Fe, Cr}$ und V .

	$\text{In}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ ^[12]	$\text{Fe}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ ^[12]	$\text{Cr}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ ^[66]	$\text{V}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ ^[11]
Raumgruppe	$P6_3/m$ (Nr. 176)	$P6_3/m$ (Nr. 176)	$P6_3/m$ (Nr. 176)	$P6_3/m$ (Nr. 176)
$a / \text{Å}$	8,1698(6)	8,0306(9)	7,9444(2)	13,9882(6)
$c / \text{Å}$	7,738(2)	7,409(2)	7,3439(3)	7,4515(6)
$V / \text{Å}^3$	447,25(8)	413,80(1)	401,40(2)	1262,7(2)
Z	2	2	2	6
$M\text{-O} / \text{Å}$	2,068(2) – 2,206(2)	1,924(2) – 2,103(2)	1,910(3) – 2,041(5)	1,926 (2) – 2,077(3)
$\text{B-O} / \text{Å}$	1,357(2)	1,359(3)	1,365(3)	1,362(4) – 1,379(4)
$\text{P-O} / \text{Å}$	1,497(2) – 1,585(2)	1,508(2) – 1,582(2)	1,511(2) – 1,535(4)	1,505(3) – 1,594(3)
$M\text{-M} / \text{Å}$	3,1852(6)	2,992(1)	2,82(2)	2,8788(7)

Bamberger *et al.* wollten Verbindungen mit attraktiven Farben, die sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen luftstabil und wasserstabil sind, herstellen und versuchten, TiPO_4 phasenrein mit verschiedenen Reduktionsmitteln und Titanvorläufern herzustellen. Als Nebenphase wurde eine unbekannte violett-farbene Phase gefunden, die als Titanborophosphat mit der Summenformel $\text{Ti}_2\text{B}_{0,66}\text{P}_{2,66}\text{O}_{10,66}$ beschrieben wurde. Dieses Titanborophosphat wurde mit Wasserstoff zu TiPO_4 umgewandelt. Nach drei Stunden wurde die violette Probe dunkelblau und nach 16 Stunden hellblau, und die chemischen Zusammensetzungen der Produkte wurden zu $\text{Ti}_2\text{B}_{0,66}\text{P}_{2,66}\text{O}_{10,99}$ und $\text{Ti}_2\text{B}_{0,66}\text{P}_{2,66}\text{O}_{11,39}$ bestimmt.^[65]

$\text{Cr}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ wurde von Kniep *et al.* mittels Hochtemperatursynthese hergestellt, einerseits aus Cr_2O_3 und BPO_4 mit einem molaren Verhältnis von 1:3, andererseits aus $\text{CrPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit einem molaren Verhältnis von 2:1. Die Gemische wurden an Luft auf 1000 °C erhitzt. Bei einer Temperatur oberhalb 1000 °C zersetzte sich die Verbindung und bei 1300 °C lag ausschließlich CrPO_4 vor.^[67]

$\text{Fe}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ und $\text{In}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ wurden ebenfalls erfolgreich mittels Festkörperreaktionen synthetisiert. Die Synthesen erfolgten mit den folgenden Chemikalien: Cs_2CO_3 , H_3BO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, M_2O_3 . Sie wurden in einem molaren Verhältnis von $\text{Cs:M:B:P}=2:1:20:12$ eingesetzt. Hierbei fungierte Cs-Borophosphat-Glas als Flussmittel und förderte die Kristallisation. Die Reaktion fand in einem Pt-Tiegel statt.^[12] Eine andere Syntheseroute wurde von Li *et al.*^[68] beschrieben. Einkristalle wurden durch Reaktion an Luft in einem Platin-Tiegel erhalten. Als Reaktanden dienten Fe_2O_3 , B_2O_3 und NaPO_3 , die mit einem molaren Verhältnis von $\text{Fe:B:Na:P}=1:5:10:10$ eingesetzt wurden.

Im Jahre 2004 synthetisierten Meisel *et al.* die analoge Vanadium-Verbindung $\text{V}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$. Es wurden Kristalle von $\text{V}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ erhalten, indem BPO_4 und VO_2 in einem molaren Verhältnis

von 1:1 abgewogen, homogenisiert und in einer evakuierten Quarzglasampulle auf 1050 °C erhitzt wurden. Der Schmelzkuchen wurde mit Wasser und 30 %-igem H₂O₂ behandelt.^[11]

3.2 Ti₂[B(PO₄)₃]

3.2.1 Synthese

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Synthese des Titan-(III)-borophosphates Ti₂[B(PO₄)₃] anhand drei verschiedener Reaktionswege (Tabelle 2). Diese wurden teilweise in Anlehnung an die Literatur gewählt und abgewandelt, um die Verbindung phasenrein herzustellen. Die Durchführung der drei Methoden wird im Folgenden genauer erläutert. Bei der Synthese wurden sowohl unterschiedliche Titan- und Borquellen als auch verschiedene Flussmittel verwendet.

Tabelle 2: Synthese von Ti₂[B(PO₄)₃].

Methoden	Reaktionsgleichung
1	$\text{TiO}_2 + 2 (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{TiP}_2\text{O}_7 + 4 \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ $3 \text{TiP}_2\text{O}_7 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Ti} \rightarrow 2 \text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$
2	$2 \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + 6 \text{NaPO}_3 \rightarrow \text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3] + 3 \text{Na}_2\text{O}$
3	$\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3] + 3 \text{NH}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$

Für Methode eins wurde zunächst TiP₂O₇ als Zwischenprodukt synthetisiert. Die Edukte, TiO₂ und (NH₄)₂HPO₄, wurden in einem Porzellanmörser homogenisiert. Das Pulvergemisch wurde in einen Porzellan-Tiegel überführt und in einem Kammerofen erhitzt. Die Synthesebedingungen sind in Tabelle 3 dargestellt. Zwischen Syntheseschritt 1 und 2 wurde das Zwischenprodukt homogenisiert.

Tabelle 3: Synthesebedingungen für TiP₂O₇.

Schritt	T _{max} / °C	T _{Aufheiz-/Abkühlrate} / °C/h	t _{Haltezeit} / h
1	400	200	24
2	800	200	48

Im nächsten Syntheseschritt hat das Titan-Atom die Oxidationsstufe +IV und wird durch elementares Titan zu Titan +III reduziert. Die Reaktanden TiP₂O₇, B₂O₃ und Ti wurden im Achatmörser homogenisiert und anschließend fünf Minuten unter einer Last von 5 t zu einer Tablette gepresst. Diese wurde in einen BN-Tiegel überführt und mit einem BN-Deckel versehen, der in eine evakuierte Quarzglasampulle eingeschmolzen wurde. Die Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Ti₂[B(PO₄)₃] sind in Tabelle 4 gezeigt. Bei der Synthese wurde ein 10 %iger B₂O₃- und Ti-Überschuss verwendet. Das Boroxid fungierte hierbei sowohl als Borquelle als auch Flussmittel. Ein Vorteil dieser Syntheseroute ist, dass sich keine Nebenprodukte bilden, was zur Bildung des phasenreinen Produkts führte. Auch hier wurde zwischen Syntheseschritt 1 und 2 das Zwischenprodukt homogenisiert.

Tabelle 4: Synthesebedingungen für $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$.

Schritt	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Aufheizrate}} / ^\circ\text{C/h}$	$T_{\text{Haltezeit}} / \text{h}$	$t_{\text{Abkühlrate}} / ^\circ\text{C/h}$
1	900	100	72	50
2	900	100	72	50

Bei Methode zwei wurde Ti_2O_3 eingesetzt. In diesem Fall lag die für das Produkt gewünschte Oxidationsstufe schon im Edukt vor. Des Weiteren wurde neben B_2O_3 , welches als Flussmittel agierte, NaPO_3 als weiteres Flussmittel eingesetzt.

Bei der dritten Methode diente H_3BO_3 als Borquelle und Flussmittel und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ fungierte als Phosphorlieferant und Flussmittel.

3.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Zwischen- und Endprodukte wurden wie im Kapitel 2.2.1 beschrieben aufgenommen und auf vorliegende kristalline Phasen überprüft. Bei Methode zwei war neben $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ auch BPO_4 entstanden, weshalb diese Experimente hier nicht weiter diskutiert werden. Der Reaktionsweg drei führte ebenfalls nicht zum gewünschten Ergebnis.

Bei der Synthese gemäß Reaktionsweg 1 wurde die Phasenreinheit sowohl für das Zwischenprodukt TiP_2O_7 als auch die Zielverbindung, $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$, mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft. Das Röntgenpulverdiffraktogramm von phasenreinem TiP_2O_7 ist in Abbildung 19 dargestellt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ wird in Kapitel 3.2.3 gezeigt und diskutiert.

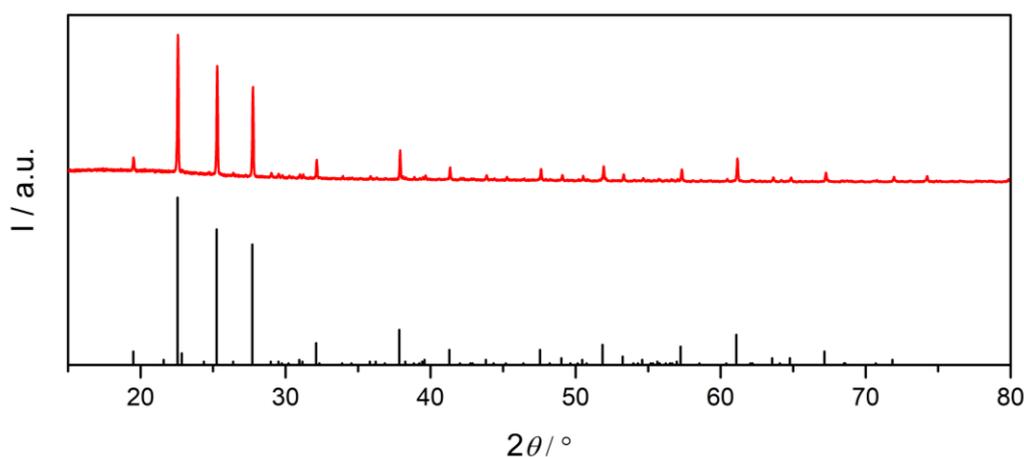


Abbildung 19: Röntgenpulverdiffraktogramm von TiP_2O_7 ; schwarze Markierungen zeigen die Reflexlagen von TiP_2O_7 gemäß Literatur.^[69]

3.2.3 Strukturuntersuchung an $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$

3.2.3.1 Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$

Die Strukturbestimmung erfolgte auf Basis des Röntgenpulverdiffraktogramms von phasenreinem $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$. Abbildung 20 zeigt einen ausgewählten Bereich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms von $11^\circ 2\theta$ bis $33^\circ 2\theta$ im Vergleich mit auf zwei Strukturmodellen basierenden berechneten Diffraktogrammen. Bei Verwendung des Strukturmodells von $\text{Fe}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ ^[12] ist eindeutig zu erkennen, dass Reflexlagen fehlen und dies zu einer schlechten Anpassung des Röntgenpulverdiffraktogramms führte. Die Rietveld-Verfeinerung basierend auf dem Strukturmodell von $\text{V}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ ^[11] lieferte eine sehr gute Übereinstimmung. Die Atompositionen und Auslenkungsparameter wurden verfeinert. Der Auslenkungsparameter des Boratoms B1 wurde nicht verfeinert. Die Ergebnisse dieser Rietveld-Verfeinerung sind in Abbildung 21 gezeigt und in Tabelle 5 aufgelistet. Die kristallographischen Daten von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ sind in Tabelle 6 aufgelistet.

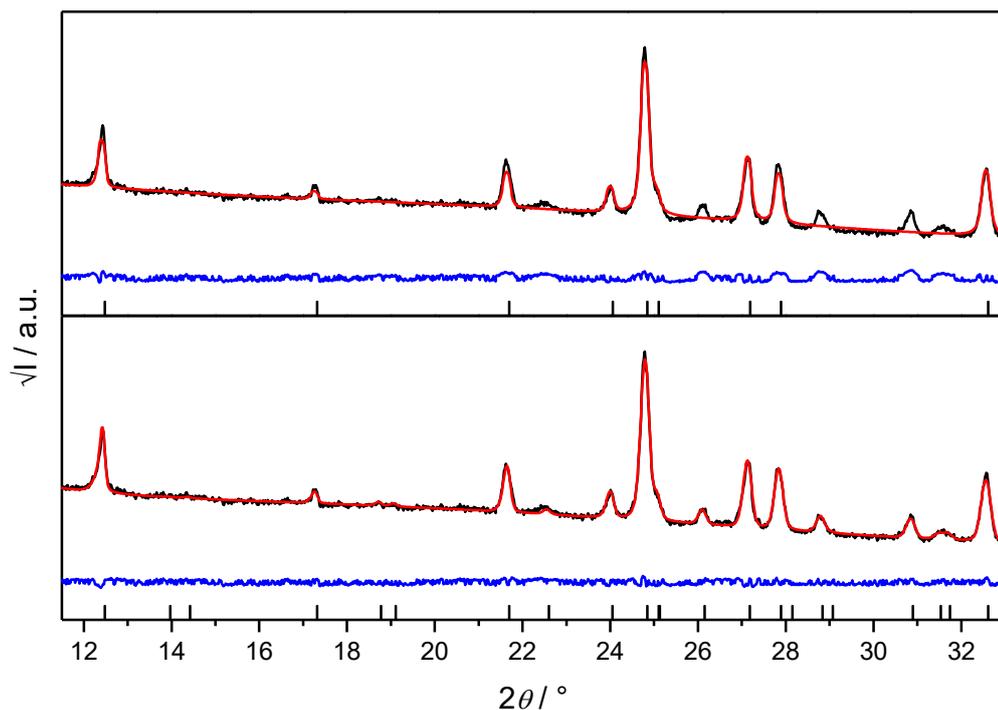


Abbildung 20: Ausschnitt des Röntgenpulverdiffraktogramms von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$; oben im Vergleich mit dem Strukturmodell von $\text{Fe}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ ^[12], unten mit dem Strukturmodell basierend auf $\text{V}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ ^[11].

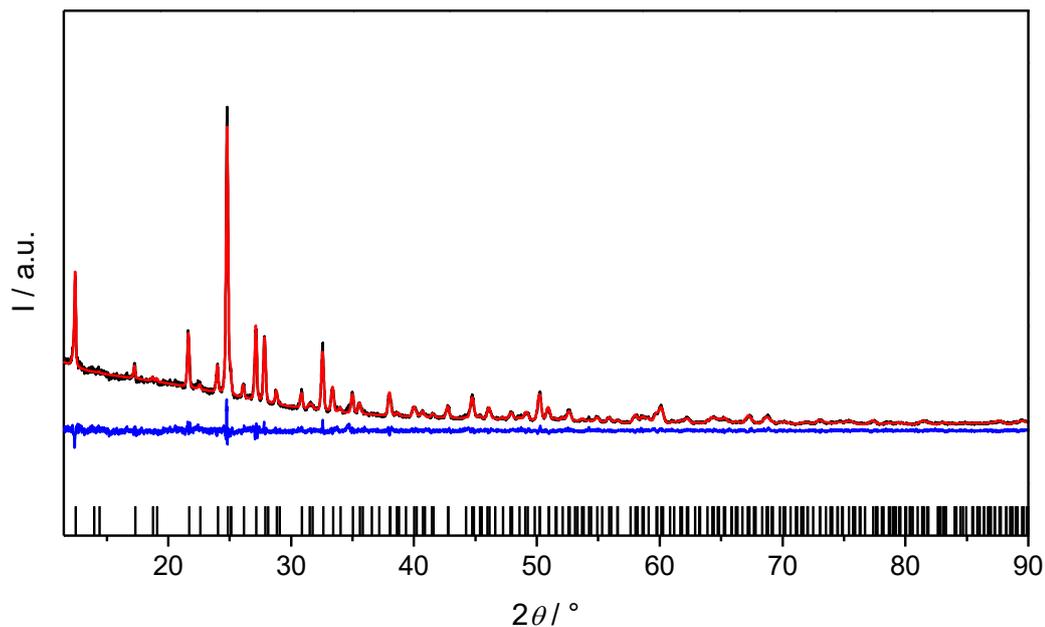


Abbildung 21: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$; schwarz: gemessene, rot: berechnete und blau: Differenzkurve. Die senkrechten, schwarzen Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen von $\text{V}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ ^[11].

Tabelle 5: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung der Struktur von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ basierend auf dem Strukturmodell von $\text{V}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$.

Summenformel	$\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$	$\text{V}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ (Lit.) ^[11]
Phasenanteil / Gew.-%	100 %	-
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/m$	$P6_3/m$
Volumen der Elementarzelle / Å^3	1287,0(2)	1262,7(2)
Gitterparameter / Å	$a = 14,1761 (6)$ $c = 7,3949 (3)$	$a = 13,9882(6)$ $c = 7,4515(6)$
Nullpunktverschiebung / $^\circ 2\theta$		-0,031(1)
Ordnung der Untergrundfunktion		10
Anzahl verfeinerter Parameter		15
R_{exp}		4,33
R_{wp}		5,45
R_{p}		4,16
GOF		1,26

Tabelle 6: Kristallographische Daten von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$.

Atomlage	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
P1	$6h$	0,774(8)	0,224(7)	$\frac{1}{4}$	0,0134(3)
P2	$6h$	0,074(9)	0,855(9)	$\frac{1}{4}$	0,0106(3)
P3	$6h$	0,409(9)	0,517(8)	$\frac{1}{4}$	0,0139(4)
O1	$6h$	0,424(2)	0,760(2)	$\frac{1}{4}$	0,0271(6)
O2	$6h$	0,754(2)	0,323(2)	$\frac{1}{4}$	0,0123(5)
O3	$6h$	0,070(2)	0,962(2)	$\frac{1}{4}$	0,0394(8)
O4	$12i$	0,210(2)	0,228(9)	0,093(3)	0,0243(4)
O5	$12i$	0,844(1)	0,566(9)	0,077(2)	0,0215(4)
O6	$12i$	0,552(1)	0,932(1)	0,074(2)	0,0095(5)
O7	$6h$	0,529(2)	0,606(2)	$\frac{1}{4}$	0,0191(5)
O8	$6h$	0,894(2)	0,267(2)	$\frac{1}{4}$	0,0165(6)
O9	$6h$	0,190(2)	0,886(2)	$\frac{1}{4}$	0,0171(6)
B1	$2a$	0	0	$\frac{1}{4}$	0,01
B2	$2c$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$	0,0340(2)
B3	$2d$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	0,0216(2)
Ti1	$12i$	0,344(5)	0,319(4)	0,938(4)	0,0111(8)

3.2.4 Beschreibung der Kristallstruktur

Die Struktur von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ ist in Abbildung 22 dargestellt. Die Struktur ist isotyp zu $\text{V}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ und weist die typischen Strukturmerkmale von Borophosphaten auf. So ist diese Verbindung sowohl aus Ti_2O_9 -Einheiten zusammengesetzt, die aus zwei flächenverknüpften TiO_6 -Oktaedern bestehen, als auch aus den planaren, isolierten $\text{B}(\text{PO}_4)_3$ -Gruppen. Die Struktur zeigt eine Verwandtschaft zu den $M_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ -Verbindungen mit $M = \text{Cr}, \text{Fe}$ und In , wobei hier die BO_3 -Einheiten gegensätzlich übereinander liegen (Abbildung 25).

$\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ hat wie $\text{V}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ im Vergleich zu den anderen Metall-(III)-borophosphaten eine um den Faktor $\sqrt{3}$ vergrößerte a und b -Achse, die c -Achse bleibt unverändert. Das Zellvolumen wächst um den Faktor 3. Die neuen a - und b -Achsen sind wie folgt definiert: $a' = 2a + b$ und $b' = -a + b$. Die Bindungslängen, wie beispielsweise P-O und B-O, sind den in der Literatur^[12] für andere Borophosphate angegebenen sehr ähnlich (Tabelle 7). Die P-O-Bindungslängen an die BO_3 -Einheiten sind dabei länger als die P-O-Bindungslängen an die Ti_2O_9 -Einheiten. Der Ti-Ti-Abstand beträgt 2,781 Å (Abbildung 23) und ist etwas kürzer als die Metall-Metall-Abstände in $M_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ mit $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$ und In mit 2,88 Å, 2,81 Å, 2,99 Å und 3,18 Å. Der Ti-Ti-Abstand ist somit etwas kürzer als erwartet, da durch den Vergleich der Ionenradien ein Abstand im Bereich zwischen Fe-Fe und In-In vermutet wurde.

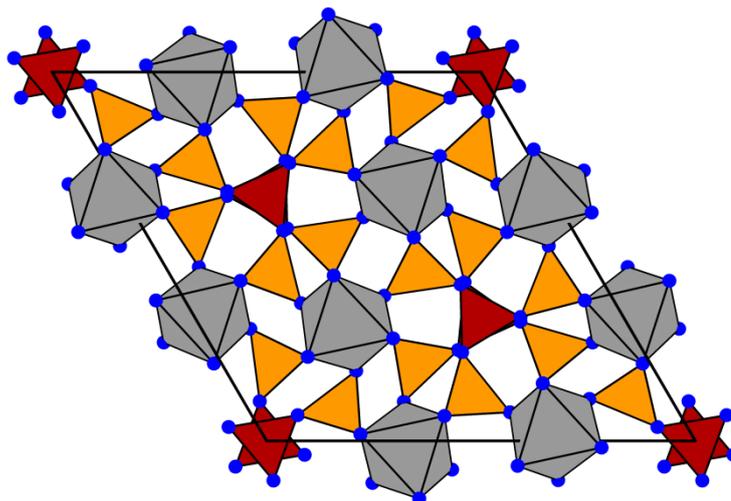


Abbildung 22: Elementarzelle von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$; P: orange, O: blau, B: rot, Ti: grau, Blickrichtung entlang der c -Achse.

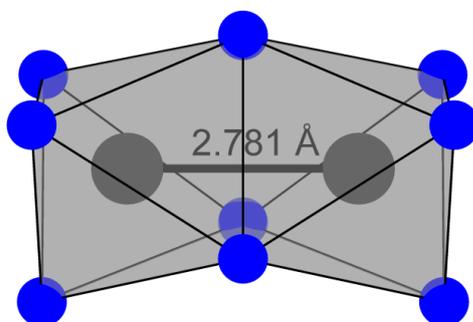


Abbildung 23: Ti_2O_9 – Ausschnitt von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$; Ti: grau, O: blau.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$.

Atome	Benachbarte Einheit	Bindungslänge / Å
P1 – O2	B3O ₃	1,56(4)
P1 – O5	Ti ₂ O ₉	1,55(2)
P1 – O8	Ti ₂ O ₉	1,49(3)
P2 – O3	B1O ₃	1,55(4)
P2 – O4	Ti ₂ O ₉	1,45(3)
P2 – O9	Ti ₂ O ₉	1,47(4)
P3 – O1	B2O ₃	1,62(4)
P3 – O6	Ti ₂ O ₉	1,56(2)
P3 – O7	Ti ₂ O ₉	1,53(3)
B1 – O3	P2O ₄	1,35(3)
B2 – O1	P3O ₄	1,31(4)
B3 – O2	P1O ₄	1,32(4)
Ti – Ti		2,781(4)

Der Vergleich der Ti_2O_9 -Einheiten mit den Fe_2O_9 -Einheiten veranschaulicht die zuvor geschilderten Überlegungen zur Strukturverwandtschaft. Im Gegensatz zu den $M_2[B(PO_4)_3]$ -Verbindungen mit $M = Cr, Fe$ und In werden die Ti -Atome innerhalb Ti_2O_9 -Einheiten bei $Ti_2[B(PO_4)_3]$ in Richtung der Bindung $O5-O6$ geschoben. Abbildung 24 und Tabelle 8 verdeutlichen den Zusammenhang. Bei der Fe_2O_9 -Einheit beträgt der Abstand zwischen Fe und $O2$ $1,924 \text{ \AA}$ und zwischen Fe und $O3$ $2,103 \text{ \AA}$. Bei der Ti_2O_9 -Einheit sind die Abstände von Ti zu $O5$ und $O6$ ($1,919 \text{ \AA}$ und $1,940 \text{ \AA}$) kleiner als der Abstand von Ti zu $O4$ ($2,034 \text{ \AA}$). Zusätzlich ist der Abstand von Ti zu $O7$ ($2,095 \text{ \AA}$) kleiner als zu $O8$ und $O9$ ($2,132 \text{ \AA}$ und $2,136 \text{ \AA}$). Durch die Verschiebung des Ti -Atoms in Richtung der Bindung $O5-O6$ sind innerhalb des Oktaeders die Bindungslängen zwischen den Sauerstoffatomen bei den Ti_2O_9 -Einheiten alle unterschiedlich. Dies führt bei $Ti_2[B(PO_4)_3]$ zu einem verzerrten Oktaeder der Ti_2O_9 -Einheit im Vergleich zum symmetrischeren Oktaeder der Fe_2O_9 -Einheit von $Fe_2[B(PO_4)_3]$. Die Verzerrung des Oktaeders bedingt eine Verzerrung der PO_4 -Einheiten, was wiederum die Verdrillung der BO_3 -Einheiten verursacht. Die durch die Verzerrung der Ti_2O_9 -Einheit einhergehende Symmetrierniedrigung, wird im nächsten Abschnitt mithilfe des Bärnighausen-Stammbaums erklärt.

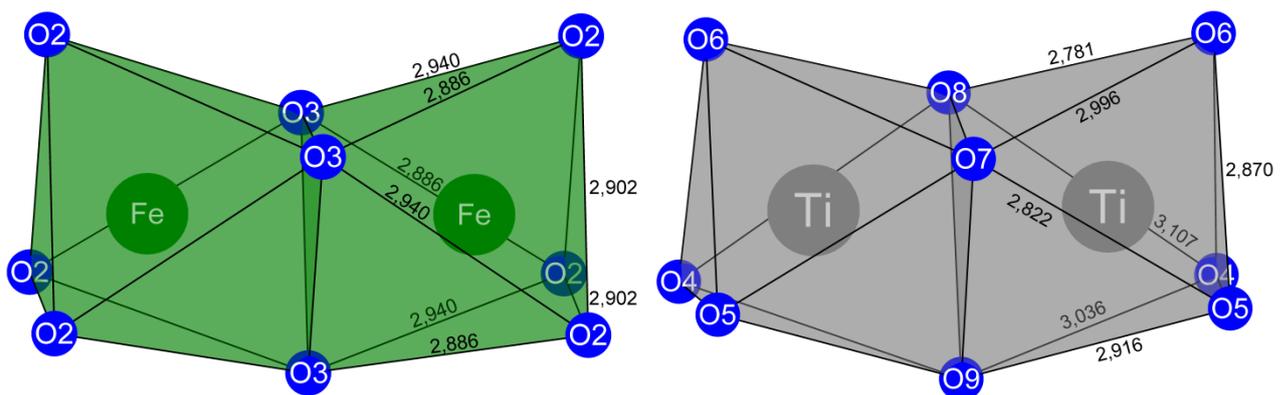


Abbildung 24: Fe_2O_9 -Ausschnitt aus $Fe_2[B(PO_4)_3]$ (links) und Ti_2O_9 -Ausschnitt aus $Ti_2[B(PO_4)_3]$ (rechts) mit den Abständen der Sauerstoffatome in \AA

Tabelle 8: Atomabstände der Fe_2O_9 -Einheit und Ti_2O_9 -Einheit im Vergleich

Fe_2O_9 -Einheit		Ti_2O_9 -Einheit	
Atome	Abstand / \AA	Atome	Abstand / \AA
$Fe - O2$	1,93(2)	$Ti - O6$	1,92(2)
		$Ti - O5$	1,94(2)
		$Ti - O4$	2,03(3)
$Fe - O3$	2,10(2)	$Ti - O7$	2,10(2)
		$Ti - O8$	2,13(3)
		$Ti - O9$	2,14(3)

3.2.5 Bärnighausen-Stammbaum

Die strukturelle Verwandtschaft von $\text{Fe}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ und $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ kann in Form eines Bärnighausen-Stammbaums verdeutlicht werden (Abbildung 26). Ausgehend vom Aristotyp am Beispiel von $\text{Fe}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ ($a = 8,03 \text{ \AA}$, $c = 7,4 \text{ \AA}$) erfolgt im ersten Schritt modellhaft ein isomorpher Übergang vom Index 3 unter Vergrößerung der Elementarzelle von $\text{Fe}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ ($a = 13,9 \text{ \AA}$, $c = 7,4 \text{ \AA}$) zu einer hypothetischen Überstruktur von $\text{Fe}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ (Abbildung 25).

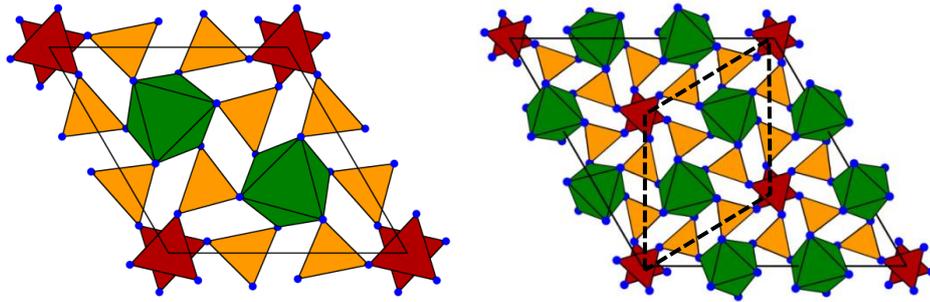


Abbildung 25: links: Elementarzelle von $\text{Fe}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$; rechts: hypothetische Überstruktur von $\text{Fe}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$; P: orange, O: blau, B: rot, Fe: grün, Blickrichtung entlang der c -Achse.

Unter Wegfall von Translationssymmetrie ist die maximale Untergruppe isomorph zur Raumgruppe, ein wichtiger Spezialfall eines klassengleichen Übergangs. Beide Strukturen gehören demselben Raumgruppentyp $P6_3/m$ an. Die Atompositionen von Eisen werden bei dem Symmetrieabstieg von einer speziellen Lage zu einer allgemeinen Lage, wohingegen die Phosphoratom-, Boratom- und Sauerstoffatom-Positionen jeweils in drei neue Positionen aufgespalten werden. Bei Vergleich mit den beobachteten Atompositionen von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ mit der hypothetischen Überstruktur von $\text{Fe}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ wird die strukturelle Verwandtschaft ersichtlich. Die Verzerrung der M_2O_9 -Oktaeder wirkt sich am offensichtlichsten auf die Sauerstoff-Position O1 aus, alle anderen Atompositionen stimmen überein. Die BO_3 -Einheiten sind orthogonal zur c -Achse mit veränderter Sauerstoffposition O1 verdreht und ein Teil der BO_3 -Einheiten liegen übereinander (Abbildung 26).

3.2.6 Untersuchungen mittels UV-VIS

Mit Hilfe eines UV-VIS-Spektrums wurde die optische Bandlücke von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ bestimmt. Dazu wurde das erhaltene Reflexionsspektrum auf Grundlage der Kubelka-Munk-Theorie ausgewertet. Für $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ wurde angenommen, dass es sich bei dem Übergang, wie es auch in der Literatur für Eisen- bzw. Indium-Borophosphat beschrieben wird, um einen erlaubten, direkten Übergang handelt, sodass $n=1/2$ beträgt. Die so ermittelte Bandlücke von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ betrug 3 eV. Für $\text{Fe}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ wird eine annähernd direkte Bandlücke von 2,81 eV vorhergesagt.^[12] Dieser Wert liegt niedriger als der experimentell bestimmte Wert von 3,52 eV.^[12] Die vorhergesagte Bandlücke von $\text{In}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ beträgt 3,75 eV, der experimentell bestimmte Wert liegt bei 5,39 eV.^[12] Die hier bestimmte Bandlücke von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ liegt somit in einem ähnlichen Bereich. Bei 2,4 eV wurde ein d-d-Elektronenübergang beobachtet. Diese Aufspaltung der d-d-Orbitale im Ligandenfeld ist die Ursache für die violette Farbe von $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$, die auch von Glaum und Hitchman analog für $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ nachgewiesen wurde.^[8] Da das Ti^{3+} die Elektronenkonfiguration $t_{2g}^1 e_g^0$ besitzt, wird das d-Elektron durch Energiezufuhr in das e_g -Orbital überführt. Dies bedingt ein Reflexionsminimum, das bei $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ bei ca. 19300 cm^{-1} liegt (Abbildung 27).

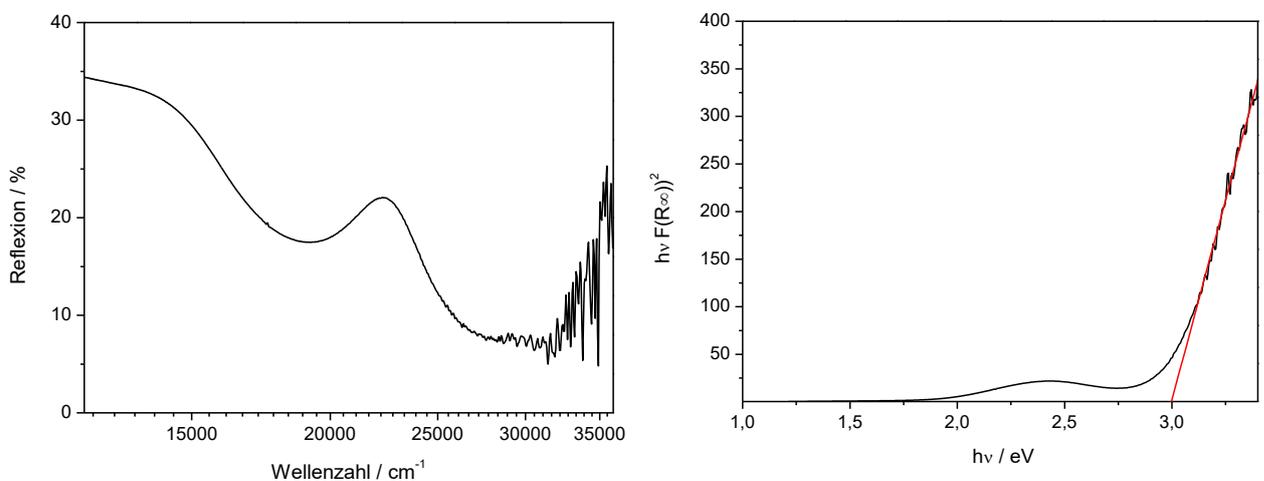


Abbildung 27: Auftragung der Reflexion (links) und des Tauc-Plots (rechts) für $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$.

3.2.7 Schlussfolgerungen

Die Rietveld-Verfeinerung basierend auf dem Strukturmodell von $\text{V}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ ergab eine sehr gute Übereinstimmung des gemessenen Diffraktogramms mit dem berechneten Diffraktogramm. Die strukturelle Verwandtschaft zwischen $\text{Fe}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ und $\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_3]$ wurde mithilfe eines Bärnighausen-Stammbaums gezeigt. Die UV-VIS-Messung liefert eine Bandlücke von 3,0 eV, unter der Annahme eines erlaubten, direkten Übergangs.

3.3 Binäre Boride

3.3.1 Stand der Literatur zu SEB_4 mit $SE = Er, Y$

Die Existenz binärer Seltenerdboride mit verschiedenen Zusammensetzungen wurde in der Vergangenheit ausführlich beschrieben. Der Strukturtyp der Tetraboride stammt von Zalkin und Templeton sowie von Bertaut und Blum.^{[70][71]} Demnach kristallisieren die Tetraboride im tetragonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P4/mbm$. Bor-Atome bilden darin eckenverknüpfte B_6 -Oktaeder, welche zusätzlich über einzelne Bor-Atome zu einem Gerüst verknüpft sind. Das Gerüst enthält Lücken, die von den Seltenerdmetallen besetzt sind,^{[72][73]} siehe Abbildung 28.

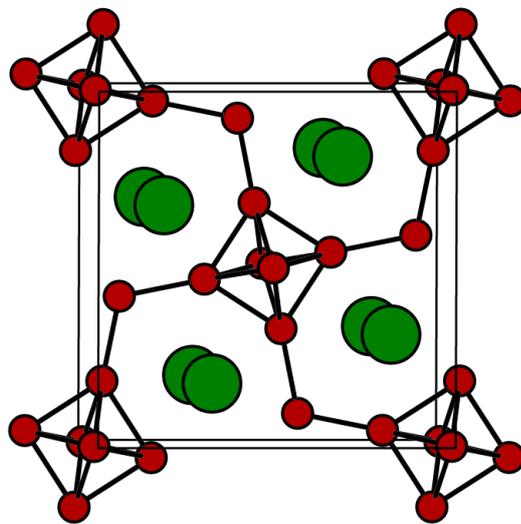


Abbildung 28: Elementarzelle von SEB_4 , rot: Bor, grün: Erbium oder Yttrium.^[70]

Liao *et al.*^[74] erläutern, dass das Er-B-System sieben Phasen enthält, und vor allem borreiche Boride, wie sie für Metalle der seltenen Erden üblich sind, existieren. Zu den Verbindungen gehören ErB_2 , ErB_4 und ErB_{12} . Das Phasendiagramm ist in Abbildung 29 dargestellt. Zusätzlich ist metastabiles ErB_6 bekannt. ErB_4 wurde im Jahre 1959 von Eick *et al.* beschrieben.^[75] ErB_4 konnte sowohl mittels mehrmaligen Aufschmelzen und Homogenisieren von Erbium und Bor im Lichtbogen,^[76] als auch durch borothermale Reduktion von Erbiumoxid zwischen 1800 °C und 2000 °C im Vakuum erhalten werden.^[72] Einkristalle wurden in der Aluminiumschmelze mit Pr_3Co als Flussmittel^[77] oder anderen Flussmitteln wie bei Etourneau *et al.*^[73] und Fisk *et al.*^[78] beschrieben erhalten. ErB_4 ist metallisch leitend.^[73] Aus Magnetisierungs-, Suszeptibilität- und elektrischen Widerstandsmessungen in Magnetfeldern bis zu 70 kOe wurden zwei metamagnetische Phasenumwandlungen abgeleitet. Diese zwei charakteristischen Übergänge liegen bei $H = 19$ kOe und $H = 43$ kOe. Der erste metamagnetischen Übergang passiert bei der

Umwandlung von der antiferromagnetischen zur ferrimagnetischen Phase, während der zweite Übergang bei $H = 43$ kOe zum ferromagnetischen Zustand führt.^[79]

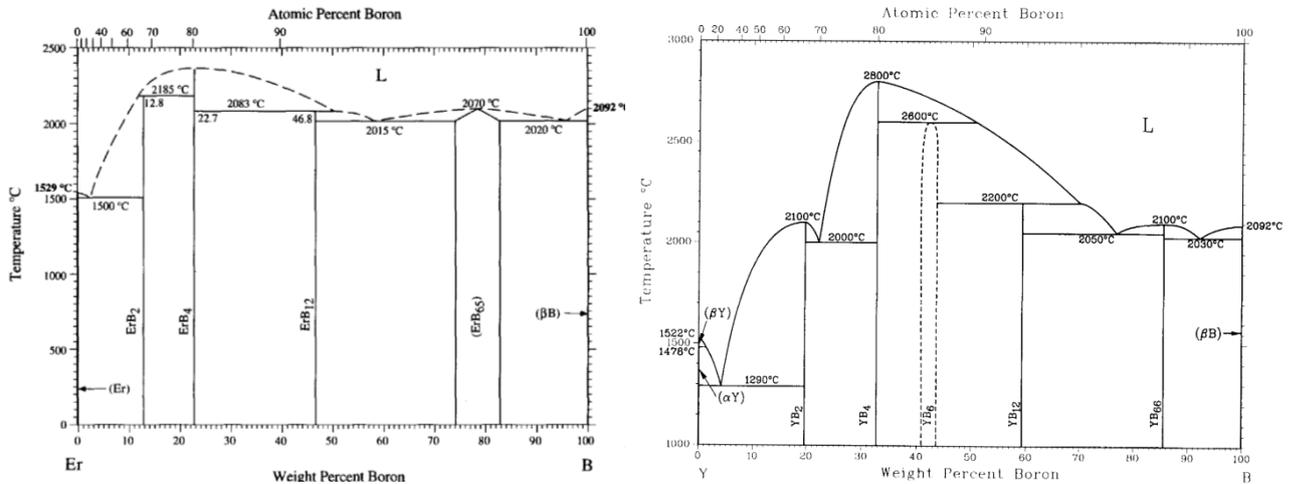


Abbildung 29: Phasendiagramme der Systeme Er-B (links)^[74] und Y-B (rechts)^[80].

Veröffentlichungen von Portehault *et al.* zeigen eine erfolgreiche Methode zur Herstellung von Nanoboriden. Verbindungen im nanoskaligen Bereich sind aufgrund der Partikelgröße reaktiver und können andere Eigenschaften als das Volumenmaterial aufweisen. Boride werden üblicherweise bei hohen Temperaturen hergestellt. Nanoboride müssen jedoch bei niedrigen Temperaturen hergestellt werden. Es wurden Temperaturen im Bereich von 500 bis 900 °C verwendet^[81], als Metallquelle dienten Metallchloride. Natriumtetrahydridoborat stellte sowohl die Borquelle als auch das Reduktionsmittel dar. Das Eutektikum LiCl/KCl (45:55 Gew.%) wurde als wasserlösliches Lösungsmittel mit niedrigem Schmelzpunkt bei 355 °C eingesetzt.^[82] Bisher sind mit dieser Methode nur wenige nanoskalige Seltenerdboride wie beispielsweise YB₄ hergestellt worden.^[81]

Nanoboridkristalle, beispielsweise von DyB₄, ErB₄, YB₄, LaB₆ und CeB₆, wurden auch mittels Metallhydrolyse-unterstützten Verfahren hergestellt. Dabei wurden das jeweilige Metalloxid, Bor- und Magnesium-Pulver und destilliertes Wasser bei niedrigen Temperaturen von 120 bis 180 °C in einem Autoklaven zur Reaktion gebracht.^[83] Anschließend wurde das Produkt mit Salzsäure, destilliertem Wasser und Ethanol gewaschen. Es konnte beobachtet werden, dass die Oxidation von Magnesium bei 139 °C begann, die Innentemperatur sprunghaft auf ca. 900 °C anstieg und innerhalb von Minuten wieder auf 200 °C sank. Mit diesem Verfahren wurden neben Nano-ErB₄ viele andere Boride, Carbide und Nitride hergestellt.^[83]

Liao und Spear bestimmten das Phasendiagramm von Y-B 1961 mit den Verbindungen YB₂, YB₄, YB₆ und YB₁₂.^[80] YB₄ hat mit 2800 °C den höchsten Schmelzpunkt. Zu den bekannten Syntheseverfahren gehören die Reaktion der Elemente und die borothermale Reduktion. Mason

und Cook haben mittels Zonenschmelzverfahren erfolgreich phasenreines YB₄ aus den Elementen hergestellt.^[84]

Giese *et al.* stellten 1965 Einkristalle von YB₄ aus den Elementen her, indem sie diese bei 1600-1700 °C für 15-30 Minuten aufschmolzen.^[85] Dies ermöglichte ihnen die Beschreibung der Kristallstruktur. Otani *et al.* bestimmten die Härte von YB₄ in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1200 °C in Abhängigkeit der Raumrichtung zwischen 1820 kg/mm² und 750 kg/mm².^[86] Später beschrieben sie die magnetischen Eigenschaften von YB₄. Diese wurden jedoch vermutlich aufgrund von Verunreinigungen der zur Synthese verwendeten Ausgangsprodukte beobachtet.^[87]

3.3.2 ErB₄

3.3.2.1 Synthese und röntgenographische Charakterisierung von ErB₄

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die binären Seltenerdmetall-Tetraboride ErB₄ und YB₄ als Vorstufen und nanoskalige Produkte synthetisiert. Die Synthese von phasenreinem ErB₄ als Vorprodukt erfolgte aus den Elementen (Tabelle 9). Die Darstellung des binären Borids erfolgte im Lichtbogenofen und die dafür eingesetzten Elemente wurden unter Schutzgas im Handschuhkasten aufbewahrt. Pulverförmiges Erbium und amorphes Bor wurden im Handschuhkasten im Verhältnis 1:4,2 eingewogen und im Achatmörser vermengt. Es wurde ein Überschuss von Bor gewählt, um den Verlust von Bor durch Verdampfen im Lichtbogen auszugleichen. Typische Einwaagen sind in Tabelle 9 aufgelistet. Das Gemisch wurde zehn Minuten unter einer Last von 5 t gepresst. Der Pressling wurde in Schutzgasatmosphäre zum Lichtbogenofen gebracht, zügig überführt und die Kammer evakuiert, um Reaktionen mit Luftsauerstoff oder -feuchtigkeit zu minimieren. Die Probe wurde anschließend bei steigender Stromstärke bis zu 160 A mehrmals aufgeschmolzen und gewendet, sodass eine Schmelzperle entstand. Diese wurde zur weiteren Verwendung in einem Wolframcarbidsmörser zu einem schwarzen Pulver zermahlen. Die Ansatzgrößen waren jeweils so gewählt, dass mit circa einem Gramm eine ausreichende Menge für das Verdichten der Probe durch Spark-Plasma-Sintern erhalten wurde.

Tabelle 9: Synthese von ErB₄.

Zielverbindung	Synthese aus	Bor	Verhältnis Er : B	m(Er) / g	m(B) / g
ErB ₄	Elementen	kristallin	1:4	0,795	0,205
ErB ₄	Elementen	kristallin	1:4,1	0,795	0,211
ErB ₄	Elementen	kristallin	1:4,2	0,795	0,216
ErB ₄	Elementen	amorph	1:4,2	0,795	0,216

Der Vergleich des Pulverdiffraktogramms (Abbildung 30) mit der Referenz zeigt, dass ErB_4 phasenrein synthetisiert wurde.

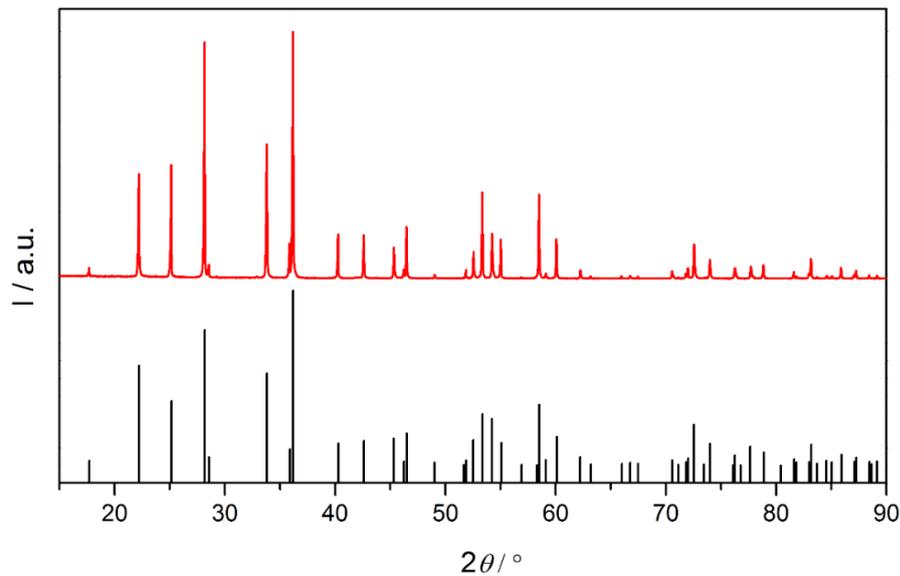


Abbildung 30: Röntgenpulverdiffraktogramm von ErB_4 (rot) und Referenz (schwarz).^[88]

3.3.2.2 Verdichtung von ErB_4

Die Verdichtung von ErB_4 erfolgte mittels SPS. Es wurden ca. 0,7 g der Probe fein verrieben und in eine Graphit-Matrize mit 10 mm Innendurchmesser gegeben. Die Verdichtungsparameter wurden durch mehrere Versuche ermittelt. Hoch verdichtete Probenkörper wurden wie folgt erhalten: Zunächst wurde der Heizprozess bei Raumtemperatur und einem Druck von 30 MPa gestartet. Bei einer Temperatur von 573 °C wurde der Druck auf 100 MPa erhöht und nach Erreichen der Zieltemperatur von 1250 °C diese 15 min gehalten. Die Probe wurde anschließend ohne Druck auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Verdichtungsprogramm ist in Abbildung 31 gezeigt. Nachdem die Probe abgekühlt war, wurden die Graphit-Matrizen entnommen. Die Probe wurde mit Hilfe eines Schraubstocks aus der Matrize entfernt. Die verdichteten Probenkörper wurden mit einem Schleifblock mechanisch behandelt, um vorhandenes Graphit zu entfernen und um eine gute Kontaktierung der Probenkörper bei den Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften zu gewährleisten.

Die verdichteten Probenkörper von ErB_4 wurden mittels Röntgenbeugung untersucht, um zu überprüfen, ob sich die Probe durch die Verdichtung verändert hatte. Aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm der gesinterten Probe ist ersichtlich, dass durch die Verdichtung keine Veränderungen der Kristallstruktur verursacht wurden. (Abbildung 32).

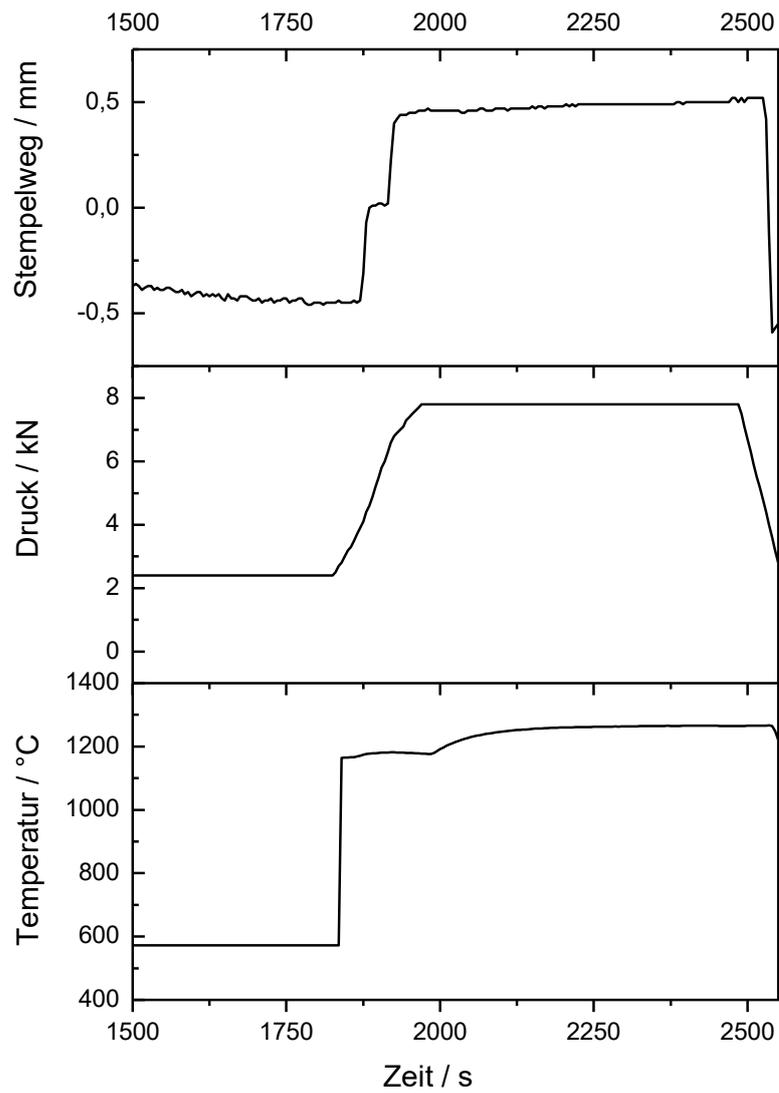


Abbildung 31: Verdichtung von ErB_4 ; Darstellung von Verlauf des Stempelwegs, Verlauf des Drucks (Kraft) und Verlauf der Temperatur (von oben nach unten).

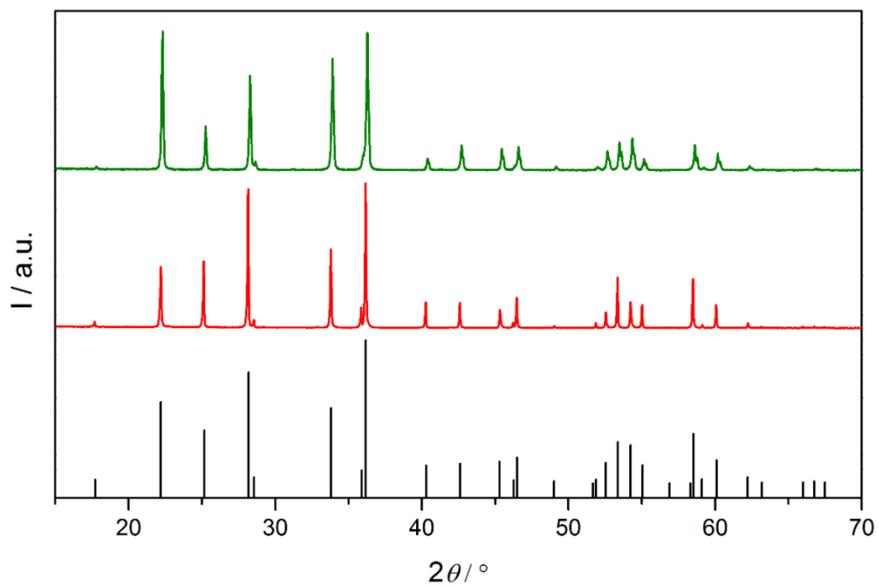


Abbildung 32: Röntgenpulverdiffraktogramm von ErB_4 vor (rot) und nach (grün) der Verdichtung mittels SPS; Referenz (schwarz).^[88]

3.3.2.3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und mechanische Eigenschaften

Zur Untersuchung der polierten Oberfläche von ErB_4 wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht und energiedispersiv-röntgenspektroskopische Messungen durchgeführt. Die nach der Verdichtung erhaltenen Presslinge wurden grob mechanisch geschliffen und im Anschluss einem Polierprozess mit der Poliermaschine unterzogen, um eine möglichst glatte Oberfläche zu erhalten. Das Elementverhältnis von Er zu B konnte nicht bestimmt werden, da ein quantitativer Nachweis von Elementen mit geringer Ordnungszahl in diesem Aufbau nicht möglich bzw. stark fehlerbehaftet ist. Allerdings bestätigte das EDX-Spektrum das Ergebnis der Röntgenpulverdiffraktometrie, wonach keine sauerstoffhaltigen Verunreinigungen vorhanden waren. In den REM-Aufnahmen erschien die Probe homogen. Jedoch wies die Oberfläche Löcher auf (Abbildung 33).

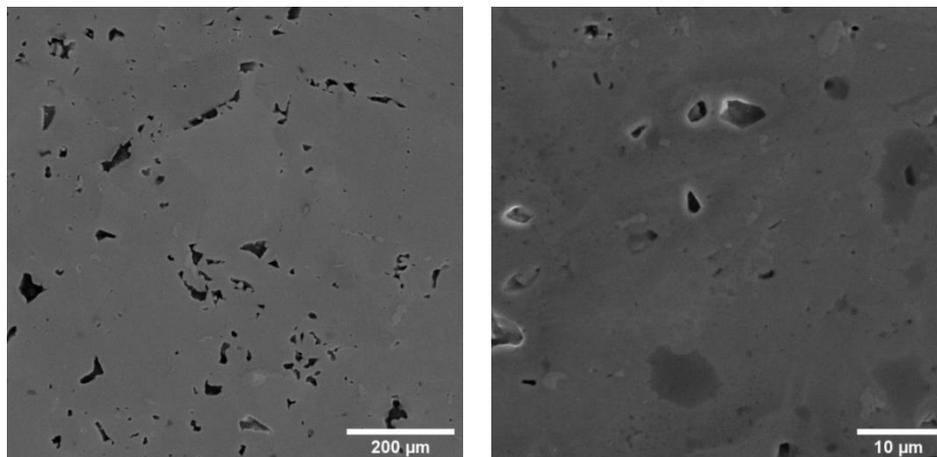


Abbildung 33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von ErB_4 .

Die mechanischen Eigenschaften von ErB_4 wurden mittels Nanoindentation an 25 Messpunkten ermittelt. Die Härte wurde zu 22 GPa und der E-Modul zu 448 GPa bestimmt. Weiterhin traten für spröde Materialien charakteristische, in Abschnitt 3.4.4.6 beschriebene Pop-In-Effekte auf.

Tabelle 10: Härte und E-Modul.

Verbindung	Max. Prüfkraft	Max. Eindringtiefe	E-Modul	Härte
ErB_4	485 mN	1186 nm	$448 \pm 37,19$ GPa	$22 \pm 2,35$ GPa

3.3.2.4 Thermoelektrische Eigenschaften

In Abbildung 34 sind die für ErB_4 ermittelten thermoelektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die gemessene Dichte von $6,89 \text{ g/cm}^3$ liegt sehr nahe an der mittels kristallographischer Daten theoretisch ermittelten Dichte von $6,99 \text{ g/cm}^3$. Die

Wärmediffusivitäten sanken mit steigender Temperatur auf minimal 0,035 cm²/s. Die Wärmekapazitäten stiegen mit steigender Temperatur auf maximal 0,5 J/(g K).

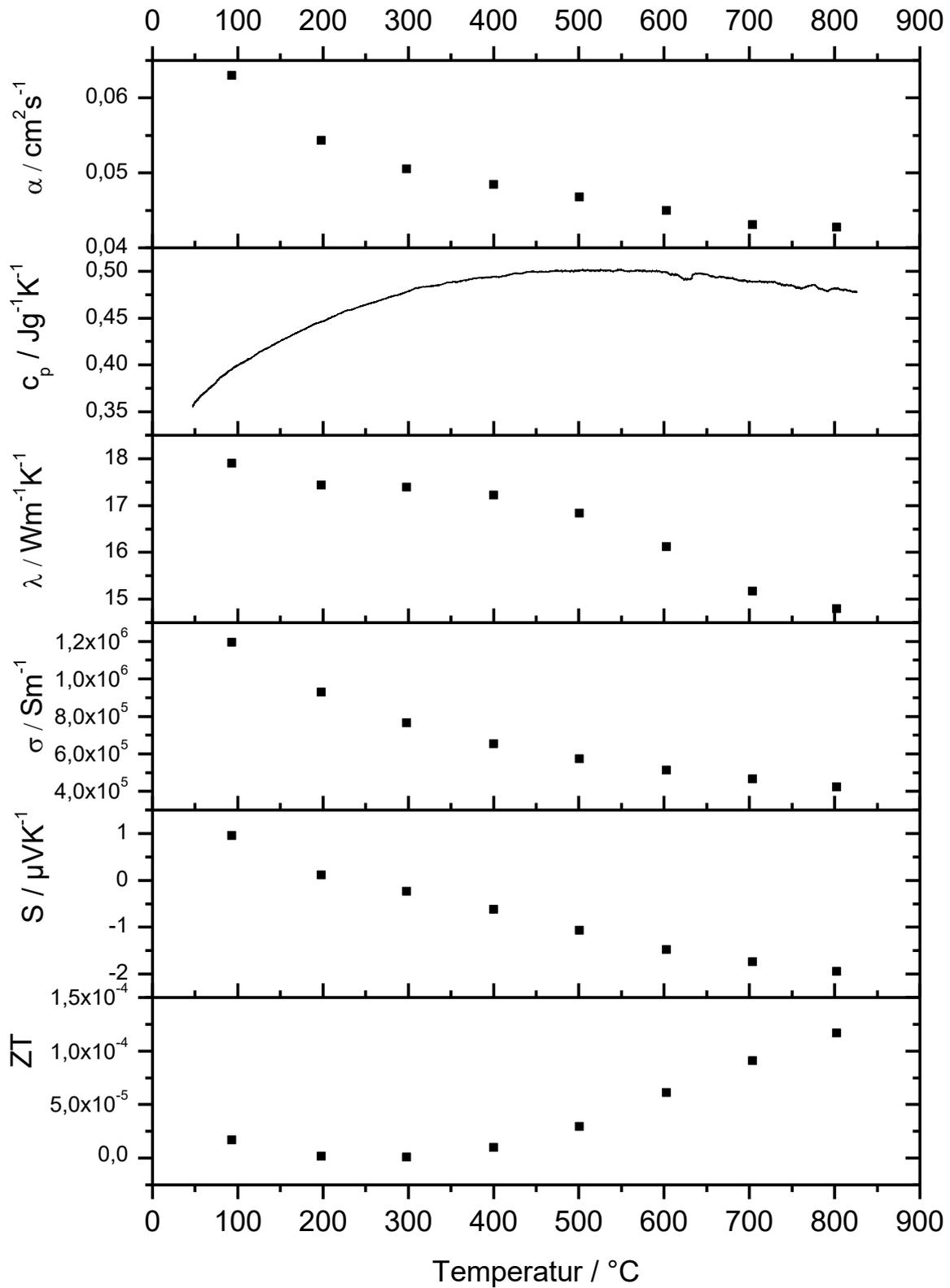


Abbildung 34: Thermoelektrische Charakterisierung von ErB₄.

Die geringen Wärmediffusivitäten und die niedrigen Wärmekapazitäten resultierten in Wärmeleitfähigkeiten von 14 bis 18 W/(m K). Die elektrischen Leitfähigkeiten nahmen mit steigender Temperatur von $1,2 \cdot 10^6$ auf $4 \cdot 10^5$ S/m ab, was für metallisches Verhalten sprach. Die Seebeck-Koeffizienten betragen bei 100 °C $1 \mu\text{V/K}$ und nahmen mit steigender Temperatur ab auf 800 °C bei $-2 \mu\text{V/K}$. Der berechnete Gütefaktor betrug maximal $1,4 \cdot 10^{-4}$, war also geringer als die für thermoelektrische Materialien üblichen Gütefaktoren von ca. 1.

3.3.3 Synthese und Charakterisierung von nano-ErB₄

Die Synthese von nano-ErB₄ erfolgte aus der Salzschnmelze. Ein Quarzglasrohr mit Korundtiegel im Inneren wurde zwei Stunden in einem Rohrofen im Vakuum bei 1000 °C ausgeheizt. Im Handschuhkasten wurden zum einen Erbiumchlorid und Natriumtetrahydroborat, zum anderen Lithiumchlorid und Kaliumchlorid in einer Achat-Reibschale homogenisiert und fünf Minuten mit einer Last von 5 t zu einer Tablette gepresst. Beide Presslinge wurden in den ausgeheizten Korundtiegel überführt. Der Tiegel wurde im verschlossenen Quarzglasrohr im Rohrofen erhitzt (Tabelle 11 bis 13). Bei einer Reaktionszeit von einer Stunde, einer Reaktionstemperatur von 700 °C und einem ErCl₃-NaBH₄-Verhältnis von 1:7 war die Umsetzung erfolgreich.

Nach der Reaktion wurde die Schmelze mit dem erhaltenen Produkt aus dem Korundtiegel gekratzt, in ein Zentrifugenröhrchen überführt und mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen.

Tabelle 11: Reaktionsbedingungen, (ErCl₃/NaBH₄) : (LiCl/KCl) = 1:2, Reaktionszeit 1 h

ErCl ₃ :NaBH ₄	600 °C	700 °C	800 °C	1000 °C
5:1	X	X	X	X
4:1		X		
3:1		X		
2,5:1		X		
1:7		✓		
1:5	X	X	X	X
1:4		X		
1:3		X		
1:12		X		

Tabelle 12: Reaktionsbedingungen, (ErCl₃/NaBH₄) : (LiCl/KCl) = 1:1, Reaktionszeit 3 h

ErCl ₃ :NaBH ₄	700 °C	800 °C	900 °C
1:4	X	X	X

Tabelle 13: Reaktionsbedingungen, Reaktionstemperatur 700 °C, Reaktionszeit 1 h

(ErCl ₃ /NaBH ₄) : (LiCl/KCl)	Er:NaBH ₄ = 1:4	ErCl ₃ :NaBH ₄ = 1:4
1:2	X	
1:10		X
1:1	X	X

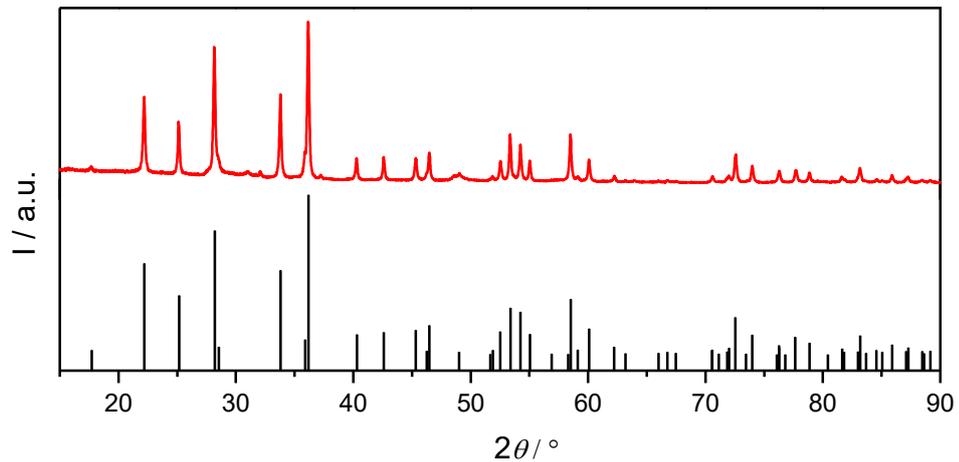


Abbildung 35: Röntgenpulverdiffraktogramm von nano-ErB₄ (oben) und erwartete Reflexlagen (unten).^[88]

Der Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms von nano-ErB₄ mit den Literaturdaten zeigt, dass ErB₄ synthetisiert wurde. Die Reflexverbreiterung ist ein Indiz, dass ErB₄ nanoskalig vorlag (Abbildung 35). Es sind zwei Reflexe bei 31°2θ und 32°2θ zu beobachten, die von Er₂O₃ stammen.

Um die Größe der Nanopartikel zu bestimmen, wurden transmissionselektronenmikroskopische Bilder aufgenommen. Die Partikel wurden dazu in Hexan und in Aceton suspendiert. Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass ErB₄ im nanoskaligen Bereich synthetisiert werden konnte (Abbildung 36). Die Partikelgröße betrug etwa 10 nm.

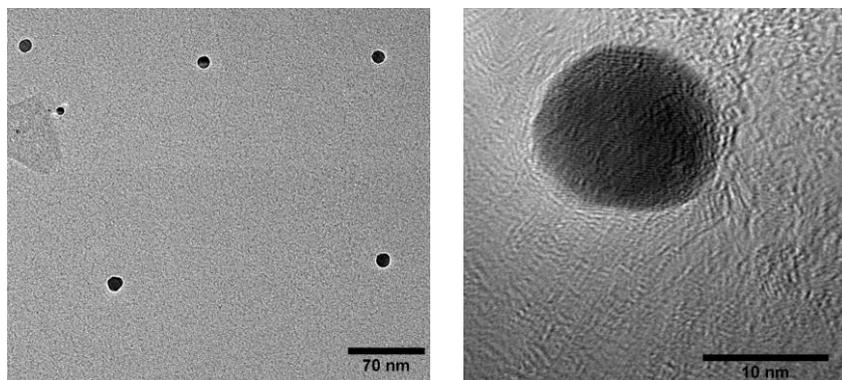


Abbildung 36: TEM-Aufnahmen von nano-ErB₄.

3.3.4 YB₄

3.3.4.1 Synthese von YB₄

Phasenreines YB₄ wurde mittels Borothermalsynthese aus Yttriumoxid und Bor erhalten. Die eingesetzten Reaktanden waren luftstabil, weshalb die Handhabung nicht unter Schutzgas erfolgen musste. Pulverförmiges Y₂O₃ und kristallines Bor wurden eingewogen und in der Achat-Reibschale vermengt. Das Gemisch wurde fünf Minuten mit einer Last von 10 t gepresst. Der Pressling wurde in einen Bornitrid-Tiegel überführt und dieser in einen Hochfrequenz-Induktionsofen eingebaut. Anschließend wurde der Reaktor 15 min evakuiert. Es wurden unterschiedliche Synthesebedingungen erprobt. In Tabelle 14 sind einige der durchgeführten Versuche aufgelistet. Für die Synthese des phasenreinen Produktes wurde Y₂O₃ und B im Verhältnis 1:4 eingewogen und eine Temperatur von 1900 °C gewählt. Die Temperatur wurde zwei Stunden gehalten. Durch sofortiges Abschalten der Stromversorgung wurde das Produkt anschließend rasch abgekühlt. Unter den hier beschriebenen Reaktionsbedingungen konnten Einkristalle synthetisiert werden (Abbildung 38). Das erhaltene Produkt wurde fein verrieben und für die Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf Acetat-Folie präpariert. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 37 dargestellt. Es bestätigt die erfolgreiche Synthese von phasenreinem YB₄.

Tabelle 14: Synthese von YB₄.

Probe	Einwaageverhältnis Y ₂ O ₃ : B	T / °C	Haltezeit / h	m(Y ₂ O ₃) / g	m(B) / g	Produkte
JK_SE_167	1:4	1600	2	0,256	0,135	YB ₄ , YB ₆
JK_SE_168	1,1:4	1600	2	0,282	0,135	YB ₄ , Y ₂ O ₃
JK_SE_169	1,05:4	1600	2	0,269	0,135	YB ₄ , YB ₆ Y ₂ O ₃
JK_SE_174	1,05:4	1830	2	0,269	0,135	YB ₄ , Y ₂ O ₃
JK_SE_175	1:4	1600	2	0,256	0,135	YB ₄ , YB ₆ , Y ₂ O ₃
JK_SE_179	1:4	1900	2	0,256	0,135	YB ₄
JK_SE_185	1:4	1900	3	0,513	0,269	YB ₄

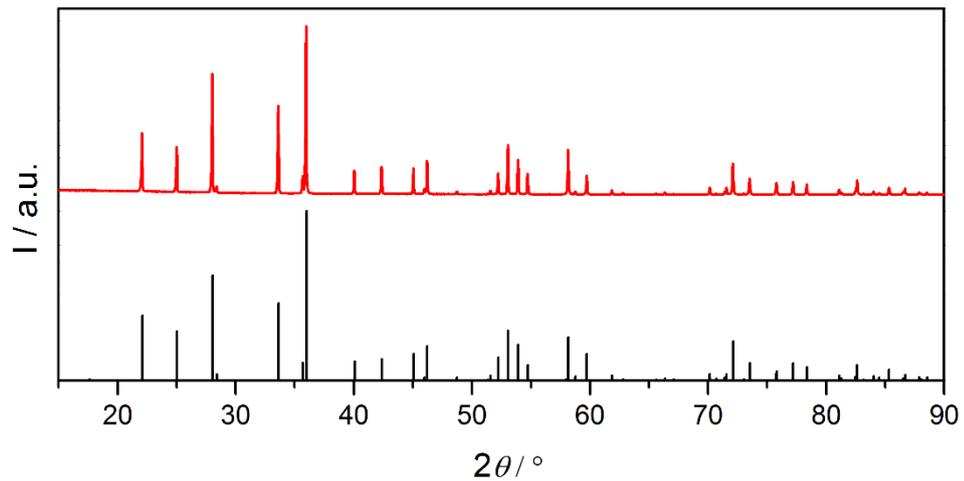


Abbildung 37: Pulverdiffraktogramm von YB_4 (oben) und erwartete Reflexe (unten).^[85]

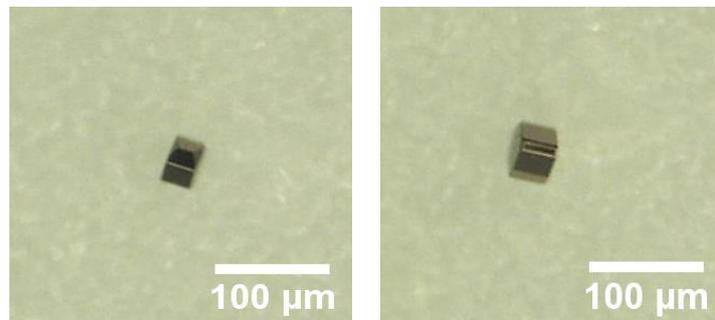


Abbildung 38: Kristalle von YB_4 .

3.3.5 Schlussfolgerungen

Sowohl ErB_4 als auch YB_4 wurden phasenrein synthetisiert. Zusätzlich wurde in dieser Arbeit erstmals nanoskaliges ErB_4 aus einer Salzschnmelze hergestellt, was durch TEM-Aufnahmen der Nanopartikel belegt ist. Für ErB_4 wurden erstmalig die Härte und die thermoelektrischen Eigenschaften bestimmt. ErB_4 wurde als sprödes, hartes Material mit geringem ZT -Wert charakterisiert.

3.4 Ternäre Boride

3.4.1 Stand der Literatur zu Boriden des YCrB₄-Strukturtyps

Manche Boride besitzen Eigenschaften, beispielsweise Härte, Supraleitfähigkeit und Thermoelektrizität, die sie zu interessanten Verbindungen mit hohem Anwendungspotenzial machen.^[89] Besonders superharte Materialien können als widerstandsfähige Beschichtungen für Schneid- und Polierwerkzeuge eingesetzt werden.^[90] Es besteht ein großes Interesse, die bisher verwendeten Materialien wie Diamant und kubisches Bornitrid zu ersetzen, da sie aufgrund der aufwendigen Herstellung teuer sind.^[91] Ein vielversprechender Ansatz zur Konstruktion superharter Materialien ist die Kombination von Übergangsmetallen und Atomen mit hohem Kompressionsmodul, die zu gerichteten kovalenten Bindungen befähigt sind, beispielsweise Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff.^{[92] [93]} Zu solchen Verbindungen zählen auch die Vertreter des YCrB₄-Strukturtyps. Dieser Strukturtyp hat planare Boratom-Netze aus Ringen und die Metallatome sind zwischen den Schichten positioniert.

Zahlreiche ternäre Seltenerdenboride, die mit dem YCrB₄-Strukturtyp (α -Typ) kristallisieren, sind bekannt. Kuz'ma *et al.* beschrieben in den 70er Jahren die Existenz von Vertretern dieses Strukturtyps, die in einem orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe *Pbam* kristallisieren.^{[94] [95]} Die YCrB₄-Struktur besitzt eine enge strukturelle Verwandtschaft zu derer anderer Boride wie Y₂ReB₆^[96], ThMoB₄^[97] und ScB₂C₂^[98], die einem ähnlichen Strukturaufbau folgen.^[99] Diese Strukturen weisen die Gemeinsamkeit auf, dass planare Bor-Schichten über Fünf-, Sechs- und Siebenringe miteinander verbunden sind. Viele Verbindungen des Typs SEMB₄ (*SE*=Seltenerdmetall, *M*=Übergangsmetall oder Metall der dritten Hauptgruppe) kristallisieren entweder in der YCrB₄- oder der ThMoB₄-Struktur.^[100] Beim YCrB₄-Strukturtyp ist das Boratom-Netzwerk aus parallel zueinander angeordneten Schichten aufgebaut. Die Boratome bilden dabei kondensierte fünf- und siebenatomige Ringe aus. Die Übergangs- und Seltenerd-Atome befinden sich zwischen den Schichten in den Ringmitten. Die größeren Seltenerdmetallatome nehmen Positionen unterhalb der siebenatomigen Ringe ein, die kleineren Übergangmetallatome unterhalb der fünfatomigen Ringe,^[101] (Abbildung 39). Die ThMoB₄-Struktur (β -Typ) hat eine sehr ähnliche Kristallstruktur und kristallisiert in der Raumgruppe *Cmmm*. Auch hier bilden die Boratome Fünf- und Siebenringe, zwischen denen sich die Übergangs- und Seltenerdmetallatome befinden. In Abbildung 41 ist eine Elementarzelle für diesen Strukturtyp dargestellt. Ein weiteres Beispiel stellt der ScC₂B₂-Strukturtyp dar. Hier wird das zweidimensionale Netzwerk von Bor- und Kohlenstoffatomen gebildet (Abbildung 40). Diese Schichten bestehen aus Fünf- und Siebenringen. Zwischen den Schichten auf der Höhe der Zentren der Siebenringe befinden sich die Scandiumatome. Die Positionen oberhalb der Zentren der Fünfringe sind nicht besetzt.

Neuere Forschungsergebnisse deuten darauf hin, dass aufgrund der hohen Synthesetemperaturen die B/C-Positionen ungeordnet besetzt sind.^[102]

Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf Verbindungen, die im $YCrB_4$ -Strukturtyp XMB_4 kristallisieren, mit $X=Er, Y$; $M=V, Cr, Fe$.

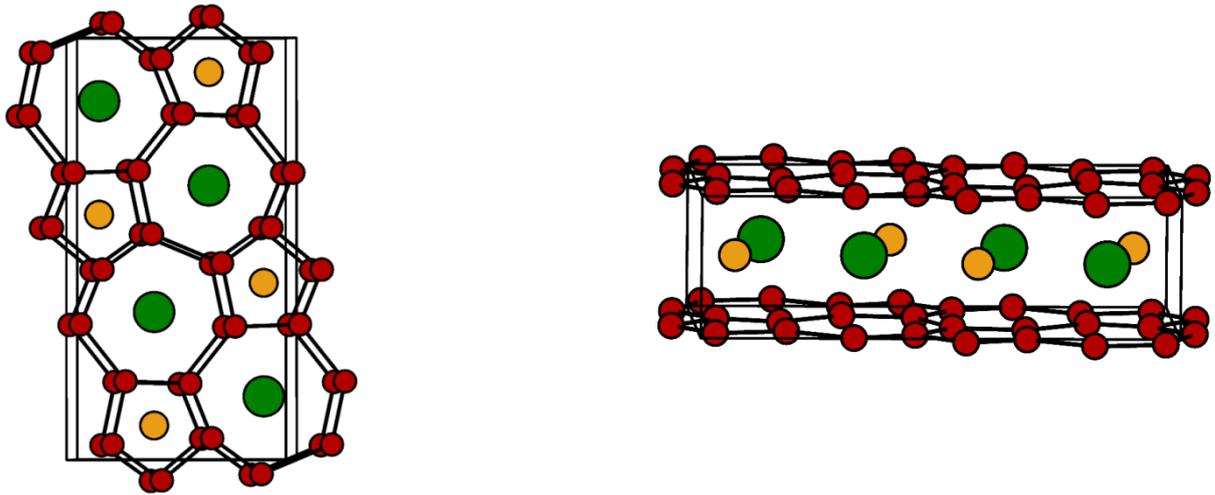


Abbildung 39: Struktur von $YCrB_4$, Blickrichtung entlang der c -Achse (links), entlang der a -Achse (rechts). Rot: Bor, gelb: Chrom, grün: Yttrium.

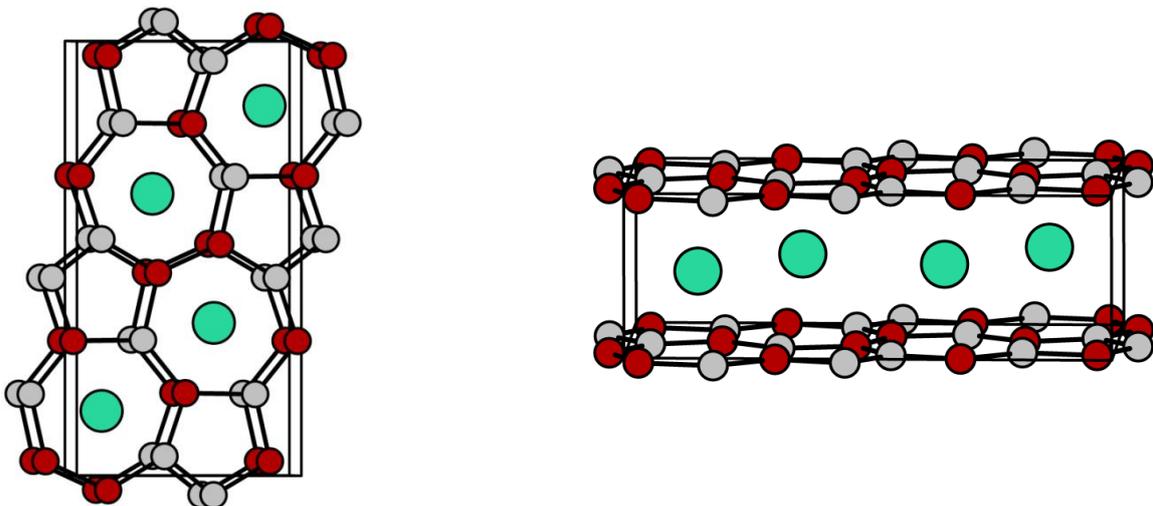


Abbildung 40: Struktur von ScB_2C_2 , Blickrichtung entlang der c -Achse (links), entlang der a -Achse (rechts). Rot: Bor, hellgrau: Kohlenstoff, türkis: Scandium.

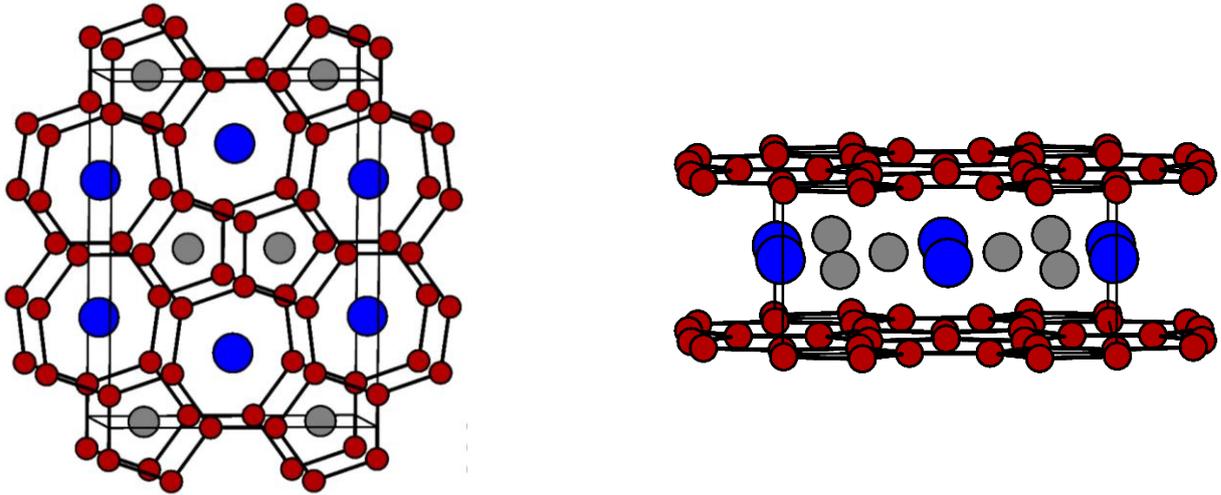


Abbildung 41: Struktur von ThMoB_4 , Blickrichtung entlang der c -Achse (link), entlang der a -Achse (rechts). Rot: Bor, grau: Molybdän, blau: Thorium.

Es existieren über 100 Vertreter dieses Strukturtyps. Zahlreiche Verbindungen mit $X = \text{Y}$, Gd, Ho, Er, Yb und $M = \text{Cr}$, Mo, W wurden von Simonson und Poon auf thermoelektrische Eigenschaften untersucht.^[5] YCrB_4 wurde in einem Temperaturbereich von 300 bis 1100 K thermoelektrisch charakterisiert. Es wurden die Seebeck-Koeffizienten, die Widerstände und die sogenannten Powerfaktoren bestimmt. Zusätzlich wurde die Bandlücke von YCrB_4 untersucht. Der theoretisch berechnete Wert beträgt 0,05 eV,^[103] er ist geringer als der gemessene Wert von 0,17 eV.^[5] In einer Veröffentlichung von Candan *et al.* aus dem Jahr 2019 wurden theoretische Vorhersagen zu physikalischen und magnetischen Eigenschaften von YMB_4 ($M = \text{Cr}$, Mn, Fe, Co) getroffen.^[104] Berechnungen zufolge wird vorhergesagt, dass diese Verbindungen nicht magnetisch sein sollen. YFeB_4 und YCoB_4 zeigen metallischen Charakter und YCrB_4 und YMnB_4 zeigen halbleitendes Verhalten. Die berechnete Bandlücke von YCrB_4 beträgt 0,17 eV und die von YMnB_4 0,25 eV. Aus den Zustandsdichten ist außerdem ersichtlich, dass die 3d-Zustände der X-Atome für alle YXB_4 -Verbindungen den größten Beitrag darstellen. Zur Bestimmung der Elastizitätskonstanten wurde die stress-strain-Methode angewendet und es wurden für alle untersuchten Verbindungen mechanische Eigenschaften wie Kompressionsmodul (B), Schubmodul (G), Elastizitätsmodul (E), B/G-Verhältnis, G/B-Verhältnis und Härte (H_v) bestimmt. Aus dem B/G-Verhältnissen konnte abgeleitet werden, dass alle untersuchten Verbindungen spröde waren, da ihre Werte unter 1,75 lagen. Das G/B-Verhältnis gibt den Bindungstyp an. Beträgt das G/B-Verhältnis ca. 1,1, so weist die Verbindung dominant kovalente Bindungen auf. Beträgt das G/B-Verhältnis etwa 0,6, so liegen überwiegend ionische Bindungen vor. Bei den früher untersuchenden Verbindungen dominierten eindeutig die kovalenten Bindungen. Die Härte dieser Verbindungen wurde ebenfalls berechnet und es wurde vorhergesagt, dass YCrB_4 ein superhartes Material mit einer Vickershärte größer 40 GPa sein

sollte. Im Jahre 2018 wurde die Vickers-Härte von YCrB_4 bei einer Last von 0,49 N zu $37,5 \pm 2,29$ GPa bestimmt.^[105] YMnB_4 , YCoB_4 , YFeB_4 wurden als harte Materialien beschrieben, wobei die Härte von Cr zu Co abnehmen sollte.

Tabelle 15: Stand der Literatur zu ternären Boriden.

		YCrB_4	YFeB_4	ErCrB_4 ^[106]	ErFeB_4 ^[107]	ErVB_4 ^[108]
$a / \text{Å}$	theoretisch	5,92 ^[104]				
	experimentell	5,972(5) ^[106]	5,91(1) ^[109]	5,774(5)	5,86(1)	5,961(5)
$b / \text{Å}$	theoretisch	11,44 ^[104]				
	experimentell	11,46(1) ^[106]	11,40(2) ^[109]	11,44(1)	11,34(2)	11,55(1)
$c / \text{Å}$	theoretisch	3,44 ^[104]				
	experimentell	3,461(4) ^[106]	3,407(5) ^[109]	3,433(4)	3,377(5)	3,448(5)
Bandlücke / eV	theoretisch	0,17 ^[5]	-	-	-	-
	experimentell	0,05 ^[103]	-	-	-	-
Härte / GPa	theoretisch	42 ^[104]	35,31 ^[104]	-	-	-
	experimentell	37,5 ^[105]	-	-	-	-
B / GPa	theoretisch	210,95 ^[104]	210,73 ^[104]	-	-	-
	experimentell	-	-	-	-	-
G / GPa	theoretisch	208,83 ^[104]	190,47 ^[104]	-	-	-
	experimentell	-	-	-	-	-
E / GPa	theoretisch	471,04 ^[104]	439,10 ^[104]	-	-	-
	experimentell	-	-	-	-	-

Eine systematische Untersuchung des Er-V-B-Systems erfolgte von Chaban *et al.*^[110] Die Autoren beschrieben, dass in diesem System nur eine ternäre Verbindung existiert, nämlich ErVB_4 .

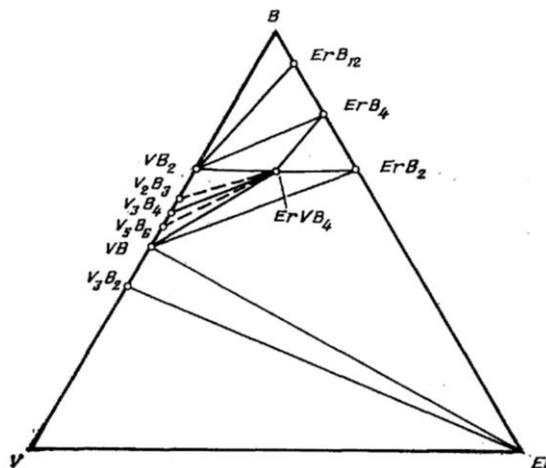


Abbildung 42: Er-V-B-System bei 1070 K.^[110]

3.4.2 Vorversuche zur Synthese von SEMB_4 ($SE = \text{Y, Er}$ und $M = \text{V, Cr, Fe}$)

Zur Entwicklung einer Syntheseroute zur phasenreinen Herstellung von SEMB_4 (mit $SE = \text{Y, Er}$ und $M = \text{V, Cr, Fe}$) wurden anhand der Synthese von ErVB_4 auf Basis des Stands der Literatur sechs verschiedene Syntheserouten erprobt. In Tabelle 16 sind die Syntheserouten und die erzielten Phasenanteile von ErVB_4 in den Produkten zusammengefasst.

Tabelle 16: Syntheserouten zu ErVB₄.

Methode	Syntheseroute	Phasenanteil ErVB ₄ / %
1	aus ErB ₄ und V mittels Spark-Plasma-Sintering	20 %
2	aus ErVO ₃ und B mittels borothermalen Reduktion	0 %
3	aus ErB ₄ und V im Lichtbogenofen	70-80 %
4	aus Nano-ErB ₄ und V im Lichtbogenofen	10-20 %
5	aus ErB ₄ , VB ₂ und Er im Lichtbogenofen	60-70 %
6	aus Elementen im Lichtbogenofen	60-81 %
6*	aus Elementen im Lichtbogenofen, anschließend Spark-Plasma-Sintering	95 %

3.4.3 Synthese von SEMB₄ (SE = Y, Er und M = V, Cr, Fe)

In dieser Arbeit erfolgte die Synthese von YCrB₄, YFeB₄, ErVB₄, ErCrB₄ und ErFeB₄ aus den Elementen im Lichtbogenofen mit anschließender Temperaturbehandlung durch SPS, entsprechend der im vorherigen Abschnitt genannten Syntheseroute 6*. Die eingesetzten Seltenerdmetalle (Yttrium und Erbium), Übergangselemente (Vanadium, Chrom, Eisen) und amorphes Bor wurden unter Schutzgas im Handschuhkasten aufbewahrt und im molaren Verhältnis von 1:1:4 abgewogen. Pulverförmiges Übergangsmetall und pulverförmiges amorphes Bor wurden dann in der Achat-Reibschale vermengt. Das Gemisch wurde zehn Minuten unter einer Last von 5 t gepresst. Das Seltenerdmetall wurde in Form grober Stücke eingesetzt, da das Seltenerdmetall in Form von Pulver oder Granulat einen erheblichen Anteil an Oxid-Verunreinigungen besitzt. Die Presslinge und die Seltenerdmetall-Stücke wurden zügig in den Lichtbogenofen eingebracht, um Reaktionen mit Luftsauerstoff oder -feuchtigkeit zu verhindern. Die Proben wurden mit Stromstärken bis zu 160 A mehrmals aufgeschmolzen und gewendet, sodass Schmelzperlen entstanden. Dabei war zu beobachten, dass die Proben mit Eisen schon bei einer Stromstärke von 70 A zu homogenen Perlen schmolzen, was auf den niedrigeren Schmelzpunkt von Eisen im Vergleich zu Vanadium und Chrom zurückzuführen ist. Bei den Proben mit Chrom und Vanadium konnten Schmelzperlen erst ab einer Stromstärke von 140 A erhalten werden. Die Schmelzperlen wurden anschließend im Handschuhkasten in einer Wolframcarbidge-Reibschale zu einem feinen, schwarzen Pulver vermahlen.

Jeweils ca. 0,6 g des erhaltenen Pulvers wurden im Handschuhkasten in eine Graphit-Matrize überführt und in der SPS-Anlage thermisch behandelt, um zum einen Verbindungen hoher Reinheit herzustellen, zum anderen um verdichtete Proben für weitere Messungen zu erhalten. Der Pressprozess wurde bei Raumtemperatur und einem Druck von 30 MPa gestartet. Bei einer Temperatur von 573 °C wurde der Druck auf 100 MPa erhöht. Die Zieltemperatur wurde dann je

nach Probe auf 1500 °C bis 1700 °C erhöht und 30 min gehalten. Die Proben wurden ohne Druck auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Pressprogramm ist in Abbildung 43 gezeigt. Die erhaltenen Presslinge wurden anschließend mit Hilfe einer Diamantschleifplatte behandelt, um die Graphitfolie von der Oberfläche zu entfernen. Die verdichteten Probenkörper wurden mittels Röntgenbeugung untersucht, um zu überprüfen, ob durch den Sinterprozess Veränderungen der Probe stattgefunden hatten.

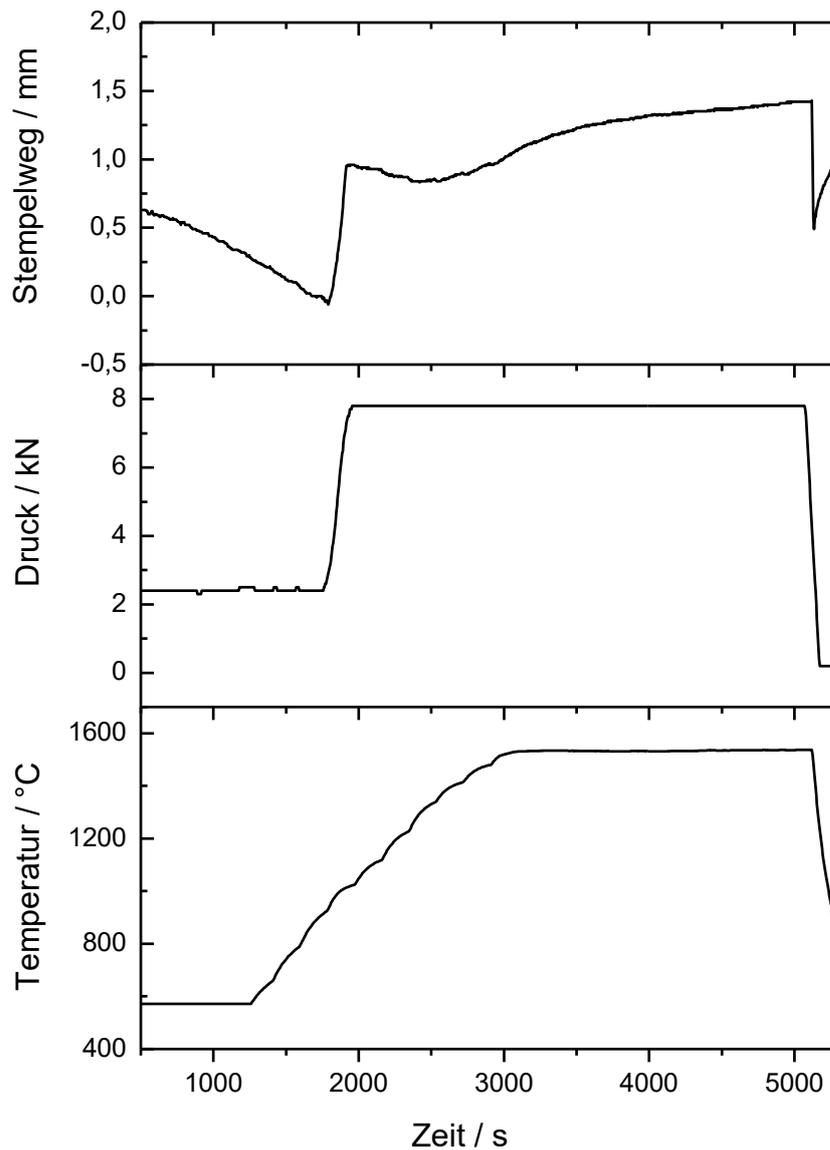


Abbildung 43: Darstellung von Verlauf des Stempelwegs, Verlauf des Drucks (Kraft) und Verlauf der Temperatur (von oben nach unten) beim Pressen von $SEMB_4$ mittels Spark-Plasma-Sinterns.

3.4.4 Charakterisierung der ternären Boride

3.4.4.1 Röntgenographische Charakterisierung

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und beschriebenen Proben wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht, sowohl direkt nach der Synthese im Lichtbogenofen, als auch nach dem Verdichten mittels SPS. Die erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme wurden auf Basis bekannter Strukturmodelle angepasst oder verfeinert und die Phasenanteile bestimmt. Die Zusammensetzung der Produkte findet sich in Tabelle 17.

Tabelle 17: Phasenanteile der synthetisierten ternären Boride $SEMB_4$.

	Verbindung	$YCrB_4$		$YFeB_4$		$ErCrB_4$		$ErFeB_4$		$ErVB_4$	
		1 ^[a]	2 ^[b]								
Phasenanteil / %	RMB_4 mit $R=Y, Er$ $M=Fe, Cr, V$	100	100	60	98	99	98	91	100	81	95
	Er_2O_3	-	-	-	-	1	2	-	-	1	5
	Y_2O_3	-	-	2	2	-	-	-	-	-	-
	YB_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	VB_2	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-
	ErB_2	-	-	-	-	-	-	3	-	14	-
	ErB_4	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-
	YB_4	-	-	38	-	-	-	-	-	-	-
	Unbekannte Reflexe	-	-	40,6 ° 39,1 °	-	33,1 °	-	-	-	-	-

^[a] nach Synthese im LBO; ^[b] nach dem Verdichten

Der Verdichtungsprozess sorgte bei den zuvor nicht phasenrein vorliegenden Boriden für eine weitere Reaktion der zuvor vorhandenen Nebenphasen, was eine höhere Phasenreinheit bewirkte. Bei einigen Verbindungen lagen Verunreinigungen mit Oxiden vor, die bereits nach der Synthese im Lichtbogenofen entstanden waren und durch die weitere thermische Behandlung in der SPS teilweise zunahmen. Der Hauptgrund für die Oxidbildung ist, dass die reinen Seltenerdmetalle eine gewisse Verunreinigung durch Seltenerdmetalloxide aufweisen.

3.4.4.2 Rietveld-Anpassung von $YCrB_4$ und $ErVB_4$

$YCrB_4$ lag sowohl nach dem Aufschmelzen der Elemente im Lichtbogenofen als auch nach dem Verdichten phasenrein vor. Das Röntgenpulverdiffraktogramm nach dem Verdichten ist in Abbildung 44 dargestellt. Die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung auf Basis des bekannten Strukturmodells^[106] sind in Tabelle 18 gezeigt. Die Gitterparameter stimmen mit den für Einkristalle erhaltenen Literaturwerten^[106] gut überein.

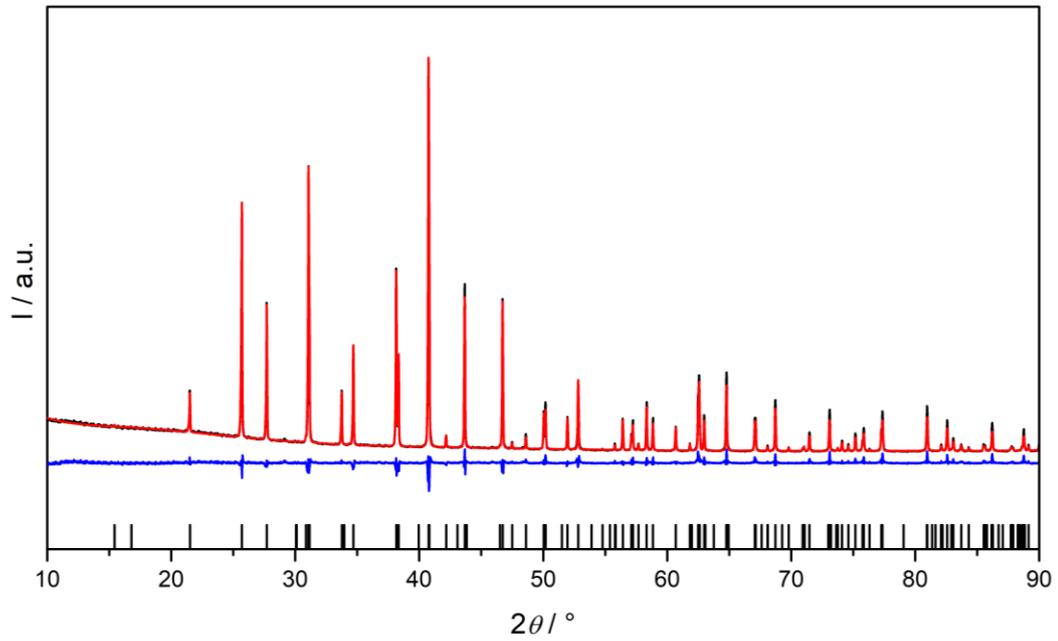


Abbildung 44: Röntgenpulverdiffraktogramm von YCrB_4 nach dem Sintern; schwarz: gemessene, rot: berechnete, blau: Differenzkurve. Die senkrechten, schwarzen Markierungen zeigen die Reflexlagen von YCrB_4 gemäß Literatur^[106].

Tabelle 18: Ergebnis der Rietveld-Anpassung des Röntgenpulverdiffraktogramms von YCrB_4 .

Summenformel	YCrB_4	YCrB_4 (Lit.) ^[106]
Phasenanteil / Gew.-%	100	-
Raumgruppe	<i>Pbam</i>	<i>Pbam</i>
Volumen der Elementarzelle / Å^3	236,1(3)	236,87
Gitterparameter / Å	$a = 5,940(4)$ $b = 11,48(8)$ $c = 3,463(3)$	$a = 5,972(5)$ $b = 11,46(1)$ $c = 3,461(4)$
Nullpunktverschiebung / $^\circ 2\theta$		0,0024(3)
Ordnung der Untergrundsfunktion		10
Anzahl verfeinerter Parameter		22
R_{exp}		1,50
R_{wp}		6,10
R_p		4,20
<i>GOF</i>		4,06

ErVB₄ konnte ebenfalls nach der thermischen Behandlung in der SPS-Anlage nahezu phasenrein gewonnen werden. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 45 dargestellt und das Ergebnis der Rietveld-Anpassung basierend auf Literaturdaten^[108] ist in Tabelle 19 gezeigt.

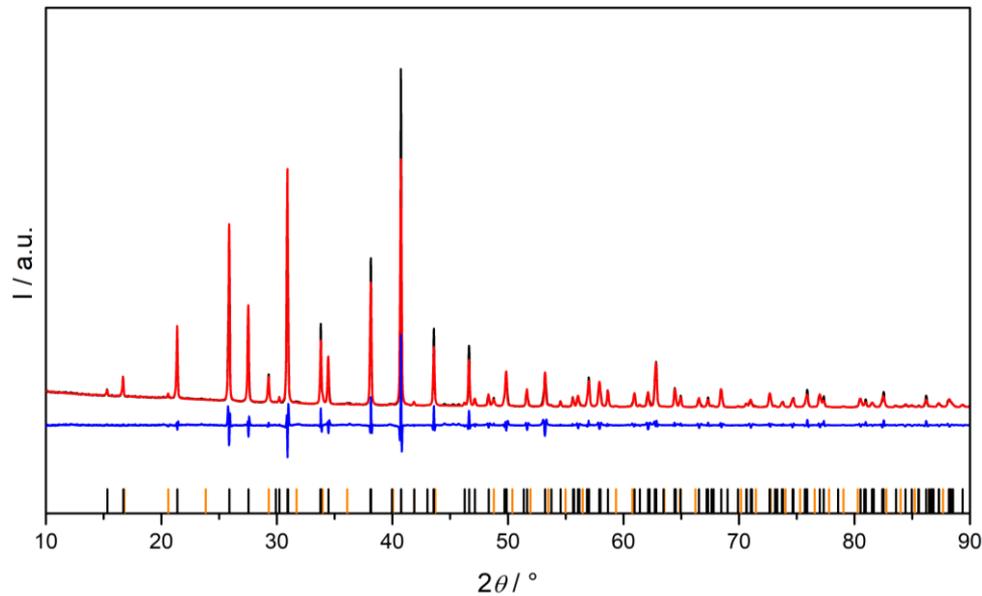


Abbildung 45: Röntgenpulverdiffraktogramm von ErVB₄ nach dem Sintern; schwarz: gemessene, rot: berechnete, blau: Differenzkurve. Die senkrechten, schwarzen Markierungen zeigen die Reflexlagen des Zielprodukts gemäß Literatur^[108], die orangenen Markierungen zeigen die Reflexlagen von Er₂O₃ gemäß Literatur^[111].

Tabelle 19: Ergebnis der Rietveld-Anpassung des Röntgenpulverdiffraktogramms von ErVB₄.

Summenformel	ErVB ₄	ErVB ₄ (Lit.) ^[99]	Er ₂ O ₃	Er ₂ O ₃ (Lit) ^[111]
Phasenanteil / Gew.-%	96,0(0)	-	4,01(0)	-
Raumgruppe	<i>Pbam</i>	<i>Pbam</i>	<i>Ia-3</i>	<i>Ia-3</i>
Volumen der Elementarzelle / Å ³	237,3(8)	237,6	1174,9(2)	1174,2
Gitterparameter / Å	<i>a</i> = 5,971(1) <i>b</i> = 11,56(2) <i>c</i> = 3,440(6)	5,979(1) 11,57(2) 3,434(6)	10,5521(5)	10,550(2)
Nullpunktverschiebung / °2θ	0,0063(6)			
Ordnung der Untergrundfunktion	10			
Anzahl verfeinerter Parameter	22			
<i>R</i> _{exp}	1,33			
<i>R</i> _{wp}	9,81			
<i>R</i> _p	6,65			
<i>GOF</i>	7,38			

3.4.4.3 Rietveld-Verfeinerung von ErCrB₄, ErFeB₄ und YFeB₄

Für die Rietveld-Verfeinerung von ErCrB₄, ErFeB₄ und YFeB₄ wurde das Strukturmodell von YCrB₄^[106] als Ausgangsmodell verwendet. Es wurden die Gitterparameter und die Atompositionen verfeinert. Für die Seltenerd- sowie Übergangsmetalle wurden die Auslenkungsparameter verfeinert. Die Auslenkungsparameter der Boratome wurden wegen der Anwesenheit schwerer Metallatome nicht verfeinert.

ErCrB₄ lag nach dem Aufschmelzen im Lichtbogenofen nicht phasenrein vor. Nach der Verdichtung wurde ein nahezu phasenreines Produkt erhalten. Lediglich ca. 2 % Er₂O₃ waren als Nebenphase enthalten. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 46 dargestellt und das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung ist in Tabelle 20 und Tabelle 21 gezeigt.

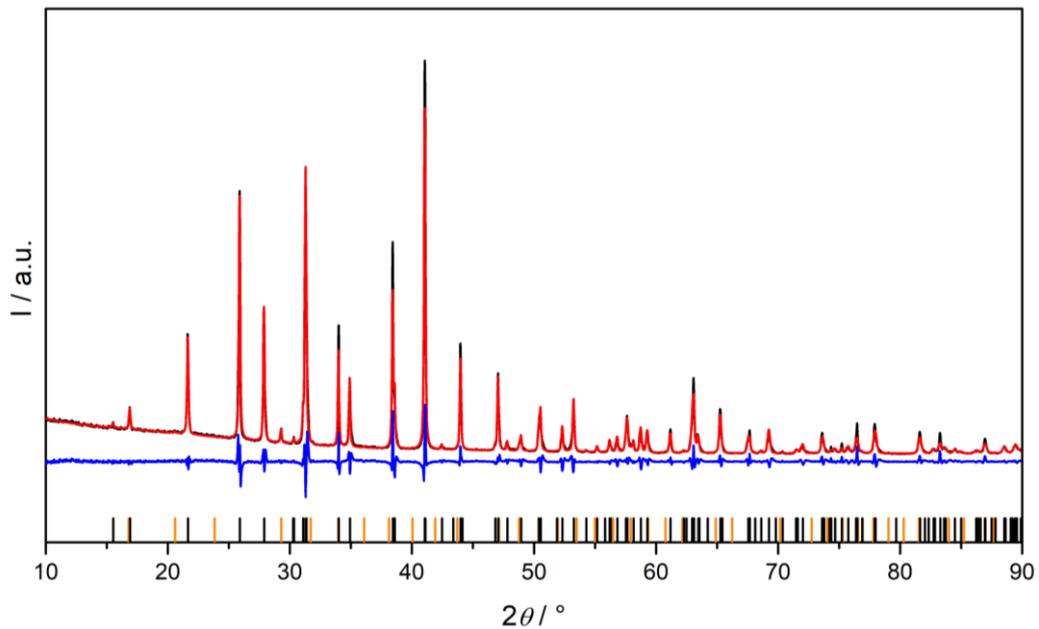


Abbildung 46: Röntgenpulverdiffraktogramm von ErCrB₄ nach dem Sintern; schwarz: gemessene, rot: berechnete, blau: Differenzkurve. Die senkrechten, schwarzen Markierungen zeigen die Reflexlagen des Zielprodukts gemäß Literatur^[106], die orangenen Markierungen zeigen die Reflexlagen von Er₂O₃^[111].

Tabelle 20: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms von ErCrB₄.

Summenformel	ErCrB ₄	ErCrB ₄ (Lit.) ^[106]	Er ₂ O ₃	Er ₂ O ₃ (Lit.) ^[111]
Phasenanteil / Gew.-%	98,7(1)	-	1,3(1)	-
Raumgruppe	<i>Pbam</i>	<i>Pbam</i>	<i>Ia-3</i>	<i>Ia-3</i>
Volumen der Elementarzelle / Å ³	231,6(4)	236,87	1174,5(4)	1174,2
Gitterparameter / Å	<i>a</i> = 5,906(5) <i>b</i> = 11,41(9) <i>c</i> = 3,436(3)	<i>a</i> = 5,774(5) <i>b</i> = 11,44(1) <i>c</i> = 3,433(4)	<i>a</i> = 10,551(2)	10,550(2)
Nullpunktverschiebung / °2θ	-0,0164(3)			
Ordnung der Untergrundfunktion	10			
Anzahl verfeinerter Parameter	22			
<i>R</i> _{exp}	1,29			
<i>R</i> _{wp}	9,98			
<i>R</i> _p	6,76			
<i>GOF</i>	7,77			

Tabelle 21: Kristallographische Daten von ErCrB₄.

Atomlage	Wyckoff-Lage	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> _{eq}
Er	4g	0,1243(2)	0,1510(1)	0	0,17(3)
Cr	4g	0,1275(6)	0,4196(3)	0	0,50(6)
B1	4h	0,274(3)	0,317(2)	1/2	1
B2	4h	0,366(4)	0,467(2)	1/2	1
B3	4h	0,393(5)	0,053(2)	1/2	1
B4	4h	0,471(3)	0,189(2)	1/2	1

ErFeB₄ lag nach der Verdichtung phasenrein vor. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 47 dargestellt und das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung ist in Tabelle 22 und Tabelle 23 gezeigt.

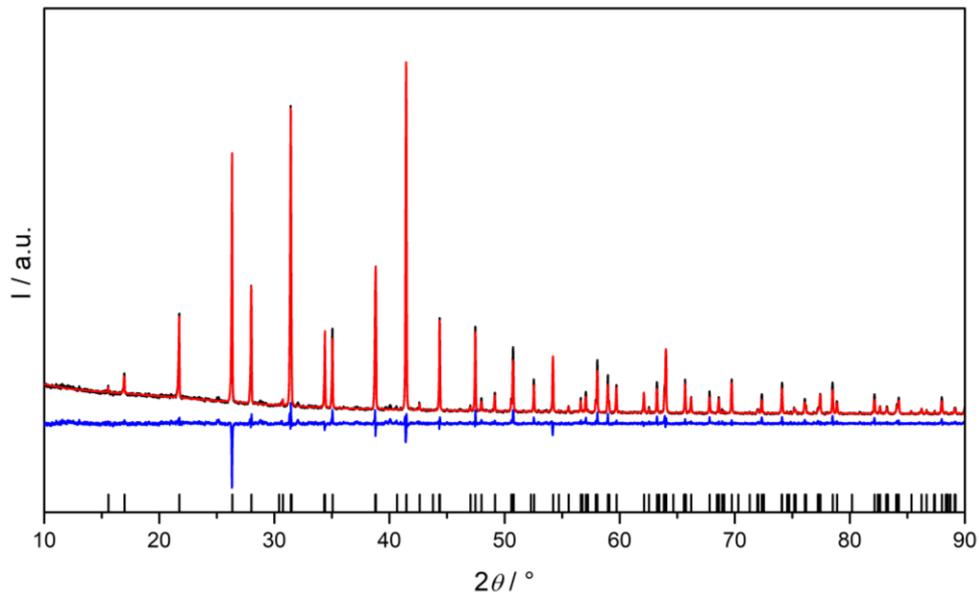


Abbildung 47: Röntgenpulverdiffraktogramm von ErFeB₄ nach dem Sintern; schwarz: gemessene, rot: berechnete, blau: Differenzkurve. Die senkrechten, schwarzen Markierungen zeigen die Reflexlagen des Produkts gemäß Literatur^[107].

Tabelle 22: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms von ErFeB₄.

Summenformel	ErFeB ₄	ErFeB ₄ (Lit.) ^[107]
Phasenanteil / Gew.-%	100	-
Raumgruppe	<i>Pbam</i>	
Volumen der Elementarzelle / Å ³	225,8(4)	224,45
Gitterparameter / Å	<i>a</i> = 5,876(6) <i>b</i> = 11,37(2) <i>c</i> = 3,382(3)	<i>a</i> = 5,86(1) <i>b</i> = 11,34(2) <i>c</i> = 3,377(5)
Nullpunktverschiebung / °2θ	-0,0066(4)	
Ordnung der Untergrundfunktion	10	
Anzahl verfeinerter Parameter	22	
<i>R</i> _{exp}	2,50	
<i>R</i> _{wp}	5,96	
<i>R</i> _p	4,21	
<i>GOF</i>	2,39	

Tabelle 23: Kristallographische Daten von ErFeB₄.

Atomlage	Wyckoff-Lage	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> _{eq}
Er	4g	0,1261(3)	0,1505(2)	0	0,17(3)
Fe	4g	0,1286(7)	0,4134(3)	0	0,44(9)
B1	4 <i>h</i>	0,285(4)	0,309(3)	1/2	1
B2	4 <i>h</i>	0,349(5)	0,471(2)	1/2	1
B3	4 <i>h</i>	0,372(6)	0,050(2)	1/2	1
B4	4 <i>h</i>	0,482(4)	0,186(3)	1/2	1

Nach der Verdichtung wurde nahezu phasenreines YFeB_4 erhalten. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 48 dargestellt und die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 24 und Tabelle 25 gezeigt.

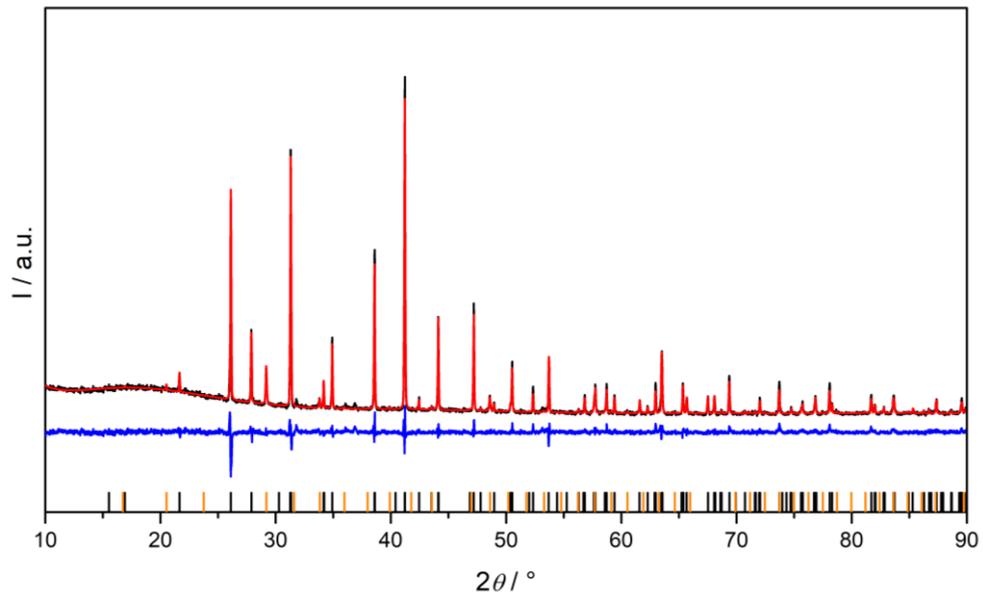


Abbildung 48: Röntgenpulverdiffraktogramm von YFeB_4 nach dem Sintern; schwarz: gemessene, rot: berechnete, blau: Differenzkurve. Die senkrechten, schwarzen Markierungen zeigen die Reflexlagen des Zielprodukts gemäß Literatur^[109], die orangenen Markierungen zeigen die Reflexlagen von Y_2O_3 gemäß Literatur^[112].

Tabelle 24: Ergebnis der Rietveld-Anpassung des Röntgenpulverdiffraktogramms von YFeB_4 .

Summenformel	YFeB_4	YFeB_4 (Lit.) ^[109]	Y_2O_3	Y_2O_3 (Lit.) ^[112]
Phasenanteil / Gew.-%	98,32(2)		1,68(2)	
Raumgruppe	<i>Pbam</i>	<i>Pbam</i>	<i>Ia-3</i>	<i>Ia-3</i>
Volumen der Elementarzelle / Å^3	229,7(6)	229,3	1188,57(2)	1192,36
Gitterparameter / Å	$a = 5,900(9)$ $b = 11,41(2)$ $c = 3,412(4)$	5,91(1) 11,40(2) 3,407(5)	$a = 10,59275(4)$	10,604(2)
Nullpunktverschiebung / $^\circ 2\theta$	-0,0107(5)			
Ordnung der Untergrundfunktion	10			
Anzahl verfeinerter Parameter	22			
R_{exp}	2,93			
R_{wp}	5,62			
R_{p}	3,97			
GOF	1,92			

Tabelle 25: Kristallographische Daten von YFeB_4 .

Atomlage	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Y	4g	0,1261(5)	0,1499(2)	0	0,16(6)
Fe	4g	0,1319(9)	0,4118(3)	0	0,48(6)
B1	4h	0,284(4)	0,309(2)	1/2	
B2	4h	0,382(8)	0,469(2)	1/2	
B3	4h	0,401(6)	0,048(2)	1/2	
B4	4h	0,484(4)	0,192(3)	1/2	

3.4.4.4 Beschreibung der Kristallstruktur

Alle synthetisierten Boride kristallisieren im $YCrB_4$ -Strukturtyp (Abbildung 39). In Abbildung 49 ist beispielhaft die Struktur von $ErFeB_4$ dargestellt. Hier erkennt man die für diesen Strukturtyp typischen intrinsischen Bor-Netze in Form von Ringen. Die Metall-Atome sind ebenfalls zwischen den Schichten positioniert, wobei das Seltenerdmetall innerhalb der Siebenringe und das Übergangsmetall innerhalb der Fünfringe positioniert ist.

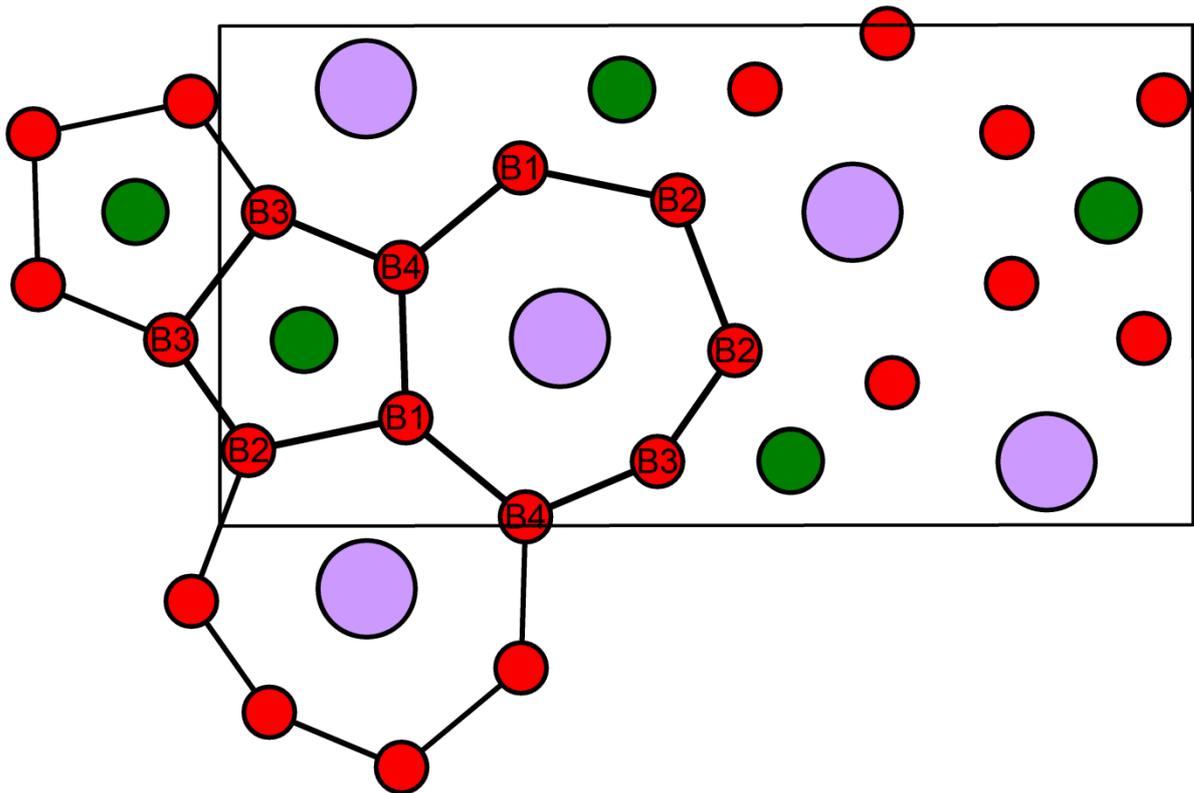


Abbildung 49: Struktur von $ErFeB_4$, Blickrichtung entlang der c -Achse. Rot: Bor, grün: Eisen, violett: Erbium.

In Tabelle 26 sind ausgewählte Bindungslängen der verfeinerten Verbindungen mit Literaturwerten im Vergleich dargestellt. Außerdem sind mittlere Bindungslängen der Boratome sowohl für die Fünfringe als auch für die Siebenringe aufgelistet. Die chromhaltigen Verbindungen weisen kleinere mittlere Bindungslängen innerhalb der Fünfringe auf als die übrigen Verbindungen. Die chromhaltigen Boride weisen die kürzesten Bindungen zwischen den Übergangsmetallatomen auf. Die Bindungslängen der SE-B-Atome liegen in einem ähnlichen Bereich zwischen 2,5 und 2,8 Å. Die Bindungslängen der ÜM-B-Atome liegen ebenso in einem ähnlichen Bereich zwischen 2,2 und 2,4 Å.

Tabelle 26: Vergleich ausgewählter Bindungslängen, mittlerer Bindungslängen und Bindungslängenbereiche von ErCrB₄, ErFeB₄ und YFeB₄ mit Literaturwerten von ErVB₄ und YCrB₄.

	ErCrB ₄	ErFeB ₄	YFeB ₄	ErVB ₄ ^[99]	YCrB ₄ ^[106]
SE-B / Å	2,60(2)-2,72(2)	2,50(3)-2,72(3)	2,62(3)-2,76(2)	2,61(8)-2,76(5)	2,59(2)-2,78(2)
SE-ÜM / Å	3,02(4)-3,08(4)	2,99(5)-3,06(6)	2,99(4)-3,07(5)	3,07(2)-3,12(2)	3,04(3)-3,09(3)
ÜM-B / Å	2,23(2)-2,30(2)	2,21(3)-2,30(3)	2,23(3)-2,35(3)	2,29(8)-2,32(5)	2,22(2)-2,30(2)
ÜM-ÜM / Å	2,37(1)	2,48(1)	2,55(1)	2,47(2)	2,38(2)
Mittelwert B-B (Fünfring) / Å	1,75(4)	1,76(5)	1,78(5)	1,80(2)	1,71(2)
Mittelwert B-B (Siebenring) / Å	1,79(3)	1,77(5)	1,77(5)	1,80(2)	1,83(2)

In Abbildung 50 sind die ermittelten Gitterparameter a , b und c sowie die Elementarzellenvolumina der Verbindungen über der Ordnungszahl des Übergangsmetalls aufgetragen. Da für diese Übergangsmetalle mit der Koordinationszahl 10 keine Ionenradien literaturbekannt sind, wurde als Ordnungskriterium die Ordnungszahl des Übergangsmetalls gewählt. Innerhalb einer Periode nimmt mit steigender Ordnungszahl der Ionenradius ab, weshalb wie erwartet mit steigender Ordnungszahl sowohl die Gitterparameter als auch die Elementarzellenvolumina anstiegen. Die Gitterparameter und die Elementarzellenvolumina der yttriumhaltigen Boride waren bei gleichem Übergangsmetall stets größer als die der erbiumhaltigen Boride. Dies war ebenfalls zu erwarten, weil der Ionenradius von Y³⁺ in isotypen Verbindungen größer ist als von Er³⁺. Der Gitterparameter c von ErCrB₄ entspricht nahezu dem Gitterparameter c von ErVB₄. Die Gitterparameter a und b entsprechen jedoch eher den Gitterparametern a und b von ErFeB₄. Dies kann damit erklärt werden, dass, wie zuvor erwähnt, der ÜM-ÜM-Abstand der chromhaltigen Verbindungen kürzer ist als bei den eisenhaltigen Verbindungen und ErVB₄, der ÜM-B-Abstand jedoch vergleichbar ist. Deshalb ist auch die mittlere Bindungslänge der Boratome der Fünfringe der chromhaltigen Verbindungen ebenfalls kürzer als die mittlere Bindungslänge der Boratome der Fünfringe der eisenhaltigen Verbindungen sowie von ErVB₄.

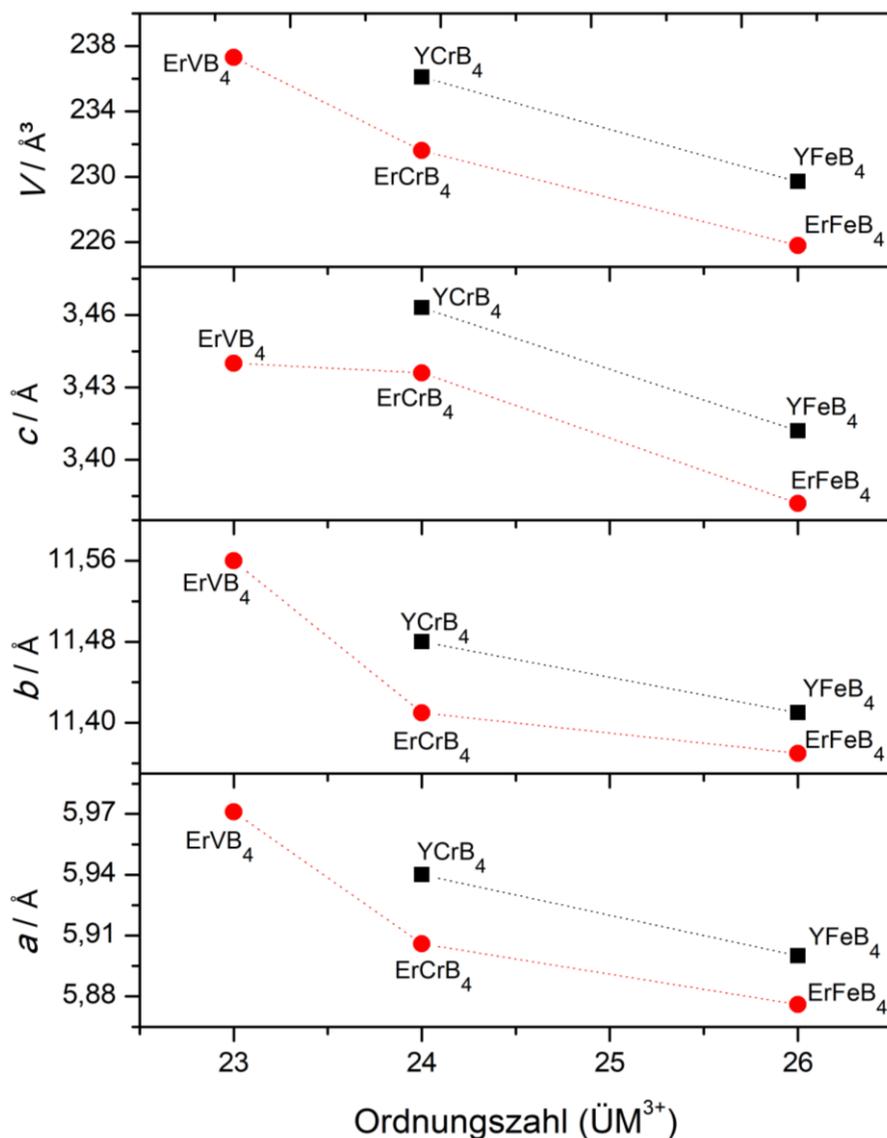


Abbildung 50: Gitterparameter und Elementarzellvolumina in Abhängigkeit der Ordnungszahl des Übergangsmetalls

In Tabelle 27 sind die auf Basis der Verfeinerungen erhaltenen Bindungslängen der Fünfringe, in Tabelle 28 die Bindungslängen der Siebenringe im Vergleich mit Literaturwerten aufgelistet. Die in dieser Arbeit bestimmten Bindungslängen liegen in den für Borverbindungen typischen Bereichen von 1,6-1,9 Å.

Tabelle 27: Bindungslängen der Fünfringe von ErCrB₄, ErFeB₄ und YFeB₄ im Vergleich mit Literaturwerten von ErVB₄ und YCrB₄.

	ErCrB ₄	ErFeB ₄	YFeB ₄	ErVB ₄ ^[99]	YCrB ₄ ^[106]
B1-B4 / Å	1,79(3)	1,77(5)	1,77(4)	1,87(2)	1,76(2)
B3-B4 / Å	1,62(4)	1,68(5)	1,72(4)	1,76(2)	1,61(2)
B3-B3 / Å	1,74(4)	1,89(6)	1,60(5)	1,77(2)	1,79(2)
B2-B3 / Å	1,82(4)	1,59(6)	1,89(6)	1,76(2)	1,66(2)
B1-B2 / Å	1,79(3)	1,88(5)	1,92(4)	1,83(2)	1,76(2)

Tabelle 28: Bindungslängen der Siebenringe von ErCrB₄, ErFeB₄ und YFeB₄ im Vergleich mit Literaturwerten von ErVB₄ und YCrB₄.

	ErCrB ₄	ErFeB ₄	YFeB ₄	ErVB ₄ ^[99]	YCrB ₄ ^[106]
B1-B4 / Å	1,79(3)	1,77(5)	1,77(4)	1,87(2)	1,76(2)
B1-B4 / Å	1,87(3)	1,82(5)	1,79(4)	1,80(2)	1,97(2)
B3-B4 / Å	1,62(4)	1,68(5)	1,72(4)	1,76(2)	1,61(2)
B2-B3 / Å	1,82(4)	1,59(6)	1,89(6)	1,76(2)	1,66(2)
B2-B2 / Å	1,75(4)	1,89(6)	1,56(6)	1,78(2)	2,07(2)
B1-B2 / Å	1,79(3)	1,88(5)	1,92(4)	1,83(2)	1,76(2)
B1-B4 / Å	1,87(3)	1,82(5)	1,79(4)	1,80(2)	1,97(2)

3.4.4.5 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und energiedispersiv-röntgenspektroskopische Analysen

Zur Untersuchung der Oberfläche und zur Überprüfung der Element-Verhältnisse in den synthetisierten Boriden wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht und energiedispersiv-röntgenspektroskopische Analysen durchgeführt. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sind in Abbildung 51 dargestellt, die Ergebnisse der energiedispersiv-röntgenspektroskopischen Analysen sind in Tabelle 29 zusammengefasst. Dabei ist zu erkennen, dass die Proben nach dem Polierprozess eine weitgehend glatte Oberfläche aufwiesen. Die weißen Punkte stammen von Korund, das als Schleifmittel eingesetzt wurde. Bei den eisenhaltigen Verbindungen waren in den Aufnahmen Risse sichtbar. Die Risse sind vermutlich während der Verdichtung bei Temperaturen von 1600 bis 1700 °C und einem Druck von 100 MPa verursacht worden. Bei den vanadium- und chromhaltigen Verbindungen waren vereinzelt dunkle Bereiche zu erkennen, welche sich bei Hinzunahme der energiedispersiv-röntgenspektroskopischen Analyseergebnisse als vanadium- bzw. chromreicher ergaben.

Das Seltenerdmetall-/Übergangsmetallverhältnis entsprach unter Berücksichtigung des Fehlers bei 8-9 Messungen nahezu dem gewünschten Verhältnis (Tabelle 29). Dies unterstützt die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie aus Kapitel 3.4.4.1.

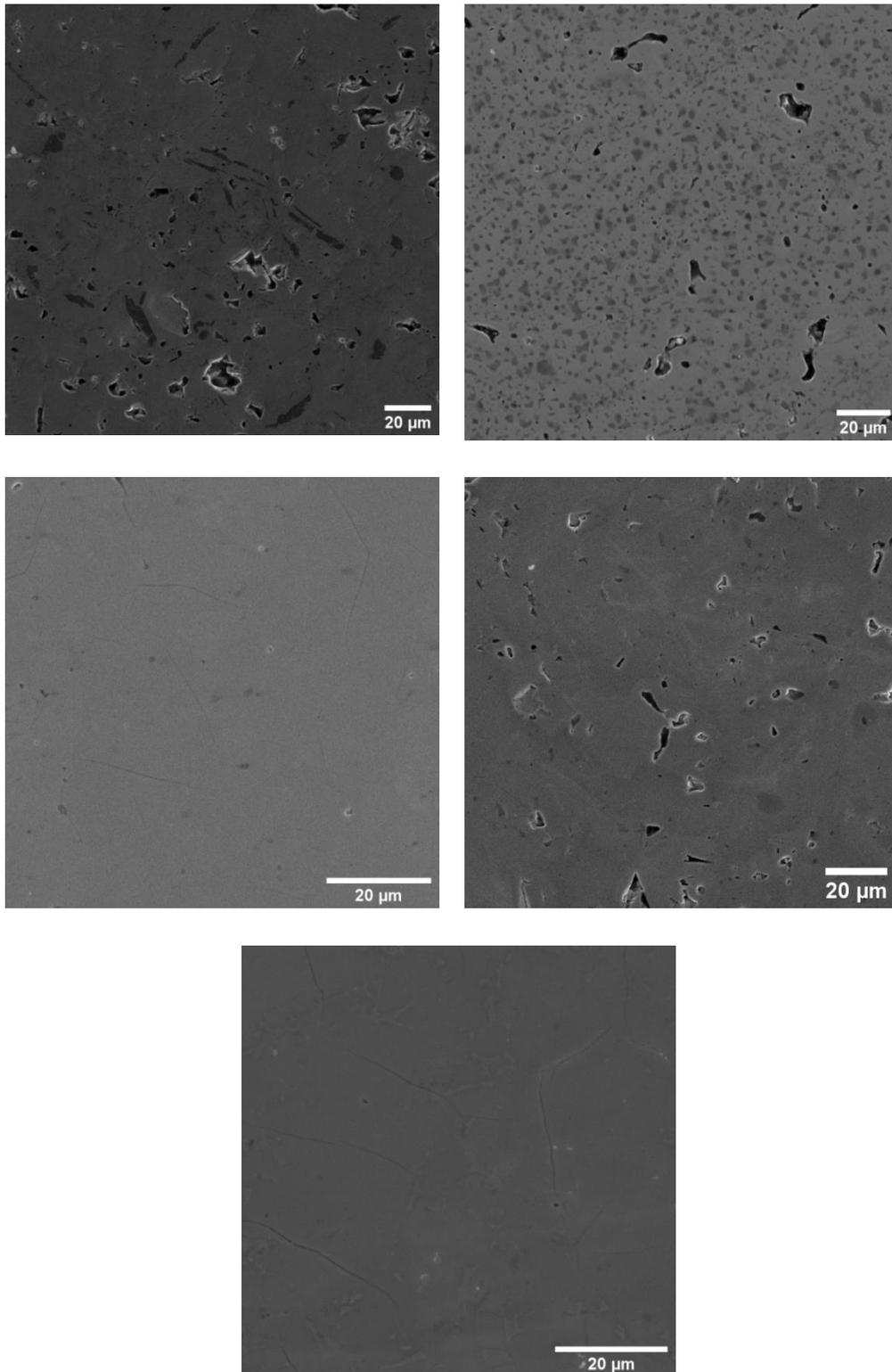


Abbildung 51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen. ErVB₄ (links oben), ErCrB₄ (rechts oben), ErFeB₄ (mitte links), YCrB₄ (mitte rechts), YFeB₄ (unten).

Tabelle 29: Ergebnisse der energiedispersiv-röntgenspektroskopischen Analyse für ErVB₄, ErCrB₄, ErFeB₄, YCrB₄ und YFeB₄.

Verbindung	Element	Atom %	Fehler %	Anzahl Messpunkte
ErVB ₄	Er	55,5	3,9	9
	V	46,5	4,8	
ErCrB ₄	Er	46,8	7,4	8
	Cr	53,2	5,3	
ErFeB ₄	Er	46,5	3,2	9
	Fe	53,5	3,0	
YCrB ₄	Y	47,3	3,4	8
	Cr	52,7	4,3	
YFeB ₄	Y	47,9	2,9	9
	Fe	52,1	2,5	

3.4.4.6 Härte

Zur Minimierung von Messfehlern während der Härtebestimmung ist eine möglichst glatte und kratzerfreie Probenoberfläche notwendig, um Abweichungen von einer senkrechten Lastaufbringung und Mikrorissbildung zu vermeiden. Daher wurden die in dieser Arbeit hergestellten Boride nach der Verdichtung mittels SPS einem Schleifprozess unterzogen. Nach der mechanischen Entfernung der Graphitfolie mithilfe einer Diamantschleifplatte wurden Schleifpapiere verschiedener Körnung (800, 1200, 2500, 4000) nacheinander zur Vorpolitur verwendet. Nach jedem Vorpolierschritt, der je nach Probenverhalten unterschiedlich lange durchgeführt wurde, wurde die Oberfläche mithilfe von Poliertüchern in einer Poliermaschine glatt poliert. Dabei wurde Diamantpaste mit einer Diamantgröße von 3 μm , 1 μm und $\frac{1}{4}$ μm verwendet und mit wasserbasiertem Schleifmittel ca. 20 min poliert.

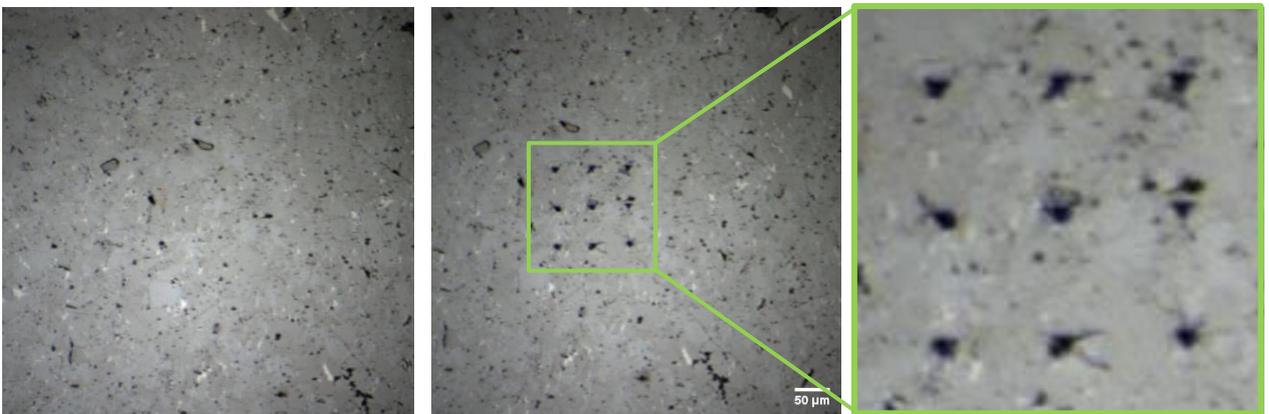
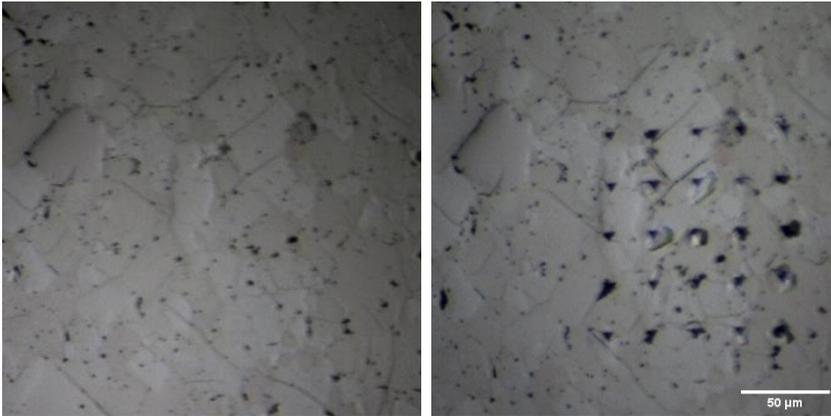


Abbildung 52: Mikroskopische Aufnahmen der Probenoberflächen vor (links) und nach (Mitte, rechts) dem Eindruck der Berkovich-Pyramide (oben: ErFeB_4 , unten: YFeB_4).

Die resultierende, wechselnde Oberflächenqualität wird beispielhaft in Abbildung 52 (links) für ErFeB_4 und YFeB_4 verdeutlicht. Für ErFeB_4 waren feine, rissartige Strukturen erkennbar, die für YFeB_4 fehlten. Die Auswirkung der Oberflächenstruktur wird bei genauerer Betrachtung der Eindrücke (Abbildung 52, Mitte) deutlich. Während für ErFeB_4 bei manchen Eindrücken Verbindungen zu den erwähnten rissartigen Strukturen sichtbar sind, zeigt die Detailaufnahme der Eindrücke von YFeB_4 (Abbildung 52, rechts) bei manchen Eindrücken feine Risse, die konzentrisch auf die Eindruckstelle zulaufen und vermutlich durch Sprödhheit hervorgerufen wurden.

Diese Betrachtung verdeutlicht die Notwendigkeit, Eindringkurven darauf zu prüfen, ob die Eindrücke in Löchern oder Korngrenzen zu Abweichungen führen, und entsprechende Messungen von der Auswertung auszuschließen.

Tabelle 30: Eindringhärten und E-Module.

Verbindung	Max. Prüfkraft / mN	Max. Eindringtiefe / μm	E-Modul / GPa	Härte / GPa
ErCrB ₄	551	1119	806 ± 369,8	28 ± 6,8
ErFeB ₄	594	1386	380 ± 31,8	19 ± 2,3
ErVB ₄	603	1310	554 ± 100,1	21 ± 3,5
YCrB ₄	593	1276	441 ± 49,7	24 ± 4,5
YFeB ₄	586	1370	388 ± 21,8	19 ± 2,0

Die Ergebnisse der Härtemessungen sowie die bestimmten E-Module sind in Abbildung 55 dargestellt. Aus den Mittelwerten der Härten sowie den Standardabweichungen lassen sich zwei Trends erkennen. Die Standardabweichungen waren einerseits überproportional größer, je höher der gemessene Härtemittelwert war, was auf die Streuung der Messwerte durch Sprödhheit zurückzuführen ist. Andererseits zeigt sich, dass das Übergangsmetall den ausschlaggebenden Einfluss auf die Härte der Verbindung zu haben schien. So wiesen die chromhaltigen Boride die höchsten Härten auf, für ErCrB₄ 26±7,8 GPa und für YCrB₄ 24±4,5 GPa. Die eisenhaltigen Boride wiesen mit ca. 19 GPa geringere Härten auf. Die Härte von ErVB₄ betrug 21 GPa (Tabelle 30). Diese Reihenfolge ist konsistent mit der Reihenfolge der Härten der Übergangsmetalle. Chrom, Vanadium und Eisen haben Mohshärten von 8,5, 7 und 4.

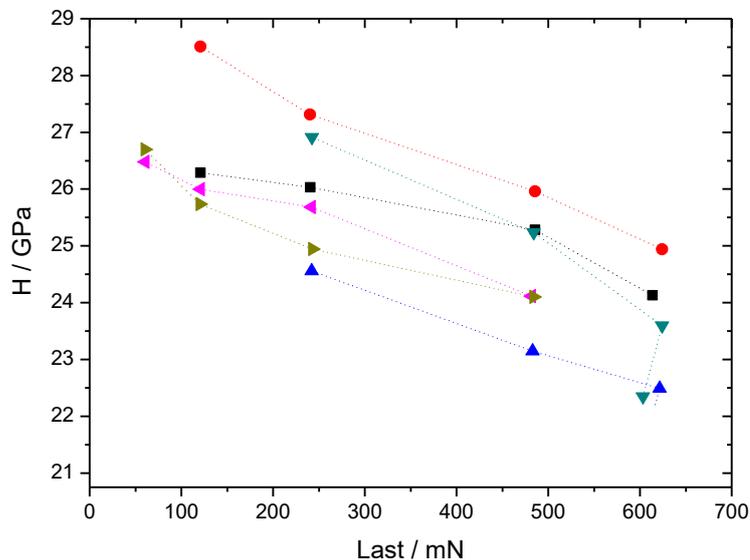


Abbildung 53: Auftragung der Härte gegen Last für mehrere Indentationen in YCrB₄.

Die im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Boride wiesen wie viele Übergangsmetallboride, die in der Literatur^{[56] [113]} beschrieben wurden, nicht nur hohe Härten, sondern damit einhergehend auch Sprödhheit auf, was sich in den großen Standardabweichungen der gemessenen Härtewerte widerspiegelte. Die hohen Härten bedingten gleichzeitig starke

Rissbildungsneigung. Wie bereits oben beschrieben führten kleinste Fehler in der Oberfläche zu Rissöffnungen und -wachstum an der Eindruckstelle. Die Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem Nanoindenter mit Berkovich-Spitze mit einer maximalen Prüfkraft von 0,6 N durchgeführt. Dadurch wurden stochastische Messfehler minimiert und die ermittelten Härten waren nahezu unabhängig von der Prüfkraft (Abbildung 53). Dennoch zeigte sich der typische, in der Literatur oftmals für Boride diskutierte Size-Effekt^{[114] [115]}, der auf lastabhängige Effekte bei plastischen Vorgängen in der Mikrostruktur zurückzuführen ist. Je kleiner die Prüfkraft, desto höher der elastische Anteil an der Deformation im Probenkörper. Bei Verwendung der Nanoindentation wird die elastische Deformation berücksichtigt, weshalb diese Methode für Materialien hoher Härte genauer ist. Im Umkehrschluss sind Untersuchungen der Härte mittels Vickers-Methode ungenauer, da insgesamt höhere Prüfkräfte wirken. Die ausschließliche Berücksichtigung des plastischen Anteils verursacht nach Kaner *et al.*^[56] starke Abhängigkeiten von der Prüfkraft.

Charakteristisch für Boride sind auch die sogenannten Pop-in-Effekte^[54], die in dieser Arbeit beobachtet wurden. Die Eindringkurve von YCrB_4 zeigt sie beispielhaft (Abbildung 54), etwa bei einer Eindringtiefe von 400 und 600 nm. Pop-in-Effekte stellen sich als plötzliche Erhöhung der Eindringtiefe bei nahezu gleichbleibender Last dar.

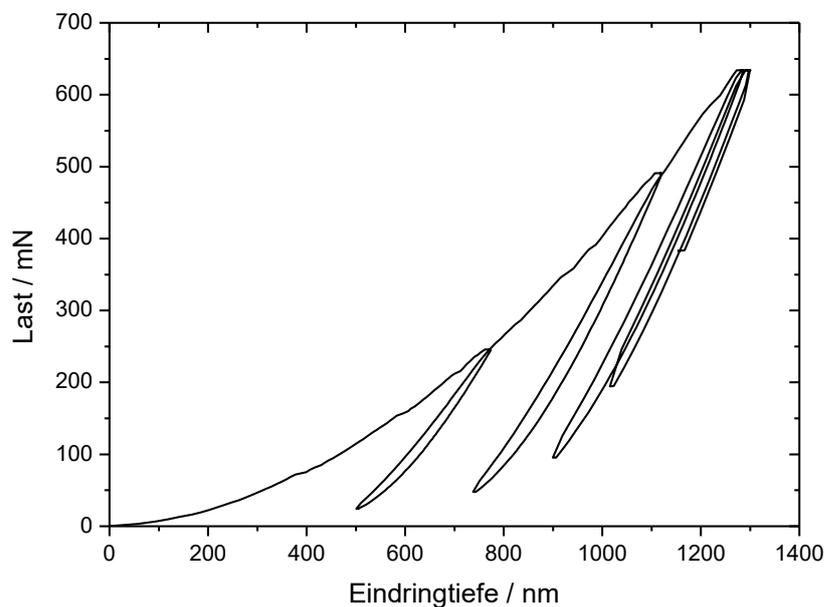


Abbildung 54: Mittels Nanoindentation gemessene Last in Abhängigkeit der Eindringtiefe von YCrB_4 .

Die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Boride wurden am Arbeitskreis Theory of Magnetic Materials der TU Darmstadt theoretisch vorhergesagt.^[116] Zur Ermittlung wurden mithilfe der AELAS-Methode (Automatic Elastic property derivations via high-throughput first-principles computation)^[117] die elastischen Konstanten C_{ij} für den orthorhombischen YCrB_4 -Strukturtyp berechnet, was wiederum die Berechnung von E-Modul, Schermodul, Kompressionsmodul, Poissonzahl und Pugh-Verhältnis ermöglichte. Die Härte wurde mit einem

erweiterten Modell^[118] berechnet. Die in dieser Arbeit erhaltenen, experimentellen Ergebnisse sind im Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen^[116] in Abbildung 55 dargestellt.

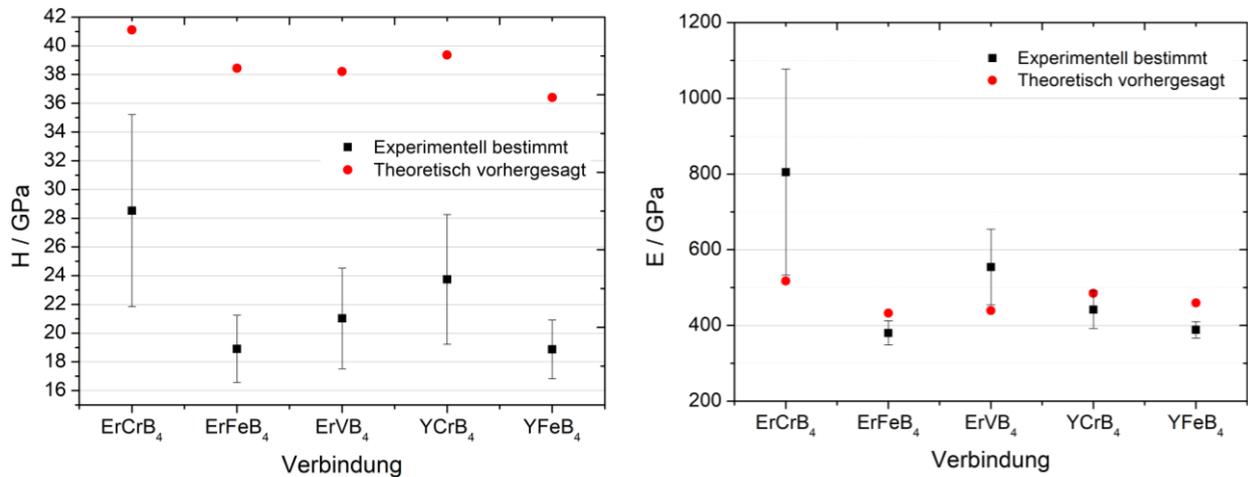


Abbildung 55: Gemessene Härten und E-Module von ErCrB₄, ErFeB₄, ErVB₄, YCrB₄ und YFeB₄ im Vergleich mit theoretisch^[116] vorhergesagten Werten.

Bei den Absolutwerten der Härten zeigten sich Abweichungen zwischen den in dieser Arbeit experimentell bestimmten Ergebnissen und den theoretischen Vorhersagen. Die Abweichung der Absolutwerte ist darauf zurückzuführen, da für die theoretische Bestimmung die Härte anhand elastischer Eigenschaften bestimmt wurde, obwohl für die Härte plastische Verformungen maßgeblich sind.^[116] Die Absolutwerte der E-Module stimmen hingegen besser überein. Theoretisch wurde vorhergesagt, dass die chromhaltigen Boride und insbesondere ErCrB₄ gegenüber ErFeB₄, ErVB₄ und YFeB₄ die höchsten Härten und die höchsten E-Module aufwiesen,^[116] was in dieser Arbeit experimentell bestätigt wurde. Der Effekt wurde ebenfalls in einer anderen Untersuchung für YCrB₄ im Vergleich zu YFeB₄ theoretisch vorhergesagt.^[104] Für die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Boride wurden kovalente Bindungen als Hauptursache identifiziert,^[104] was sich in der berechneten Poisson-Zahl nahe 0,1 widerspiegelte (Tabelle 32 im Anhang). Die chromhaltigen Verbindungen werden durch starke, kovalente Metall-Boratombindungen charakterisiert,^[103] was mit den in dieser Arbeit beobachteten höheren Härte-Werten und E-Modulen von ErCrB₄ und YCrB₄ übereinstimmt.

Hickey und Brgoch^[119] beobachteten in einer Messreihe an Sc₂(Ru₄TM)B₄ mit TM = Ta, W, Re, Os, Ir höhere Härtewerte für TM = W, Re. Dies führten sie auf Optimum in der Valenzelektronenzahl zurück, was wiederum der schubspannungsinduzierten plastischen Verformung entgegenwirke. Diese Beobachtung ist analog zu den in dieser Arbeit beobachteten höheren Härtewerten der chromhaltigen Boride innerhalb der Reihe V, Cr, Fe.

Insgesamt zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen theoretisch vorhergesagtem und gemessenem Materialverhalten, was eine hohe Verlässlichkeit der Messergebnisse indiziert. Die

von Akopov und Kaner *et al.*^[105] gemessenen höheren Härtewerte von YCrB₄ von $38 \pm 2,29$ GPa bei kleinen Prüfkraften von 0,5 N können mit der ungenauen optischen Vermessung der sehr kleinen Eindrücke erklärt werden, wogegen bei der in dieser Arbeit verwendeten Nanoindentation durch die integrierte Tiefenmessung höhere Genauigkeiten zu erwarten sind.

3.4.4.7 Thermoelektrische Eigenschaften

Zur Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften und Gütewerte von SEMB₄ wurden temperaturabhängige Messungen an den kompaktierten Proben durchgeführt.

Insgesamt wurden $\alpha, c_p, \lambda, \sigma, S$ und ZT in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 100 bis 800 °C gemessen, wobei zur Prüfung der Reproduzierbarkeit je zwei Messzyklen nacheinander durchgeführt wurden. An verdichteten Presslingen wurden simultan elektrische Widerstände und Seebeck-Koeffizienten S gemessen, was die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeiten σ ermöglichte. Mittels Laserflashmethode wurden die Wärmediffusivitäten α bestimmt. An zerbrochenen Presslingen wurden die Dichten mittels Pyknometer und die Wärmekapazitäten mittels DSC gemessen, was schließlich die Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten λ ermöglichte. Letztlich ermöglichte die Messung der vorgenannten Größen die Berechnung der thermoelektrischen Gütewerte ZT .

In Abbildung 56 sind die thermoelektrischen Eigenschaften von YCrB₄ in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Dichte wurde zu 5,04 g/cm³ gemessen, was zu 97 % der anhand kristallographischer Daten theoretisch ermittelten Dichte von 5,18 g/cm³ entspricht. Erwartungsgemäß zeigten die Wärmediffusivitäten eine sinkende und die Wärmekapazitäten eine steigende Annäherung an nahezu konstante Werte, für die Wärmediffusivitäten bei minimal 0,026 cm²/s und für die Wärmekapazität bei maximal 2,4 J/(g K). Damit lagen verhältnismäßig geringe Wärmediffusivitäten bei gleichzeitig relativ hohen Wärmekapazitäten vor, was sich in hohen Wärmeleitfähigkeiten von 31 bis 35 W/(m K) äußerte. Die elektrischen Leitfähigkeiten lagen zwischen $5 \cdot 10^4$ und $8 \cdot 10^4$ S/m und nahmen mit steigender Temperatur zu. Es handelt sich bei YCrB₄ also um einen Halbleiter. Die Seebeck-Koeffizienten sind negativ mit positivem Gradienten. YCrB₄ ist also n-halbleitend. Der berechnete maximale Gütefaktor liegt bei ca. 0,1 bei 200 °C. Die Dimension ist über den gesamten Temperaturbereich so gering, dass diese Verbindung für thermoelektrische Anwendungen uninteressant ist.

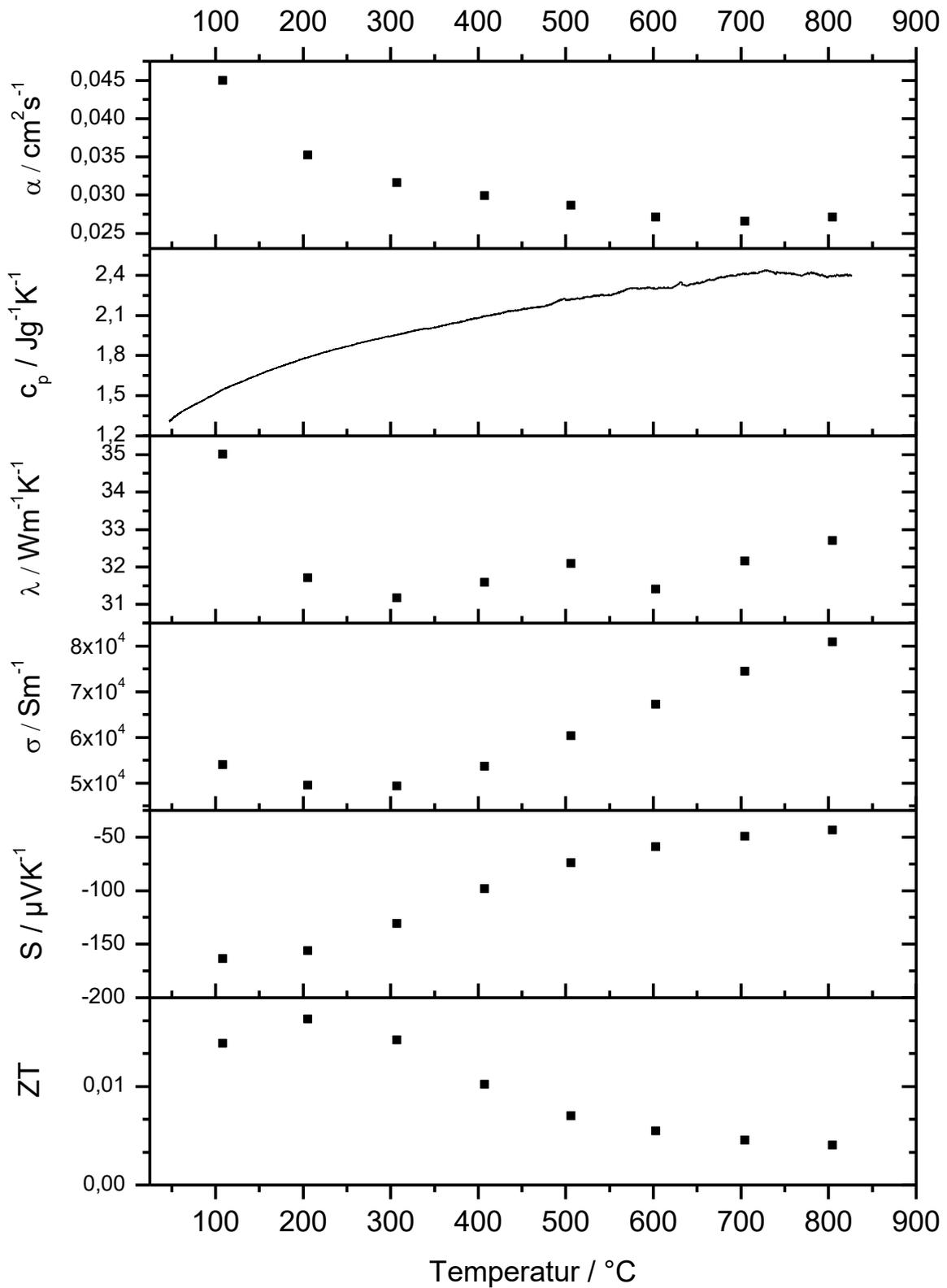


Abbildung 56: Thermoelektrische Eigenschaften und die berechneten thermoelektrischen Güterwerte von YCrB_4 .

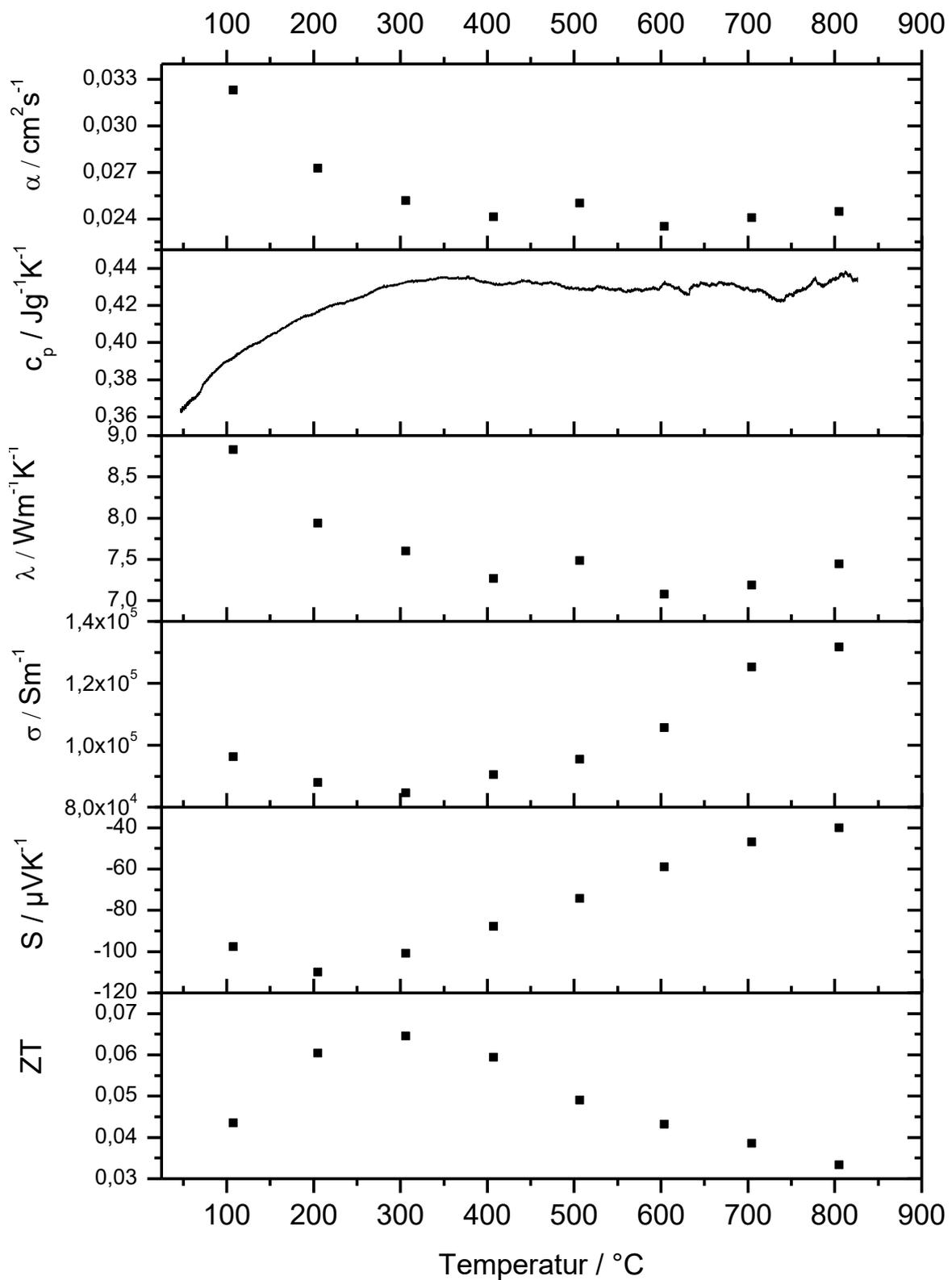


Abbildung 57: Thermoelektrische Eigenschaften und die berechneten thermoelektrischen Güterwerte von ErCrB_4 .

Die thermoelektrischen Eigenschaften ErCrB_4 sind in Abbildung 57 dargestellt. Die gemessene Dichte $7,18 \text{ g/cm}^3$ entspricht zu 95 % der kristallographischen Dichte von $7,54 \text{ g/cm}^3$. Die Wärmediffusivitäten nahmen mit steigender Temperatur ab auf $0,024 \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Wärmekapazitäten hingegen stiegen erwartungsgemäß mit der Temperatur auf einen konstanten maximalen Wert von $0,43 \text{ J}/(\text{g K})$. Damit lagen vergleichsweise geringe Wärmediffusivitäten bei niedrigen Wärmekapazitäten vor, was sich in niedrigen Wärmeleitfähigkeiten von 7 bis $9 \text{ W}/(\text{m K})$ äußerte. Die elektrischen Leitfähigkeiten lagen zwischen $8 \cdot 10^4$ und $1,4 \cdot 10^5 \text{ S/m}$. Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeiten und die Seebeck-Koeffizienten wiesen die Verbindung als n-Typ-Halbleiter aus. Die berechneten Gütewerte lagen bei maximal 0,01 bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

In Abbildung 58 sind die thermoelektrischen Eigenschaften von ErFeB_4 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die gemessene Dichte von $7,96 \text{ g/cm}^3$ liegt 1,5 % oberhalb der kristallographischen Dichte von $7,84 \text{ g/cm}^3$, was durch Messungenauigkeiten erklärt werden kann. Die Wärmediffusivitäten nahmen wie bei den chromhaltigen Boriden mit steigender Temperatur ab und das Minimum betrug $0,023 \text{ cm}^2/\text{s}$ für Temperaturen über $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Wärmekapazitäten erreichten einen konstanten maximalen Wert von $0,5 \text{ J}/(\text{g K})$ für Temperaturen größer $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Wärmeleitfähigkeit von ErFeB_4 betrug maximal $9 \text{ W}/(\text{m K})$ bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Die elektrischen Leitfähigkeiten lagen zwischen $2,5 \cdot 10^5$ und $5 \cdot 10^5 \text{ S/m}$. Anders als die zuvor diskutierten Verbindungen erwies sich ErFeB_4 als Metall. Die Seebeck-Koeffizienten waren negativ mit positivem Gradienten. Die ZT-Werte ergaben sich zu maximal 0,01.

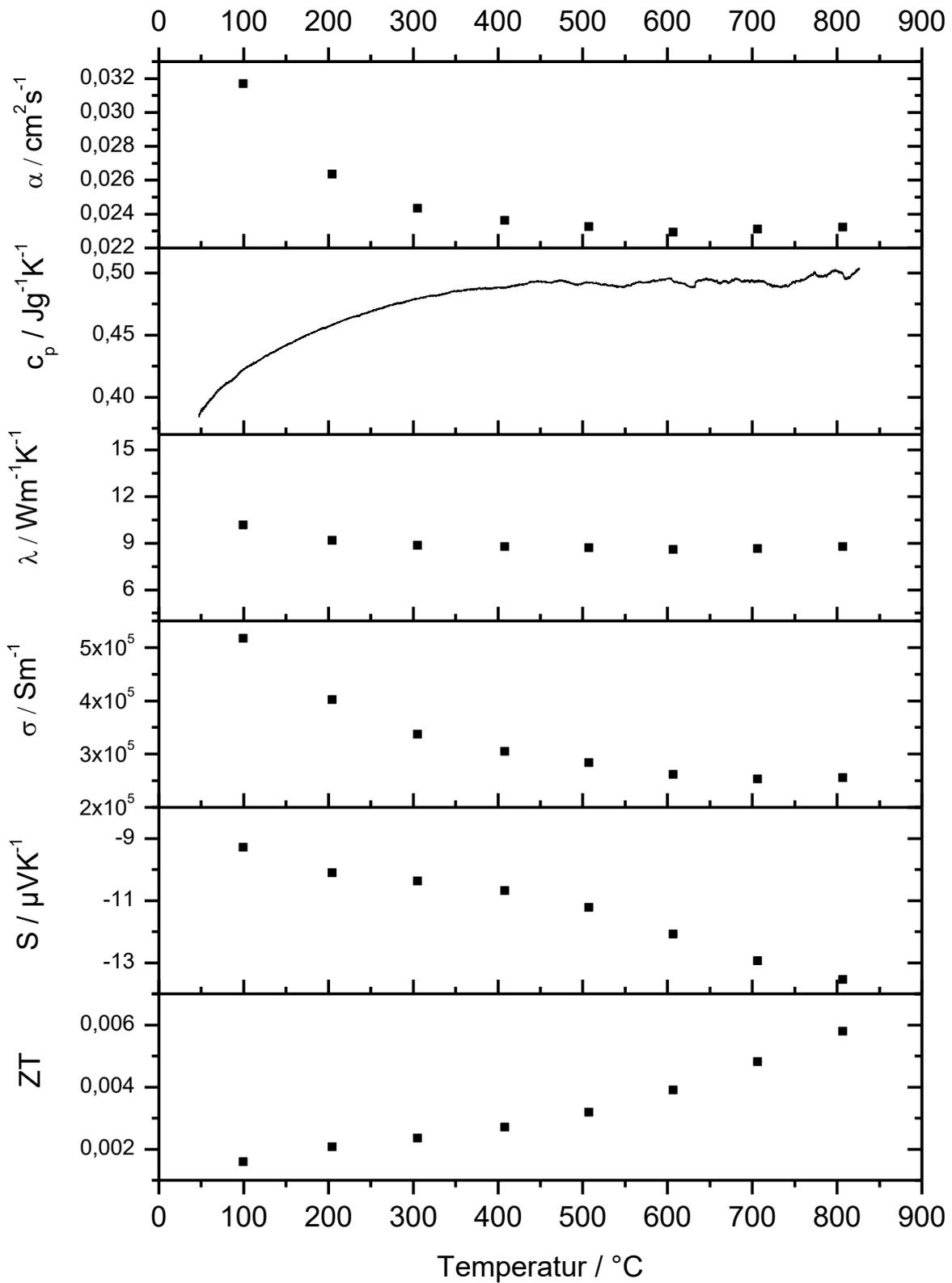


Abbildung 58: Thermoelektrische Eigenschaften und die berechneten thermoelektrischen Güterwerte von ErFeB_4 .

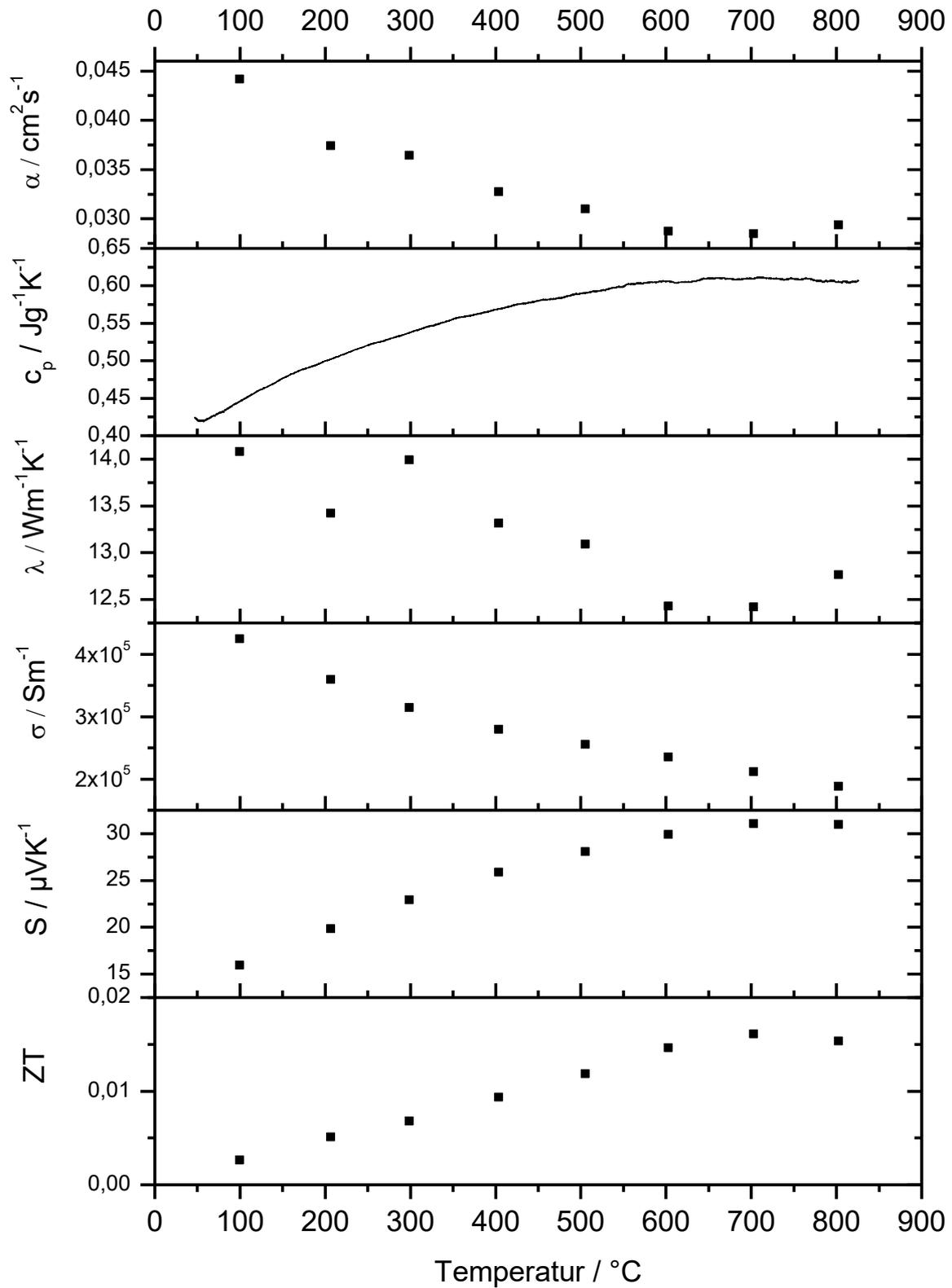


Abbildung 59: Thermoelektrische Eigenschaften und die berechneten thermoelektrischen Güterwerte von ErVB₄.

Hinsichtlich der Seebeck-Koeffizienten nimmt ErVB_4 unter den hier diskutierten Boriden eine Sonderrolle ein (Abbildung 59). Sie hatten ein positives Vorzeichen und nahmen mit der Temperatur von 15 auf $30 \mu\text{V/K}$ zu. Die gemessene Dichte betrug $7,14 \text{ g/cm}^3$ und entsprach fast der kristallographischen Dichte von $7,32 \text{ g/cm}^3$. Die Probe war demnach zu 98 % verdichtet. Die niedrigen Wärmeleitfähigkeiten ($14 - 12,5 \text{ W/(m K)}$) waren in geringen Wärmediffusivitäten von $0,04$ bis $0,025 \text{ cm}^2/\text{s}$ und hohen Wärmekapazitäten (max. $0,6 \text{ J/(g K)}$) begründet. Die ZT-Werte betragen maximal ca. $0,015$ bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Die elektrischen Leitfähigkeiten betragen maximal $4 \cdot 10^5 \text{ S/m}$.

Abbildung 60 zeigt die thermoelektrischen Eigenschaften von YFeB_4 . Die Dichte betrug $5,56 \text{ g/cm}^3$. Die Wärmediffusivitäten sanken mit steigender Temperatur geringfügig von $0,04$ auf $0,03 \text{ cm}^2/\text{s}$. Das Maximum der Wärmekapazitäten lag bei $1,9 \text{ J/(g K)}$. Die Wärmeleitfähigkeiten nahmen mit der Temperatur von 28 auf 31 W/(m K) zu und lagen damit im oberen Bereich der hier diskutierten Boride. Die elektrischen Leitfähigkeiten nahmen mit steigender Temperatur von $8 \cdot 10^5$ auf $4 \cdot 10^5 \text{ S/m}$ ab und lagen im Bereich von metallischen Verbindungen. Die Seebeck-Koeffizienten waren negativ. Die aus den thermoelektrischen Eigenschaften berechneten Gütewerte nahmen mit der Temperatur zu und YFeB_4 besitzt bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ einen maximalen Gütewert von $0,002$.

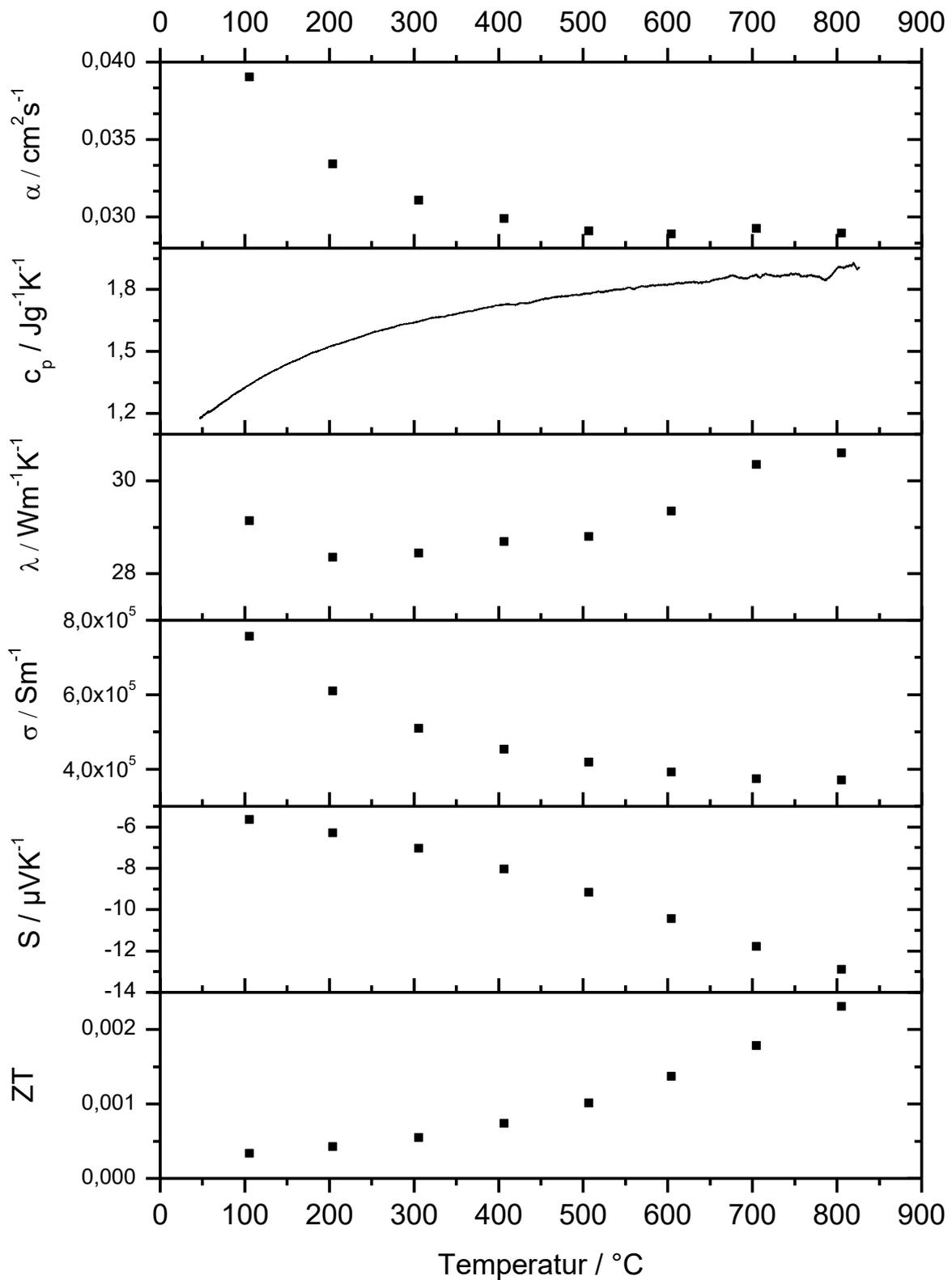


Abbildung 60: Thermoelektrische Eigenschaften und die berechneten thermoelektrischen Gütewerte von YFeB_4 .

Die thermoelektrischen Eigenschaften von $SEMB_4$ mit $SE = Y, Er$ und $M = V, Cr, Fe$ sind im Vergleich in Abbildung 61 bis Abbildung 65 dargestellt.

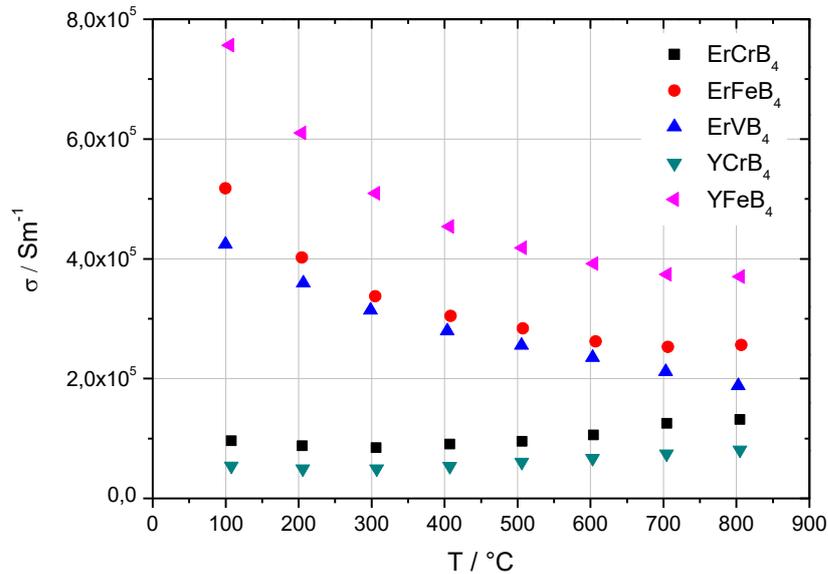


Abbildung 61: Elektrische Leitfähigkeiten von $ErVB_4$, $ErCrB_4$, $ErFeB_4$, $YCrB_4$ und $YFeB_4$.

Die elektrischen Leitfähigkeiten (Abbildung 61) der Verbindungen $ErFeB_4$, $YFeB_4$ und $ErVB_4$ nahmen mit steigender Temperatur ab, die elektrischen Leitfähigkeiten von $ErCrB_4$ und $YCrB_4$ nahmen mit steigender Temperatur zu. Folglich waren die untersuchten chromhaltigen Boride Halbleiter, während die übrigen untersuchten Boride metallisches Verhalten zeigten.

Gemäß der von Jemmis *et al.* eingeführten mno-Regel^[120] ist allerdings von metallischem Verhalten für alle Boride auszugehen, da die 40 bindenden Orbitale stets überfüllt sind, also ein Überschuss an Elektronen und damit ein teilweise besetztes Leitungsband vorhanden sind. Mit dem beobachteten halbleitenden Charakter der chromhaltigen Boride weichen diese demnach von dieser Regel ab, was durch Simonson *et al.*^[5] ebenfalls für $YCrB_4$ gezeigt werden konnte. Das halbleitende Verhalten wird auf die Hybridisierung der d-Orbitale der Chromatome zurückgeführt. Dieser Effekt wurde in der Literatur ebenfalls für $YMoB_4$ und YWB_4 diskutiert.^[5] Die chromhaltigen Verbindungen werden durch starke, kovalente Metall-Boratombindungen charakterisiert.^[103] Die teilweise vorhandenen, geringen Oxidverunreinigungen der hier untersuchten Verbindungen sind Isolatoren (10^{-10} Sm^{-1} für Y_2O_3 ^[121], 10^{-11} Sm^{-1} für Er_2O_3 ^[122]), weshalb sie keinen Einfluss auf die Ergebnisse dieser Arbeit hatten.

Die Seebeck-Koeffizienten (Abbildung 62) der metallischen Verbindungen waren wie zu erwarten sehr gering, wohingegen die Seebeck-Koeffizienten von $ErCrB_4$ und $YCrB_4$ wie für Halbleiter zu erwarten erheblich größer waren. $ErVB_4$ wies als einzige der untersuchten Verbindungen positive Seebeck-Koeffizienten auf, sodass hier die Elektronenlochleitung den dominierenden Mechanismus darstellte.

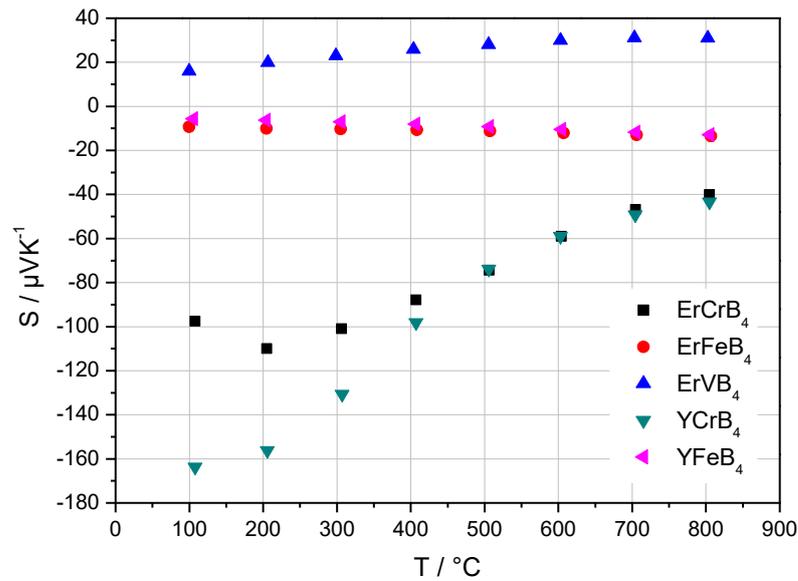


Abbildung 62: Seebeck-Koeffizienten von ErVB_4 , ErCrB_4 , ErFeB_4 , YCrB_4 und YFeB_4 .

Die Seebeck-Koeffizienten von ErCrB_4 erreichten bei ca. 200 °C mit $-110 \mu\text{VK}^{-1}$ ein Maximum. Von Flipo *et al.* wurde für YCrB_4 ein ähnlicher Verlauf mit einem Maximum bei ca. 100 °C beobachtet.^[123] In dieser Arbeit deutet sich für YCrB_4 ein Maximum von $-164 \mu\text{VK}^{-1}$ bei 100 °C an, konnte aber aufgrund des Messbereichs, der bei 100 °C endet, nicht als Maximum beobachtet werden. Der Effekt der Maximum-Ausbildung ist neben YCrB_4 für weitere Halbleiter literaturbekannt, wie Silizium^[124] und FeGa_3 ^[125], wo es mit dem sogenannten „Phonon drag“-Effekt erklärt wird. Dieser beschreibt die Streuung von Elektronen an Phononen bei bestimmten Temperaturen, was die Leitfähigkeit reduziert und den Seebeck-Koeffizienten erhöht, also das beobachtete Maximum bedingt. Da der Effekt bei einer Temperatur auftritt, die näherungsweise $1/3$ der Debye-Temperatur Θ_D entspricht,^[123] ist dies ein Hinweis darauf, dass Θ_D von ErCrB_4 höher liegt als Θ_D von YCrB_4 . Für YCrB_4 wurde eine Debye-Temperatur von $\Theta_D = 965 \text{ K}$ errechnet.^[104] Da die Wärmekapazität nach dem Debye-Modell proportional zu Θ_D^{-3} ist, wird mit diesem Ergebnis eine geringere Wärmekapazität von ErCrB_4 im Vergleich zu YCrB_4 vorhergesagt, was in dieser Arbeit experimentell bestätigt werden konnte (Abbildung 63).

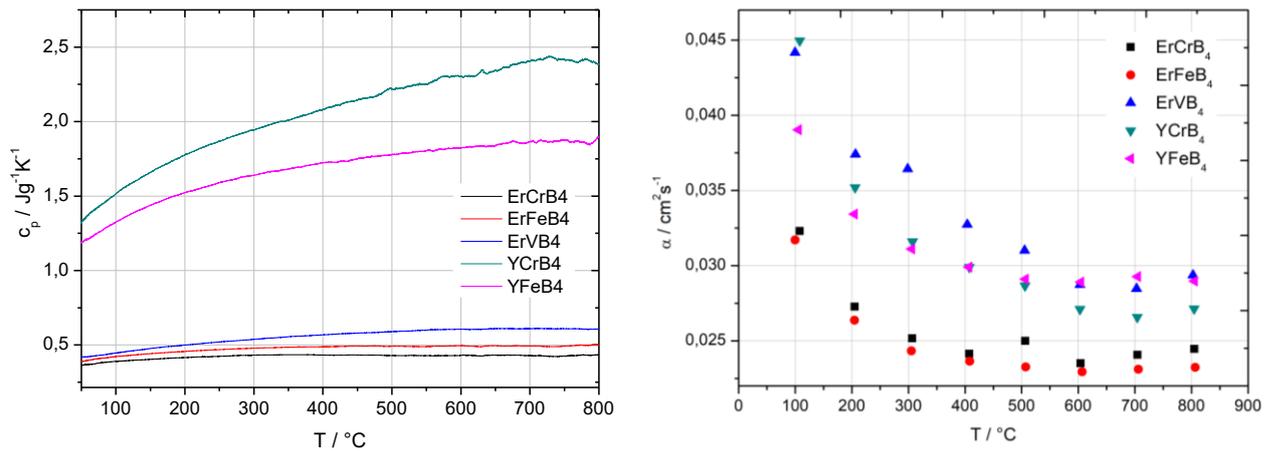


Abbildung 63: Spezifische Wärmekapazitäten (links) und Wärmediffusivitäten (rechts) von ErVB_4 , ErCrB_4 , ErFeB_4 , YCrB_4 und YFeB_4 .

Die Wärmeleitfähigkeiten (Abbildung 64) der yttriumhaltigen Boride von 30 bis $35 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ waren höher als die Wärmeleitfähigkeiten der erbiumhaltigen Boride von 8 bis $15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Die Wärmeleitfähigkeiten wurden aus den separat gemessenen spezifischen Wärmekapazitäten und den Wärmediffusivitäten berechnet (Abbildung 63). Die höheren Wärmeleitfähigkeiten der yttriumhaltigen Boride wurden hauptsächlich durch ihre höheren spezifischen Wärmekapazitäten hervorgerufen, die teilweise durch die um 78 g/mol kleineren molaren Massen der yttriumhaltigen Boride erklärt werden können. Mit Ausnahme von ErVB_4 waren auch die Wärmediffusivitäten der yttriumhaltigen Boride höher als die der erbiumhaltigen, was zu insgesamt hohen Wärmeleitfähigkeiten der yttriumhaltigen Boride beitrug. Die höheren Wärmeleitfähigkeiten von YCrB_4 im Vergleich zu YFeB_4 wurden von Candan *et al.* durch theoretische Berechnungen vorhergesagt^[104], was durch die Ergebnisse in dieser Arbeit experimentell bestätigt werden konnte. Bei 100 °C war die Wärmeleitfähigkeit von YCrB_4 im Vergleich zu YFeB_4 um 20% , bei 800 °C um 6% erhöht. Ein experimenteller Vergleichswert für die Wärmeleitfähigkeiten liegt nur für YCrB_4 vor, der ca. 50% geringer ist, aber von Flipo *et al.* an einer mit YB_2 und YB_4 verunreinigten Probe gemessen wurde.^[123]

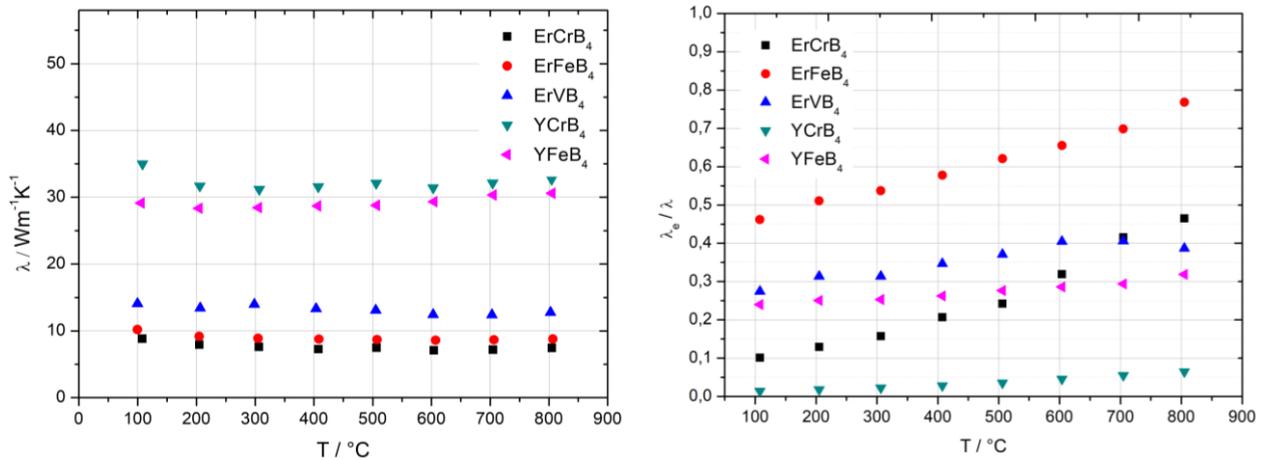


Abbildung 64: Wärmeleitfähigkeiten (links) und berechnete Anteile der elektronischen Beiträge der Wärmeleitfähigkeiten (rechts) von ErVB_4 , ErCrB_4 , ErFeB_4 , YCrB_4 und YFeB_4 .

Unter Anwendung des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes (Gleichung 12) wurden die Anteile $\frac{\lambda_e}{\lambda}$ der elektronischen Beiträge der Wärmeleitfähigkeiten (λ_e) an den gesamten Wärmeleitfähigkeiten (λ) unter Annahme^[123] einer Lorenzzahl von $2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-1}$ berechnet (Abbildung 64). Wie erwartet war $\frac{\lambda_e}{\lambda}$ bei 100 $^{\circ}\text{C}$ bei den metallischen Boriden größer als bei den Halbleitern YCrB_4 und ErCrB_4 . Bei YCrB_4 waren die Wärmeleitfähigkeiten über den gesamten Temperaturbereich hauptsächlich durch Phononen bestimmt, $\frac{\lambda_e}{\lambda}$ betrug maximal 6,5 %. Bei dem metallischen YFeB_4 erreichte $\frac{\lambda_e}{\lambda}$ bei 800 $^{\circ}\text{C}$ maximal 32 %.

Zur vergleichenden Bewertung der thermoelektrischen Effizienz sind die aus elektrischer Leitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient sowie Wärmeleitfähigkeit berechneten ZT-Werte in Abbildung 65 dargestellt. ErCrB_4 erreichte den höchsten ZT-Wert der untersuchten Verbindungen, mit einem Maximum von 0,065 bei 300 $^{\circ}\text{C}$, weil es hohe Seebeck-Koeffizienten bei geringen Wärmeleitfähigkeiten aufwies.

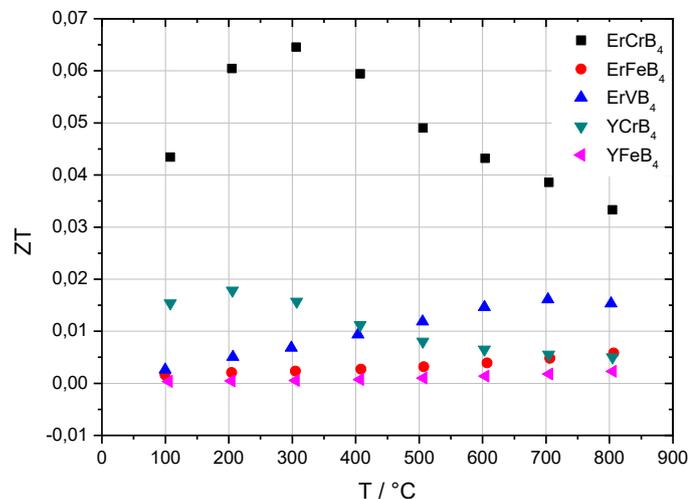


Abbildung 65: Gütewerte von ErVB_4 , ErCrB_4 , ErFeB_4 , YCrB_4 und YFeB_4 .

3.4.4.8 Magnetische Charakterisierung

Die magnetischen Eigenschaften von ErCrB_4 , ErVB_4 , ErFeB_4 , YFeB_4 und YCrB_4 wurden temperatur- und feldabhängig zur Ermittlung des magnetischen Verhaltens bei niedrigen und mittleren Temperaturen gemessen. Feldabhängig wurde bei 5 K und 300 K bei Feldstärken von -60 bis 60 kOe gemessen. Temperaturabhängig wurde bei einem äußeren Magnetfeld von 100 Oe bei Temperaturen von 5 K bis 20 K sowie bei einem äußeren Magnetfeld von 40 kOe bei Temperaturen von 5 bis 350 K gemessen.

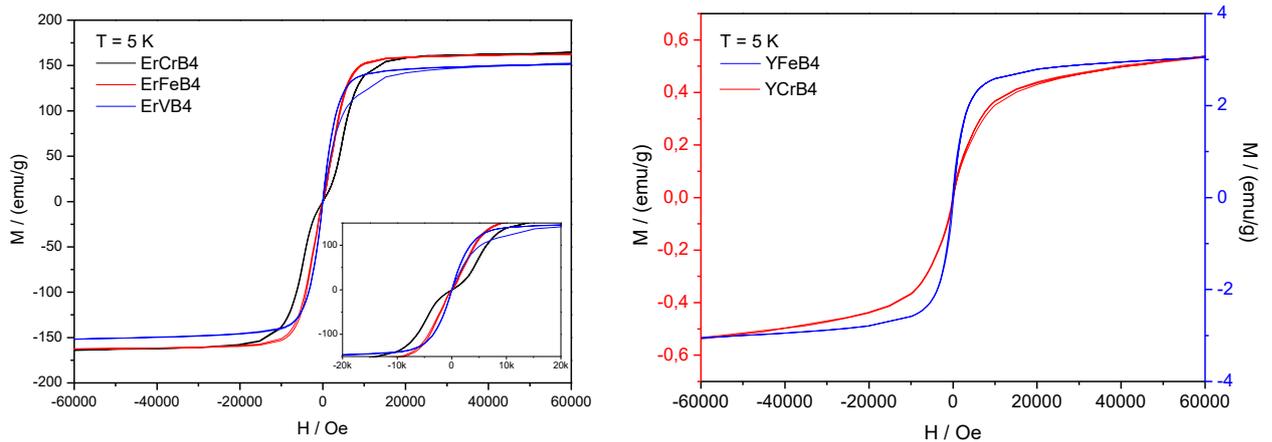


Abbildung 66: Magnetisierung bei variablem externen magnetischen Feld bei 5 K; ErMB_4 (links), YMB_4 (rechts).

In Abbildung 66 ist die Magnetisierung bei 5 K in Abhängigkeit des externen Magnetfelds gezeigt. Während erbiumhaltige Verbindungen hohe Sättigungsmagnetisierungen von ca. 150-160 emu/g (entsprechend 7-7,8 μ_{B} /f.u.) erreichten, betragen die maximalen Magnetisierungen der yttriumhaltigen Verbindungen 0,5 bis 3 emu/g (0,017-0,1 μ_{B} /f.u.). Die Erbiumverbindungen lassen sich bei 5 K als aufgrund hoher Sättigungsmagnetisierungen und den Hystereseschleifen als ferromagnetisch klassifizieren, während die Yttriumverbindungen aufgrund der sehr niedrigen Magnetisierungen nicht magnetisch sind. Für ErCrB_4 zeigte sich bei kleinen externen Feldstärken ein schwacher Knick in der Magnetisierungskurve, der auf Basis der hier gezeigten Messungen nicht erklärbar ist. Er ist möglicherweise auf minimale Verunreinigungen zurückzuführen.

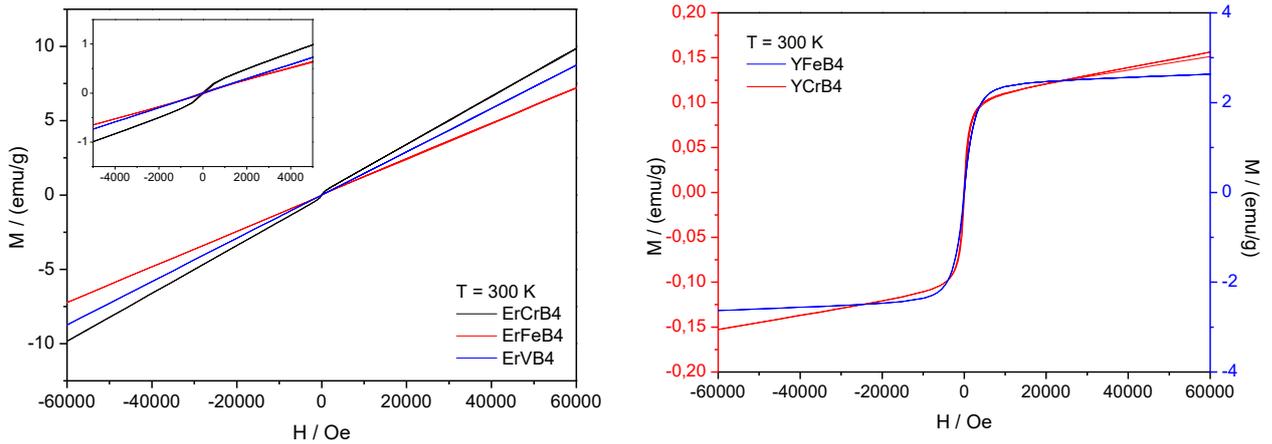


Abbildung 67: Magnetisierung bei variablem externen magnetischen Feld bei 300 K; $ErMB_4$ (links), YMB_4 (rechts).

Bei 300 K lag für die Er-Verbindungen paramagnetisches Verhalten vor, weil die Magnetisierung linear mit steigenden Feldstärken zunahm, während die Y-Verbindungen erwartungsgemäß weiterhin nichtmagnetisches Verhalten zeigten (Abbildung 67). Folglich muss die Curie-Temperatur für die erbiumhaltigen Verbindungen zwischen 5 K und 300 K liegen. Die Magnetisierung der Er-Verbindungen war bei gleicher externer Magnetfeldstärke erwartungsgemäß gegenüber der Magnetisierung bei 5 K reduziert (7,5 - 10 emu/g, entsprechend $0,35 - 0,45 \mu_B/f.u.$).

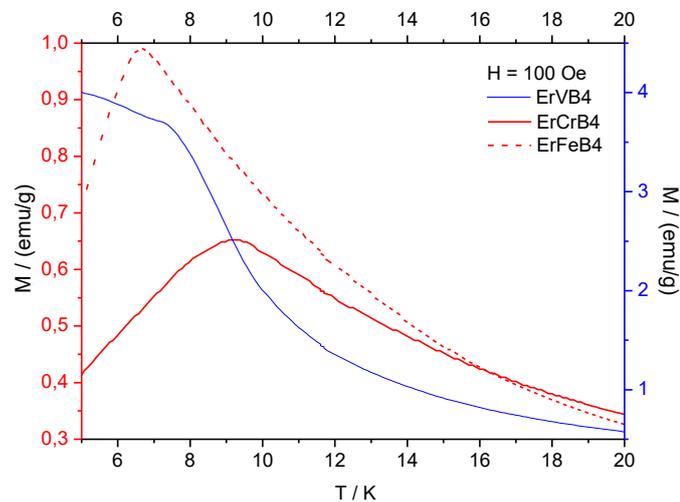


Abbildung 68: Temperaturabhängige Magnetisierung von $ErVB_4$, $ErCrB_4$ und $ErFeB_4$ bei 100 Oe.

In Abbildung 68 ist die Magnetisierung bei niedrigem konstantem externem Magnetfeld in Abhängigkeit von der Temperatur bei niedrigen Temperaturen gezeigt. Es tritt ein Maximum für $ErFeB_4$ bei $6,7$ K und für $ErCrB_4$ bei 9 K auf. Bei $ErVB_4$ zeigt sich ein Knick in der Kurve bei $7,3$ K. Diese Phänomene weisen auf geometrische Frustration bei niedrigen Temperaturen hin. Daher treten sie auch nicht bei höheren Feldstärken auf (Anhang).

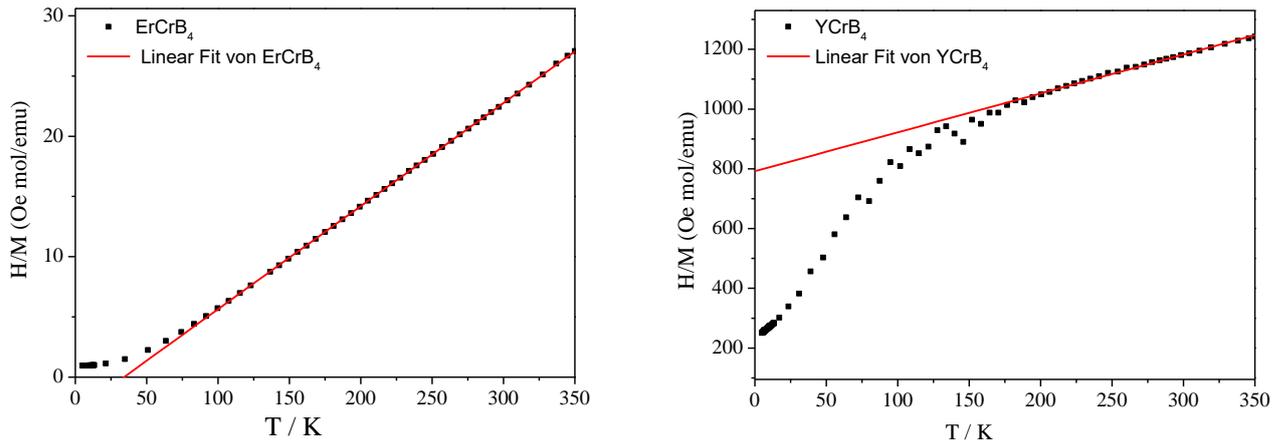


Abbildung 69: Lineare Anpassung der reziproken Suszeptibilitäten von ErCrB_4 (links) und YCrB_4 (rechts).

Die reziproken Suszeptibilitäten wurden zur Ermittlung der temperaturabhängigen Magnetisierbarkeit unter externem Magnetfeld und des magnetischen Verhaltens aufgetragen. Die Anpassung der reziproken Suszeptibilitäten, bei 40 kOe nach dem Linear-Fit-Verfahren (Abbildung 69 und Anhang) lieferte die Ergebnisse in Tabelle 31. Die Weiss-Konstante Θ ergab sich für alle Er-Verbindungen positiv im Bereich von 34 bis 42 K, was bestätigt, dass die untersuchten erbiumhaltigen Verbindungen ferromagnetisches Verhalten aufwiesen. Der Θ -Wert entspricht für die Er-Verbindungen der Curie-Temperatur, bei der das magnetische Verhalten von Ferromagnetismus (für $T < \Theta$) zu Paramagnetismus (für $T > \Theta$) wechselt. Bei den yttriumhaltigen Verbindungen waren die reziproken Suszeptibilitäten um zwei Größenordnungen höher und über einen weiten Temperaturbereich nichtlinear, was auf eine sehr schwache Magnetisierbarkeit bzw. das nicht magnetische Verhalten zurückzuführen ist. Zusammengefasst wurde das magnetische Verhalten vom Seltenerdmetall der Verbindungen bestimmt.

Tabelle 31: Abgeleitete Größen basierend auf den reziproken Suszeptibilitäten (40 kOe, Temperaturbereich zwischen 5 K und 300 K).

Verbindung	Steigung von H/M	$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	Θ / K
ErFeB_4	0,090	9,4	35,7
ErVB_4	0,096	9,1	41,5
ErCrB_4	0,086	9,7	31,0
YFeB_4	0,025	18,4	-3209,0
YCrB_4	1,30	2,5	-608,4

Die temperaturabhängigen reziproken Suszeptibilitäten von YCrB_4 wurden bereits von Flipo *et al.*^[123] untersucht. Sie beobachteten hohe, nicht-lineare reziproke Suszeptibilitäten, also ebenfalls nichtmagnetisches Verhalten in der gleichen Größenordnung (ca. 1500 mol/emu), was in dieser Arbeit beobachtet werden konnte (Abbildung 69) und damit die Literatur bestätigt.

Die in dieser Arbeit verwendete Probe von ErCrB_4 wies 2 % Er_2O_3 auf, ErVB_4 5 % Er_2O_3 . Er_2O_3 wurde von Narang *et al.*^[126] auf sein magnetisches Verhalten hin untersucht und weist antiferromagnetisches Verhalten auf. Die Magnetisierung von Er_2O_3 betrug maximal 150 emu/g und befand sich damit in derselben Größenordnung wie die Magnetisierung der in dieser Arbeit untersuchten Probe von ErCrB_4 . In dieser Arbeit wurde hingegen ferromagnetisches Verhalten für die erbiumhaltigen Verbindungen beobachtet, weshalb die antiferromagnetische Nebenphase Er_2O_3 nicht das ferromagnetische Verhalten der erbiumhaltigen Verbindungen verursacht haben kann. Zudem wiesen alle erbiumhaltigen Verbindungen den gleichen Verlauf der reziproken Suszeptibilitäten auf, was das ferromagnetische Verhalten bestätigte. Dabei war ErFeB_4 frei von Nebenphasen. Da Er_2O_3 nur zu 2 % in der ErCrB_4 -Probe sowie zu 5 % der ErVB_4 -Probe vorlag und die maximale Magnetisierung vergleichbar ist, wird angenommen, dass die ermittelten Sättigungsmagnetisierungen nicht durch die Nebenphasen hervorgerufen wurden.

Abramchuk *et al.*^[95] untersuchten das magnetische Verhalten von SEReB_4 mit $\text{SE} = \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$. Dabei beobachteten sie für ErReB_4 einen vergleichbaren Verlauf der reziproken Suszeptibilitäten wie er in dieser Arbeit für alle erbiumhaltigen Boride beobachtet werden konnte. Die maximale reziproke Suszeptibilität betrug für ErReB_4 28 mol/emu und das effektive magnetische Moment $9,7 \mu_{\text{B}}$, was sehr nah an den in dieser Arbeit für die erbiumhaltigen Boride ermittelten Werten liegt. Wie auch in dieser Arbeit beobachtet, stellen Abramchuk *et al.*^[95] fest, dass das magnetische Verhalten innerhalb der untersuchten Verbindungen durch das Seltenerdmetall beeinflusst wird. Dies wird auf den Einfluss der 4f-Orbitale zurückgeführt.

Das magnetische Verhalten der in dieser Arbeit untersuchten Boride wurde zuvor am Arbeitskreis Theory of Magnetic Materials der TU Darmstadt theoretisch vorhergesagt.^[116] Für erbiumhaltigen Verbindungen wurde eine maximale Magnetisierung von $8,9 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ berechnet. Die Magnetisierung wurde dabei ebenfalls auf die 4f-Orbitale von Erbium zurückgeführt. Für die yttriumhaltigen Verbindungen wurde ebenfalls nicht-magnetisches Verhalten vorhergesagt, was das in dieser Arbeit beobachtete Verhalten bestätigt.

3.4.5 Schlussfolgerungen

ErFeB_4 , ErVB_4 , ErCrB_4 , YCrB_4 und YFeB_4 wurden als Volumenmaterialien synthetisiert. Die Phasenreinheit wurde durch eine Verdichtung in der SPS-Anlage erhöht, was durch Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft wurde. Für ErCrB_4 , ErFeB_4 und YFeB_4 wurden Strukturbeschreibungen mithilfe von Rietveld-Verfeinerungen durchgeführt, wobei sich zeigte, dass die chromhaltigen Verbindungen verkürzte ÜM-ÜM-Abstände aufwiesen.

Die Härten von ErVB_4 , ErFeB_4 , ErCrB_4 , YCrB_4 und YFeB_4 konnten mittels Nanointendation bestimmt werden. Für die chromhaltigen Boride wurden im Vergleich zu den anderen Boriden die höchsten Härten erhalten, für ErCrB_4 $26 \pm 7,8$ GPa und für YCrB_4 $24 \pm 4,5$ GPa. Für ErVB_4 wurde eine Härte von $21 \pm 3,5$ GPa bestimmt. Die eisenhaltigen Verbindungen wiesen die niedrigste Härte auf und lagen für ErFeB_4 bei $19 \pm 2,3$ und für YFeB_4 bei $19 \pm 2,0$. Der Trend der Ergebnisse war vergleichbar mit den theoretischen Vorhersagen.^[116] Bei den Verbindungen dominieren kovalente Bor-Bor-Atom-Bindungen, was aus einer zu 0,1 bestimmten Poissonzahl hervorgeht.^[116] Theoretischen Berechnungen^[104] zufolge haben vor allem die chromhaltigen Verbindungen Potential als superharte Materialien. Die hier diskutierten Ergebnisse konnten diese Vorhersagen nur qualitativ bestätigen. Möglicherweise steht die höhere Härte der chromhaltigen Boride in Zusammenhang mit dem verkürzten Cr-Cr-Abstand und den kleineren Fünfringen.

Insgesamt zeigte sich ein geringer Size-Effekt, der schwächer ausfiel als von Kaner *et al.*^[105] beschrieben. Ebenso wie bei Dub *et al.*^[127] wurden bei genauer Betrachtung der Eindringkurve die charakteristischen Pop-In-Effekte sichtbar, die in der Literatur durch mikrostrukturelle Effekte und einen abrupten elastoplastischen Übergang erklärt werden.

Die thermoelektrischen Eigenschaften von ErVB_4 , ErFeB_4 , ErCrB_4 , YCrB_4 und YFeB_4 konnten ermittelt werden. Nur für YCrB_4 lagen Vergleichswerte aus der Literatur vor, mit denen die hier diskutierten Werte verglichen wurden. YCrB_4 und ErCrB_4 zeigten halbleitendes Verhalten, ErVB_4 , ErFeB_4 und YFeB_4 metallisches. Das halbleitende Verhalten der chromhaltigen Boride widerspricht der mno-Regel und kann auf die Hybridisierung der d-Orbitale der Cr-Atome zurückgeführt werden. Die berechnete Bandlücke betrug für YCrB_4 0,13 eV und für ErCrB_4 0,18 eV.^[116] In früheren Untersuchungen wurde von Simonson *et al.* eine Bandlücke von 0,17 eV^[5] anhand des Verlaufs des elektrischen Widerstands bestimmt und von Medvedeva *et al.* eine Bandlücke von 0,05 eV^[103] berechnet. Die thermoelektrischen Güterwerte ZT der untersuchten ternären Boride sind deutlich kleiner als die bekannter thermoelektrischer Materialien mit $ZT \geq 1$.^[128]

Die magnetischen Eigenschaften von ErVB_4 , ErFeB_4 , ErCrB_4 , YCrB_4 und YFeB_4 wurden erstmalig theoretisch und experimentell bestimmt. Dabei wiesen die erbiumhaltigen Verbindungen bei niedrigen Temperaturen ferromagnetisches Verhalten auf, bei höheren Temperaturen paramagnetisches. Die yttriumhaltigen Verbindungen waren nicht magnetisch. Theoretische Berechnungen ergaben vergleichbare magnetische Momente, was die experimentellen Ergebnisse unterstützt.^[116] Die bei ErVB_4 und ErCrB_4 enthaltenen Nebenphasen waren antiferromagnetisch und konnten daher nicht das bei den erbiumhaltigen Verbindungen beobachtete

ferromagnetische Verhalten verursacht haben. Außerdem war die maximale Magnetisierung der Nebenphasen vergleichbar hoch, sodass die ermittelten Sättigungsmagnetisierungen nicht auf die Nebenphasen zurückzuführen waren.

Die Curie-Temperaturen sowie die reziproken Suszeptibilitäten der Er-Verbindungen wurden bestimmt. Die theoretische Betrachtung des Magnetisierungsverhaltens erklärt, dass die höhere Magnetisierung der Erbiumverbindungen in den 4f-Orbitalen von Erbium begründet liegt, die die Magnetisierung dominieren. Demgegenüber tragen Übergangsmetalle und Yttrium nicht zur Magnetisierung bei, was zum nichtmagnetischen Verhalten der Yttriumverbindungen führt.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden verschiedene Bor-Verbindungen phasenrein synthetisiert und charakterisiert. Neben Titan(III)borophosphat $Ti_2[B(PO_4)_3]$ umfasst dies binäre und ternäre Boride mit den Zusammensetzungen ErB_4 , YB_4 sowie $ErCrB_4$, $YCrB_4$, $ErFeB_4$, $YFeB_4$ und $ErVB_4$.

Titanborophosphat konnte mithilfe eines zweistufigen Syntheseansatzes unter Vakuum erstmalig als phasenreines Pulver erhalten werden. Mittels Rietveld-Verfeinerung konnte die Struktur bestimmt werden. Zudem wurde ein Bärnighausen-Stammbaum abgeleitet, der die strukturelle Verwandtschaft zu $M_2[B(PO_4)_3]$ mit $M = Cr, Fe, In$ erklärt. Die Bandlücke von $Ti_2[B(PO_4)_3]$ wurde zu 3,0 eV bestimmt.

Die beiden binären Boride wurden als Precursor-Verbindungen für die Herstellung von ternären Boriden synthetisiert. Hierzu wurde auch erstmalig nano- ErB_4 aus einer Salzschnmelze kristallisiert, was mittels TEM-Aufnahmen belegt wurde. ErB_4 wurde erstmals bezüglich seiner Härte und thermoelektrischen Eigenschaften charakterisiert. ErB_4 ist ein hartes Material mit niedrigem ZT-Wert.

Für fünf ternäre Boride der allgemeinen Zusammensetzung $SEMB_4$ mit $SE = Y, Er$ und $M = V, Cr, Fe$ wurde eine Syntheseroute entwickelt. Durch die Hochtemperaturumsetzung der Elemente mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern konnte $ErFeB_4$ erstmalig phasenrein synthetisiert werden. $YFeB_4$, $ErCrB_4$ und $ErVB_4$ wiesen nach der Rietveld-Verfeinerung lediglich Spuren von Nebenphasen auf. Eine Strukturbeschreibung wurde für $ErCrB_4$, $ErFeB_4$ und $YFeB_4$ durchgeführt.

Die Charakterisierung der ternären Boride ergab neue Erkenntnisse hinsichtlich ihrer Härten sowie des thermoelektrischen und magnetischen Verhaltens. Es zeigte sich, dass die mechanischen Eigenschaften in erster Linie durch das Übergangsmetall in der Verbindung beeinflusst werden, wobei die chromhaltigen Verbindungen die höchsten und die eisenhaltigen Verbindungen die niedrigsten Härten aufwiesen. Insgesamt wurden alle untersuchten ternären Boride als harte und spröde Materialien klassifiziert, was unter anderem durch die Beobachtung von Pop-In-Effekten sowie den Vergleich mit Literaturdaten bestätigt werden konnte. Nur $YCrB_4$ war der Literatur bezüglich der Härte charakterisiert worden, weshalb sich durch die Charakterisierung der ternären Boride in dieser Arbeit insgesamt ein großer Erkenntnisgewinn verzeichnen lässt.

Auch die thermoelektrischen Eigenschaften, die Wärmediffusivitäten, Dichten, Wärmekapazitäten, elektrischen Leitfähigkeiten, Seebeck-Koeffizienten und Gütewerte ZT wurden ermittelt. Dabei zeigte sich, dass das Seltenerdmetall den Charakter und die Größe der

thermischen Werte beeinflusst, während das Übergangsmetall die elektrischen Eigenschaften dominiert. Die chromhaltigen Boride haben die geringsten elektrischen Leitfähigkeiten und sind Halbleiter. Die yttriumhaltigen Verbindungen haben gegenüber den erbiumhaltigen Verbindungen deutlich höhere Wärmekapazitäten und Wärmeleitfähigkeiten. Insgesamt erwiesen sich die ermittelten ZT -Werte für die hier untersuchten ternären Boride als niedrig.

Der Einfluss des Seltenerdmetalls auf die magnetischen Eigenschaften ist dominierend. Die yttriumhaltigen ternären Boride waren nicht-magnetisch, während die erbiumhaltigen Verbindungen bei niedrigen Temperaturen ferromagnetisches und bei hohen Temperaturen paramagnetisches Verhalten aufwiesen. Die Curie-Temperaturen sowie die Suszeptibilitäten konnten ermittelt werden.

Für zukünftige Arbeiten könnte bei der Suche nach neuen superharten Materialien und Thermoelektrika die Dotierung der hier untersuchten ternären Boride erfolgsversprechend sein. Bereits die in dieser Arbeit charakterisierten chromhaltigen Verbindungen wiesen hohe Härten auf, die durch Substitution nochmals erhöht werden könnte. Die ZT -Werte der synthetisierten Boride könnten durch gezielte Dotierung oder durch die Verwendung von anderen Seltenerdmetallen erhöht werden. Die Verwendung von Scandium anstelle von Erbium oder Yttrium könnte beispielsweise einen höheren Seebeck-Koeffizienten hervorrufen.

5 Anhang

Tabelle 32: Theoretisch bestimmte mechanische Eigenschaften.^[116]

	YCrB ₄	YFeB ₄	ErCrB ₄	ErFeB ₄	ErVB ₄
E-Modul / GPa	484,46	459,29	517,17	432,50	439,18
Schermodul / GPa	211,70	199,29	226,15	190,60	193,03
Kompressionsmodul / GPa	226,71	220,16	241,71	197,27	202,00
Poisson-Zahl	0,144	0,152	0,143	0,135	0,138
Pugh Verhältnis	0,9341	0,9052	0,9356	0,9662	0,9556
Härte / GPa	39,366	36,411	41,109	38,441	38,214

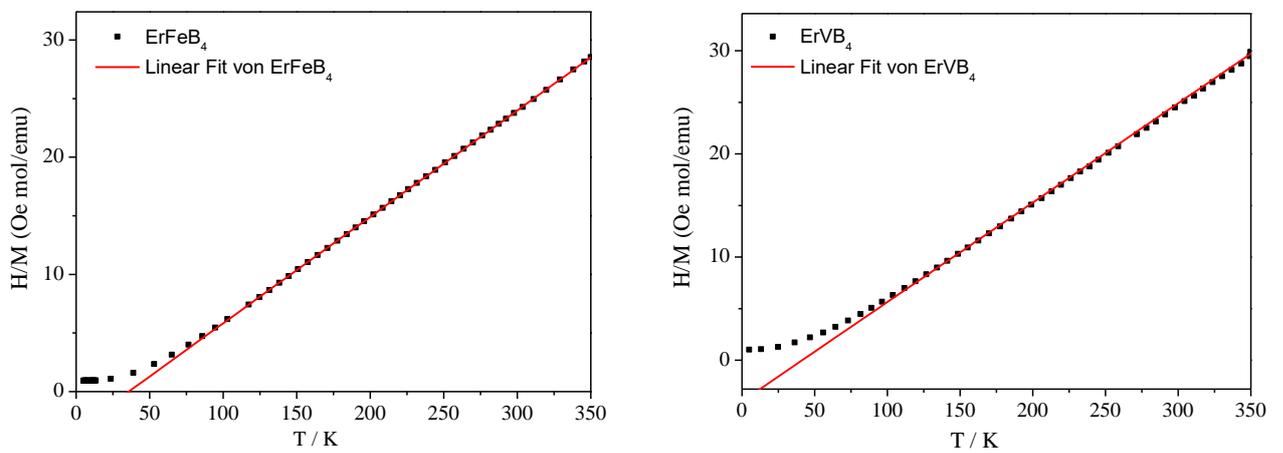


Abbildung 70: Lineare Anpassung der reziproken Suszeptibilitäten von ErFeB_4 (links) und ErVB_4 (rechts).

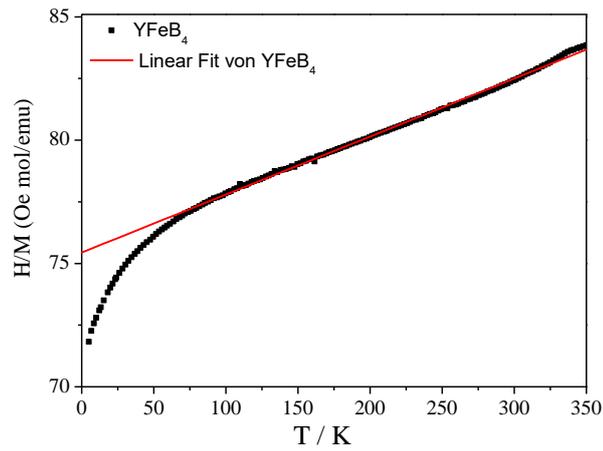


Abbildung 71: Lineare Anpassung der reziproken Suszeptibilitäten von $YFeB_4$.

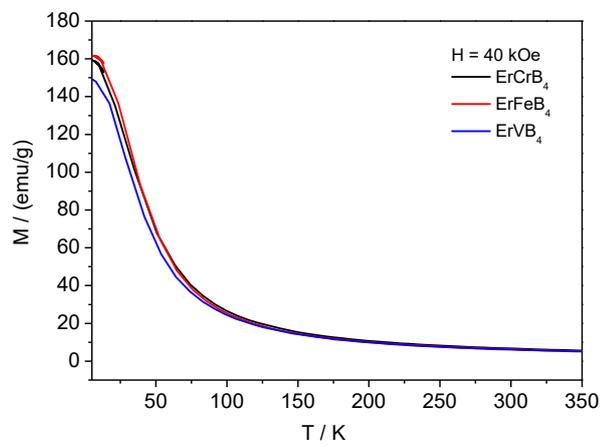


Abbildung 72: Temperaturabhängige Magnetisierungen der erbiumhaltigen Verbindungen bei einem äußeren Magnetfeld von 40 kOe

6 Literaturverzeichnis

- [1] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2007**.
- [2] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2012**.
- [3] P. Villars, L. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermediate Phases*, American Society of Metals, Cleveland, **1985**.
- [4] T. Mori, S. Okada, K. Kudou, *Journal of Applied Physics* **2005**, 97, 10A910.
- [5] J. Simonson, S. Poon, *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, 504, 265-272.
- [6] P. Adelhelm, *Angewandte Chemie* **2018**, 130, 6822-6824.
- [7] R. Schlögl, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54, 4436-4439.
- [8] R. Glaum, M. Hitchman, *Australian Journal of Chemistry* **1996**, 49, 1221-1228.
- [9] G. E. R. Schulze, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1934**, 24, 215-240.
- [10] B. Ewald, *Borophosphate der Haupt- und Nebengruppenmetalle: Synthese, Charakterisierung und Strukturchemische Klassifizierung*, Dissertation, Technische Universität Dresden Dresden, **2006**.
- [11] M. Meisel, M. Paech, L. Wilde, D. Wulff-Molder, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2004**, 630, 983-985.
- [12] W.-L. Zhang, C.-S. Lin, L. Geng, Y.-Y. Li, H. Zhang, Z.-Z. He, W.-D. Cheng, *Journal of Solid State Chemistry* **2010**, 183, 1108-1113.
- [13] A. R. West, *Solid State Chemistry & its Applications*, John Wiley & Sons, New York, **1987**.
- [14] R. Chaim, *Materials Science and Engineering: A* **2007**, 443, 25-32.
- [15] S. Diouf, A. Molinari, *Powder technology* **2012**, 221, 220-227.
- [16] J. Garay, *Annual Review of Materials Research* **2010**, 40, 445-468.
- [17] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, *Advanced Engineering Materials* **2014**, 16, 830-849.
- [18] I. Kiyoshi, *Electric-discharge sintering*, U.S. Patent 3241956A, **22. März 1966**.
- [19] I. Kiyoshi, *Apparatus for electrically sintering discrete bodies*, U.S. Patent 3250892A, **10. Mai 1966**.
- [20] Z. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *Journal of Materials Science* **2006**, 41, 763-777.
- [21] D. M. Hulbert, A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E. J. Lavernia, A. K. Mukherjee, *Journal of Applied Physics* **2008**, 104, 033305.
- [22] G. Kieslich, C. S. Birkel, J. E. Douglas, M. Gaultois, I. Veremchuk, R. Seshadri, G. D. Stucky, Y. Grin, W. Tremel, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1, 13050-13054.
- [23] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, Walter de Gruyter, Berlin, **2011**.
- [24] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proceedings of the Royal Society of London A* **1913**, 88, 428-438.
- [25] International Center for Diffraction Data PDF-2, Newtown Square, PA 19073-3273 USA, **2020**.
- [26] *Programm WinXPOW V1.10*, Darmstadt, **2002**.
- [27] *Programm TOPAS 4.2 ed.*, Bruker AXS, Karlsruhe, **2009**.
- [28] H. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **1969**, 2, 65-71.
- [29] R. A. Young, P. T. Mackie, R. B. Von Dreele, *Journal of Applied Crystallography* **1977**, 10, 262-269.
- [30] L. McCusker, R. Von Dreele, D. Cox, D. Louër, P. Scardi, *Journal of Applied Crystallography* **1999**, 32, 36-50.
- [31] B. H. Toby, *Powder Diffraction* **2006**, 21, 67-70.
- [32] M. Von Ardenne, *Zeitschrift für Physik* **1938**, 109, 553-572.
- [33] L. E. Smart, E. A. Moore, *Solid State Chemistry: an Introduction*, CRC press, Boca Raton, **2012**.

- [34] D. B. Williams, C. B. Carter, in *Transmission Electron Microscopy*, Springer, New York, **2009**, 23-38.
- [35] T. Lever, P. Haines, J. Rouquerol, E. L. Charsley, P. Van Eckeren, D. J. Burlett, *Pure and Applied Chemistry* **2014**, *86*, 545-553.
- [36] G. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry*, Springer, Berlin, **2013**.
- [37] Deutsches Institut Für Normung - Normausschuss Materialprüfung DIN 51007, Beuth Verlag GmbH, Berlin, **1994**.
- [38] H. K. Cammenga, M. Epple, *Angewandte Chemie* **1995**, *107*, 1284-1301.
- [39] G. Della Gatta, M. J. Richardson, S. M. Sarge, S. Stølen, *Pure and applied chemistry* **2006**, *78*, 1455-1476.
- [40] S. Sarge, W. Hemminger, E. Gmelin, G. Höhne, H. Cammenga, W. Eysel, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1997**, *49*, 1125-1134.
- [41] M. Lepple, *Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien: Thermodynamische und Elektrochemische Untersuchungen*, Dissertation, KIT Karlsruhe, **2016**.
- [42] E. Gmelin, S. M. Sarge, *Pure and Applied Chemistry* **1995**, *67*, 1789-1800.
- [43] J. Sommerlatte, K. Nielsch, H. Böttner, *Physik Journal* **2007**, *6*, 35.
- [44] K. Irrgang, *Altes und Neues zu thermoelektrischen Effekten und Thermoelementen*, Springer, Berlin Heidelberg, **2020**.
- [45] K. Schierle-Arndt, W. Hermes, *Chemie in unserer Zeit* **2013**, *47*, 92-101.
- [46] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group* **2011**, 101-110.
- [47] C. Wood, *Reports on progress in physics* **1988**, *51*, 459.
- [48] T. M. Tritt, M. Subramanian, *MRS bulletin* **2006**, *31*, 188-198.
- [49] G. Kortüm, J. E. Lohr, *Reflexionsspektroskopie: Grundlagen, Methodik, Anwendungen*, Springer, Berlin Heidelberg, **2013**.
- [50] P. Kubelka, F. Munk, *Zeitschrift für Technische Physik* **1931**, *12*, 259-274.
- [51] G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, *Angewandte Chemie* **1963**, *75*, 653-661.
- [52] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 6814-6817.
- [53] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Physica Status Solidi (B)* **1966**, *15*, 627-637.
- [54] H.-Y. Chung, M. B. Weinberger, J.-M. Yang, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 261904.
- [55] R. W. Cumberland, M. B. Weinberger, J. J. Gilman, S. M. Clark, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 7264-7265.
- [56] J. B. Levine, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 3519-3533.
- [57] H. Van Klooster, *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1911**, *69*, 122-134.
- [58] R. Kniep, H. Engelhardt, C. Hauf, *Chemistry of materials* **1998**, *10*, 2930-2934.
- [59] B. Ewald, Y. X. Huang, R. Kniep, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2007**, *633*, 1517-1540.
- [60] R. Kniep, G. Gözel, B. Eisenmann, C. Röhr, M. Asbrand, M. Kizilyalli, *Angewandte Chemie* **1994**, *106*, 791-793.
- [61] G. Schäfer, *Templatgesteuerte Synthesen von Borophosphaten*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2001**.
- [62] M. Li, A. Verena-Mudring, *Crystal Growth & Design* **2016**, *16*, 2441-2458.
- [63] W. Zhang, W. Cheng, H. Zhang, L. Geng, Y. Li, C. Lin, Z. He, *Inorganic chemistry* **2010**, *49*, 2550-2556.
- [64] A. Baykal, M. KIZILYALLI, M. Toprak, R. Kniep, *Turkish Journal of Chemistry* **2001**, *25*, 425-432.
- [65] C. E. Bamberger, C. S. MacDougall, G. M. Begun, T. L. Hatmaker, *Journal of the American Ceramic Society* **1991**, *74*, 837-841.

- [66] O. Janson, S. Chen, A. Tsirlin, S. Hoffmann, J. Sichelschmidt, Q. Huang, Z.-J. Zhang, M.-B. Tang, J.-T. Zhao, R. Kniep, *Physical Review B* **2013**, *87*, 064417.
- [67] J.-X. Mi, J.-T. Zhao, S.-Y. Mao, Y.-X. Huang, H. Engelhardt, R. Kniep, *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **2000**, *215*, 201-202.
- [68] F. F. Li, H. J. Zhang, L. N. Zhang, *Acta Crystallographica Section E* **2010**, *66*, i63.
- [69] J. Sanz, J. Iglesias, J. Soria, E. Losilla, M. Aranda, S. Bruque, *Chemistry of materials* **1997**, *9*, 996-1003.
- [70] A. Zalkin, D. Templeton, *Acta Crystallographica* **1953**, *6*, 269-272.
- [71] B. Post, D. Moskowitz, F. Glaser, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 1800-1802.
- [72] J. Gianduzzo, R. Georges, B. Chevalier, J. Etourneau, P. Hagenmuller, G. Will, W. Schäfer, *Journal of the Less Common Metals* **1981**, *82*, 29-35.
- [73] J. Etourneau, J. Mercurio, A. Berrada, P. Hagenmuller, R. Georges, R. Bourezg, J. Gianduzzo, *Journal of the Less Common Metals* **1979**, *67*, 531-539.
- [74] P. Liao, K. E. Spear, M. E. Schlesinger, *Journal of Phase Equilibria* **1996**, *17*, 326-329.
- [75] H. A. Eick, P. W. Gilles, *Journal of the American Chemical Society* **1959**, *81*, 5030-5032.
- [76] W. Schäfer, G. Will, K. H. J. Buschow, *Journal of Chemical Physics* **1976**, *64*, 1994-1997.
- [77] Z. Fisk, M. Maple, D. Johnston, L. Woolf, *Solid State Communications* **1981**, *39*, 1189-1192.
- [78] Z. Fisk, A. Cooper, P. Schmidt, R. Castellano, *Materials Research Bulletin* **1972**, *7*, 285-288.
- [79] F. Pfeiffer, W. Schäfer, G. Will, J. Etourneau, R. Georges, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1979**, *14*, 306-308.
- [80] P. Liao, K. Spear, *Journal of Phase Equilibria* **1995**, *16*, 521-524.
- [81] G. Gouget, P. Beaunier, D. Portehault, C. Sanchez, *Faraday Discussions* **2016**, *191*, 511-525.
- [82] D. Portehault, S. Devi, P. Beaunier, C. Gervais, C. Giordano, C. Sanchez, M. Antonietti, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 3262-3265.
- [83] L. Zhou, L. Yang, L. Shao, B. Chen, F. Meng, Y. Qian, L. Xu, *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 2440-2447.
- [84] R. W. Johnson, A. H. Daane, *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *38*, 425-432.
- [85] J. R. F. Giese, V.I. Matkovich and J. Economy, *Zeitschrift für Kristallographie* **1965**, *122*, 423-432.
- [86] S. Otani, M. Korsukova, T. Mitsuhashi, N. Kieda, *Journal of Crystal Growth* **2000**, *217*, 378-382.
- [87] S. Otani, Y. Xuan, Y. Yajima, T. Mori, *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, *361*, L1-L3.
- [88] G. Will, W. Schäfer, F. Pfeiffer, F. Elf, J. Etourneau, *Journal of the Less Common Metals* **1981**, *82*, 349-355.
- [89] B. Albert, H. Hillebrecht, *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 8794-8824.
- [90] G. Surucu, C. Kaderoglu, E. Deligoz, H. Ozisik, *Materials Chemistry and Physics* **2017**, *189*, 90-95.
- [91] W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim, *Physical Review B* **2007**, *76*, 184113.
- [92] T. Moscicki, J. Radziejewska, J. Hoffman, J. Chrzanowska, N. Levintant-Zayonts, D. Garbiec, Z. Szymanski, *Ceramics International* **2015**, *41*, 8273-8281.
- [93] L.-P. Ding, P. Shao, F.-H. Zhang, C. Lu, L. Ding, S. Y. Ning, X. F. Huang, *Inorganic chemistry* **2016**, *55*, 7033-7040.
- [94] S. Lassoued, R. Gautier, A. Boutarfaia, J.-F. Halet, *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, *695*, 987-993.
- [95] M. Abramchuk, W. Schnelle, I. Veremchuk, A. Leithe-Jasper, Y. Grin, R. Gumeniuk, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, *2016*, 161-168.
- [96] N. Chaban, S. Mikhalenko, Y. B. Kuz'ma, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **1998**, *37*, 635-637.
- [97] P. Rogl, H. Nowotny, *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly* **1974**, *105*, 1082-1098.

- [98] G. Smith, Q. Johnson, P. Nordine, *Acta Crystallographica* **1965**, *19*, 668-673.
- [99] N. Chaban, Y. Prots, Y. B. Kuz'ma, Y. Grin, *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **2002**, *217*, 315-316.
- [100] S. Lassoued, R. Gautier, J.-F. Halet, in *Boron Rich Solids*, Springer, Dordrecht, **2010**, 95-114.
- [101] T. Mori, J.-B. Vaney, G. Guélou, F. Failamani, Q. Guo, in *Crystal Growth of Intermetallics*, De Gruyter, Berlin Boston, **2018**, 217.
- [102] C. D. Haas, A. Fischer, C. Hauf, C. Wieser, A. P. Schmidt, G. Eickerling, E. W. Scheidt, J. G. Schiffmann, O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, *Angewandte Chemie* **2019**, *131*, 2382-2386.
- [103] N. Medvedeva, Y. E. Medvedeva, A. Ivanovskii, *Doklady Physical Chemistry* **2002**, *383*, 75-77.
- [104] A. Candan, G. Surucu, A. Gencer, *Physica Scripta* **2019**, *94*, 125710.
- [105] G. Akopov, H. Yin, I. Roh, L. E. Pangilinan, R. B. Kaner, *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 6494-6502.
- [106] Y. B. Kuz'ma, *Kristallografiya* **1970**, *15*, 372-374.
- [107] G. Chernyak, N. Chaban, Y. B. Kuz'ma, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **1983**, *22*, 479-480.
- [108] Y. B. Kuz'ma, *Dop. AN URSR Serija A* **1970**, *8*, 756-758.
- [109] G. Stepanchikova, Y. B. Kuz'ma, *Vestnik L'vovsk Universitet, Serija Khim* **1977**, *19*, 37-40.
- [110] N. Chaban, O. Nechai, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **1993**, *32*, 539-540.
- [111] A. Saiki, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, *Yogyo Kyokai-Shi* **1985**, *93*, 649-654.
- [112] M. Paton, E. Maslen, *Acta Crystallographica* **1965**, *19*, 307-310.
- [113] R. Mohammadi, A. T. Lech, M. Xie, B. E. Weaver, M. T. Yeung, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, *108*, 10958-10962.
- [114] H. Gao, Y. Huang, W. Nix, *Naturwissenschaften* **1999**, *86*, 507-515.
- [115] H.-Y. Chung, M. B. Weinberger, J. B. Levine, A. Kavner, J.-M. Yang, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, *Science* **2007**, *316*, 436-439.
- [116] C. Shen, *Theoretische Untersuchungen am AK Zhang* **2020**.
- [117] S. H. Z. Zhang, R. F., *Computer Physics Communications* **2017**, *220*, 403-416.
- [118] X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li, *Intermetallics* **2011**, *19*, 1275-1281.
- [119] J. C. Hickey, J. Brgoch, *Journal of Materials Chemistry C* **2022**, *10*, 1488-1497.
- [120] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 4313-4323.
- [121] M. Nakamichi, H. Kawamura, T. Terai, S. Tanaka, *Journal of Nuclear Materials* **1997**, *248*, 165-169.
- [122] D. Zhang, T. Tanaka, T. Muroga, *Journal of Nuclear Materials* **2011**, *417*, 1249-1252.
- [123] S. Flipo, H. Rosner, M. Bobnar, K. O. Kvashnina, A. Leithe-Jasper, R. Gumeniuk, *Physical Review B* **2021**, *103*, 195121.
- [124] T. H. Geballe, G. W. Hull, *Physical Review* **1955**, *98*, 940-947.
- [125] M. Wagner-Reetz, D. Kasinathan, W. Schnelle, R. Cardoso-Gil, H. Rosner, Y. Grin, P. Gille, *Physical Review B* **2014**, *90*, 195206.
- [126] V. Narang, D. Korakakis, M. Seehra, *Journal of magnetism and magnetic materials* **2014**, *368*, 353-359.
- [127] S. Dub, V. Brazhkin, N. Novikov, G. Tolmachova, P. Litvin, L. Lityagina, T. Dyuzheva, *Journal of Superhard Materials* **2010**, *32*, 406-414.
- [128] D. Beretta, N. Neophytou, J. M. Hodges, M. G. Kanatzidis, D. Narducci, M. Martin-Gonzalez, M. Beekman, B. Balke, G. Cerretti, W. Tremel, A. Zevalkink, A. I. Hofmann, C. Müller, B. Dörfling, M. Campoy-Quiles, M. Caironi, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2019**, *138*, 100501.