Experimentelle und quantenchemische Untersuchungen von Boriden des $Ti_3Co_5B_2$- und des Perowskit-Typs

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Martin Hermus

aus

Düsseldorf

Berichter: Priv.-Doz. Dr. Boniface P. T. Fokwa
Univ.-Prof. Dr. Richard Dronskowski

Tag der mündlichen Prüfung: 15. August 2014

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Die präparativen und theoretischen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden von Februar 2010 bis Oktober 2013 am Lehrstuhl für Festkörper- und Quantenchemie des Instituts für Anorganische Chemie der RWTH Aachen University unter der wissenschaftlichen Betreuung von Priv.-Doz. Dr. Boniface P. T. Fokwa durchgeführt.

Meinen Eltern

Wahrlich, die Größe und unendliche Weisheit des Weltenschöpfers erkennt nur der, welcher in dem unendlichen Buche, welches die Natur ist, seine Gedanken zu verstehen sich bemüht.[1]

Justus von Liebig

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert:

B. P. T. Fokwa, M. Hermus

Complete Titanium Substitution by Boron in a Tetragonal Prism: Exploring the Complex Boride Series $Ti_{3-x}Ru_{5-y}Ir_yB_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 1$ and $1 < y < 3$) by Experiment and Theory

Inorg. Chem. **2011**, *50*, 3332–3341.

M. Hermus, D. Geier, B. P. T. Fokwa

$Nb_3Ru_5B_2$ – The First Fully Characterized Ternary Phase in the Nb-Ru-B System: Synthesis, Crystal Structure, and Bonding Analysis

Z. Anorg. Allg. Chem. **2012**, *638*, 49–52.

M. Hermus, B. P. T. Fokwa

The First Hard Magnetic Boride of Transition Metals: Synthesis, Crystal Chemistry and Magnetism of the New Series $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$

Z. Anorg. Allg. Chem. **2012**, *638*, 1610.

M. Hermus, B. P. T. Fokwa

Competing Electronic and Size Effects When Substituting 3d Elements for Nb in $Nb_3Ru_5B_2$ En Route to the Quaternary Phases $(Nb_{2-x}Sc_x)^{4g}Nb^{2a}Ru_5B_2$ ($1 \leq x < 2$), $Nb_{3-x}M_xRu_5B_2$ (M = Ti, V; $x \approx 1$), and $Nb_{2+x}M_{1-x}Ru_5B_2$ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni; $0 < x \leq 0.5$)

Eur. J. Inorg. Chem. **2012**, 4877–4884.

M. Hermus, M. Yang, D. Grüner, F. J. DiSalvo, B. P. T. Fokwa

Drastic Change of Magnetic Interactions and Hysteresis through Site-Preferential Ru/Ir Substitution in $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$

Chem. Mater. **2014**, *26*, 1967–1974.

Fortsetzung nächste Seite

M. Hermus, B. P. T. Fokwa

Experimental and First-Principles Studies of the Ternary Borides $Ta_3Ru_5B_2$ and $M_{3-x}Ru_{5+x}B_2$ (M = Zr, Hf)

Eur. J. Inorg. Chem. **2014**, 3085–3094.

Aufbauend auf Teilen der hier vorgestellten Ergebnisse, wurde der Antrag „Combined experimental and quantum chemical study of magnetic complex borides: Design of new borides with three-dimensional magnetic networks“ zur Drittmittelfinanzierung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im März 2014 bewilligt.

Sonstige während der Promotionszeit publizierte Beiträge:

M. Hermus, B. P. T. Fokwa

Ru/Ir Site Preference in New Complex Borides with $Ti_3Co_5B_2$-Type Structure

Z. Anorg. Allg. Chem. **2010**, *636*, 2047.

M. Hermus, B. P. T. Fokwa

Zr_2Ir_6B with an eightfold superstructure of the cubic perovskite-like boride $ZrIr_3B_{0.5}$: Synthesis, crystal structure and bonding analysis

J. Solid State Chem. **2010**, *183*, 784–788.

M. Hermus, B. P. T. Fokwa

Synthesis, Crystal Structure, and Ru/Ir Site Preference in the Complex Boride Series $Ti_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$ and $Zr_2Fe_{1-\delta}Ru_{5-x+\delta}Ir_xB_2$ (x = 1–4, $\delta < 0.15$)

Z. Anorg. Allg. Chem. **2011**, *637*, 947–954.

B. P. T. Fokwa, M. Hermus

All-Boron Planar B_6 Ring in the Solid State Phase $Ti_7Rh_4Ir_2B_8$

Angew. Chem. **2012**, *124*, 1734–1737;

Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 1702–1705.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

1.1 Der $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyp 2

1.2 Boride mit perowskitähnlicher Struktur 6

1.2.1 Der Ti_2Rh_6B-Strukturtyp 8

1.3 Motivation und Zielsetzung 11

1.3.1 Untersuchungen am $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyp 11

1.3.2 Untersuchungen am Ti_2Rh_6B-Strukturtyp 12

2 Arbeitsmethoden und Analytik **13**

2.1 Präparative Methoden 13

2.1.1 Allgemeine Versuchsvorschrift 13

2.1.2 Der Lichtbogenofen 14

2.2 Analytische Methoden 15

2.2.1 Pulverdiffraktometrie 15

2.2.2 Einkristalldiffraktometrie 16

2.2.3 Energie- und Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie . . . 17

2.2.4 SQUID-Magnetometrie 18

2.3 Quantenchemische Methoden 18

2.3.1 VASP 18

2.3.2 LMTO 18

2.3.3 PHONOPY 19

2.3.4 Hilfsprogramme 20

I Boride im $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyp **21**

3 Ternäre Phasen im $Ti_3Co_5B_2$-Typ **23**

3.1 Die Phasen $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ . . . 25
3.1.1 Phasenanalyse . . . 25
3.1.2 Einkristallstrukturanalyse . . . 26
3.1.3 Strukturbeschreibung . . . 28
3.1.4 Theoretische Untersuchung . . . 29
3.2 Die Phasen $A_{3-x}Ru_{5+x}B_2$ mit A = Zr, Hf . . . 37
3.2.1 Phasenanalyse . . . 37
3.2.2 Einkristallstrukturanalyse . . . 38
3.2.3 Strukturbeschreibung . . . 39
3.2.4 Theoretische Untersuchung . . . 40
3.3 Phononen-Untersuchungen an ternären Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs . . . 47
3.3.1 Validierung der Methodik . . . 48
3.3.2 Die Phase $Hf_3Ir_5B_2$ . . . 52
3.3.3 Vorhersage von Boriden des $Ti_3Co_5B_2$-Typs . . . 55

4 Quaternäre Phasen im $Ti_3Co_5B_2$-Typ **61**

4.1 Die quaternären Substitutionsvarianten der Phase $Nb_3Ru_5B_2$ . . . 63
4.1.1 Theoretische Vorüberlegungen . . . 63
4.1.2 Phasenanalyse . . . 63
4.1.3 Einkristallstrukturanalyse . . . 66
4.1.4 Strukturbeschreibung und Diskussion . . . 69
4.1.5 Elektronische Einflüsse auf die Phasenzusammensetzung . . . 74
4.2 Die $Ti_{3-x}Ru_{5-y}Ir_yB_{2+x}$-Reihe . . . 79
4.2.1 Phasenanalyse . . . 79
4.2.2 Einkristallstrukturanalyse . . . 81
4.2.3 Strukturbeschreibung und Diskussion . . . 83
4.2.4 Theoretische Untersuchung . . . 88

5 Quinäre Phasen im $Ti_3Co_5B_2$-Typ **101**

5.1 Die quinäre $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$-Reihe . . . 103
5.1.1 Phasenanalyse und Metallographische Untersuchung . . . 103

5.1.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung 106
5.1.3 Magnetische Untersuchung 109

II Boride im Perowskit-Typ 121

6 Ternäre und quaternäre Phasen des Ti_2Rh_6B-Strukturtyps 123
6.1 Theoretische Vorüberlegungen 125
6.2 Die $Zr_2Ir_{6-x}Pd_xB$-Reihe 127
6.2.1 Phasenanalyse 127
6.2.2 Einkristallstrukturanalyse 129
6.2.3 Strukturbeschreibung und Diskussion 130
6.3 Die Phase $Zr_2Ir_4Ni_2B$ und ihr magnetisches Verhalten 131
6.4 Sc_2Ir_6B und die $Sc_2Ir_{6-x}Pd_xB$-Reihe 134
6.5 Die $Sc_2Ir_{6-x}Ni_xB$-Reihe 138
6.6 Einflüsse auf die Bildung des Ti_2Rh_6B-Strukturtyps 141

7 Zusammenfassung und Ausblick 145

Anhang 149

A Literaturverzeichnis 151

B Verwendete Chemikalien 159

C Verwendete Computerprogramme 161

D Daten der Rietveldverfeinerungen 163

E Daten der Einkristallstrukturanalysen 173
E.1 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_3Ru_5B_2$ 174
E.2 Einkristallstrukturanalyse von $Ta_3Ru_5B_2$ 176
E.3 Einkristallstrukturanalyse von $Zr_{2.86(5)}Ru_{5.14(5)}B_2$ 178
E.4 Einkristallstrukturanalyse von $Hf_{2.83(2)}Ru_{5.17(2)}B_2$ 180

E.5 Einkristallstrukturanalyse von $Hf_3Ir_5B_2$ 182
E.6 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{2.00(3)}Sc_{1.00(3)}Ru_5B_2$ 184
E.7 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{1.47(2)}Sc_{1.53(2)}Ru_5B_2$ 186
E.8 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{2.01(4)}Ti_{0.99(4)}Ru_5B_2$ 188
E.9 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{1.96(7)}V_{1.04(7)}Ru_5B_2$ 190
E.10 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{2.41(2)}Cr_{0.59(2)}Ru_5B_2$ 192
E.11 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{2.47(3)}Mn_{0.53(3)}Ru_5B_2$ 194
E.12 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{2.17(3)}Fe_{0.83(3)}Ru_5B_2$ 196
E.13 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{2.43(4)}Co_{0.57(4)}Ru_5B_2$ 198
E.14 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{2.49(3)}Ni_{0.51(3)}Ru_5B_2$ 200
E.15 Einkristallstrukturanalyse von $Ti_3Ru_{2.9(2)}Ir_{2.1(2)}B_2$ 202
E.16 Einkristallstrukturanalyse von $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$ 204
E.17 Einkristallstrukturanalyse von $Ti_{2.63(4)}Ru_{3.4(2)}Ir_{1.6(2)}B_{2.37(4)}$ 206
E.18 Einkristallstrukturanalyse von $Ti_{2.27(6)}Ru_{2.5(2)}Ir_{2.5(2)}B_{2.73(6)}$ 208
E.19 Einkristallstrukturanalyse von $Sc_2FeRu_{4.05(8)}Ir_{0.95(8)}B_2$ 210
E.20 Einkristallstrukturanalyse von $Sc_2FeRu_{3.2(1)}Ir_{1.8(1)}B_2$ 212
E.21 Einkristallstrukturanalyse von $Sc_2FeRu_{2.04(7)}Ir_{2.96(7)}B_2$ 214
E.22 Einkristallstrukturanalyse von $Sc_2FeRu_{1.2(1)}Ir_{3.8(1)}B_2$ 216
E.23 Einkristallstrukturanalyse von $Zr_2Ir_{4.1(3)}Pd_{1.9(3)}B$ 218
E.24 Einkristallstrukturanalyse von $Zr_2Ir_{4.11(7)}Ni_{1.89(7)}B$ 220
E.25 Einkristallstrukturanalyse von $Sc_2Ir_{4.3(6)}Pd_{1.7(6)}B$ 222
E.26 Einkristallstrukturanalyse von $Sc_2Ir_{2.1(3)}Pd_{3.9(3)}B$ 224

1 Einleitung

Seit der Entdeckung des Elements Bor vor ca. zweihundert Jahren hat sich die Chemie des Bors und seiner Verbindungen zu einem umfangreichen Forschungsgebiet entwickelt. Bor zeigt eine chemische Vielfalt wie nur wenige andere Elemente und eröffnet den Zugang zu interessanten chemischen sowie physikalischen Eigenschaften.[2] Selbst die Strukturchemie des elementaren Bors ist immer noch ein aktives Forschungsgebiet. Insbesondere die Existenz von mehr als 16 verschiedenen Elementmodifikationen wurde und wird kontrovers diskutiert.[3] So war lange nicht geklärt, ob α- oder β-Bor die bei Normalbedingungen thermodynamisch stabile Modifikation ist. Erst 2011 konnte dies zugunsten α-Bors entschieden werden.[4] Zeigt schon das Element eine derartige strukturelle Diversität, so stehen seine Verbindungen dem in keinster Weise nach.

Generell kann man Borverbindungen in solche mit elektronegativerem Bindungspartner (z. B. Wasserstoff („Borane“), Sauerstoff oder Stickstoff) und solche mit elektropositiverem Bindungspartner unterteilen. Zu den Letzteren zählen die Metallboride.

Die Metallboride lassen sich wiederum in Boride mit hohem Metallgehalt und Boride mit hohem Borgehalt unterteilen. Zu den metallreichen Boriden, zu denen auch die in dieser Arbeit untersuchten Phasen gehören, zählt man Boride mit einem Metall/Bor-Verhältnis größer oder gleich zwei. In diesen treten die Boratome zumeist isoliert, z. B. in (bis zu dreifach überkappter) trigonal-prismatischer, tetragonal-antiprismatischer oder oktaedrischer Metall-Umgebung auf (z. B. Ru_7B_3, Ni_2B, Pd_2B). Mit steigendem Borgehalt steigt der Grad der Vernetzung der Boratome an. Zunächst in isolierten Einheiten (z. B. „Hanteln“ in Cr_5B_3 oder Nb_3B_2) und Ketten (z. B. einfache Ketten in Nb_4B_3 oder Doppelketten in Nb_3B_4), dann in zweidimensionalen Schichten (wie in vielen Übergangsmetall-Diboriden MB_2) und zuletzt, bei sehr großem Borgehalt, in dreidimensionalen Raumstrukturen, die sich häufig von den Strukturen der Elementmodifikationen ableiten (z. B. MB_6 mit B_6-Oktaedern oder MB_{12} mit B_{12}-Ikosaedern wie im α-Bor).[2,5]

Einige Metallboride zeichnen sich durch besonders interessante, chemische wie physikalische Eigenschaften aus. TiB_2,[6] aber auch ReB_2[7] oder OsB_2,[8] zeigen große Härte und Inkompressibilität bei gleichzeitiger thermischer und mechanischer Unempfindlichkeit, die sie als Hartwerkstoff, z. B. als Verschleißschutz oder Klingenmaterial, verwendbar machen.[9]

Andere Boride zeigen dagegen interessante supraleitende und magnetische Eigenschaften. So wurden erst 2001 die supraleitenden Eigenschaften von MgB_2 unterhalb von 39 K entdeckt.[10] Dies ist umso kurioser, da die Struktur von MgB_2 bereits seit dem Jahr 1953 bekannt ist.[11] Auch bei anscheinend wohlbekannten Materialien und Strukturtypen sind also bahnbrechende, neue Erkenntnisse möglich. Ein Beispiel für ein magnetisches Material ist $Nd_2Fe_{14}B$, der bislang stärkste und magnetisch härteste Dauermagnet bei Zimmertemperatur.[12]

1.1 Der $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyp

Der $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyp wurde 1977 von *Kuz'ma et al.* entdeckt[13] und hat sich als einer der vielfältigsten Strukturtypen unter den metallreichen Boriden herausgestellt.[14] Der Archetyp $Ti_3Co_5B_2$ besteht aus Schichten von Cobaltatomen, die entlang der kristallographischen *c*-Achse ekliptisch gestapelt sind. Die Cobaltatome bilden dabei trigonale, tetragonale und pentagonale Prismen, in denen die anderen Atome liegen. Bor findet man dabei im Zentrum der trigonalen Prismen, während Titan die Mitten der tetragonalen und pentagonalen Prismen besetzt (Abbildung 1.1). Die Prismen der gleichen Sorte sind über ihre Grundflächen verknüpft und bilden somit Kanäle entlang der kristallographischen *c*-Achse.

Es existieren verschiedene Substitutionsvarianten des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps, die sich nach der Art und Anzahl der Substitutionen unterscheiden. Bei den ternären Substitutionsvarianten der allgemeinen Summenformel $A_3T_5B_2$ ist A immer das größere Element und ein frühes Nebengruppenelement (Sc, Ti, Nb, Hf, Ta) oder auch ein Hauptgruppenelement (Mg). T ist dagegen kleiner, elektronenreicher und auch ein Übergangsmetall (Co, Rh, Ir).[13,15–18] Die Atome A nehmen in den ternären Varianten zwei unterscheidbare kristallographische Lagen ein, nämlich die tetragonal-prismatisch und die pentagonal-prismatisch koordinierten Lagen (Abbildung 1.2a).

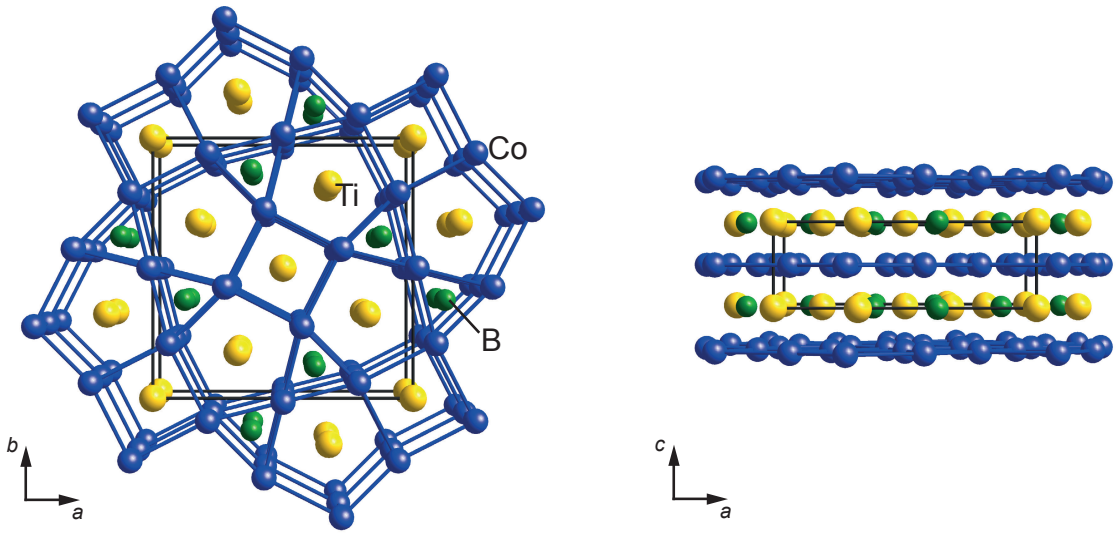


Abbildung 1.1: Projektion der Kristallstruktur von $Ti_3Co_5B_2$ entlang [001] (links) und [010] (rechts).

Durch die zwei unterschiedlichen Koordinationen des Atoms A eignet sich dieser Strukturtyp besonders für lagespezifische Substitutionen. Ersetzt man die tetragonal-prismatisch koordinierten Atome A durch ein anderes Element M, so erhält man die quaternären Substitutionsvarianten der allgemeinen Summenformel $A_2MT_5B_2$ (Abbildung 1.2b). Das Element M ist dabei kleiner als das Element A und kann ein Erdalkalimetall (M = Be, Mg), ein Übergangsmetall (M = Sc–Zn) oder auch ein anderes Hauptgruppenelement (M = Al, Si, P, Ga, Ge, As, Sn) sein. Von dieser Variante sind eine Vielzahl an Verbindungen bekannt, die hauptsächlich von *Jung et al.* untersucht wurden. Hier sind die Substitutionsreihen $A_2MT_5B_2$ (A = Mg, Sc; T = Rh, Ir; M = s. o.) und $Sc_2MRu_5B_2$ (M = s. o.) zu nennen.[16–19] Die meisten dieser quaternären Verbindungen, wie zum Beispiel $Mg_2MRh_5B_2$ oder $Sc_2MRh_5B_2$, leiten sich dabei von ihren ternären Verwandten, in diesem Fall $Mg_3Rh_5B_2$ oder $Sc_3Rh_5B_2$, ab. Es gibt allerdings auch quaternäre Verbindungen, wie $Sc_2MRu_5B_2$[16] oder $Ti_2FeRh_5B_2$,[20] bei denen die ternären Verbindungen, in diesem Fall „$Sc_3Ru_5B_2$“ oder „$Ti_3Rh_5B_2$“, nicht bekannt sind.

Von den quaternären Verbindungen sind besonders die von Interesse, bei denen mit dem Atom M ein magnetisch aktives Element (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in die Verbindung eingebracht wurde. Da das kleinere Atom M die tetragonal-prismatisch koordinierte La-

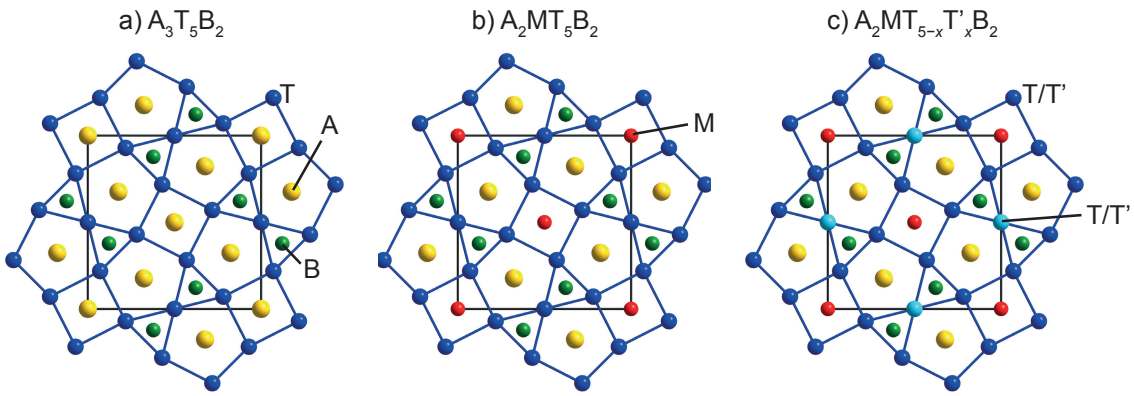


Abbildung 1.2: Verschiedene Substitutionsvarianten des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps: a) Ternäre Substitutionsvariante; b) quaternäre Substitutionsvariante, bei der die tetragonal-prismatische Lage substituiert wurde; c) quinäre Substitutionsvariante, bei der die prismenbildenden Atome durch zwei Elemente ersetzt wurden.

ge besetzt, ergeben sich Ketten dieser Atome entlang der kristallographischen *c*-Achse. Der Abstand der Atome innerhalb der Ketten beträgt ca. 3 Å, während die Ketten untereinander einen Abstand von ca. 6.6 Å besitzen (Abbildung 1.3). Der Magnetismus dieser Phasen wurde von *Jung et al.* untersucht. Der Austausch des magnetisch aktiven Elements führt hierbei zu einer Änderung der magnetischen Eigenschaften. So zeigt $Sc_2MnRh_5B_2$ das Verhalten eines Metamagneten, während $Sc_2FeRh_5B_2$ mit ferromagnetischen Eigenschaften beschrieben wird.[18] Auch antiferromagnetische Ordnung wurde beobachtet ($Mg_2MnRh_5B_2$).[18]

Dronskowski et al. führten theoretische Untersuchungen auf dichtefunktionaltheoretischer Basis (DFT) durch, die Hinweise auf eine Abhängigkeit der magnetischen Wechselwirkungen von der Valenzelektronenzahl geben. So wurde das magnetische Verhalten der Phasen $Mg_2MnRh_5B_2$ (62 VE, antiferromagnetisch) und $Sc_2FeRh_5B_2$ (65 VE, ferromagnetisch) korrekt wiedergegeben.[21] *Fokwa et al.* untersuchten daraufhin Reihen, bei denen nicht das magnetisch aktive Element selbst ausgetauscht wird, sondern, durch Substitution der nicht magnetisch aktiven Elemente, die Valenzelektronenzahl geändert wird. Die Änderung der Valenzelektronenzahl erfolgt hierbei, ausgehend von quaternären Phasen $A_2MT_5B_2$, durch schrittweise Substitution von T durch ein valenzelektronenreicheres Element T' und führt zu den quinären Substitutionsvarianten $A_2MT_{5-x}T'_xB_2$ (Abbildung 1.2c).

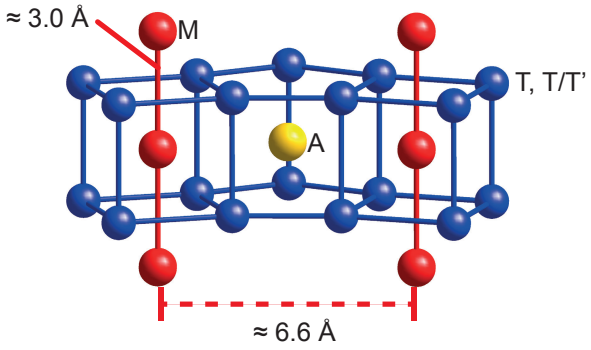


Abbildung 1.3: Ausschnitt der Kristallstruktur der quaternären und quinären Substitutionsvarianten $A_2MT_5B_2$ und $A_2MT_{5-x}T'_xB_2$. Die Abstände innerhalb und zwischen den Ketten aus magnetisch aktiven Atomen M sind hevorgehoben.

In $Sc_2FeRu_{5-x}Rh_xB_2$ (x = 0–5, VE = 60–65)[22] und $Ti_2FeRu_{5-x}Rh_xB_2$ (x = 1–5, VE = 63–67)[20] wurden starke Änderungen der magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Valenzelektronenzahl beobachtet. In der scandiumbasierten Reihe führt eine Erhöhung der Valenzelektronenzahl zu einem Übergang von Antiferromagnetismus zu Ferromagnetismus zwischen 62 und 63 VE, der auch durch DFT-Berechnungen nachvollzogen werden konnte.[23] Der ferromagnetische Bereich mit Valenzelektronenzahlen größer 63 wurde in der zweiten Reihe $Ti_2FeRu_{5-x}Rh_xB_2$ (VE = 63–67) untersucht und zeigte eine Abhängigkeit der magnetischen Koerzitivfeldstärke von der Valenzelektronenzahl: So führte die Reduzierung der Valenzelektronenzahl von 67 auf 63 zu einem Anstieg der Koerzitivfeldstärke von 0.9 auf 23.9 kAm^{-1},[20] womit ein Übergang von magnetisch weichen zu semi-harten Boriden erreicht wurde. Zusätzlich wurden zwei rutheniumreiche Phasen der Reihe $Zr_2Fe_{1-\delta}(Ru_{1-x}Rh_x)_{5+\delta}B_2$ untersucht, die Anzeichen für eine ferrimagnetische Ordnung lieferten.[24]

In den genannten Reihen findet die Substitution von Ruthenium durch Rhodium auf den zwei kristallographischen Lagen statt, die in $Ti_3Co_5B_2$ von Cobalt besetzt sind (Wyckoff-Lagen 8j und 2c). Aussagen über Lagepräferenzen dieser beiden Elemente war auf Grund ihrer benachbarten Lage im Periodensystem mittels Röntgenbeugung bisher nicht möglich. Aus diesem Grund wurden in Vorarbeiten[25] zu dieser Arbeit die ersten Ru/Ir-Substitutionen in den Reihen $Ti_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$ und $Zr_2Fe_{1-\delta}Ru_{5-x+\delta}Ir_xB_2$ untersucht, die eine deutliche Lagepräferenz der Elemente auf den beiden Ru/Ir-besetzten Lagen ergaben, nämlich von Iridium für die 8j-Lage und Ruthenium für

die 2*c*-Lage.[26] Eine magnetische Untersuchung dieser Verbindungen war jedoch auf Grund des Fehlens hinreichend reiner Proben nicht möglich.

Auch von theoretischer Seite wurden Phasen dieses Strukturtyps untersucht. Wie schon erwähnt, wurden in der Reihe $Sc_2FeRu_{5-x}Rh_xB_2$ ausführliche Untersuchungen durchgeführt, die eine starke Abhängigkeit des magnetischen Verhaltens von der Valenzelektronenzahl anzeigen und die Änderungen der magnetischen Ordnung korrekt wiedergeben.[23,27] Neuere Untersuchungen zeigen in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, dass die Substitution von Ru durch Rh oder Ir bevorzugt auf der 8*j*-Lage stattfindet.[28] Diese Untersuchungen sagen ebenfalls eine Erhöhung des magnetischen Moments mit steigender Valenzelektronenzahl voraus.

1.2 Boride mit perowskitähnlicher Struktur

Im Perowskit-Strukturtyp, benannt nach dem Mineral $CaTiO_3$*; kristallisieren eine Vielzahl von Verbindungen, unter anderen sind Oxide, Nitride, Carbide und Halogenide bekannt.[2] Aber auch im Bereich der Boride haben perowskitartige Strukturen die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, nicht zuletzt auf Grund ihrer interessanten physikalischen Eigenschaften.

Diese Boride lassen sich mit der allgemeinen Formel AM_3B beschreiben, wobei A die Ecken, M die Flächenmitten und B das Zentrum einer kubischen Elementarzelle besetzt (Abbildung 1.4a). A und M sind hierbei Metalle, B ist Bor. Bisher standen vor allem Seltenerd-Rhodium-Boride ARh_3B (A = Sc, Y, Ce, Sm, Gd, Er, Yb, Ho) im Fokus der Untersuchungen.[29–41] YRh_3B zeigt Supraleitung mit einer Sprungtemperatur von 0.76 K.[31] $ScRh_3B$ besitzt eine Mikrohärte von 9.9 GPa.[35]

Die perowskitartigen Boride sind eng verwandt mit den binären Phasen AM_3 des Cu_3Au-Strukturtyps (Abbildung 1.4b). In der Perowskit-Struktur besetzt Bor die Mitte der M_6-Oktaeder. Die Boride der Perowskit-Struktur können deshalb auch als Grenzfall einer festen Lösung von Bor in den Cu_3Au-Typ-Phasen beschrieben werden. Es sind Systeme bekannt, z. B. $ZrRh_3B_x$ ($0 \leq x \leq 1$),[42] bei denen sowohl die binäre Phase ($x = 0$) als auch die komplett borgefüllte ternäre Phase ($x = 1$) bekannt

*$CaTiO_3$ selbst kristallisiert in einer orthorhombisch-verzerrten Struktur (Raumgruppe *Pbnm*), während man unter der Stoffklasse der Perowskite auch die ideale, kubische Struktur des Raumgruppentyps $Pm\bar{3}m$ versteht ($SrTiO_3$-Strukturtyp).

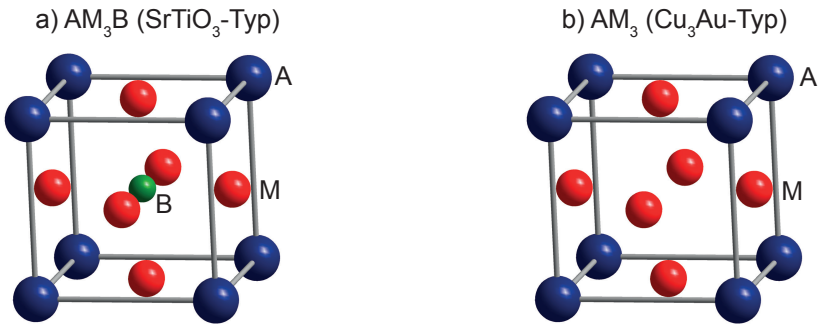


Abbildung 1.4: a) Der $SrTiO_3$-Strukturtyp (kubischer Perowskit-Typ) und b) der Cu_3Au-Strukturtyp.

ist. Es existieren aber auch Systeme, bei denen die Borlage nicht vollständig besetzt werden kann, z. B. in $HfRh_3B_x$ ($0 \leq x \leq 0.78$),[42] oder bei denen zwar eine Phase mit besetzter Borlage bekannt ist, aber nicht die borfreie binäre Phase (z. B. YRh_3B_{1-x} ($0 \leq x \leq 0.45$)).[29]

In letzter Zeit haben insbesondere die Perowskite, bei denen die Borlage eine Unterbesetzung aufweist, ein Interesse, insbesondere der Materialwissenschaften, geweckt. Eine Reihe von Untersuchungen an Seltenerd-Palladium-Boriden mit teilbesetzter Borlage APd_3B_{1-x} (A = Eu, Ce, Sm) zeigte den Einfluss von Bor in diesen Verbindungen, der zum Vorliegen gemischtvalenter Systeme sowie des Kondo-Effekts führen kann.[32,43–49]

In den Phasen ARh_3B_x mit A = Sc, Gd, Ce wurde die Mikrohärte in Abhängigkeit der Borbesetzung untersucht. Dabei stellte man einen generellen Anstieg der Härte mit zunehmendem Boranteil fest, allerdings mit einer Singularität für $x \approx 0.5$.[33,36,50] Dies führte zu einer genaueren Untersuchung der Mikrostruktur dieser Phasen, unter anderem mittels hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie und Elektronendiffraktion. Hierbei entdeckte man in den Elektronenbeugungsaufnahmen der Phasen $CeRh_3B_x$ ($0.4 \leq x \leq 0.5$)[38,39] und $ScRh_3B_x$ ($0.5 \leq x \leq 0.75$)[41] $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$-Überstrukturreflexe sowie schwache Satellitenreflexe, die auf eine Ordnung der Boratome deuten. Allerdings konnten diese Überstrukturreflexe nicht durch Röntgenbeugungsexperimente bestätigt werden.

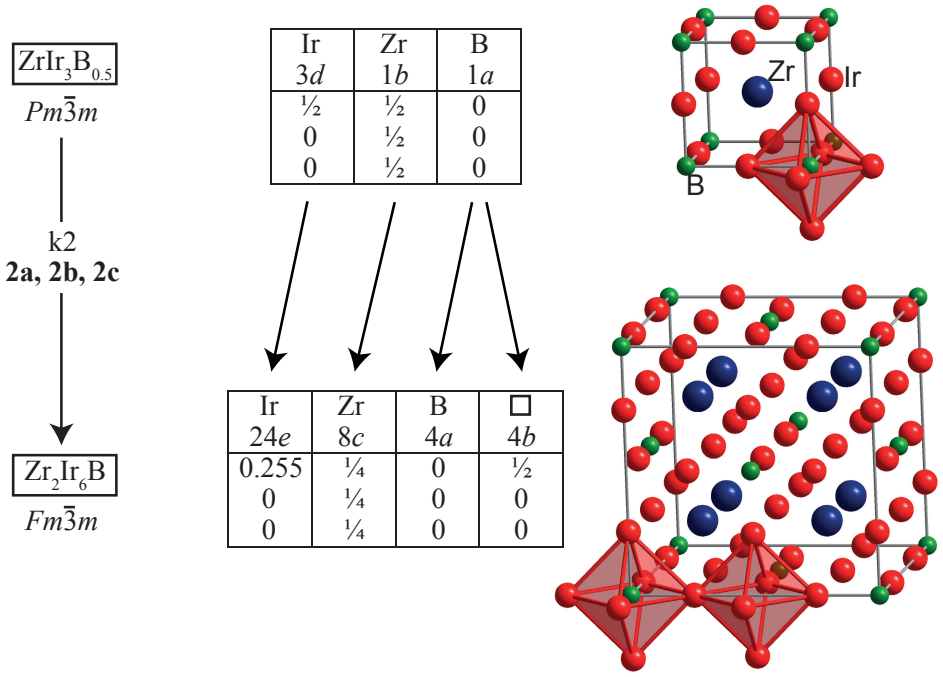


Abbildung 1.5: Gruppe-Untergruppe-Beziehung der Kristallstruktur von $ZrIr_3B_{0.5}$ und Zr_2Ir_6B. Während bei $ZrIr_3B_{0.5}$ nur teilgefüllte Ir_6B-Oktaeder vorliegen, liegen in Zr_2Ir_6B abwechselnd leere Ir_6- und gefüllte Ir_6B-Oktaeder vor.

1.2.1 Der Ti_2Rh_6B-Strukturtyp

Fokwa et al. konnten mit Ti_2Rh_6B zum ersten Mal ein perowskitartiges Borid synthetisieren, bei dem die $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$-Überstrukturreflexe in Röntgenpulver- und Einkristalluntersuchungen nachweisbar waren und in dem das Bor geordnet vorliegt. Ti_2Rh_6B kann als Doppelperowskit Ti_2Rh_6BB' mit einer Leerstelle B' betrachtet werden (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) und besitzt eckenverknüpfte, abwechselnd mit Bor gefüllte und leere Rh_6-Oktaeder.[51]

In Vorarbeiten zu der vorliegenden Arbeit[25] wurde mit Zr_2Ir_6B eine weitere Phase dargestellt, die in der Doppelperowskitstruktur kristallisiert.[52] Diese Phase war seit langem als ungeordnete Phase $ZrIr_3B_{0.5}$ der Literatur bekannt, ohne dass die Überstrukturreflexe entdeckt wurden.[42] Die Überstrukturreflexe verachtfachen das Elementarzellvolumen und führen zu der flächenzentrierten Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Abbildung 1.5). Der Ti_2Rh_6B-Strukturtyp ist eine maximale klassengleiche Untergruppe

des einfachen kubischen Perowskits. Mittlerweile ist mit Eu_2Pd_6B eine dritte Phase bekannt, die in diesem Strukturtyp kristallisiert.[49]

1.3 Motivation und Zielsetzung

1.3.1 Untersuchungen am $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyp

Der erste Teil dieser Arbeit behandelt den $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyp. Seit seiner Entdeckung vor über 40 Jahren sind zwar eine Vielzahl von Verbindungen dieses Strukturtyps und seiner Substitutionsvarianten dargestellt worden; von den über 60 Phasen sind jedoch nur sieben ternäre Phasen. Nur $Sc_3Rh_5B_2$ wurde gezielt synthetisiert und seine Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse eindeutig aufgeklärt. Sogar die Verbindung $Ti_3Co_5B_2$, nach der der Strukturtyp benannt ist, ist als zufälliges Nebenprodukt gefunden worden. Alle bislang bekannten ternären Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps enthalten ein Element der 9. Gruppe (Co, Rh, Ir) auf den Cobalt-Lagen.

Ein Ziel dieser Arbeit ist deshalb, ternäre Substitutionsvarianten darzustellen und zu charakterisieren, bei denen mit Ruthenium ein Nicht-Gruppe-9-Element die Cobalt-Lagen besetzt. Theoretische Untersuchungen der elektronischen Struktur sollen helfen, die Bindungssituation in diesen Phasen besser zu verstehen und Hinweise auf weitere Syntheseziele zu liefern.

Unabhängig von diesen experimentellen und theoretischen Arbeiten soll eine Methode zur Bestimmung der dynamischen Stabilität von ternären Verbindungen des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps getestet werden, die auf der voraussetzungsfreien Berechnung der Gitterschwingungen basiert. Wenn sich zeigt, dass die theoretischen Ergebnisse die experimentellen Resultate gut abbilden, soll das Verfahren zur Vorhersage bisher unbekannter neuer Verbindungen des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps genutzt werden.

Nach erfolgreicher Synthese der ternären Phasen sollen quaternäre Substitutionsvarianten erforscht werden, bei denen ein Teil der Atome A durch 3d-Elemente substituiert wird. Dies gelang schon früher bei ternären Verbindungen wie $Sc_3Rh_5B_2$ und führte zu interessanten magnetischen Eigenschaften (siehe Abschnitt 1.1).

Auf dem Gebiet der quinären Substitutionsvarianten sollen die durch *Fokwa et al.* durchgeführten Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Valenzelektronenzahl auf Phasen erweitert werden, bei denen die von der Substitution betroffenen Elemente eindeutig mittels Röntgenbeugung unterschieden werden können. Die Synthese und vollständige Charakterisierung von hochqualitativen Einkristall- und

Pulverproben ist hierfür entscheidend. Voruntersuchungen[25] zeigten, dass hierbei die Reihe $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$ vielversprechend ist.

1.3.2 Untersuchungen am Ti_2Rh_6B-Strukturtyp

Der zweite Teil der Arbeit behandelt Boride, die in der Doppelperowskit-Struktur des Ti_2Rh_6B-Strukturtyps kristallisieren. Theoretische Untersuchungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie an den Phasen Ti_2Rh_6B[51] und Zr_2Ir_6B[52] lassen vermuten, dass eine Erhöhung oder Erniedrigung der Valenzelektronenzahl durch Substitution keine Destabilisierung der Struktur zur Folge haben sollte. Ausgehend von dieser Überlegung sollen neue ternären und quaternäre Substitutionsvarianten des Ti_2Rh_6B-Strukturtyps dargestellt und untersucht werden.

2 Arbeitsmethoden und Analytik

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit angewandten präparativen, analytischen und theoretischen Methoden beschrieben.

2.1 Präparative Methoden

2.1.1 Allgemeine Versuchsvorschrift

Alle in dieser Arbeit dargestellten Boride wurden nach der folgenden, allgemeinen Versuchsvorschrift synthetisiert.

Als Edukte werden die reinen, in Pulverform vorliegenden Elemente verwendet, die dem stöchiometrischen Verhältnis der darzustellenden Verbindung entsprechend eingewogen werden. Die Chemikalien mit Angaben zur Reinheit sind im Anhang, Tabelle B.1, Seite 159, aufgeführt. Wird amorphes Bor mit einer Reinheit von ca. 97 % eingesetzt, so wird die stöchiometrisch benötigte Menge um 3 % erhöht. Die Einwaage der Ansätze liegt im Bereich von 0.2 g bis 0.5 g und wird so gewählt, dass noch eine quantitative Boreinwaage möglich ist. Die Edukte werden gut vermengt und anschließend zu einem Pressling mit einem Durchmesser von 5 mm verdichtet.

Der Pressling wird in den Lichtbogenofen überführt und dort auf der schalenförmig geformten Kupferelektrode platziert. Das Glasgehäuse des Ofens wird verschlossen und der Innenraum abwechselnd dreimal evakuiert und mit Argon geflutet. Die Synthese erfolgt bei einem Argondruck von ca. 0.1 bar über Atmosphärendruck. Mit einem Gleichstrom-Transformator wird eine Spannung zwischen der Kupferelektrode und der darüber befindlichen, nadelförmigen Wolfram-Elektrode erzeugt. Die Spannung wird elektronisch geregelt, sodass die Stromstärke 40 A nicht überschreitet. Durch die angelegte Spannung zwischen den beiden Elektroden bildet sich ein Lichtbogen, dessen Plasma aus ionisiertem Argon besteht. Die beweglich angeordnete Wolframelektrode wird langsam über den Pressling geführt, sodass der Lichtbogen auf ihn überspringt.

Der Pressling verflüssigt sich dabei und zieht sich kugelförmig zusammen. Die Probe wird für ca. 5 – 10 s im Lichtbogen gehalten. Anschließend wird der abgekühlte Regulus gedreht und erneut geschmolzen. Dies dient zur Homogenisierung des Produktes.

Der Regulus wird anschließend mechanisch grob zerkleinert. Die weitere Behandlung hängt von der durchzuführenden Analytik ab. Unter dem optischen Mikroskop wird die Probe auf Einkristalle untersucht. Für pulverdiffraktometrische Untersuchungen wird ein Teil des Produkts fein zerrieben. Für die SQUID-Untersuchungen ist eine etwas gröbere Verreibung zweckmäßig.

Werden Elemente verwendet, bei denen die Gefahr einer Oxidation an Luft besteht (z. B. Scandium, Zirkonium), müssen alle Schritte unter Luftausschluss durchgeführt werden. Dazu erfolgt das Abwiegen und das Verdichten des Presslings in einem Handschuhkasten (M. Braun-Inertgas-Systeme, Garching) in einer inerten Argon-Atmosphäre (< 1 ppm H_2O/O_2). Der Pressling ist aufgrund der verdichteten Oberfläche nur noch leidlich luftempfindlich und kann deswegen im Argon-Gegenstrom zügig in den Lichtbogenofen überführt werden, ohne dass es zu einer Oxidation kommt.

2.1.2 Der Lichtbogenofen

Die Synthese der in dieser Arbeit untersuchten Proben erfolgte in einem Lichtbogenofen (Abbildung 2.1). Die Verwendung eines solchen Ofentyps ist erforderlich, da die verwendeten Metalle teilweise sehr hohe Schmelzpunkte besitzen (z. B. Tantal 3017 °C). Der Lichtbogenofen besteht aus einem luftdicht verschließbaren Glasbehälter, der evakuiert ($p < 10^{-2}$ mbar) bzw. mit Argon gefüllt werden kann. Das Argon wird vor Verwendung über Silicagel, an Molekularsieben und über Titanschwamm (950 K) gereinigt. Im Ofenraum befindet sich eine wassergekühlte Kupferelektrode, die so geformt ist, dass sie gleichzeitig als Probenhalterung dient. Über der Kupferelektrode ist eine bewegliche nadelförmige Wolframelektrode angebracht. Beide Elektroden sind mit einem elektronisch geregelten Gleichstrom-Transformator verbunden.

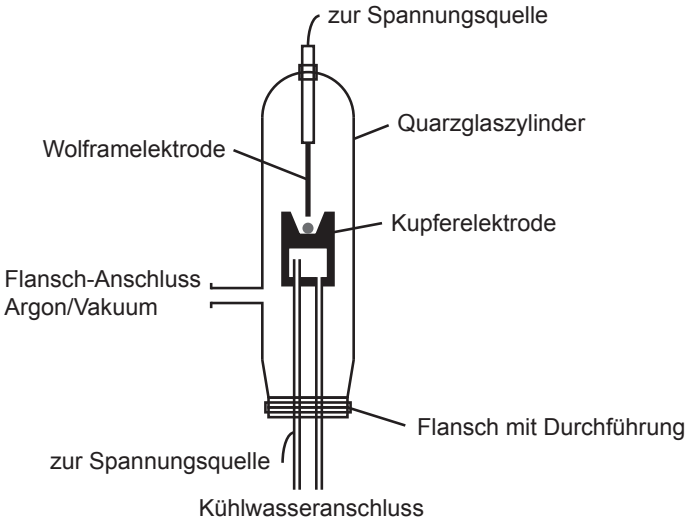


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines Lichtbogenofens.

2.2 Analytische Methoden

2.2.1 Pulverdiffraktometrie

Die Reaktionsprodukte wurden standardmäßig mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht. Hierzu wurde hauptsächlich ein Diffraktometer vom Typ STADI P (STOE & Cie GmbH, Darmstadt) mit einem Bildplattendetektor (Imageplate) verwendet. Die fein zerriebenen Proben wurden bei Zimmertemperatur als Flachpräparate in Transmissionsgeometrie gemessen. Es wurde Germanium-(111)-monochromatisierte Cu-K_{α_1}-Strahlung ($\lambda = 1.54060\,\text{Å}$) verwendet. In Einzelfällen wurden auch Messungen an anderen Diffraktometern durchgeführt. Hochqualitative Pulverdiffraktogramme wurden an einem Diffraktometer vom Typ STADI MP (STOE & Cie GmbH, Darmstadt) mit PSD-Detektor und Germanium-(111)-monochromatisierter Mo-K_{α_1}-Strahlung ($\lambda = 0.70930\,\text{Å}$) oder Co-$K_{\alpha_1}$-Strahlung ($\lambda = 1.78896\,\text{Å}$) aufgenommen. Die Indizierung der Reflexlagen der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm WinX-POW.[53] Zur Identifizierung unbekannter Phasen wurde auf Strukturdatenbanken zurückgegriffen.[54,55]

An den Pulverdiffraktogrammen wurden Strukturverfeinerungen nach der Rietveld-Methode durchgeführt.[56,57] Bei der Rietveld-Methode wird das experimentelle Diffraktogramm an das berechnete Profil eines Strukturmodells angepasst. Die Verfeinerung

erfolgt iterativ, wobei die beste Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm anhand einer Methode kleinster Fehlerquadratsummen bestimmt wird. Die Wahl eines hinreichend korrekten Strukturmodells ist eines der wichtigsten Kriterien für den Erfolg einer Strukturverfeinerung auf der Basis von Pulverdaten. Im Laufe der Verfeinerung wurden sukzessive verschiedene Profil- und Strukturparameter freigegeben.[58] Als Maß für die Güte der Verfeinerungen dienen Residualwerte, zum Beispiel der *Bragg-R*-Wert R_{Bragg} und der Profilübereinstimmungs-*R*-Wert R_p:

$$R_{\mathrm{Bragg}} = \frac{\sum\limits_{K} |I_K(obs) - I_K(calc)|}{\sum\limits_{K} |I_K(obs)|}$$

$$R_p = \frac{\sum\limits_{i} |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum\limits_{i} |y_i(obs)|}$$

Der *Bragg-R*-Wert R_{Bragg} basiert auf dem Vergleich der gemessenen und beobachteten Intensitäten I_K der Bragg-Reflexe K. Der Profilübereinstimmungs-*R*-Wert R_p beruht dagegen auf allen Datenpunkten y_i des Profils. Je kleiner die Werte Residualwerte sind, desto besser ist die Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Profil.[59] Die Standardabweichungen der verfeinerten Parameter wurden mit dem SCOR-Parameter nach Bérar und Lelann korrigiert.[60]

Die Rietveldverfeinerungen wurden mit dem Programmpaket FullProf[61] durchgeführt. Die grafische Darstellung der verfeinerten Profile erfolgte mit dem Programm WinPLOTR.[62]

2.2.2 Einkristalldiffraktometrie

Die in dieser Arbeit beschriebenen Einkristalle wurden mit einem Dreiachs-Einkristall-Diffraktometer SMART APEX (Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA) vermessen. Es wurde Graphit-monochromatisierte Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073\,\text{Å}$) verwendet, als Detektor diente ein CCD-Flächendetektor. Die Datenreduktion durch Integration der Reflexintensitäten erfolgte mit dem Programm SAINT,[63] die semiempirische Absorptionskorrektur nach Blessing[64] und weitere Korrekturen wurden mit dem Programm SADABS durchgeführt.[65] Mit dem Programm XPREP wurde eine erste Raumgruppenbestimmung vorgenommen und die für die weitere Datenverarbeitung

nötigen Input-Dateien erstellt. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit den Programmen SHELXS-97[66] bzw. SHELXL-97.[67] Die Strukturlösung erfolgte hierbei mittels direkter Methoden, während die Verfeinerung der Struktur gemäß einer Methode kleinster Fehlerquadrate (basierend auf F^2) durchgeführt wurde.[68] Auch hier werden Residualwerte zur Beurteilung der Qualität der Verfeinerung verwendet.[69]

Beide Programme zur Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit der graphischen Benutzeroberfläche WinGX[70] bedient. Die Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND[71] erstellt.

2.2.3 Energie- und Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie

Die elementare Zusammensetzung der Proben wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt. Ebenfalls wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Einkristalle angefertigt. Die untersuchten Proben waren die Kristalle, an denen zuvor die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde. Vereinzelt wurden auch Proben untersucht, die mittels metallographischer Standardverfahren[72] aufbereitet wurden. Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie wird die Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl bestrahlt, der kernnahe Elektronen aus oberflächennahen Atomen der Probe anregt und herausschlägt. Durch das Auffüllen dieser Schalen wird charakteristische Röntgenstrahlung emittiert, die von einem Detektor erfasst wird. Es können Elemente mit einer Ordnungszahl größer zehn ab einem Anteil von ca. 0.1 % nachgewiesen werden. Das bedeutet, dass Bor in den Verbindungen nicht nachgewiesen werden kann. Die EDX-Analysen wurden an Rasterelektronenmikroskopen des Typs LEO 1450VP, LEO 1530 und SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Oberkochen) mit einem EDX-Modul des Typs INCA (Oxford Instruments, UK) durchgeführt.

Bei bestimmten Proben wurde zusätzlich wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX) durchgeführt. Bei dieser wird die Wellenlänge der charakteristischen Strahlung durch Beugung spektral zerlegt und analysiert. Die dadurch erreichte höhere Genauigkeit ermöglicht die quantitative Bestimmung des Boranteils. Die Analysen wurden mit einer Elektronenstrahl-Röntgenmikrosonde CAMEBAX SX 50 (Baujahr 1991) durchgeführt.

2.2.4 SQUID-Magnetometrie

Temperatur- und feldabhängige Messungen des magnetischen Moments wurden mit SQUID-Magnetometern des Typs Magnetic Properties Measurement System MPMS-5S (Quantum Design, San Diego, CA, USA) durchgeführt. Die Messungen wurden bei Temperaturen zwischen 2 K und 400 K und bei Feldstärken bis 5 T durchgeführt. Die feldabhängigen Messungen zur Bestimmung der Hystereseschleifen wurden einer Demagnetisierungskorrektur unterzogen.[73] Für alle Größen werden SI-Einheiten verwendet.[74]

2.3 Quantenchemische Methoden

2.3.1 VASP

Es wurden an verschiedenen Phasen voraussetzungsfreie Berechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Die Berechnungen zur Strukturoptimierung und Bestimmung der Gesamtenergie erfolgten mit dem Programmpaket VASP[75] (*Vienna Ab initio Simulation Package*), wobei Basissätze aus ebenen Wellen bis zu einer Energie von 500 eV in Kombination mit der PAW-Methode (*projector augmented wave*) zur Behandlung der kernnahen Funktionen Verwendung fanden.[76,77] Korrelation und Austauschwechselwirkungen wurden in der allgemeinen Gradientennäherung (*generalized gradient approximation*, GGA) in der Parametrisierung nach *Perdew, Burke und Ernzerhof* berücksichtigt.[78] Das k-Punkt-Gitter wurde nach *Monkhorst* und *Pack* generiert, wobei dessen Größe so gewählt wurde, dass mindestens 1000 k-Punkte pro Atom^{-1} vorliegen.[79] Als Konvergenzkriterium für die elektronische Relaxation wurde eine maximale Energieänderung von 10^{-6} eV, für die strukturelle Relaxation von 10^{-5} eV gewählt. Wurden an den Strukturen anschließend Berechnungen der Schwingungseigenschaften (Phononen) durchgeführt, wurden die Konvergenzkriterien weiter erhöht.

2.3.2 LMTO

Die ebenfalls auf der Dichtefunktionaltheorie basierenden, skalarrelativistischen Berechnungen zur elektronischen Struktur und zur Bindungsanalyse wurden mit der

LMTO-Methode (*linear muffin-tin orbital*)[80–82] in ihrer kurzreichweitigen Variante (*tight binding*, TB)[83] durchgeführt, wobei die *atomic sphere approximation* (ASA)[84] verwendet wurde. Als Basis wurden entweder die mit VASP vollständig optimierten Strukturen verwendet oder aber die Gitter- und Atomparameter der experimentell erhaltenen Phase. Korrelation und Austausch wurden entweder in der lokalen Dichtennäherung (*local density approximation*, LDA) nach *von Barth* und *Hedin*[85] oder in der allgemeinen Gradientennäherung (*generalized gradient approximation*, GGA) in der Parametrisierung nach *Perdew* und *Wang*[86] berücksichtigt. Es wurde eine tetraedrische Methode zur Diagonalisierung und Integration im reziproken Raum angewandt,[87] wie sie im Programmpaket STUTTGART-TB-LMTO-ASA, Version 47,[88] implementiert ist. Als Konvergenzbedingung wurde eine Energieänderung kleiner als 10^{-5} Ry festgelegt. Es wurde ein dichtes Netz an k-Punkten gewählt. Für die Rechnungen am $Ti_3Co_5B_2$-Strukturyp an der einfachen Elementarzelle betrug dieses beispielsweise 6x6x18, was aufgrund der Kristallsymmetrie zu 100 irreduziblen k-Punkten führt. Mit dem gleichen Programmpaket wurden auch die Zustandsdichten (*density of states*, DOS) berechnet und die Analysen der Kristallorbital-Hamilton-Populationen (*Crystal Orbital Hamilton Population*, COHP)[89] durchgeführt. Hierbei werden die –COHP-Werte aufgetragen, sodass bindende Wechselwirkungen auf der rechten und antibindende Wechselwirkungen auf der linken Seite der Diagramme liegen. Für die grafische Darstellung der COHP-Kurven wird über gleiche oder ähnliche Wechselwirkungen summiert, während für die Energieintegrale der COHP-Kurven bis zum Fermi-Niveau (ICOHP) symmetriegewichtete Durchschnittswerte tabelliert sind.

2.3.3 PHONOPY

Die Berechnungen der phononischen Bandstrukturen und Zustandsdichten wurden mit dem Programm PHONOPY bzw. dessen Vorgänger FROPHO durchgeführt.[90] Die Berechnung erfolgte dabei nach der *Parlinski-Li-Kawazoe*-Methode.[91]

Die Startwerte der zu berechnenden Zellen wurden bei experimentell bekannten Phasen der Literatur entnommen bzw. durch eigene kristallographische Untersuchungen ermittelt. Anschließend erfolgte eine Optimierung der Struktur mit Hilfe des Programms VASP (siehe Abschnitt 2.3.1). Hierzu wurden in einem ersten Schritt Gitterparameter, Volumen und Atomkoordinaten unter Beachtung der Symmetrierestriktionen optimiert.

In einem zweiten Schritt erfolgte anschließend bei konstantem Volumen eine erneute Optimierung der Gitterparameter und Atomkoordinaten, sodass eine sehr genau optimierte Struktur erhalten wurde.

Aus der vollständig optimierten Struktur wurden anschließend Superzellen erstellt, deren Größe so gewählt wurde, dass die Gitterparameter der Superzelle nicht kleiner als 8 Å sind. Für die Elementarzellen im $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyp sind das in der Regel $1 \times 1 \times 3$-Superzellen. Anschließend wurde in jeder Superzelle jeweils ein einzelnes Atom von seiner ursprünglichen Lage um einen festen Betrag verschoben. Das Erzeugen des Superzellen-Satzes erfolgte mit FROPHO/PHONOPY. An den Superzellen wurden erneut Elektronenstrukturrechnungen mit VASP durchgeführt, die die interatomaren Kräfte lieferten, die für die Berechnung der Phononendispersion benötigt wurden. Die Anzahl der hierbei benötigten Superzellen-Rechnungen hängt von der Symmetrie der Struktur sowie der Anzahl an Atomen in der Elementarzelle ab. Auf Basis der so erhaltenen Kräfte wurden anschließend mit FROPHO/PHONOPY die phononische Dispersionsrelation bestimmt. Des Weiteren kann eine phononische Zustandsdichte berechnet werden, die, analog zu ihrem elektronischen Pendant, durch Integration bzw. Summation über die erste Brillouin-Zone erhalten wird.

2.3.4 Hilfsprogramme

Zur Erzeugung von Eingabe-Dateien für die LMTO- und VASP-Berechnungen und zur Darstellung der LMTO-Zustandsdichten und Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalysen wurde das Programm WXDRAGON verwendet.[92] Die Vorbereitung und Auswertung der Daten der FROPHO bzw. PHONOPY-Rechnungen erfolgte mit einem Skript-Paket.[93] Die phononischen Zustandsdichten und Bandstrukturen wurden mit GNUPLOT erzeugt.

Teil I

Boride im $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyp

3 Ternäre Phasen im $Ti_3Co_5B_2$-Typ

In diesem Kapitel wird über die Synthese, Charakterisierung und theoretische Untersuchung von ternären Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs berichtet.

In Abschnitt 3.1 wird die Untersuchung der neuen ternären Phasen $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ beschrieben. Sie sind die ersten ternären Verbindungen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs, die kein Element der 9. Gruppe enthalten. $Nb_3Ru_5B_2$ ist darüber hinaus die erste, vollständig charakterisierte Phase des Nb-Ru-B-Systems. Die durchgeführten theoretischen Untersuchungen nach der LMTO-Methode zeigen, dass die Zustandsdichten und COHP-Kurven beider Phasen große Ähnlichkeit besitzen. Das Fermi-Niveau der Phasen fällt in eine große Pseudobandlücke, deren Ausdehnung mit optimierten COHP-Kurven der stärksten Bindungen korrespondiert. Dies deutet darauf hin, dass bei Annahme eines Starre-Bänder-Modells auch Phasen mit weniger oder mehr Valenzelektronen zugänglich sein könnten.

Bestätigt werden konnte das durch die erfolgreiche Synthese zweier weiterer Phasen, $Zr_{2.86(5)}Ru_{5.14(5)}B_2$ und $Hf_{2.83(2)}Ru_{5.17(2)}B_2$, über die in Abschnitt 3.2 berichtet wird. Wie schon die Summenformeln andeuten, sind in diesen Phasen nicht alle kristallographischen Lagen ausschließlich mit einem Element besetzt, sondern es liegen Mischbesetzungen vor. Die Gründe für diese Mischbesetzung werden mit Hilfe der Untersuchungen der elektronischen Struktur diskutiert.

Im das Kapitel abschließenden Abschnitt 3.3 wird gezeigt, dass sich *ab-initio*-Untersuchungen der Gitterdynamik (Phononen) eignen, um Vorhersagen über die Stabilität von Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Stukturtyps zu machen. Hierzu wurden die Gitterschwingungen sowohl von literaturbekannten Phasen als auch von hypothetischen Phasen, deren Synthese nicht gelungen ist, berechnet. Darauf folgende Untersuchungen an bislang unbekannten Verbindungen führten zur Vorhersage weiterer stabiler Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps.

3.1 Die Phasen $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$

3.1.1 Phasenanalyse

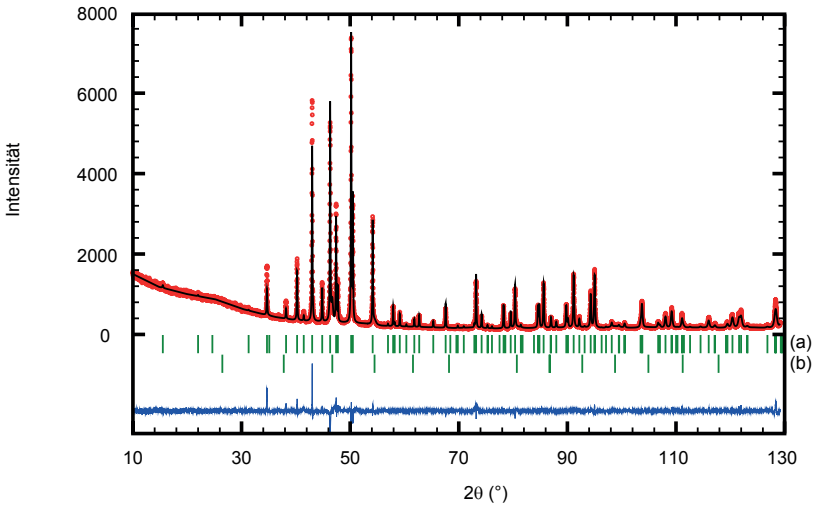
Von den gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift (siehe Abschnitt 2.1.1, Seite 13) dargestellten Proben der Zusammensetzungen $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Reflexfolge und Intensitäten zeigten, dass in beiden Fällen eine Phase im $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyp entstanden ist.

Im Diffraktogramm von $Nb_3Ru_5B_2$ konnten neben den Reflexen der Hauptphase noch eine geringe Zahl schwacher, zunächst unbekannter Reflexe beobachtet werden, die der Phase $NbRu_3$ (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$)[55] zugeordnet werden konnten. Zur Bestimmung des Anteils der Nebenphase wurde eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 3.1 zusammengefasst sind. Die Hauptphase ist mit einem Anteil von ca. 95 % vorhanden.

Das Diffraktogramm der $Ta_3Ru_5B_2$-Phase zeigt ebenfalls neben den Reflexen der Hauptphase schwache Reflexe unbekannter Herkunft (bei ca. 30.5° and 42° 2θ). Aufgrund der geringen Zahl und Intensität der Reflexe war ein Indizierungsversuch nicht erfolgreich. Auch ein Vergleich mit den Diffraktogrammen der Elemente und der binären und ternären Phasen des Ta-Ru-B-Systems[54,55] führte zu keiner Übereinstimmung. Eine Abbildung des Pulverdiffraktogramms und die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung befinden sich im Anhang (Abbildung D.1, Seite 164).

Die Gitterparameter und Elementarzellvolumina der niobhaltigen Phase unterscheiden sich fast nicht von denen der tantalhaltigen Phase. So beträgt die Volumenänderung der Elementarzelle durch die Substitution von Niob durch Tantal nur –0.17 %. Nichts anderes ist zu erwarten, da Niob und Tantal annähernd gleiche Metallradien besitzen (Nb: 1.429 Å, Ta: 1.430 Å, halber Atomabstand im Element).[94]

Die elementare Zusammensetzung der Proben wurde durch eine EDX-Analyse bestimmt. Die Messung an $Nb_3Ru_5B_2$ ergab einen Niobanteil von 34 Atom-% und einen Rutheniumanteil von 66 Atom-%. Berücksichtigt man die schlechte Kristalloberfläche, ist dies eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Einkristallanalyse. Für $Ta_3Ru_5B_2$ konnte auf Grund der schlechten Kristalloberfläche keine quantitative Analyse erhalten werden. Die beiden Metalle konnten jedoch eindeutig nachgewiesen sowie die Anwesenheit anderer Metalle ausgeschlossen werden.



Hauptphase (a)	$Nb_3Ru_5B_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.3779(2)
c (Å)	3.0006(1)
V (Å^3)	263.89(2)
R_{Bragg} (%)	5.40
R_p (%)	4.72
Anteil (%)	95(2)
Nebenphase (b)	$NbRu_3$
Raumgruppe, Z	$Pm\bar{3}m$, 1
Anteil (%)	5(1)

Abbildung 3.1: Pulverdiffraktogramm (Co-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Nb_3Ru_5B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.

Im Rahmen der Suche nach neuen ternären Verbindungen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs wurde auch versucht, die valenzelektronengleiche Phase „$V_3Ru_5B_2$“ zu synthetisieren. Statt einer Phase im $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyp, wurde jedoch ein im $Cr_{23}C_6$-Strukturtyp kristallisierendes Borid erhalten. Dass „$V_3Ru_5B_2$“ nicht darstellbar ist, die valenzelektronengleichen Phasen $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ jedoch schon, könnte am deutlich kleineren Atomradius des Vanadiums liegen. Während Niob und Tantal deutlich größer als Ruthenium sind, ist Vanadium kleiner. Auch in den bisher dargestellten und literaturbekannten ternären Verbindungen der allgemeinen Formel $A_3T_5B_2$ ist A (z. B. Mg, Sc, Ti) immer größer als T (Co, Rh, Ir).

3.1.2 Einkristallstrukturanalyse

Sowohl für $Nb_3Ru_5B_2$ als auch für $Ta_3Ru_5B_2$ konnten geeignete Einkristalle aus den mechanisch zerkleinerten Produkten isoliert und auf dem Einkristalldiffraktometer vermessen werden. Die Strukturlösung und -verfeinerung verlief für beide Datensätze ähnlich. Exemplarisch wird deshalb im Folgenden die Auswertung für $Nb_3Ru_5B_2$ ausführlich beschrieben. Die Lösung der Struktur mittels direkter Methoden lieferte sofort die fünf kristallographischen Lagen der Metallatome und des Bors. Ausgehend

von der Einwaage und den Erwartungen aufgrund bekannter ternärer Boride dieses Strukturtyps, wurde Ruthenium auf den Lagen $8j$ und $2c$, Niob auf den Lagen $4g$ und $2a$ und Bor auf der Lage $4g$ verfeinert, was bereits zu hervorragenden R-Werten von $R_1 = 0.0235$ und $wR_2 = 0.0532$ für alle 373 unabhängigen Reflexe führte. Es wurden hierbei die Auslenkungsparameter aller Atome, inklusive des Bors, anisotrop verfeinert. Die Differenzelektronenkarte zeigte nur noch Restelektronendichten von $-1.582\,\mathrm{e{\cdot}\AA^{-3}}$ und $1.479\,\mathrm{e{\cdot}\AA^{-3}}$. Da die Elektronenzahl von Niob und Ruthenium sich nur um drei Elektronen unterscheidet, wurde in Folge bei allen Lagen überprüft, ob Mischbesetzungen vorliegen könnten. Für die Lagen $8j$ und $2a$ ergaben sich dabei Mischbesetzungen von Ru/Nb = 0.98(3)/0.02(3) ($8j$) bzw. Nb/Ru = 0.98(4)/0.02(2) ($2a$); die Lagen sind mit dem jeweiligen Element voll besetzt. Für die rutheniumbesetzte Lage $2c$ war dagegen eine minimal höhere Elektronendichte vorzufinden, sodass keine Mischbesetzung mit Niob verfeinert werden konnte. Diese Lage zeigte bei freier Verfeinerung der Besetzung jedoch ebenfalls eine Vollbesetzung (1.01(1) Ru). Für die niobbesetzte Lage $4g$ wurde dagegen eine minimal kleinere Elektronendichte gefunden, sodass auch hier keine Mischbesetzung zusammen mit dem elektronenreicheren Ruthenium möglich ist. Die Abweichung der Elektronendichte ist hier allerdings so minimal, dass die Lage frei verfeinert zu einer Vollbesetzung führte (1.00(1) Nb). Es sei erwähnt, dass ebenfalls eine Mischbesetzung von Niob und Bor vorliegen könnte; eine Verfeinerung führte allerdings ebenfalls zu einer Vollbesetzung mit Niob (Nb/B = 1.00(1)/0.00(1)). Die Besetzung der Borlage (Wyckoff-Lage $4g$) wurde ebenfalls auf volle Besetzung getestet und ist innerhalb eines Fehlers von 2σ vollbesetzt. Zusammenfassend ist festzustellen, dass Ruthenium die Lagen $8j$ und $2c$, Niob die Lagen $4g$ und $2a$ und Bor die Lage $4g$ vollständig besetzt. Die vollständigen Daten der Einkristallstrukturanalyse sind im Anhang E.1, Seite 174, aufgeführt.

Die Kristallstruktur des Einkristall von $Ta_3Ru_5B_2$ wurde analog verfeinert. Hier konnten ebenfalls keine Misch- oder unterbesetzten Lagen vorgefunden werden. Die endgültige Verfeinerung, bei der Tantal die Lagen $4g$ und $2a$, Ruthenium die Lagen $8j$ und $2c$ und Bor die Lage $4g$ vollständig besetzt, konvergierte mit R-Werten von $R_1 = 0.0291$ und $wR_2 = 0.0545$. Hier findet sich die tabellarische Übersicht mit den Daten der Einkristallstrukturanalyse im Anhang E.2, Seite 176.

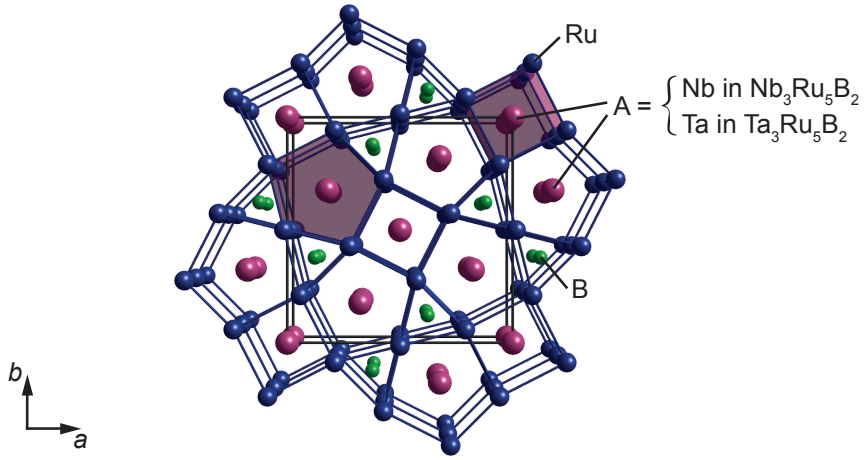


Abbildung 3.2: Kristallstruktur von $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$. Projektion entlang [001]. Die mit Niob bzw. Tantal gefüllten tetragonalen und pentagonalen Prismen sind hervorgehoben.

3.1.3 Strukturbeschreibung

$Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ sind die ersten bekannten Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps (Raumgruppe $P4/mbm$, $Z = 2$), die kein Element der 9. Gruppe auf der Cobalt-Lage besitzen. $Nb_3Ru_5B_2$ ist daneben die erste vollständig charakterisierte Phase im Nb-Ru-B-System. *Nowotny et al.* untersuchten diese Systeme und fanden Phasen, die als $(NbRu)_{23}B_6$ beschrieben wurden und im $Cr_{23}C_6$-Strukturtyp kristalliseren (sog. τ-Boride).[95] Eine vollständige Charakterisierung dieser Phasen wurde jedoch nicht durchgeführt. Zwischenzeitlich wurde mit NbRuB ein weiterer Vertreter dieses Systems entdeckt und charakterisiert.[96]

$Ta_3Ru_5B_2$ ist der zweite Vertreter des Ta-Ru-B-Systems nach $Ta_7Ru_6B_8$, das während der Anfertigung dieser Arbeit entdeckt wurde.[97]

Abbildung 3.2 zeigt eine Ansicht der Kristallstruktur der neuen $A_3Ru_5B_2$-Phasen entlang der kristallographischen c-Achse. Die Struktur besteht aus Schichten aus Ruthenium, die entlang dieser Achse gestapelt sind. Die Ruthenium-Atome bilden hierbei trigonale, tetragonale und pentagonale Prismen, in denen die anderen Elemente liegen. In den trigonalen Prismen befindet sich bei beiden Phasen Bor, während sich in den tetragonalen und pentagonalen Prismen Niob (bei $Nb_3Ru_5B_2$) bzw. Tantal (bei $Ta_3Ru_5B_2$) befindet.

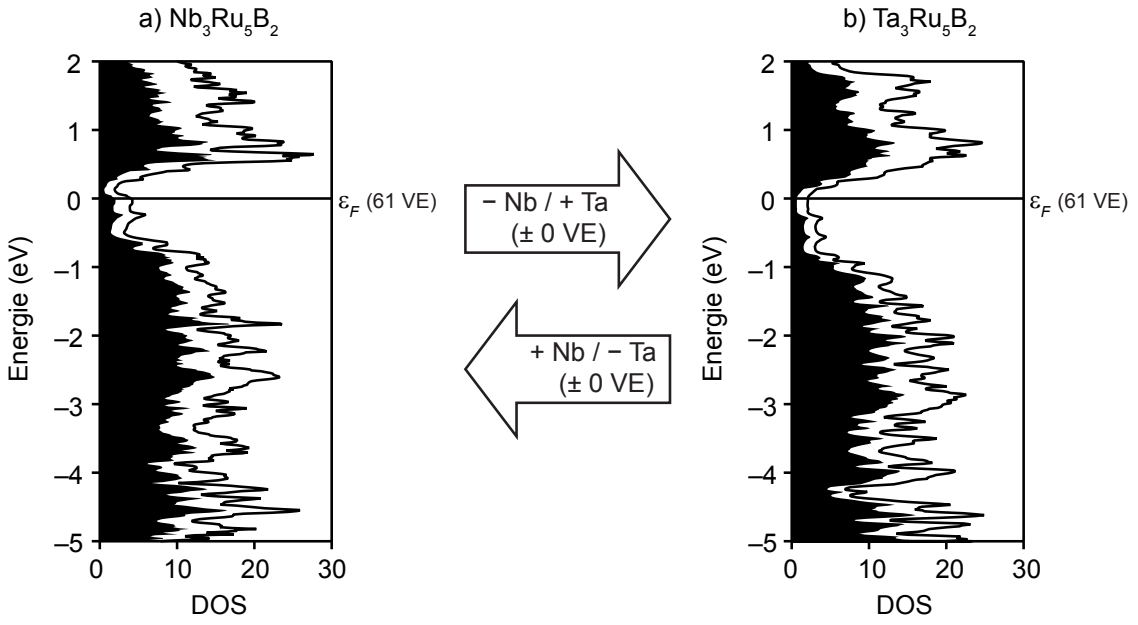


Abbildung 3.3: Zustandsdichte von $Nb_3Ru_5B_2$ (links) und $Ta_3Ru_5B_2$ (rechts). Die partielle Zustandsdichte von Ruthenium ist schwarz hervorgehoben.

3.1.4 Theoretische Untersuchung

Die Phasen $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ sind die ersten ternären Vertreter des $Ti_3Co_5B_2$-Typs, deren Struktur und Bindung dichtefunktionaltheoretisch nach der TB-LMTO-ASA-Methode untersucht wurden. Details zu den Rechenmethoden finden sich in Abschnitt 2.3, ab Seite 18.

Analyse der Zustandsdichten

Die elektronischen Zustandsdichten (DOS) von $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Man sieht auf den ersten Blick, dass die Zustandsdichten eine starke Ähnlichkeit aufweisen. Beide Kurven zeigen eine deutliche Pseudobandlücke im Bereich von ca. –0.8 eV bis 0.5 eV um das Fermi-Niveau ε_F. Betrachtet man die Anteile der einzelnen Elemente an der DOS, so sieht man, dass unterhalb der Pseudobandlücke die Anteile von Ruthenium überwiegen, während im Bereich um ε_F und darüber zusätzlich Niob- bzw. Tantal-Anteile gleichermaßen vertreten sind. Die besetzten Borzustände liegen größtenteils unterhalb –5 eV. Da es sich um eine Pseudobandlücke handelt, sind am Fermi-Niveau Zustände vorhanden, sodass von einem metallischen

Charakter beider Verbindungen ausgegangen werden kann, wie es für ein metallreiches Borid zu erwarten ist.

Der Unterschied zwischen den beiden Phasen liegt allein in der Substitution von Niob durch Tantal. Beide sind Elemente der 5. Gruppe und besitzen somit die gleiche Zahl an Valenzelektronen. Die Tatsache, dass sich die Zustandsdichten von $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ nicht stark unterscheiden, deutet darauf hin, dass die Bandstrukturen einem Starre-Bänder-Modell folgen. Bei Annahme eines Modells starrer Bänder ist die Bandstruktur unabhängig von den beteiligten Elementen. Ändert sich durch eine Elementsubstitution die Valenzelektronenzahl, verschiebt sich die Lage des Fermi-Niveaus innerhalb der ansonsten unveränderten Bandstruktur: Die an sich starre Zustandsdichte wird mit Valenzelektronen „aufgefüllt“.* Demnach sollte die Substitution von Niob durch Tantal keine große Änderung der Zustandsdichte zur Folge haben, was, wie schon beschrieben, auch tatsächlich zutrifft.

Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalysen

Die Bindungssituation der Phasen $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ wurde anhand der Form und Integrale der Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalysen (COHP) untersucht. In Abbildung 3.4 sind die COHP-Kurven für die Wechselwirkungen zwischen den Atomen innerhalb der verschiedenen Prismen sowie weiterer Wechselwirkungen dargestellt. Die COHP-Kurven von $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ für gleichartige Wechselwirkungen unterscheiden sich kaum. Das Starre-Bänder-Verhalten ist auch hier zu beobachten. Die folgende Diskussion wird deshalb hauptsächlich über $Nb_3Ru_5B_2$ geführt. Die Erkenntnisse lassen sich auf $Ta_3Ru_5B_2$ übertragen.

Es zeigt sich, dass die COHP-Kurven für die B–Ru-Bindungen in den trigonalen Prismen (Abbildung 3.4a) und die Nb–Ru-Bindungen in den tetragonalen Prismen (Abbildung 3.4b) optimiert sind, das heißt bindende Orbitale sind besetzt, während antibindende Orbitale unbesetzt sind. Für die Nb–Ru-Bindungen in den pentagonalen Prismen (Abbildung 3.4c) gilt das eingeschränkt; hier existieren schon bis ca. –0.8 eV unterhalb des Fermi-Niveaus antibindende Zustände. Die COHP-Kurven der homoatomaren Ru–Ru-Bindungen (nicht abgebildet) innerhalb und zwischen den Schichten

*Ursprünglich wurde das Starre-Bänder-Modell für die Beschreibung der Bandstrukturen von Legierungen aufgestellt. [98]

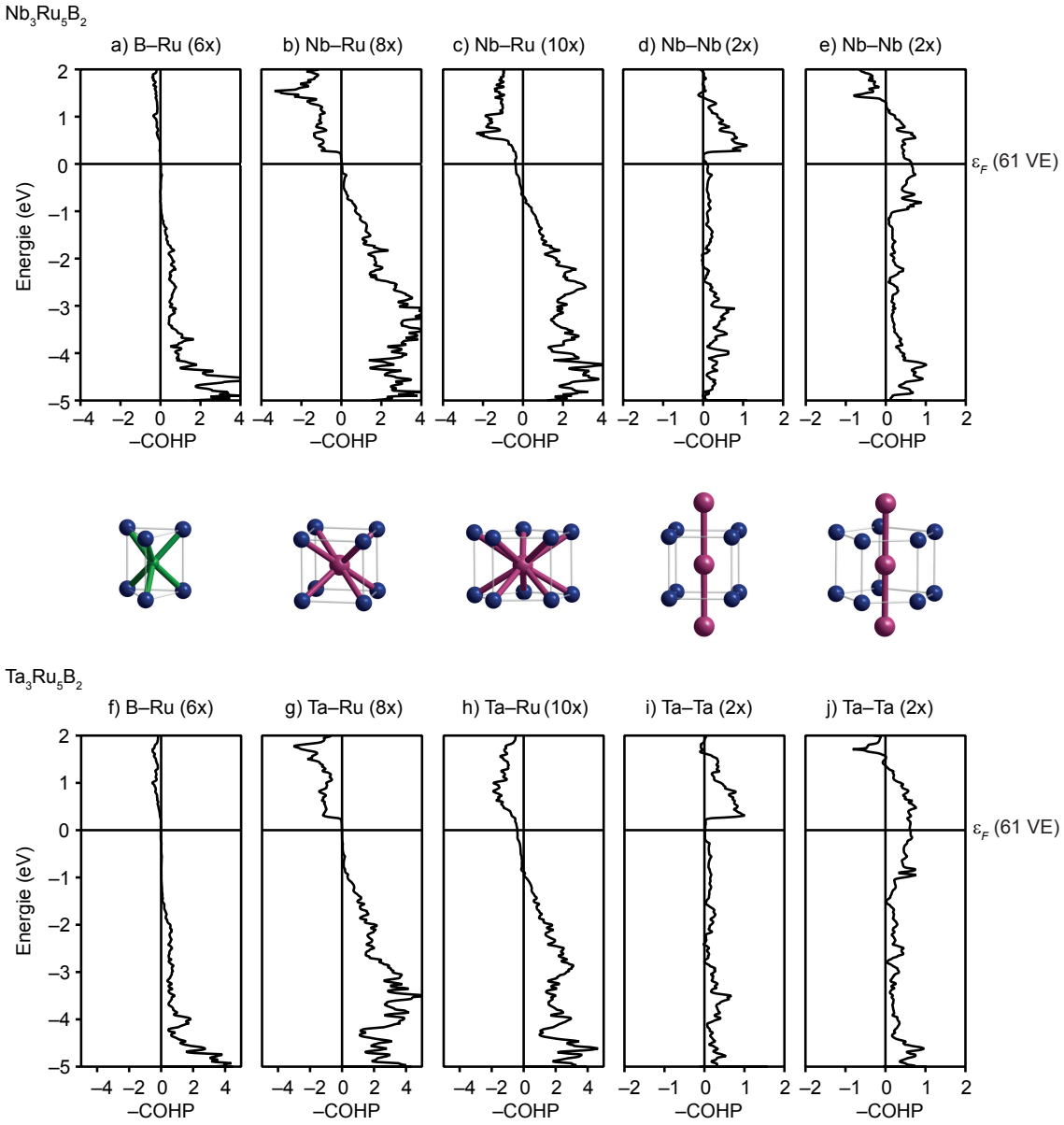


Abbildung 3.4: Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse von $Nb_3Ru_5B_2$ (oben) und $Ta_3Ru_5B_2$ (unten) für die heteroatomaren intraprismatischen Wechselwirkungen in den drei unterschiedlichen Polyedern und die homoatomaren interprismatischen Wechselwirkungen entlang [001] (die Zahl der jeweils aufsummierten Einzelwechselwirkungen ist angegeben).

zeigen dagegen keinen eindeutigen Verlauf und besitzen teilweise bindende, teilweise antibindende Zustände oberhalb und unterhalb des Fermi-Niveaus. Die Nb–Nb-Bindungen entlang der [001]-Richtung unterscheiden sich, je nachdem, ob die Niobatome innerhalb der tetragonalen oder der pentagonalen Prismen liegen. Beide Wechselwirkungen zeigen bis zum Fermi-Niveau und darüber hinaus bindende Zustände. Die Wechselwirkung zwischen den tetragonal-prismatisch koordinierten Niobatomen (Abbildung 3.4d) besitzt jedoch deutlich weniger bindende Zustände im Bereich des Fermi-Niveaus als die zwischen den pentagonal-prismatisch koordinierten Niobatomen (Abbildung 3.4e). Da bei nichtmagnetischen COHP-Rechnungen nichtbindende Zustände am Fermi-Niveau auch ein Hinweis auf antiferromagnetische Wechselwirkungen sein können,[99,100] wurden auch spinpolarisierte Berechnungen mit verschiedenen ferro- und antiferromagnetischen Modellen durchgeführt. Alle Modelle relaxierten jedoch wieder in den nichtmagnetischen Zustand.

Die Energieintegrale über die COHP-Kurven bis zum Fermi-Niveau (ICOHP) geben Hinweise auf die Stärke der Wechselwirkung, im Sinne des Energiebeitrags der Wechselwirkung zur Gesamt-Bandenergie. Ein Blick auf diese Werte, die, zusammen mit den Werten für $Ta_3Ru_5B_2$ und ausgewählte Vergleichsphasen in Tabelle 3.1 aufgelistet sind, bestätigt die COHP-Analyse: Die Wechselwirkungen, deren COHP-Kurven optimiert sind, das sind die B–Ru-Wechselwirkungen in den trigonalen Prismen und die Nb–Ru-Wechselwirkungen in den tetragonalen Prismen, besitzen auch die größten ICOHP-Werte. Für die 6 B–Ru-Bindungen innerhalb eines trigonalen Prismas beträgt dieser –2.79 eV pro Bindung, bei einer durchschnittlichen Bindungslänge von 2.19 Å. Der Abstand und der ICOHP-Wert ist damit vergleichbar mit den Werten in anderen rutheniumhaltigen Boriden, z. B. in Ru_7B_3 (2.18 Å, ICOHP –2.92 eV/Bindung)[101] oder $Zr_2Fe_{1-\delta}Ru_{5+\delta}B_2$ (2.23 Å, ICOHP –2.93 eV/Bindung)[24].

Die zwei unterschiedlichen Nb–Ru-Bindungen unterscheiden sich auch in den ICOHP-Werten deutlich: Der ICOHP-Wert der Bindung in den tetragonalen Prismen ist mit –2.19 eV/Bindung ca. 50 % größer als der Wert für die pentagonalen Prismen, der nur –1.45 eV/Bindung beträgt. Dass die Nb–Ru-Bindung innerhalb der tetragonalen Prismen tatsächlich besonders stark ist, zeigt auch der Vergleich mit der binären Phase NbRu (Raumgruppe $P4/mmm$), bei der Niob ebenfalls tetragonal-prismatisch von Ruthenium koordiniert ist. In dieser Phase beträgt der ICOHP-Wert für die Nb–Ru-Wechselwirkung nur –1.78 eV, ist also deutlich kleiner.

Die unterschiedliche Koordination kann also nicht alleine für die deutlichen Differenzen verantwortlich sein. Es müssen ebenfalls die anderen Interaktionen in Betracht gezogen werden. Es zeigt sich, dass sich die Nb–Nb-Wechselwirkungen, die entlang der Niobketten innerhalb der tetragonal- und pentagonal-prismatischen Prismen vorliegen, deutlich von einander unterscheiden. Obwohl sie symmetriebedingt gleich lang sind, ist der ICOHP-Wert für die Nb–Nb-Wechselwirkung zwischen zwei pentagonalen Prismen (–1.40 eV) deutlich größer als der für die tetragonalen Prismen (–1.03 eV). Es wird offensichtlich mehr Elektronendichte für die Nb–Ru-Wechselwirkungen in den tetragonalen Prismen verwendet, wodurch die Nb–Nb-Wechselwirkung zwischen den tetragonalen Prismen schwächer wird. Das Gegenteil ist der Fall für die pentagonalen Prismen: Hier ist die heteroatomare Nb–Ru-Wechselwirkung schwächer, dafür ist die homoatomare Nb–Nb-Wechselwirkung stärker. Dies zeigt sich auch im Vergleich mit den Nb–Nb-Bindungen in der schon erwähnten binären Phase NbRu, in der ebenfalls flächenverknüpfte, tetragonale Prismen aus Rutheniumatomen vorliegen, deren Mitte mit Niob besetzt ist. Auch hier besitzen die heteroatomaren Nb–Ru-Bindungen einen deutlich größeren ICOHP-Wert als die homoatomaren Nb–Nb-Bindungen (siehe Tabelle 3.1).

Neben diesen Wechselwirkungen liegen weitere, jedoch deutlich schwächere Wechselwirkungen vor. Dies sind die prismenbildenden Ru–Ru-Wechselwirkungen sowie die Nb–Nb-Wechselwirkungen zwischen den pentagonalen und tetragonalen Prismen in der *ab*-Ebene. Ebenfalls existieren noch sekundäre B–Nb-Wechselwirkungen (ebenfalls in der *ab*-Ebene) zwischen den Boratomen in den trigonalen Prismen und den Niobatomen der angrenzenden pentagonalen Prismen.

Die Ru–Ru-Bindungen sind relativ schwach (–0.74 eV/Bindung bei einem mittleren Abstand von 2.91 Å). Zum Vergleich beträgt der ICOHP-Wert in elementarem Ruthenium –1.57 eV (bei einem Abstand von 2.70 Å) und ist damit fast doppelt so groß. Da die Ru–Ru-Bindungen, die das tetragonale Prisma bilden, auch am pentagonalen Prisma beteiligt sind (die tetragonalen und pentagonalen Prismen sind kantenverknüpft), kann hieraus keine maßgebliche Ursache für die vorliegenden Unterschiede erkannt werden. Allein die das trigonale Prisma bildenden Ru–Ru-Bindungen sind etwas stärker, was allerdings auf die kürzere Bindungslänge innerhalb dieses Prismas zurückzuführen ist. Die Ru–Ru-Bindungen in der *ab*-Ebene besitzen leicht größere ICOHP-Werte als die zwischen den Ru-Schichten entlang [001] (Tabelle 3.1).

Der ICOHP-Wert der Nb–Nb-Wechselwirkungen zwischen den pentagonalen und tetragonalen Prismen beträgt –0.63 eV und ist damit vergleichsweise klein. Die sekundären B–Nb-Kontakte (ebenfalls in der *ab*-Ebene) haben einen ICOHP-Wert von –0.97 eV, der sichtlich kleiner als der der primären B–Ru-Wechselwirkungen ist.

Die COHP/ICOHP-Analyse zeigt, dass die heteroatomaren Bindungen für die Stabilität von $Nb_3Ru_5B_2$ verantwortlich sind, wobei insbesondere die COHP-Kurven der B–Ru-Bindungen in den trigonalen Prismen und der Nb–Ru-Bindungen in den tetragonalen Prismen optimiert sind. Die Analyse der COHP- und ICOHP-Daten von $Ta_3Ru_5B_2$ führt zu dem selben Ergebnis, d. h. auch hier sind es die heteroatomaren B–Ru- und Ta–Ru-Bindungen, die für die Stabilität der Phase verantwortlich sind.

Vorhersage weiterer Phasen mit Hilfe des Starre-Bänder-Modells

Die Zustandsdichte von $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ zeigt eine deutliche Pseudobandlücke im Bereich um das Fermi-Niveau. Die Pseudobandlücke geht einher mit einem Bereich nichtbindender Zustände der optimierten Kristallorbital-Hamilton-Populationen der am meisten zur Bandenergie beitragenden Bindung, nämlich der B–Ru-Bindung innerhalb der trigonalen Prismen. Unter der Voraussetzung eines Starre-Bänder-Verhaltens sollte es also möglich sein, die Valenzelektronenzahl durch Substitution zu ändern, ohne die Struktur zu destabilisieren.

Da das Fermi-Niveau mittig in der Pseudobandlücke liegt, sollte sowohl eine Substitution durch valenzelektronenreichere als auch valenzelektronenärmere Elemente möglich sein. Durch Integration der Zustandsdichte kann man den Valenzelektronenbereich bestimmen, der noch im Bereich der Pseudobandlücke liegt und in dem eine Änderung nicht zur Destabilisierung der Bindungen führt. Dieser Bereich liegt zwischen 58 und 64 Valenzelektronen.

Der Valenzelektronenbereich umfasst damit mehr als fünf Elektronen und erklärt möglicherweise die große Flexibilität des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps. Unter anderen lässt sich auf diese Weise auch die Stabilität der Phasen $Sc_3Rh_5B_2$ und $Sc_3Ir_5B_2$ (beide 60 VE) und der verschiedenen Substitutionsvarianten $Sc_2MRh_5B_2$ (M = Atome mit mehr oder weniger Valenzelektronen als Scandium) verstehen. Ausgehend davon sollten auch andere ternäre Phasen, z. B. $Zr_3Ru_5B_2$ oder $Hf_3Ru_5B_2$, und quaternäre Phasen $A_2MRu_5B_2$ (M = Atome mit mehr oder weniger Valenzelektronen als Niob oder Tantal)

plausible Syntheseziele sein. Im folgenden Abschnitt wird über die Syntheseversuche der ternären Phasen $Zr_3Ru_5B_2$ und $Hf_3Ru_5B_2$ berichtet. Der Abschnitt 4.1, Seite 63, behandelt die Syntheseversuche der Reihe $Nb_2MRu_5B_2$. In der Tat gelang die Synthese einer Vielzahl dieser Phasen.

Tabelle 3.1: ICOHP-Werte und die dazugehörigen Bindungslängen (gemittelt) für verschiedene, interatomare Kontakte in $Nb_3Ru_5B_2$, $Ta_3Ru_5B_2$ und ausgewählten Vergleichsphasen.

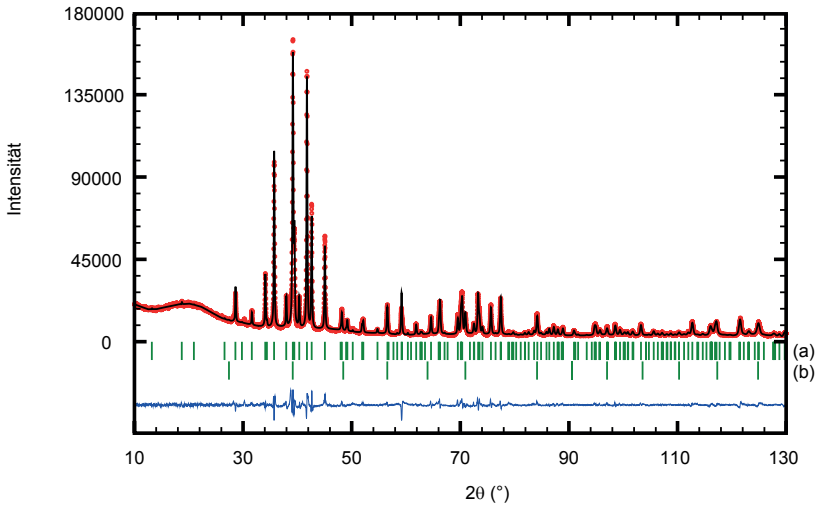
$Nb_3Ru_5B_2$	Anzahl	d (Å)	ICOHP (eV)	Beispiel	d (Å)	ICOHP (eV)
Intraprismatische Wechselwirkungen						
B–Ru (trig.)	24	2.19	–2.79	Ru_7B_3	2.18	–2.92
Nb–Ru (tetrag.)	16	2.62	–2.19	NbRu	2.75	–1.78
Nb–Ru (pentag.)	40	2.86	–1.45	$NbRu_3$	2.74	–1.56
Interprismatische Wechselwirkungen						
Nb–Nb (tetrag.)	2	3.00	–1.03	NbRu	3.05	–0.92
Nb–Nb (pentag.)	4	3.00	–1.40	Nb (bcc)	2.86	–1.81
Wechselwirkungen innerhalb der Schichten						
Ru–Ru	20	2.87	–0.82	Ru (hcp)	2.70	–1.57
Nb–Nb	8	3.46	–0.63			
B–Nb	12	2.79	–0.97			
Wechselwirkungen zwischen den Schichten						
Ru–Ru	10	3.00	–0.59	Ru (hcp)	2.70	–1.57
$Ta_3Ru_5B_2$	Anzahl	d (Å)	ICOHP (eV)	Beispiel	d (Å)	ICOHP (eV)
Intraprismatische Wechselwirkungen						
B–Ru (trig.)	24	2.19	–2.76	Ru_7B_3	2.18	–2.92
Ta–Ru (tetrag.)	16	2.62	–2.33	TaRu	2.76	–1.92
Ta–Ru (pentag.)	40	2.86	–1.53			
Interprismatische Wechselwirkungen						
Ta–Ta (tetrag.)	2	3.01	–1.13	TaRu	3.10	–1.04
Ta–Ta (pentag.)	4	3.01	–1.56	Ta (bcc)	2.86	–1.99
Wechselwirkungen innerhalb der Schichten						
Ru–Ru	20	2.86	–0.82	Ru (hcp)	2.70	–1.57
Ta–Ta	8	3.45	–0.69			
B–Ta	12	2.78	–1.05			
Wechselwirkungen zwischen den Schichten						
Ru–Ru	10	3.01	–0.57	Ru (hcp)	2.70	–1.57

3.2 Die Phasen $A_{3-x}Ru_{5+x}B_2$ mit A = Zr, Hf

Die erfolgreiche Synthese der Phasen $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ und die Analyse ihrer Bindungssituation zeigte, dass sowohl valenzelektronenreichere als auch valenzelektronenärmere Phasen experimentell zugänglich sein können. Insbesondere innerhalb des Valenzelektronenbereichs von ca. 58 bis 64, der mit der Pseudobandlücke der beiden Phasen zusammenfällt, wurden deshalb weitere Syntheseversuche durchgeführt. Möchte man sich auf ternäre Phasen $A_3T_5B_2$ beschränken, so kommt vor allem eine Substitution des Elements A in Frage, da eine Substitution von T die Valenzelektronenzahl in Schritten von mindestens fünf verändert und damit das Fermi-Niveau aus der Pseudobandlücke schiebt. Die Substitution von Niob bzw. Tantal durch ein im Periodensystem angrenzendes Element verändert die Valenzelektronenzahl dagegen nur um drei und würde damit im oben genannten Bereich bleiben. Das Ersetzen von Niob und Tantal durch die Elemente der 4. Gruppe der selben Perioden führt zu $Zr_3Ru_5B_2$ und $Hf_3Ru_5B_2$ (beide 58 VE). In diesem Abschnitt wird über die Synthese, Charakterisierung und theoretische Untersuchung dieser Phasen berichtet.

3.2.1 Phasenanalyse

Von den gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift (siehe Abschnitt 2.1.1, Seite 13) dargestellten Produkten mit der nominellen Zusammensetzung $Zr_3Ru_5B_2$ und $Hf_3Ru_5B_2$ wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen und ausgewertet. Hierbei zeigte die Indizierung, dass in beiden Fällen die Struktur des $Ti_3Co_5B_2$-Typs entstanden ist. Neben den Reflexen der Hauptphase waren noch wenige Reflexe geringer Intensität vorhanden, die nicht der Hauptphase zugeordnet werden konnten. Die separate Indizierung diese Reflexe führte zu einer kubischen Metrik, die im Vergleich mit Strukturdatenbanken als ZrRu[102] (bei $Zr_3Ru_5B_2$) bzw. HfRu (bei $Hf_3Ru_5B_2$)[103] identifiziert werden konnten. Beide Nebenphasen kristallisieren im CsCl-Strukturtyp (Raumgruppe $Pm\bar{3}m, Z = 1$). Der Anteil an ZrRu bzw. HfRu wurde durch Rietveld-Verfeinerungen bestimmt und beträgt 11 % bzw. 14 %. Neben den beiden Phasen waren wenige weitere, intensitätsschwache Reflexe zu beobachten, die keine Indizierung oder Identifikation mit einer bekannten Phase erlaubten. Das Diffraktogramm von $Zr_3Ru_5B_2$ ist, zusammen mit den



Hauptphase (a)	$Zr_3Ru_5B_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.4761(3)
c (Å)	3.1197(2)
V (Å^3)	280.14(2)
R_{Bragg} (%)	4.25
R_p (%)	5.12
Anteil (%)	89(3)
Nebenphase (b)	ZrRu
Raumgruppe, Z	$Pm\bar{3}m$, 1
Anteil (%)	11(2)

Abbildung 3.5: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Zr_3Ru_5B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.

Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung, in Abbildung 3.5 abgebildet. Die entsprechenden Daten für $Hf_3Ru_5B_2$ findet man im Anhang, Abbildung D.2, Seite 164.

3.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Es konnten aus beiden Produkten Einkristalle unter dem Lichtmikroskop isoliert werden, die auf dem Diffraktometer vermessen wurden. Die Strukturlösung mittels direkter Methoden gelang problemlos und führte zu den vier Metalllagen und der Borlage des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps. Die Verfeinerungen von Ruthenium auf den Lagen $8j$ und $2c$ und Zirkonium bzw. Hafnium auf den Lagen $4g$ und $2a$ konvergierten mit akzeptablen R-Werten. Gleichwohl wurden auch hier die Lagen auf Mischbesetzungen untersucht, da solche bei ähnlichen quaternären Phasen, z. B. in $Zr_2Fe_{1-\delta}Ru_{5+\delta}B_2$,[24] aufgetreten sind. In der Tat zeigte sich, dass bei beiden Phasen die zirkonium- bzw. hafniumbesetzte Lage innerhalb der tetragonalen Prismen (Wyckoff-Symbol $2a$) eine Mischbesetzung mit Ruthenium enthält. Für die zirkoniumhaltige Phase liegt eine Mischbesetzung von 86(5) % Zr und 14(5) % Ru vor, für die hafniumhaltige beträgt sie 83(2) % Hf und 17(2) % Ru. Die Summenformeln der vorliegenden Phasen korrigieren sich damit zu $Zr_{2.86(5)}Ru_{5.14(5)}B_2$ und $Hf_{2.83(2)}Ru_{5.17(2)}B_2$. Die vollständigen Daten der

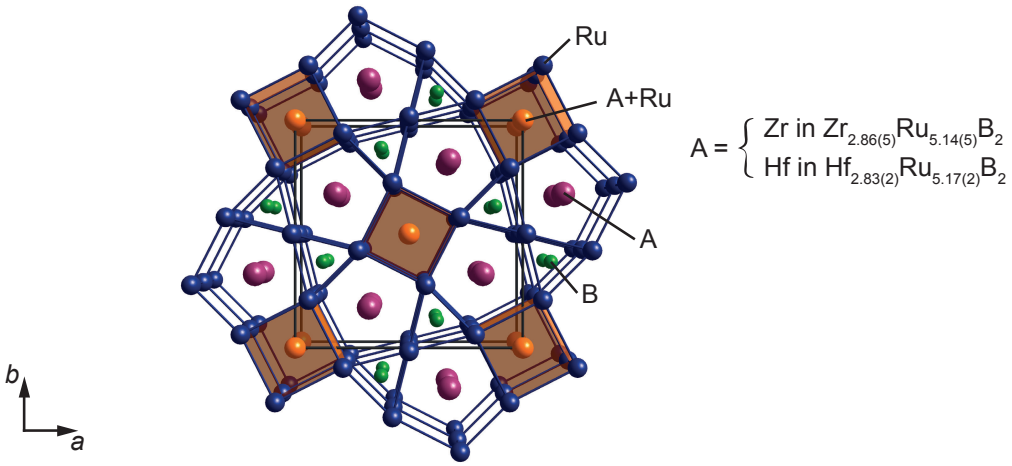


Abbildung 3.6: Kristallstruktur von $Zr_{2.86(5)}Ru_{5.14(5)}B_2$ und $Hf_{2.83(2)}Ru_{5.17(2)}B_2$. Blickrichtung entlang [001]. Die mit Ruthenium mischbesetzten tetragonalen Prismen sind hervorgehoben.

Einkristallstrukturanalysen sind für die Zr-Phase im Anhang E.3, Seite 178 und für die Hf-Phase im Anhang E.4, Seite 180, aufgeführt. Die untersuchten Einkristalle wurden EDX-Analysen unterzogen. Es ergaben sich die folgenden Metallverhältnisse: Zr/Ru = 2.9/5.1 und Hf/Ru = 2.2/5.8. Auch wenn die exakte Zusammensetzung nur bei der Zr-Phase gefunden wurde, zeigt die Hf-Phase deutlich eine Verringerung des Hf-Gehalts und bestätigt in dieser Hinsicht den Trend der Einkristallanalyse. Ursächlich für die starke Abweichung ist die unebene Oberfläche des kleinen Einkristalls der Hf-Phase.

3.2.3 Strukturbeschreibung

Die beiden Phasen $Zr_{2.86(5)}Ru_{5.14(5)}B_2$ und $Hf_{2.83(2)}Ru_{5.17(2)}B_2$ sind Substitutionsvarianten der bisher untersuchten ternären Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs und kristallisieren in Raumgruppe $P4/mbm$. Eine Projektion der Kristallstruktur entlang [001] ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Beide Phasen sind in ihren Systemen, das heißt im Zr-Ru-B- bzw. Hf-Ru-B-System die ersten ternären Vertreter.[54,55]

Der maßgebliche Unterschied zu den bisher bekannten ternären Phasen ist die Mischbesetzung auf der tetragonal-prismatisch koordinierten Lage 2a. Diese Lage ist nicht durch das größere Übergangsmetall alleine besetzt, sondern ist mit dem kleineren Übergangsmetall Ruthenium gemischt. Tatsächlich sind $Zr_{2.86(5)}Ru_{5.14(5)}B_2$ und

$Hf_{2.83(2)}Ru_{5.17(2)}B_2$ die ersten ternären Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs, die eine mischbesetzte Wyckoff-Lage enthalten. Bei quaternären oder quinären Vertetern des $Ti_3Co_5B_2$-Typs sind Mischbesetzungen innerhalb der tetragonalen Prismen allerdings bekannt. So liegen in $Zr_2Fe_{1-\delta}Ru_{5+\delta}B_2$,[24] und $Zr_2Fe_{1-\delta}Ru_{5-x+\delta}Ir_xB_2$[26] Fe/Ru-Mischungen auf dieser Lage vor. Grundsätzlich können verschiedene Ursachen für diese Mischbesetzung vorhanden sein. Es können sowohl die Größenverhältnisse der Elemente als auch die elektronische Struktur Einfluss besitzen. Vergleicht man die Atomradien der beteiligten Elemente der Phasen mit Mischbesetzung (Zr: 1.590 Å, Hf: 1.564 Å) mit denen ohne Mischbesetzung (Nb: 1.429 Å, Ta: 1.430 Å),[94] so stellt man einen deutlichen Größenunterschied fest. Es ist anzunehmen, dass die tetragonalen Ru-Prismen zu klein sind, um die größeren Elemente Zirkonium oder Hafnium alleine zu beherbergen und sie sich deshalb mit dem kleineren Ruthenium mischen müssen. Im folgenden Abschnitt soll anhand theoretischer Rechnungen überprüft werden, ob es neben den Größeneffekten auch elektronische Gründe für die Mischbesetzungen gibt.

3.2.4 Theoretische Untersuchung

Für die Phasen $Zr_3Ru_5B_2$ und $Hf_3Ru_5B_2$ wurden Bandstruktur-Rechnungen nach der TB-LMTO-ASA-Methode durchgeführt. Im Gegensatz zu den Phasen $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$, in denen alle kristallographischen Lagen mit einem einzigen Element besetzt sind, liegen in den experimentell bestimmten zirkonium- und hafniumhaltigen Phasen Mischbesetzungen vor. Es war deshalb zu entscheiden, ob die Mischbesetzungen mit einem Superzellenansatz oder auf andere Weise berücksichtigt werden. Die explizite Berücksichtigung der Mischbesetzung durch einen Superzellenansatz hätte den Rechenaufwand vervielfacht. Es wurde deswegen ein anderer Weg eingeschlagen, bei der die Mischbesetzung nur implizit berücksichtigt wurde. Dabei wurden, ausgehend von den experimentellen Daten Zellen aufgestellt, bei denen die 2*a*-Lagen mit Zirkonium bzw. Hafnium vollbesetzt sind. Unter Annahme eines Starre-Bänder-Verhaltens kann für die Interpretation der Zustandsdichten und der COHP-Kurven das Fermi-Niveau entsprechend der experimentell bestimmten Elektronenzahl korrigiert werden.

Um dem Einfluss der geänderten Zusammensetzungen Rechnung zu tragen, wurden die Zellen mittels VASP strukturell und elektronisch vollständig optimiert, bevor die LMTO-Berechnungen durchgeführt wurden. Die optimierten Gitterparameter unter-

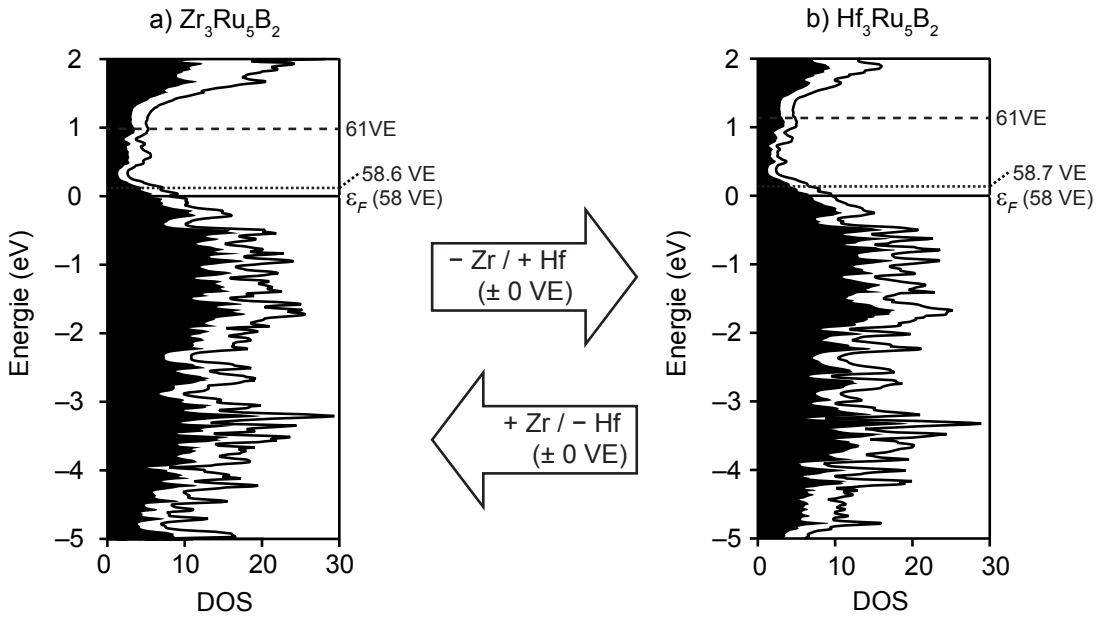


Abbildung 3.7: Zustandsdichte von $Zr_3Ru_5B_2$ (links) und $Hf_3Ru_5B_2$ (rechts). Die partielle Zustandsdichte von Ruthenium ist schwarz hervorgehoben. Die Valenzelektronenzahl der experimentell erhaltenen Phasen ist ebenfalls eingezeichnet.

scheiden sich nur leicht von den experimentellen Werten ($< 1\,\%$), wobei die theoretischen Gitterparameter größer sind, wie es für GGA-Rechnungen zu erwarten ist.[104] Es wurde ebenfalls festgestellt, dass die optimierten Strukturen energetisch bevorzugt gegenüber den Elementen sind.

Analyse der Zustandsdichten

In Abbildung 3.7 sind die Zustandsdichten der beiden Phasen $Zr_3Ru_5B_2$ und $Hf_3Ru_5B_2$ dargestellt. Die Zustandsdichten sind denen von $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ sehr ähnlich; nur das Fermi-Niveau liegt jetzt am unteren Ende der großen Pseudobandlücke. Es liegt damit an der Stelle, die durch die Starre-Bänder-Näherung schon aus den Zustandsdichten von $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ vorhergesagt wurde. Die Vorhersage des Fermi-Niveaus gelingt auch in der entgegengesetzten Richtung. Um dies zu verdeutlichen, ist in den Zustandsdichten von $Zr_3Ru_5B_2$ und $Hf_3Ru_5B_2$ die Lage des Fermi-Niveaus für 61 VE eingezeichnet (gestrichelte Linien in Abbildung 3.7). Das vorhergesagte Fermi-Niveau liegt an der Stelle in der Mitte der Pseudobandlücke, die

es tatsächlich in den Zustandsdichten von $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ einnimmt (siehe Abbildung 3.3, Seite 29).

Das Fermi-Niveau der Phasen mit 58 VE liegt am unteren Ende der Pseudobandlücke, an der die Zustandsdichte schon wieder deutlich größere Werte annimmt. In Abbildung 3.7 ist zusätzlich die Position des Fermi-Niveaus für die experimentell bestimmten Valenzelektronenzahlen eingezeichnet. Die Valenzelektronenzahlen der experimentell erhaltenen Phasen betragen 58.6 VE für $Zr_{2.86(5)}Ru_{5.14(5)}B_2$ und 58.7 VE für $Hf_{2.83(2)}Ru_{5.17(2)}B_2$. Die teilweise Substitution von Zirkonium bzw. Hafnium durch Ruthenium verschiebt das Fermi-Niveau nach oben und damit weiter in die Pseudobandlücke. Es wird deutlich, dass es auch elektronische Gründe für die Zr/Ru- bzw. Hf/Ru-Mischbesetzung gibt. In der folgenden Bindungsanalyse wird untersucht, ob durch das Verschieben des Fermi-Niveau in die Pseudobandlücke auch die Bindungssituation verbessert wird.

Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalysen

Die Bindungssituation der Phasen $Zr_3Ru_5B_2$ und $Hf_3Ru_5B_2$ wurde anhand der Form und Integrale der COHP-Kurven untersucht. In Abbildung 3.8 sind die COHP-Kurven der wichtigen Wechselwirkungen in $Zr_3Ru_5B_2$ und $Hf_3Ru_5B_2$ abgebildet. Tabelle 3.2 enthält die ICOHP-Werte für diese und weitere Wechselwirkungen sowie vergleichbare Wechselwirkungen in anderen Phasen.

Die Vergleich der COHP-Kurven für gleichartige Wechselwirkungen von $Zr_3Ru_5B_2$ und $Hf_3Ru_5B_2$ untereinander und mit denen von $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ zeigt, dass auch hier die Starre-Bänder-Näherung gültig ist. Die Lage der Fermi-Niveaus der jeweils anderen Phasen lässt sich durch Hinzufügen oder Entfernen von 3 VE vorhersagen (siehe gestrichelte Linien in Abbildung 3.8). Da die Bindungseigenschaften der Phasen mit gleicher Valenzelektronenzahl sich nur minimal unterscheiden, wird die Diskussion im Folgenden auf die zirkoniumhaltige Phase beschränkt und der Vergleich erfolgt nur mit der niobhaltigen Phase.

Man erkennt, dass die B–Ru-Bindungen (in den trigonalen Prismen), wie schon in $Nb_3Ru_5B_2$, auch in $Zr_3Ru_5B_2$ optimiert sind, da das Fermi-Niveau immer noch im Bereich der nichtbindenden Zustände liegt (Abbildung 3.8a). Für die zwei unterschiedlichen Zr–Ru-Kontakte in den tetragonalen und pentagonalen Prismen liegen jedoch

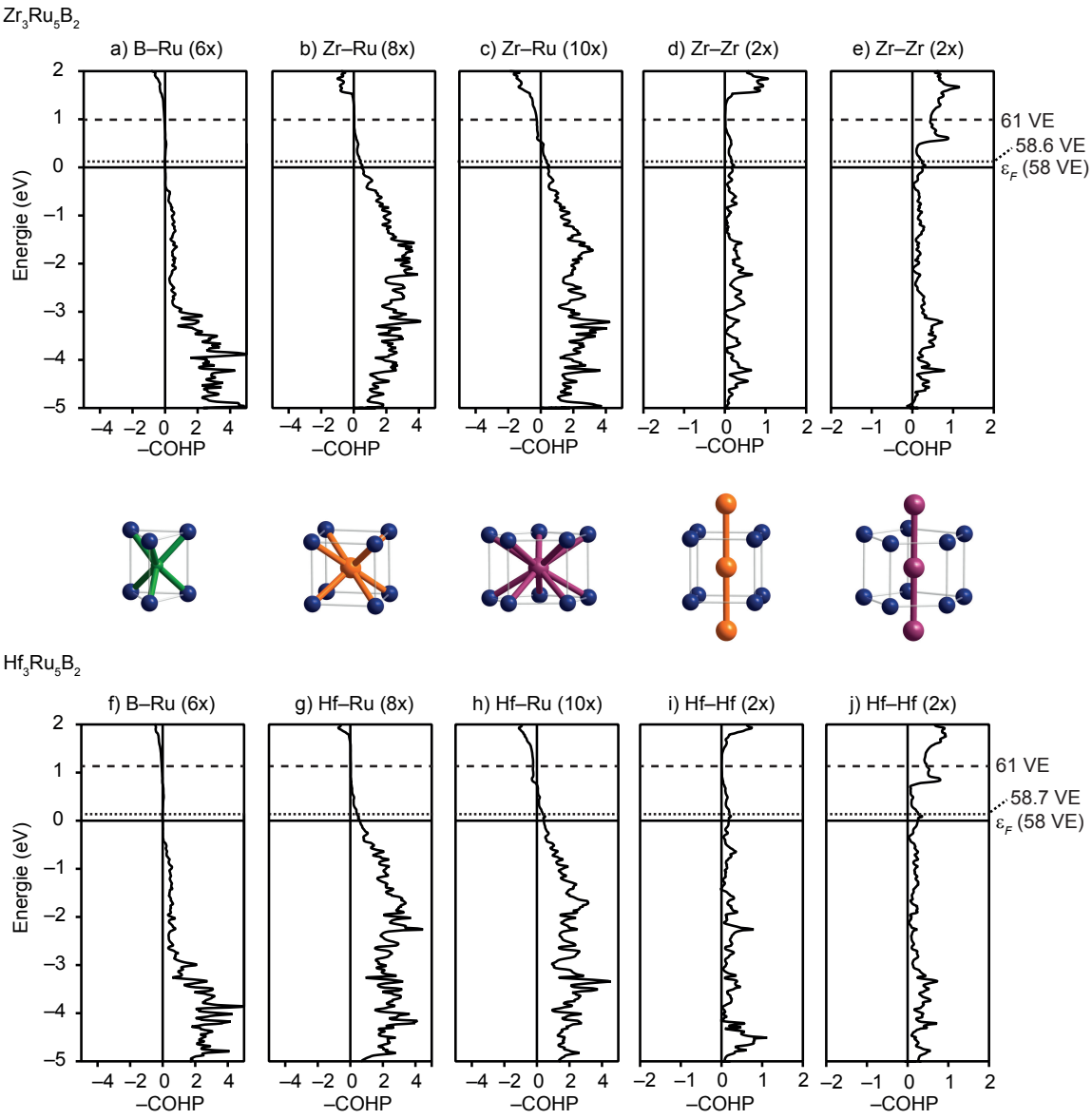


Abbildung 3.8: Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse von $Zr_3Ru_5B_2$ (oben) und $Hf_3Ru_5B_2$ (unten) für die heteroatomaren intraprismatischen Wechselwirkungen in den drei unterschiedlichen Polyedern und die homoatomaren interprismatischen Wechselwirkungen entlang [001] (die Zahl der jeweils aufsummierten Einzelwechselwirkungen ist angegeben).

auch oberhalb des Fermi-Niveaus bindende Zustände vor (Abbildung 3.8b,c), sodass eine Anhebung des Fermi-Niveaus eine Stärkung der Bindung zur Folge hätte. Hier unterscheidet sich die Bindungssituation in $Zr_3Ru_5B_2$ von der in $Nb_3Ru_5B_2$, bei der die Wechselwirkungen innerhalb der tetragonalen Prismen optimiert sind. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass es elektronische Gründe für die valenzelektronenzahlerhöhende Mischbesetzung gibt und erklärt das Bestreben, das Fermi-Niveau durch Anheben der Valenzelektronenzahl zu verschieben.

Diese COHP-Analyse der heteroatomaren Bindungen wird durch die dazugehörigen ICOHP-Werte bestätigt. Die ICOHP-Werte der Wechselwirkungen in $Zr_3Ru_5B_2$ sind grundsätzlich etwas kleiner als die der entsprechenden Wechselwirkungen in $Nb_3Ru_5B_2$. Dies bestätigt erneut, dass das Fermi-Niveau für die 58-VE-Phasen ungünstiger liegt als für die 61-VE-Phasen.

Eine deutliche Veränderung im Vergleich zu den Phasen des vorigen Abschnittes ist bei den homoatomaren Wechselwirkungen entlang [001] zu beobachten. Für $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ wurde in Abschnitt 3.1.4 gezeigt, dass sich die homoatomaren Nb–Nb- bzw. Ta–Ta-Wechselwirkungen unterscheiden, je nachdem, ob sie innerhalb der tetragonalen oder der pentagonalen Prismen liegen. Dieser Unterschied ist für die entsprechenden Zr–Zr- bzw. Hf–Hf-Wechselwirkungen in $Zr_3Ru_5B_2$ bzw. $Hf_3Ru_5B_2$ nicht mehr so ausgeprägt vorhanden: So ist der ICOHP-Wert für die Zr-Zr-Bindung zwischen den pentagonalen Prismen nur 7 % größer als der für die Zr-Zr-Bindung zwischen den tetragonalen Prismen (Tabelle 3.2). In $Nb_3Ru_5B_2$ beträgt der Unterschied der vergleichbaren Nb–Nb-Wechselwirkungen dagegen 36 % (Tabelle 3.1).

Ebenfalls fällt der Unterschied zwischen den schon diskutierten Zr–Ru-Bindungen in den tetragonalen und pentagonalen Prismen nicht mehr so deutlich aus. Insgesamt ist die Verteilung der Elektronendichte in den Phasen mit Elementen der 4. Gruppe deutlich ausgeglichener als mit denen der 5. Gruppe. Ein Vergleich der COHP-Kurven der betroffenen Bindungen zeigt die Ursache (Abbildung 3.4d,e und 3.8d,e). Die COHP-Kurven aller vier Phasen zeigen im Bereich zwischen 58 und 61 VE einen deutliche Zahl bindender Zustände für die A–A-Bindungen (A = Zr, Hf, Nb, Ta) zwischen den pentagonalen Prismen, aber nicht für die Bindungen zwischen den tetragonalen Prismen. Das Hinzufügen von Valenzelektronen auf dem Weg von $Zr_3Ru_5B_2$ nach $Nb_3Ru_5B_2$ bzw. von $Hf_3Ru_5B_2$ nach $Ta_3Ru_5B_2$ stärkt also die A–A-Bindungen zwischen zwei

pentagonalen Prismen deutlich mehr als die A–A-Bindungen zwischen zwei tetragonalen Prismen.

Die theoretische Untersuchung der ternären Phasen $Zr_3Ru_5B_2$ und $Hf_3Ru_5B_2$ sowie der Vergleich mit $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ zeigt die Gültigkeit des Starre-Bänder-Modells zur Beschreibung der Bandstrukturen. Das Vorliegen einer großen Pseudobandlücke lässt sich zur Vorhersage weiterer plausibler Syntheseziele, d. h. von Substitutionsderivaten des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps, nutzen.

Tabelle 3.2: ICOHP-Werte und die dazugehörigen Bindungslängen (gemittelt) für verschiedene, interatomare Kontakte in $Zr_3Ru_5B_2$, $Hf_3Ru_5B_2$ und ausgewählten Vergleichsphasen.

$Zr_3Ru_5B_2$	Anzahl	d (Å)	ICOHP (eV)	Beispiel	d (Å)	ICOHP (eV)
Intraprismatische Wechselwirkungen						
B–Ru (trig.)	24	2.24	–2.66	Ru_7B_3	2.18	–2.92
Zr–Ru (tetrag.)	16	2.72	–1.84	ZrRu	2.82	–1.61
Zr–Ru (pentag.)	40	2.93	–1.32			
Interprismatische Wechselwirkungen						
Zr–Zr (tetrag.)	2	3.15	–0.71	ZrRu	3.25	–0.56
Zr–Zr (penta.)	4	3.15	–0.76	Zr (hcp)	3.21	–1.23
Wechselwirkungen innerhalb der Schichten						
Ru–Ru	20	2.91	–0.84	Ru (hcp)	2.70	–1.57
Zr–Zr	8	3.52	–0.57			
B–Zr	12	2.83	–0.92			
Wechselwirkungen zwischen den Schichten						
Ru–Ru	10	3.15	–0.49	Ru (hcp)	2.70	–1.57
$Hf_3Ru_5B_2$	Anzahl	d (Å)	ICOHP (eV)	Beispiel	d (Å)	ICOHP (eV)
Intraprismatische Wechselwirkungen						
B–Ru (trig.)	24	2.23	–2.67	Ru_7B_3	2.18	–2.92
Hf–Ru (tetrag.)	16	2.69	–1.96	HfRu	2.79	–1.71
Hf–Ru (pentag.)	40	2.92	–1.39			
Interprismatische Wechselwirkungen						
Hf–Hf (tetrag.)	2	3.12	–0.80	HfRu	3.23	–0.62
Hf–Hf (pentag.)	4	3.12	–0.87	Hf (hcp)	3.16	–1.35
Wechselwirkungen innerhalb der Schichten						
Ru–Ru	20	2.90	–0.85	Ru (hcp)	2.70	–1.57
Hf–Hf	8	3.50	–0.61			
B–Hf	12	2.81	–0.97			
Wechselwirkungen zwischen den Schichten						
Ru–Ru	10	3.10	–0.51	Ru (hcp)	2.70	–1.57

3.3 Phononen-Untersuchungen an ternären Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs

In den beiden vorherigen Kapiteln wurde gezeigt, dass *ab-initio*-Untersuchungen ein Hilfsmittel sind, bekannte und experimentell zugängliche Phasen bezüglich ihrer Bindungssituation besser zu verstehen. Hierbei wurden zwar auch Aussagen über die Stabilität der Phasen getroffen, allerdings waren diese nur relativ (wenn die Bildungsenergie aus den Elementen oder gegenüber Konkurrenzphasen bestimmt wurde) oder indirekt (wenn aufgrund optimierter Bindungen auf begünstigte Phasen geschlossen wurde).

Das in diesem Abschnitt verwendete Verfahren basiert dagegen auf der quantenchemischen Berechnung der Gitterschwingungen kristalliner Festkörper, der sogenannten Phononen. Darauf aufbauend ist es möglich, thermodynamische Eigenschaften von Festkörpern voraussetzungsfrei zu berechnen. Einen Überblick über die vielfältigen Möglichkeiten dieser Methode findet sich in Referenz [105]. Hier werden diese vielfältigen Möglichkeiten allerdings nicht ausgeschöpft und man beschränkt sich auf die Analyse der phononischen Bandstruktur, um die dynamische Stabilität oder Instabilität einer Phase zu bestimmen. Unter dynamischer Stabilität versteht man, dass eine Phase sich durch die vorliegenden Gitterschwingungen nicht von selbst spontan zersetzt. Dagegen ist eine Phase dynamisch instabil, wenn Gitterschwingungen vorliegen, die zur Zersetzung der Phase führen.

Ob eine Phase dynamisch stabil oder instabil ist, ergibt sich aus der Abwesenheit oder Anwesenheit imaginärer Moden in den berechneten phononischen Zustandsdichten. Den Schwindungsmoden entsprechen Eigenvektoren, die, auf die Elementarzelle angewendet, die Auslenkungen der Atome aus ihrer Ruhelage beschreiben. Während bei reellen Schwingungsfrequenzen die Atome um ein energetisches Minimum schwingen, also hinsichtlich dieser Schwingung stabil sind, führen die Auslenkungen gemäß den Eigenvektoren der imaginären Moden zu einer strukturellen Instabilität. Werden die Atome der Elementarzelle entlang dieser Eigenvektoren ausgelenkt, so führt eine konsekutive Strukturoptimierung nicht zurück in die ursprüngliche Struktur. Die Anwesenheit imaginärer Schwingungsfrequenzen ist also ein Hinweis darauf, dass eine Phase dynamisch instabil ist.

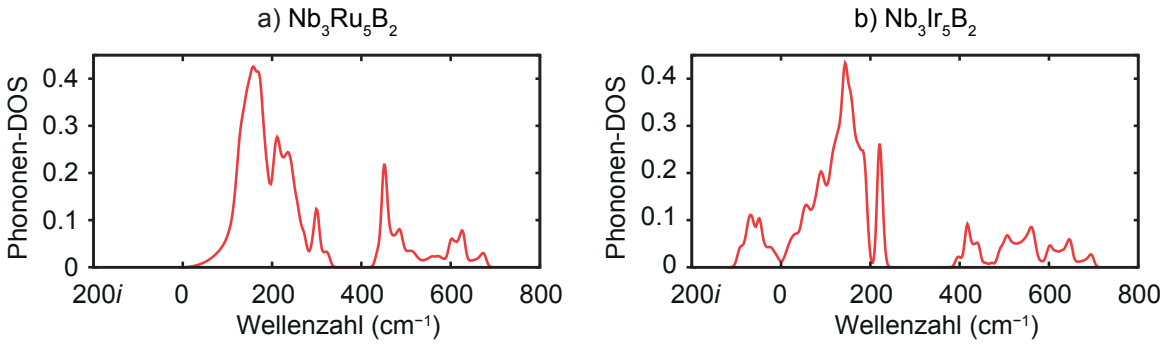


Abbildung 3.9: Phononische Zustandsdichte für $Nb_3Ru_5B_2$ (links, dynamisch stabil) und $Nb_3Ir_5B_2$ (rechts, dynamisch instabil).

Im folgenden Abschnitt wird zunächst berichtet, wie anhand von literaturbekannten Verbindungen bzw. experimentell nicht zugänglichen Phasen überprüft wurde, ob sich die Untersuchung der Gitterschwingungen grundsätzlich zur Bestimmung der intrinsischen Stabilität metallreicher Boride des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps eignet. Im Rahmen dessen werden auch zwei Sonderfälle, die Phasen $Hf_3Ir_5B_2$ und $Ti_3Co_5B_2$, diskutiert. Anschließend wird die getestete Methode zur Vorhersage stabiler Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps eingesetzt.

3.3.1 Validierung der Methodik

Um zu überprüfen, ob die Methodik geeignet ist, Stabilitäten von Boriden vorherzusagen, wurden Untersuchungen der Gitterdymanik an verschiedenen Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs durchgeführt. Hierbei wurden zum einen experimentell zugängliche oder literaturbekannte Phasen untersucht, z. B. auch die in den vorigen Abschnitten vorgestellten Phasen. Auf der anderen Seite wurden auch hypothetische Phasen untersucht, die nicht erfolgreich dargestellt werden konnten.

Beispielhaft für eine experimentell darstellbare Phase dient $Nb_3Ru_5B_2$, dessen Synthese und Charakterisierung in Abschnitt 3.1 beschrieben wurde. Abbildung 3.9a zeigt die phononische Zustandsdichte dieser Phase. Es sind keine Phononen mit imaginären Frequenzen vorhanden. Die Phase ist demnach dynamisch stabil.

Für eine nicht darstellbare Phase wird $Nb_3Ir_5B_2$ betrachtet. Ein Syntheseversuch dieser Phase führte nicht zu einer Phase im $Ti_3Co_5B_2$-Typ, sondern das Pulverdiffraktogramm zeigte als Hauptphase $NbIr_3$ (Cu_3Au-Typ, Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, Z=1).[106]

Tabelle 3.3: Ergebnisse der Phononen-Untersuchung an literaturbekannten Phasen sowie Phasen, die nicht darstellbar waren.

Phase	VEZ	Experimentelle Darstellung	theoretische Untersuchung	theor. Bildungs–energie (kJ/mol)
$Sc_3Ru_5B_2$	55	✗	✓*	–493
$Sc_3Rh_5B_2$	60	✓ [18]	✓	–854
$Sc_3Ir_5B_2$	60	✓ [17]	✓	–845
$Ti_3Ru_5B_2$	58	✗	✓*	–580
$Ti_3Co_5B_2$	63	✓ [13]	✗	–533
$Ti_3Ir_5B_2$	63	✗	✗	–669
$Zr_3Ru_5B_2$	58	✓	✓	–599
$Zr_3Ir_5B_2$	63	✗	✗	–741
$Hf_3Ir_5B_2$	63	✓ [42]	✗	–816
$Hf_3Ru_5B_2$	58	✓	✓	–676
$Nb_3Ru_5B_2$	61	✓	✓	–445
$Nb_3Ir_5B_2$	66	✗	✗	–397
$Ta_3Ru_5B_2$	61	✓	✓	–510
$Ta_3Ir_5B_2$	66	✗	✗	–402

*Phase ist dynamisch stabil, allerdings ist eine Konkurrenzphase energetisch bevorzugt (siehe Text).

In Abbildung 3.9b ist das Phononen-Spektrum abgebildet. Die Zustandsdichte von $Nb_3Ir_5B_2$ zeigt in diesem Fall auch Zustände bei imaginären Wellenzahlen; ein eindeutiges Zeichen, dass die Phase eine dynamische Instabilität aufweist. Der experimentelle Befund wird also in beiden Fällen von der Theorie korrekt abgebildet.

Tabelle 3.3 enthält die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen, die an weiteren bekannten Phasen und nicht darstellbaren Phasen durchgeführt wurden. Es sind sowohl das experimentelle Syntheseergebnis, als auch das Ergebnis der quantenchemischen Untersuchung aufgeführt. Zusätzlich sind die Bildungsenergien der Phasen aus den Elementen ($3\,A + 5\,T + 2\,B \longrightarrow A_3T_5B_2$) aufgeführt. Hierbei zeigt sich, dass ohne Ausnahme alle Phasen gegenüber den Elementen energetisch bevorzugt sind, auch die, die dynamisch instabil sind.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Gitterdynamik bestätigen die Ergebnisse des Experiments in fast allen Fällen: Phasen, die in dieser Arbeit dargestellt wurden oder

der Literatur zufolge darstellbar sind, besitzen nur reelle Frequenzen in der Phononen-Zustandsdichte und sind demnach dynamisch stabil. Für Phasen, die nicht darstellbar waren, besitzen die Phononen-Zustandsdichten imaginäre Frequenzen.

Für zwei Phasen, $Ti_3Ru_5B_2$ und $Sc_3Ru_5B_2$, zeigt die phononische Zustandsdichte zwar keine imaginären Frequenzen, allerdings existieren Konkurrenzphasen, die energetisch gegenüber den Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs bevorzugt sind. Der Syntheseversuch der Phase $Ti_3Ru_5B_2$ zeigte, dass eine Phase des $Zn_{11}Rh_{18}B_8$-Strukturtyps (Raumgruppe $P4/mbm$, $Z = 2$) entstanden ist.[107] Der $Zn_{11}Rh_{18}B_8$-Typ ist eng verwandt mit dem $Ti_3Co_5B_2$-Typ und ist wie dieser schichtweise aufgebaut, wobei Rh-Schichten ebenfalls trigonale, tetragonale und pentagonale Prismen bilden, in denen sich die anderen Atome befinden. Im Unterschied zum $Ti_3Co_5B_2$-Typ liegen jedoch zusätzlich auch verzerrte hexagonale Prismen vor, in denen zwei Zn-Atome liegen. Im untersuchten System Ti-Ru-B ist die Phase $Ti_{11-x}Ru_{18+x}B_8$ mit $x \approx 1$ der Literatur bekannt.[108] Die Abweichung x vom Elementverhältnis des Strukturtyps wird durch das Vorliegen zweier Lagen mit Ti/Ru-Mischbesetzung verursacht. Neben dieser Phase wurden zusätzlich RuTi (CsCl-Typ, Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$) und elementares Ru (Raumgruppe $P6_3/mmc$, $Z = 2$) identifiziert.

Um zu überprüfen, welche der beiden Produkte energetisch bevorzugt ist, wurde eine hypothetische Reaktionsgleichung aufgestellt, bei der die jeweiligen Konkurrenzphasen auf gegenüberliegenden Seiten der Gleichung stehen. Die Mischbesetzungen in $Ti_{11-x}Ru_{18+x}B_8$ wurden hierbei nicht berücksichtigt.

$$4\,Ti_3Ru_5B_2 \longrightarrow Ti_{11}Ru_{18}B_8 + RuTi + Ru,\ \Delta E_R^0 = -71.9\,\mathrm{kJ/mol}$$

Die Energiebilanz dieser Reaktion ergibt sich aus der Differenz der Summe der Grundzustandsenergien der Produkt- und der Eduktseite, wie sie aus den Selbstkonsistenzrechnungen mittels VASP erhalten wurden. Die rechte Seite der Gleichung ist energetisch leicht bevorzugt, wodurch erklärt ist, warum nicht die Phase des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps entsteht, sondern eine Phase des $Zn_{11}Rh_{18}B_8$-Strukturtyps.

Analog wurde für die Phase $Sc_3Ru_5B_2$ verfahren. Ein Syntheseversuch ergab, dass hier statt der gewünschten Phase, die monokline Verbindung $Sc_2Ru_5B_4$[109] entstanden ist. Es wurde deshalb die folgende Reaktionsgleichung aufgestellt, wobei die thermodynamisch stabilen Modifikationen der Elemente B und Sc zum Bilanzausgleich verwendet wurden:

$$Sc_3Ru_5B_2 + 2\,B \longrightarrow Sc_2Ru_5B_4 + Sc,\ \Delta E_R^0 = -169.5\,kJ/mol$$

Die Reaktionsenergie von –169.5 kJ/mol zeigt, dass $Sc_2Ru_5B_4$ die energetisch bevorzugte Phase ist, sodass $Sc_3Ru_5B_2$, obwohl dynamisch stabil, nicht auf üblichem Weg dargestellt werden kann.

Tabelle 3.3 zeigt zwei weitere Fälle, bei denen auf den ersten Blick ein Widerspruch zwischen Theorie und Experiment vorliegt. So ist es gerade der Archetyp der untersuchten Struktur, $Ti_3Co_5B_2$, der nach der Phononen-Untersuchung dynamisch instabil ist. Da $Ti_3Co_5B_2$ der erste bekannte Vertreter des gleichnamigen Strukturtyps ist, besteht kein Zweifel an der Glaubwürdigkeit der damaligen Publikation. Ein Blick in diese zeigt jedoch auch, dass der untersuchte Einkristall nicht gezielt synthetisiert wurde, sondern aus einem Gemenge einer anderen Zusammensetzung isoliert wurde:

> „A structural analysis was performed on a single crystal, extracted from a slowly-cooled TiCoB alloy (according to x-ray phase analysis, this composition lies in the two-phase TiB_2 + $TiCo_2B$ region).“ [13]

Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls Syntheseversuche der Phase $Ti_3Co_5B_2$ durchgeführt. Diese führten jedoch nicht zum gewünschten Ergebnis. Eine mögliche Erklärung ist, dass $Ti_3Co_5B_2$ in Wirklichkeit metastabil ist und nicht mit den üblichen Hochtemperatur-Synthesemethoden zugänglich ist. Eine andere Möglichkeit ist das Vorliegen einer möglicherweise stabilisierenden Mischbesetzung. Bei der damaligen Einkristalluntersuchung wurden die Intensitäten der Reflexe nur abgeschätzt. Es kann also nicht ausgeschlossen werden, dass unerkannt gebliebene Mischbesetzungen vorliegen, die zu einer anderen als der angegebenen Zusammensetzung führen.

Einen weiteren Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie gibt es bei der literaturbekannten Phase $Hf_3Ir_5B_2$, bei der die Phononen-Dispersion imaginäre Moden aufweist. Über die weitere Untersuchung dieser Phase wird im folgenden Abschnitt berichtet.

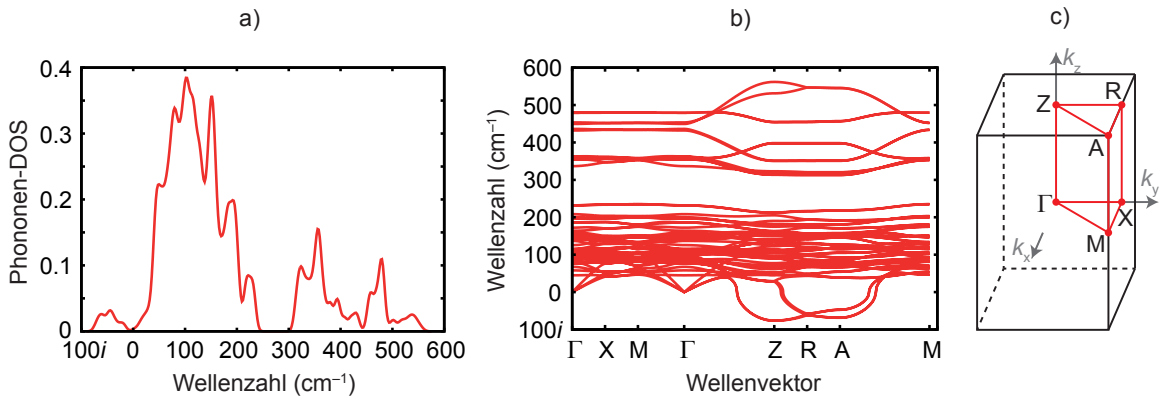


Abbildung 3.10: a) Phononische Zustandsdichte und b) Bandstruktur von $Hf_3Ir_5B_2$. c) Brillouinzone eines tetragonalen Gitters.

3.3.2 Die Phase $Hf_3Ir_5B_2$

Im Rahmen der Untersuchung literaturbekannter Phasen wurden auch die Gitterschwingungen der Phase $Hf_3Ir_5B_2$ berechnet, deren Existenz 1979 von *Nowotny et al.* publiziert wurde. In Abbildung 3.10 ist die phononische Zustandsdichte sowie die Bandstruktur dieser Phase dargestellt. In der Zustandsdichte sind deutlich die imaginären Moden zu erkennen, die auf eine Instabilität der Phase hinweisen.

Wie schon beschrieben, können die Eigenvektoren der imaginären Moden auf die Elementarzelle angewendet werden und die Atome entsprechend ausgelenkt werden. Durch eine anschließende Strukturoptimierung dieser ausgelenkten Struktur erhält man eine veränderte Struktur, die möglicherweise stabiler als die ursprüngliche ist. Dies ist allerdings nur dann direkt möglich, wenn die imaginären Moden am **Γ**-Punkt vorliegen, denn nur dann sind die Eigenvektoren reell und besitzen keine Phasenverschiebung.

Die höchsten imaginären Zustände der phononischen Bandstruktur von $Hf_3Ir_5B_2$ liegen jedoch am **Z**-Punkt (0, 0, 0.5), das heißt die Eigenvektoren können nicht direkt auf die Elementarzelle angewendet werden. Um reelle Eigenvektoren für diese imaginären Moden zu erhalten, muss die Zelle entlang der z-Richtung verdoppelt werden. Abbildung 3.11a zeigt die Bandstruktur dieser $(1 \times 1 \times 2)$-Superzelle, bei der nun imaginäre Frequenzen am **Γ**-Punkt vorliegen. Abbildung 3.11b zeigt die veränderte Position der Atome, die in die Richtung der Eigenvektoren der größten imaginären Frequenz ausgelenkt wurden. Man sieht deutlich, dass es vor allem die Iridiumatome sind, die stark aus der Ebene $z = 1/2$ ausgelenkt werden. Eine Strukturoptimierung einer entsprechend

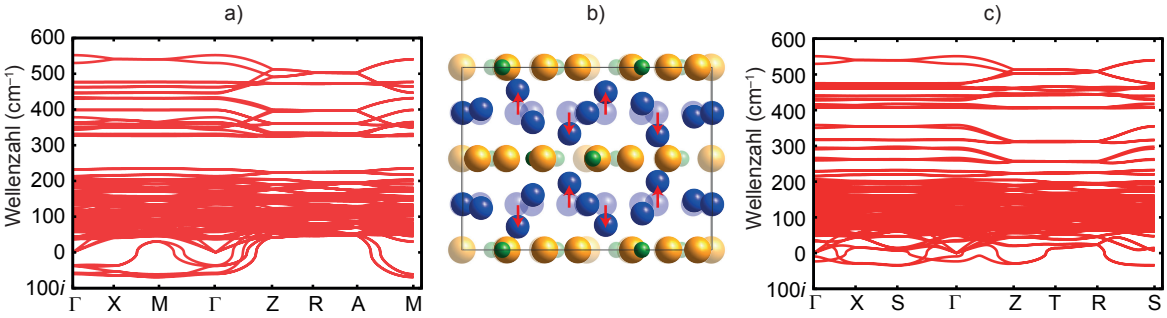


Abbildung 3.11: a) Phononische Bandstruktur der $(1 \times 1 \times 2)$-Superzelle von $Hf_3Ir_5B_2$. b) Superzelle mit den entsprechend den Eigenvektoren der größten imaginären Frequenz (60.1 cm^{-1}) am **Γ**-Punkt aus ihren Ursprungslagen (transparent) ausgelenkten Atomen. c) Phononische Bandstruktur der erneut optimierten orthorhombischen Zelle.

veränderten Elementarzelle führt zu einer Elementarzelle in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*, bei der die Iridium-Atome nicht mehr in der $z = 1/2$ Ebene liegen. Die Dispersionsrelation dieser Struktur weist allerdings ebenfalls imaginäre Frequenzen auf (Abbildung 3.11c). Da diese imaginären Moden erneut nicht am **Γ**-Punkt, sondern am **S**-Punkt der orthorhombischen Brillouin-Zone (0.5, 0.5, 0) liegen, wurde das gerade beschriebene Verfahren auch an einer in den beiden anderen Dimensionen (entlang x und y) ebenfalls verdoppelten $(2 \times 2 \times 2)$-Superzelle durchgeführt. Allerdings führte die Strukturoptimierung nach Anwendung der Eigenvektoren auch hier zu einer dynamisch instabilen Struktur.

Da dieser Befund der Literatur widerspricht, wurde ein eigener Syntheseversuch unternommen. Hierbei gelang es, die Phase erfolgreich darzustellen. Eine Einkristalluntersuchung bestätigte die Isotypie zu den anderen ternären Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps in der Raumgruppe $P4/mbm$. Die vollständigen Daten der Einkristallanalyse befinden sich in Anhang E.5, Seite 182. Die Verfeinerung des Einkristalls konvergierte unproblematisch mit Gütewerten von $R_1 = 0.0397$ und $wR_2 = 0.0561$ für alle 410 unabhängigen Reflexe. Eine genaue Betrachtung des Verfeinerungsergebnisses zeigte jedoch einige Auffälligkeiten. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Iridium-Atome sind stark entlang der kristallographischen c-Achse elongiert (Ir1: $U_{11} = 0.0054(2)$ Å^2, $U_{22} = 0.0042(2)$ Å^2 $U_{33} = 0.0165(2)$ Å^2; Ir2: $U_{11} = U_{22} = 0.0045(2)$ Å^2, $U_{33} = 0.0184(5)$ Å^2, Abbildung 3.12). Die Verfeinerung eines Split-Modells wurde versucht,

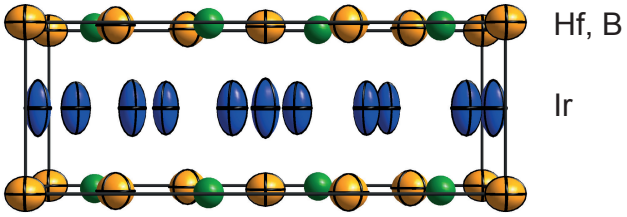


Abbildung 3.12: Projektion der Kristallstruktur von $Hf_3Ir_5B_2$ entlang [100]. Die Auslenkungsellipsoide der Metallatome umfassen 99.9% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

führte jedoch auch nicht zu besseren Auslenkungsparametern. Ebenso wenig zeigte das Beugungsbild der Einkristalluntersuchungen Überstruktur- oder Satellitenreflexe, die Hinweise auf eine Überstruktur oder eine modulierte Struktur geben könnten. Um eine schlechte Kristallqualität als Ursache auszuschließen, wurden weitere Einkristalle der Phase untersucht. Bei insgesamt fünf untersuchten Einkristallen zeigte sich jedoch immer dieses Verhalten.

Für die ungewöhnliche Form der anisotropen Schwingungsellipsoide kann es unterschiedliche Ursachen geben. Eine Erklärung wäre, dass sich die Iridium-Atome in Wirklichkeit nicht genau auf den speziellen Lagen $8j$ und $2c$ befinden, die auf der Spiegelebene mit $z = 0.5$ liegen, sondern leicht darüber oder darunter. Gestützt wird diese Erklärung auch durch das Ergebnis der Untersuchung der Gitterdynamik. Die Eigenvektoren der imaginären Moden lenken die Atome ebenfalls aus der Ebene aus (für die $(1 \times 1 \times 2)$-Superzelle, siehe Abbildung 3.11b).

Ein ähnliches Verhalten wurde auch schon in anderen Boriden beobachtet. So besitzen die anisotropen Schwingungsellipsoide einer mit Ir und Rh besetzten Atomlage in $Ti_{1.68}Rh_{2.38}Ir_{1.94}B_3$ ebenfalls eine zigarrenähnliche Form.[110] In dem Borid $In_5Ir_9B_4$ zeigen die Auslenkungsparameter von Indium ebenfalls eine extrem anisotrope Form.[111] In diesen Fällen wurde als möglicher Grund für die Auslenkung eine Verbesserung der Abstände zu den Nachbaratomen und eine damit eintretende Stabilisierung der Struktur vermutet. Auch in $Hf_3Ir_5B_2$ könnte die Ursache in der Bindungssituation zu den umliegenden Atomen liegen. Betrachtet man den Abstand zwischen den Iridiumatomen entlang der z-Achse, so fällt auf, dass dieser Abstand (3.31 Å), deutlich größer ist als der in der bisher einzigen anderen iridiumhaltigen ternären Phase des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps, $Sc_3Ir_5B_2$ (3.05 Å).[17] Auf Grund des größeren Abstandes und der damit

verbundenen schwächeren Wechselwirkungen könnten die Iridiumatome entlang der z-Achse einen größeren Spielraum besitzen, der zu den in diese Richtung ausgeprägten Auslenkungsparametern führt.

3.3.3 Vorhersage von Boriden des $Ti_3Co_5B_2$-Typs

Nachdem an mehreren Beispielen gezeigt wurde, dass theoretische Untersuchungen der Gitterschwingungen geeignet sind, Informationen über Stabilität bzw. Instabilität von Boriden des $Ti_3Co_5B_2$-Typs zu geben, soll dieses Verfahren genutzt werden, um mögliche neue Phasen vorherzusagen, die dynamisch stabil sind.

Betrachtet man die bisher dargestellten Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs, so findet man über 60 verschiedene Substitutionsvarianten (siehe Abschnitt 1.1). Der größte Teil von diesen Phasen sind quaternäre oder quinäre Substitutionsvarianten. Dagegen gibt es nur eine einstellige Zahl ternäre Phasen (inklusive der fünf im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Phasen). Die meisten dieser Substitutionsvarianten enthalten Nebengruppenelemente. Aber es sind auch Phasen bekannt, die Hauptgruppenelemente (neben Bor) enthalten. Neben Erdalkalimetallen (z. B. Mg) sind auch Halbmetalle wie Si, Ge, aber sogar Nichtmetalle wie P, vertreten. Aufgrund dieser Vielfalt ist eine Suche nach weiteren ternären Phasen vielversprechend.

Kombiniert man nur die 29 (stabilen) Übergangsmetalle der 4. bis 6. Periode, so würde man 812 verschiedene Kombinationen der allgemeinen Formel $A_3T_5B_2$ erhalten. Betrachtet man die bisher erfolgreich dargestellten Phasen, so erkennt man, dass die Atome T auf den Lagen $8j$ und $2c$ immer kleiner sind als die Atome A, die die Lagen $4g$ und $2a$ besetzen. In diesem Fall bleiben immer noch 406 verschiedene Kombinationen übrig. Um die Menge an zu untersuchenden Verbindungen weiter zu reduzieren, wurde sich auf Phasen beschränkt, in denen Elemente vorkommen, die schon in bekannten Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs vorgefunden wurden. Zuszätzlich wurden Elementkombinationen untersucht, die, falls eine Synthese gelingen sollte, interessante Eigenschaften aufweisen könnten. Ein Beispiel für Letzteres wäre die hypothetische Phase $Nb_3Fe_5B_2$, die aufgrund des hohen Eisenanteils magnetische Ordnungsphänomene erwarten ließe. Letztlich wurden Kombinationen untersucht, bei denen A = Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta und T = Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd ist.

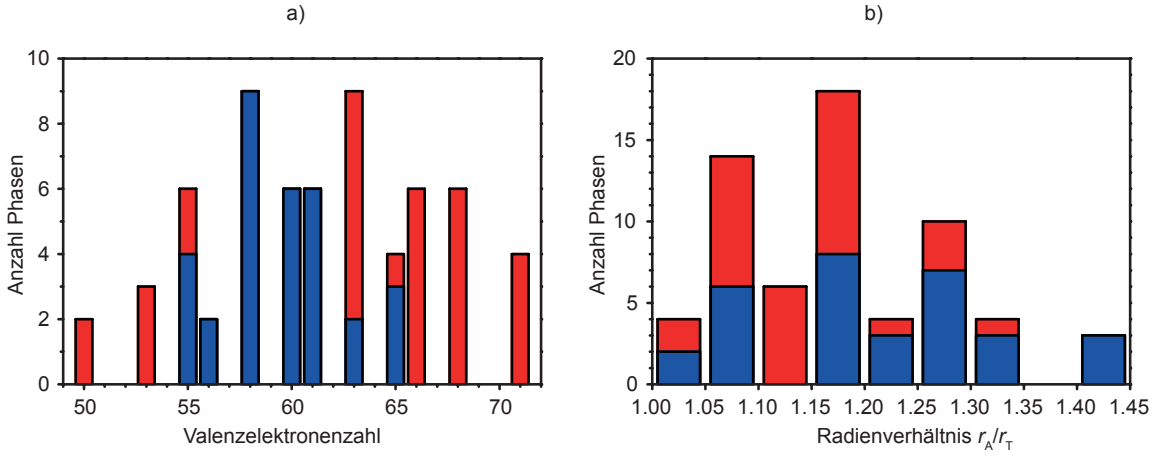


Abbildung 3.13: Anzahl der Phasen als a) Funktion der Valenzelektronenzahl und b) des Metallradienverhältnisses r_A/r_T. Die roten Balken geben den Anteil an dynamisch instabilen Phasen an, die blauen Balken den Anteil der Phasen, die dynamisch stabil sind.

Tabelle 3.4, Seite 59, enthält die Ergebnisse aller gerechneten Phasen. Die Phasen, die zur Überprüfung der Methodik schon in Abschnitt 3.3.1 genannt wurden, sind zur Vollständigkeit ebenfalls aufgelistet. Es zeigt sich, dass eine Vielzahl weiterer Phasen als dynamisch stabil vorhergesagt werden konnte. Insgesamt sind von 63 theoretisch untersuchten Phasen 32 als dynamisch stabil bestimmt worden. Hierbei fällt auf, dass insbesondere die Phasen mit T = Fe und Ru in allen untersuchten Kombinationen stabil sind. Für T = Ru korreliert das gut mit den experimentell dargestellten ternären Phasen dieser Arbeit (Abschnitte 3.1 und 3.2), die alle rutheniumhaltige Phasen sind.

Die Betrachtung der bisher darstellbaren und literaturbekannten Phasen lässt vermuten, dass das Größenverhältnis zwischen den beiden Metallatomen A und T bei der Bildung der Phasen eine Rolle spielt. So wurden bisher nur Phasen beobachtet, bei denen das Element A größer ist als das Element T. In den Abschnitten 3.1 und 3.2 wurde anhand der Analyse der elektronischen Zustandsdichten und der Kristallorbital-Hamilton-Populationen gezeigt, dass auch die Valenzelektronenzahl einen Einfluss auf die Bildung und Zusammensetzung der Phasen besitzt. Die Ergebnisse der theoretischen Gitterdynamikuntersuchungen wurden deshalb auf diese Kriterien hin analysiert. In Abbildung 3.13a ist die Häufigkeitsverteilung der Phasen bezüglich der Valenzelektronenzahl abgebildet. Das Histogramm lässt sich in drei Bereiche einteilen: Man erkennt,

dass für einen „Kernbereich“ mit den Valenzelektronenzahlen 56 bis 61 alle untersuchten Phasen dynamisch stabil sind. In einem zweiten Bereich mit den Valenzelektronenzahlen 55 und 63 bis 65, direkt anschließend ober- und unterhalb des Kernbereiches, existieren sowohl dynamisch stabile als auch dynamisch instabile Phasen. Außerhalb dieses zweiten Bereichs, bei Valenzelektronenzahlen von 53 und kleiner und 66 und größer, sind alle untersuchten Phasen dynamisch instabil. Eine Valenzelektronenabhängigkeit der dynamischen Stabilität ist damit festzustellen. Der Valenzelektronenbereich, der in den Abschnitten 3.1 und 3.2 aus der Analyse der elektronischen Zustandsdichten und der Kristallorbital-Hamilton-Populationen der ternären Phasen erhalten wurde (58–64), liegt innerhalb des durch die Phononen-Untersuchung bestimmten Bereichs stabiler Phasen.

Eine Analyse der dynamischen Stabilität in Abhängigkeit des Metallradienverhältnisses zwischen dem Element A und dem Element T folgt ebenfalls einem Trend (Abbildung 3.13b).* Es ist zu erkennen, dass ein größeres Metallradienverhältnis die dynamische Stabilität der Phasen begünstigt. So sind die untersuchten Phasen bei einem Quotienten größer 1.2 überwiegend dynamisch stabil, während ein Radienverhältnis kleiner 1.2 zu einem größeren Anteil dynamisch instabiler Phasen führt.

Die genaue Betrachtung der einzelnen Phasen kann den Einfluss der Atomgröße weiter bestätigen. Betrachtet man die Phasen mit dem Element Scandium sowie die, bei denen Scandium durch das valenzelektronengleiche, aber größere Yttrium ersetzt wurde, so erkennt man, dass bei fast allen Phasen die Substitution keinen Einfluss auf die dynamische Stabilität hat (Tabelle 3.4). Der einzige Unterschied tritt bei denen Phasen $Sc_3Pd_5B_2$ und $Y_3Pd_5B_2$ auf. Die Substitution ändert das Metallradienverhältnis von 1.17 auf 1.29. Entsprechend dem oben beschriebenen Trend ist die erstgenannte Phase dynamisch instabil, während letztere dynamisch stabil ist.

Das gleiche Verhalten lässt sich auch bei den Boriden mit Beteiligung von Elementen der 4. Gruppe beobachten. Auch hier Verhalten sich die Titan-, Zirkonium- und Hafnium-Boride bis auf eine Ausnahme gleich (Tabelle 3.4). Der einzige Unterschied tritt bei den Phasen mit T = Co auf. Während, wie schon im vorigen Abschnitt diskutiert, die Phase $Ti_3Co_5B_2$ sich als dynamisch instabil herausstellt, sind die Phasen $Zr_3Co_5B_2$ und $Hf_3Co_5B_2$ beide dynamisch stabil. Titan ist hier wiederum deutlich

*Die Metallradien wurden Ref. [94] entnommen.

kleiner als Zirkonium und Hafnium, welche beide die fast gleiche Größe haben. Die Phasen mit Beteiligung von Niob und Tantal zeigen untereinander das gleiche Verhalten

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sowohl Größeneffekte als auch die Valenzelektronenzahl eine wichtige Rolle für die Stabilität der Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps spielt. Der $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyp bleibt also auch für zukünftige, synthetisch arbeitende Chemiker ein lohnendes Feld. Insbesondere die Tatsache, dass auch Phasen als dynamisch stabil vorhergesagt wurden, die ein magnetisch aktives Element wie Eisen auf der T-Lage besitzen, mag stärkere magnetische Wechselwirkungen möglich erscheinen lassen, als sie bisher in Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs beobachtet wurden.

Tabelle 3.4: Elementkombinationen, an denen Phononen-Untersuchungen zur Bestimmung der dynamischen Stabilität durchgeführt wurden. Die Valenzelektronenzahlen (VE) und die Metallradienverhältnisse r_A/r_T sind angegeben.

Phase	dynamische Stabilität	VE	r_A/r_T	Phase	dynamische Stabilität	VE	r_A/r_T
$Sc_3Re_5B_2$	✗	50	1.17	$Y_3Re_5B_2$	✗	50	1.30
$Sc_3Fe_5B_2$	✓	55	1.29	$Y_3Fe_5B_2$	✓	55	1.43
$Sc_3Ru_5B_2$	✓	55	1.21	$Y_3Ru_5B_2$	✓	55	1.34
$Sc_3Os_5B_2$	✗	55	1.20	$Y_3Os_5B_2$	✗	55	1.33
$Sc_3Co_5B_2$	✓	60	1.28	$Y_3Co_5B_2$	✓	60	1.42
$Sc_3Rh_5B_2$	✓	60	1.19	$Y_3Rh_5B_2$	✓	60	1.32
$Sc_3Ir_5B_2$	✓	60	1.18	$Y_3Ir_5B_2$	✓	60	1.31
$Sc_3Ni_5B_2$	✓	65	1.29	$Y_3Ni_5B_2$	✓	65	1.43
$Sc_3Pd_5B_2$	✗	65	1.17	$Y_3Pd_5B_2$	✓	65	1.29
$Ti_3Re_5B_2$	✗	53	1.06	$Zr_3Re_5B_2$	✗	53	1.16
$Ti_3Fe_5B_2$	✓	58	1.17	$Zr_3Fe_5B_2$	✓	58	1.28
$Ti_3Ru_5B_2$	✓	58	1.09	$Zr_3Ru_5B_2$	✓	58	1.20
$Ti_3Os_5B_2$	✓	58	1.08	$Zr_3Os_5B_2$	✓	58	1.19
$Ti_3Co_5B_2$	✗	63	1.16	$Zr_3Co_5B_2$	✓	63	1.27
$Ti_3Rh_5B_2$	✗	63	1.08	$Zr_3Rh_5B_2$	✗	63	1.18
$Ti_3Ir_5B_2$	✗	63	1.07	$Zr_3Ir_5B_2$	✗	63	1.17
$Ti_3Ni_5B_2$	✗	68	1.16	$Zr_3Ni_5B_2$	✗	68	1.28
$Ti_3Pd_5B_2$	✗	68	1.05	$Zr_3Pd_5B_2$	✗	68	1.16
$Hf_3Re_5B_2$	✗	53	1.14	$Nb_3Re_5B_2$	✓	56	1.04
$Hf_3Fe_5B_2$	✓	58	1.26	$Nb_3Fe_5B_2$	✓	61	1.15
$Hf_3Ru_5B_2$	✓	58	1.18	$Nb_3Ru_5B_2$	✓	61	1.08
$Hf_3Os_5B_2$	✓	58	1.17	$Nb_3Os_5B_2$	✓	61	1.07
$Hf_3Co_5B_2$	✓	63	1.25	$Nb_3Co_5B_2$	✗	66	1.14
$Hf_3Rh_5B_2$	✗	63	1.16	$Nb_3Rh_5B_2$	✗	66	1.06
$Hf_3Ir_5B_2$	✗	63	1.15	$Nb_3Ir_5B_2$	✗	66	1.05
$Hf_3Ni_5B_2$	✗	68	1.26	$Nb_3Ni_5B_2$	✗	71	1.15
$Hf_3Pd_5B_2$	✗	68	1.14	$Nb_3Pd_5B_2$	✗	71	1.04
$Ta_3Re_5B_2$	✓	56	1.04				
$Ta_3Fe_5B_2$	✓	61	1.15				
$Ta_3Ru_5B_2$	✓	61	1.08				
$Ta_3Os_5B_2$	✓	61	1.07				
$Ta_3Co_5B_2$	✗	66	1.14				
$Ta_3Rh_5B_2$	✗	66	1.06				
$Ta_3Ir_5B_2$	✗	66	1.05				
$Ta_3Ni_5B_2$	✗	71	1.15				
$Ta_3Pd_5B_2$	✗	71	1.04				

4 Quaternäre Phasen im $Ti_3Co_5B_2$-Typ

In diesem Kapitel wird über zwei verschiedene Reihen quaternärer Substitutionsvarianten des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps berichtet.

Bei den in Abschnitt 4.1 beschriebenen Phasen handelt es sich um Substitutionsvarianten der ternären Phase $Nb_3Ru_5B_2$, bei der ein Teil des Niobs durch 3d-Elemente ersetzt wurde. Die kristallographische Charakterisierung zeigt, dass die Phasen in drei unterschiedlichen Substitutionsvarianten kristallisieren, die sich als $(Nb_{2-x}Sc_x)^{4g}Nb^{2a}Ru_5B_2$ ($1 \leq x < 2$), $Nb_{3-x}M_xRu_5B_2$ (M = Ti, V; $x \approx 1$) und $Nb_{2+x}M_{1-x}Ru_5B_2$ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni; $0 < x \leq 0.5$) beschreiben lassen. Die theoretischen Überlegungen und die Anwendung des Starre-Bänder-Modells, die überhaupt erst zu der Synthese dieser Reihe geführt haben, liefern auch Gründe für die komplizierten Mischbesetzungen, die innerhalb der Phasen dieser Reihe beobachtet werden.

In Abschnitt 4.2 wird über die experimentelle und theoretische Untersuchung der komplexen Reihe $Ti_{3-x}Ru_{5-y}Ir_yB_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 1$ und $1 < y < 3$) berichtet, in der Bor zum ersten Mal in einer tetragonal-prismatischen Koordination vorliegt. Zusätzlich sind in dieser Reihe die beiden kristallographischen Lagen, die in $Ti_3Co_5B_2$ von Cobalt eingenommen werden, mit zwei unterschiedlichen, mittels Röntgendiffraktometrie eindeutig unterscheidbaren, Elementen (Ru/Ir) besetzt. Die vorliegenden Mischbesetzungen und Lagepräferenzen wurden mit Hilfe der Einkristalldiffraktometrie aufgeklärt und werden diskutiert. Die experimentellen Resultate wurden durch theoretische Untersuchungen ergänzt. Hierbei wurde ein Superzellenansatz verwendet, um die vorliegenden Mischbesetzungen zu modellieren.

4.1 Die quaternären Substitutionsvarianten der Phase $Nb_3Ru_5B_2$

4.1.1 Theoretische Vorüberlegungen

In Abschnitt 3.1.4 wurde anhand der Zustandsdichten und Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalysen der ternären Phase $Nb_3Ru_5B_2$ gezeigt, dass unter der Voraussetzung eines Starre-Bänder-Verhaltens, das Hinzufügen oder Wegnehmen von Valenzelektronen möglich ist, ohne die Struktur zu destabilisieren. Dies konnte erfolgreich mit der Synthese der ternären Phasen $Zr_{2.86}Ru_{5.14}B_2$ und $Hf_{2.83}Ru_{5.17}B_2$ demonstriert werden, bei denen, im Vergleich zu $Nb_3Ru_5B_2$, ca. 3 Valenzelektronen aus der Struktur entfernt wurden. Die Größe der Pseudobandlücke und der Verlauf der COHP-Kurven von $Nb_3Ru_5B_2$ zeigte, dass der stabile Bereich zwischen 58 und 64 Valenzelektronen liegt.

Um zu testen, ob sich auch quaternäre Substitutionsvarianten in diesem Valenzelektronenbereich darstellen lassen, bietet es sich an, von $Nb_3Ru_5B_2$ ausgehend, die tetragonal-prismatisch koordinierten Niob-Atome gegen 3d-Elemente auszutauschen. Dies führt zur Reihe „$Nb_2MRu_5B_2$“. Es ergibt sich damit ein Valenzelektronenbereich von 59 bis 66, wenn für M die 3d-Übergangsmetalle Scandium bis Nickel eingesetzt werden. Um den Valenzelektronenbereich nach unten zu erweitern, kann zusätzlich die Zusammensetzung „$Sc_2NbRu_5B_2$“ (57 VE) synthetisiert werden. Damit deckt man großzügig den Bereich um die Pseudobandlücke (ca. 58 bis ca. 64) ab. Ähnliche Substitutionsvarianten wurden in der Vergangenheit schon erfolgreich synthetisiert (siehe Abschnitt 1.1).[16–19]

4.1.2 Phasenanalyse

Die Synthese der Verbindungen der „$Nb_2MRu_5B_2$“-Reihe erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift (siehe Abschnitt 2.1.1, Seite 13). Für M wurden die 3d-Elemente von Scandium bis Nickel eingesetzt. Von jedem Produkt wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen und ausgewertet. In allen Phasen konnte anhand von Reflexfolge und -intensitäten das Vorliegen einer Phase im $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyp bestätigt werden. In jedem Produkt konnten weitere Reflexe nachgewiesen werden, die nicht zur gewünsch-

ten Phase des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps gehören. Durch Indizierung dieser Reflexe und Vergleich mit Strukturdatenbanken[54,55] konnten diese jedoch identifiziert werden.

Um die Anteile der Nebenphasen abzuschätzen, wurden Rietveld-Verfeinerungen durchgeführt. Tabelle 4.1 listet die erhaltenen Gitterparameter der Hauptphase und die identifizierten Nebenphasen auf. Im Anhang, ab Seite 165, sind die Pulverdiffraktogramme mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung aufgeführt. Bis auf den Titan-Ansatz, bei dem keine Nebenphase identifiziert wurde, traten in allen Produkten Nebenphasen auf. Wie die später diskutierten Einkristallanalysen zeigen, weicht die Zusammensetzung der Phase im $Ti_3Co_5B_2$-Typ um so mehr von der Einwaage ab, je größer der Anteil der Nebenphasen ist. So beträgt bei $Nb_2ScRu_5B_2$, $Nb_2TiRu_5B_2$ und $Nb_2VRu_5B_2$, bei denen die Zusammensetzung aus der Einkristallanalyse genau mit der der Einwaage übereinstimmt, der Anteil der Nebenphasen unter 10 %, während bei den Ansätzen $Nb_2CrRu_5B_2$, $Nb_2MnRu_5B_2$, $Nb_2CoRu_5B_2$ und $Nb_2NiRu_5B_2$ der Nebenphasenanteil bis auf über 50 % steigt, was einhergeht mit deutlichen Abweichungen der tatsächlichen von der nominellen Zusammensetzung.

Betrachtet man den Verlauf der Gitterparameter und Zellvolumina innerhalb der Reihe, so muss man auch hier zwei Bereiche unterscheiden. Die Gitterparameter und Zellvolumina der Phasen $Nb_2ScRu_5B_2$, $Nb_2TiRu_5B_2$ und $Nb_2VRu_5B_2$ nehmen in dieser Reihenfolge ab. Dies ist in Einklang mit den Atomradien der substituierten Elemente (Sc 1.61 Å, Ti: 1.45 Å, V: 1.31 Å).[94] Der Verlauf der Gitterparameter und Zellvolumina der verbleibenden Phasen, die die 3d-Übergangsmetalle Cr–Ni enthalten, ist dagegen in erster Linie nicht auf die Atomradien dieser Elemente zurückzuführen. Der Volumenverlauf hängt stark von der tatsächlichen Zusammensetzung ab, sodass Einkristallanalysen unabdingbar sind. Glücklicherweise wurden für alle Phasen geeignete Einkristalle gefunden. Hierbei zeigte sich, dass der Volumenverlauf vom Anteil des 3d-Metalls in der Mischbesetzung mit Niob anhängt. Dies wird ausführlicher in Abschnitt 4.1.3 diskutiert.

Die Ergebnisse der Pulver- und Einkristallanalysen wurden durch EDX-Untersuchungen an Pulverproben und Einkristallen bestätigt. Die Qualität der EDX-Messungen variiert jedoch sehr stark, was auf die Unebenheit der Probenoberfläche und (im Fall der untersuchten Einkristalle) auf die kleine und uneinheitliche Ausdehnung der Probe zurückzuführen ist. In allen Fällen konnten jedoch die Metallverhältnisse semiquantitativ nachgewiesen werden.

Tabelle 4.1: Gitterparameter und Anteile der Nebenphasen für die Ansätze „$Nb_2MRu_5B_2$“ (M = Sc–Ni) und „$Sc_2NbRu_5B_2$“. Abbildungen der Diffraktogramme finden sich in Anhang D, ab Seite 165.

Probe	„$NbSc_2Ru_5B_2$“	„$Nb_2ScRu_5B_2$“	„$Nb_2TiRu_5B_2$“
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2	$P4/mbm$, 2	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.4017(3)	9.3751(3)	9.3031(3)
c (Å)	3.0479(1)	3.0531(1)	3.0057(1)
V (Å^3)	269.41(2)	268.34(2)	260.13(2)
Anteil / %	98(2)	95(3)	100(3)
Nebenphase	$Ru_{1-x}Nb_x$	$Nb_{1-x}Ru_x$	
Raumgruppe, Z	$P6_3/mmc$, 2	$Im\bar{3}m$, 2	
Anteil / %	1.7(3)	2.3(3)	
Nebenphase		$NbRu_3$	
Raumgruppe, Z		$Pm\bar{3}m$, 1	
Anteil / %		2.9(5)	

Probe	„$Nb_2VRu_5B_2$“	„$Nb_2CrRu_5B_2$“	„$Nb_2MnRu_5B_2$“
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2	$P4/mbm$, 2	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.2962(3)	9.330(2)	9.3256(4)
c (Å)	2.9703(1)	2.9691(6)	2.9827(2)
V (Å^3)	256.69(2)	258.43(9)	259.40(2)
Anteil / %	91(3)	79(5)	82(3)
Nebenphase	$Ru_{1-x}V_x$	$Ru_{1-x}Cr_x$	$Ru_{1-x}Mn_x$
Raumgruppe, Z	$P6_3/mmc$, 2	$P6_3/mmc$, 2	$P6_3/mmc$, 2
Anteil / %	5(1)	21(2)	18(1)
Nebenphase	$V_{1-x}Ru_x$		
Raumgruppe, Z	$Im\bar{3}m$, 2		
Anteil / %	4(2)		

Probe	„$Nb_2FeRu_5B_2$“	„$Nb_2CoRu_5B_2$“	„$Nb_2NiRu_5B_2$“
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2	$P4/mbm$, 2	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.2969(6)	9.331(2)	9.3309(8)
c (Å)	2.9751(3)	2.9653(5)	2.9701(4)
V (Å^3)	259.40(2)	258.20(6)	258.59(4)
Anteil / %	95(3)	81(4)	48(3)
Nebenphase	$Ru_{1-x}Fe_x$	$Ru_{1-x}Co_x$	$Cr_{23}C_6$-Typ
Raumgruppe, Z	$P6_3/mmc$, 2	$P6_3/mmc$, 2	$Fm\bar{3}m$, 4
Anteil / %	4.4(5)	14(2)	34(2)
Nebenphase	$Cr_{23}C_6$-Typ	$Cr_{23}C_6$-Typ	$NbRu_3$
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$, 4	$Fm\bar{3}m$, 4	$Pm\bar{3}m$, 1
Anteil / %	1.0(4)	5(1)	18(1)

4.1.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Strukturlösung der Einkristalldaten verlief unkompliziert und führte in allen Fällen direkt zu den fünf bekannten Wyckoff-Lagen des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps. Da die anvisierten Phasen $Nb_2MRu_5B_2$ quaternäre Substitutionsvarianten des ternären $Nb_3Ru_5B_2$ sind, wurde diese Phase als Basis für die Strukturverfeinerung genommen. Von den bisher bekannten quaternären Substitutionsvarianten anderer Reihen war bekannt, dass sich die 3d-Metalle M bevorzugt auf der Lage 2*a*, also innerhalb der tetragonalen Prismen wiederfinden. In einem ersten Schritt wurde also auf dieser Lage Niob durch M ersetzt. Die Lagen 8*j* und 2*c* wurden wie in $Nb_3Ru_5B_2$ mit Ruthenium besetzt, die beiden 4*g*-Lagen mit Niob bzw. Bor, ebenfalls wie in $Nb_3Ru_5B_2$.

Für die Phase mit der Eduktzusammensetzung „$Nb_2ScRu_5B_2$“ führte dies allerdings zu keiner zufriedenstellenden Verfeinerung. Im Gegenteil verblieb durch die Besetzung der 2*a*-Lage mit Scandium ein deutlicher Elektronendichteüberschuss auf dieser Lage, wohingegen die Differenz-Fourier-Karte für die mit Niob besetzte 4*g*-Lage ein Elektronendichtedefizit aufwies. Folglich zeigten auch die Auslenkungsparameter für die Scandium-Atome zu kleine und für die Niob-Atome zu große Werte. Dies deutet darauf hin, dass sich auf der 4*g*-Lage ein elektronenärmeres Element und auf der 2*a*-Lage ein elektronenreicheres Element befindet. Ein Tausch von Niob und Scandium führte dementsprechend auch zu einer deutlich verbesserten Verfeinerung mit guten Auslenkungsparametern und Restelektronendichten für Niob auf der 2*a*-Lage, allerdings weiterhin physikalisch unsinnigen Auslenkungsparametern für Scandium auf der 4*g*-Lage. Die Differenz-Fourier-Karte zeigte jetzt für diese Lage eine hohes Restelektronenmaximum an. Erst als Niob und Scandium zusammen auf dieser Lage verfeinert wurden, konvergierte die Verfeinerung mit guten *R*-Werten (R_1=0.0457, wR_2=0.0811 für alle 381 unabhängigen Reflexe). Als Mischbesetzung ergab sich Sc/Nb = 0.50(2)/0.50(2), was eine Summenformel von $Nb_{2.00(3)}Sc_{1.00(3)}Ru_5B_2$ ergibt und damit exakt der Einwaage entspricht.

Die vorliegende Mischbesetzung von Scandium und Niob auf der 4*g*-Lage führte zu der Vermutung, dass diese Lage auch komplett mit Scandium zu besetzen sein könnte. Das führte zum Syntheseversuch der idealen Zusammensetzung „$Sc_2NbRu_5B_2$“. Auch hier konnte ein Einkristall des Produkts untersucht werden. Er wurde nach dem obigen Modell verfeinert und führte zu einer Mischbesetzung von Sc/Nb = 0.767(7)/0.233(7).

Tabelle 4.2: Ausgewählte Einkristalldaten von $Nb_{1.47(2)}Sc_{1.53(2)}Ru_5B_2$ und $Nb_{2.00(3)}Sc_{1.00(3)}Ru_5B_2$.

Formel	$Nb_{1.47(2)}Sc_{1.53(2)}Ru_5B_2$	$Nb_{2.00(3)}Sc_{1.00(3)}Ru_5B_2$
VEZ	57.9	59.0
R_1; wR_2 (alle I)	0.0265; 0.0566	0.0457; 0.0811
Restelektronendichte (e·Å^{-3})	–1.789 / 1.621	–3.276 / 1.934
2a-Lage	100 % Nb	100 % Nb
4g-Lage	76.7(7) % Sc / 23.3(7) % Nb	50(2) % Sc / 50(2) % Nb

Dies entspricht der Summenformel $Nb_{1.47(2)}Sc_{1.53(2)}Ru_5B_2$. Ein zur Kontrolle ebenfalls untersuchter zweiter Einkristall bestätigte dieses Ergebnis, bei dem im Vergleich zur Einwaage 25 % des Scandiums fehlt. Die Lage 4g kann offensichtlich nicht komplett mit Scandium besetzt werden, sodass die beiden scandiumhaltigen Phasen besser als Teil einer festen Lösung mit der allgemeinen Formel $(Nb_{2-x}Sc_x)^{4g}Nb^{2a}Ru_5B_2$ ($0 \leq x < 2$) beschrieben werden, die hier für die Werte $x = 1$ und 1.5 dargestellt wurden. Die scandiumfreie Randphase ($x = 0$) ist die ternäre Phase $Nb_3Ru_5B_2$.

Tabelle 4.3: Ausgewählte Einkristalldaten von $Nb_{2.01(4)}Ti_{0.99(4)}Ru_5B_2$ und $Nb_{1.96(7)}V_{1.04(7)}Ru_5B_2$.

Formel	$Nb_{2.01(4)}Ti_{0.99(4)}Ru_5B_2$	$Nb_{1.96(7)}V_{1.04(7)}Ru_5B_2$
VEZ	60.0	61.0
R_1; wR_2 (alle I)	0.0275; 0.0560	0.0740; 0.1091
Restelektronendichte (e·Å^{-3})	–2.012 / 1.459	–3.705 / 3.965
2a-Lage	69(2) % Ti / 31 % Nb	86(3) % V / 14 % Nb
4g-Lage	85(1) % Nb / 15 % Ti	91(2) % Nb / 9 % V

Bei der Verfeinerung von „$Nb_2TiRu_5B_2$“ zeigte sich, dass weder Titan noch Niob die Lagen 4g und 2a voll besetzen. In einem weiteren Schritt wurde deswegen eine Mischbesetzung beider Elemente auf diesen Lagen in die Verfeinerung eingeführt. Die Verfeinerung konvergierte daraufhin mit guten Gütewerten und kleinen Restelektronendichten (siehe Tabelle 4.3). Auf der 4g-Lage wurde eine Mischbesetzung von Nb/Ti = 0.85(1)/0.15(1) vorgefunden, während ein Verhältnis von Nb/Ti = 0.31(2)/0.69(2) auf der 2a-Lage vorliegt. Dies führt zu einer Summenformel von $Nb_{2.01(4)}Ti_{0.99(4)}Ru_5B_2$. Die Verfeinerung von „$Nb_2VRu_5B_2$“ konnte analog verfeinert werden. Es ergaben sich Mischbesetzungen von Nb/V = 0.91(2)/0.09(2) (4g) und 0.14(3)/0.86(3) (2a), die zur

Summenformel $Nb_{1.96(7)}V_{1.04(7)}Ru_5B_2$ führen. Beiden Phasen können also gut mit der Verhältnisformel $Nb_{3-x}M_xRu_5B_2$ mit M = Ti, V und $x \approx 1$ beschrieben werden (siehe Tabelle 4.3).

Die Einkristallverfeinerung der Substitutionsvarianten mit Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel zeigt, dass hier eine Mischung des 3d-Metalls mit Niob nur auf der 2*a*-Lage, also innerhalb der tetragonalen Prismen stattfindet. Die pentagonalen Prismen sind vollständig mit Niob gefüllt. Als allgemeine Formel lässt sich $Nb_{2+x}M_{1-x}Ru_5B_2$ mit M = Mn–Ni und $0.17 \leq x \leq 0.49$ formulieren (siehe Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Ausgewählte Einkristalldaten von $Nb_{2+x}M_{1-x}Ru_5B_2$ (M = Cr–Ni).

Formel	$Nb_{2.41(2)}Cr_{0.59(2)}Ru_5B_2$	$Nb_{2.47(3)}Mn_{0.53(3)}Ru_5B_2$	$Nb_{2.17(3)}Fe_{0.83(3)}Ru_5B_2$
VEZ	61.6	62.1	63.5
R_1; wR_2 (alle I)	0.0366; 0.0755	0.0500; 0.0728	0.0374; 0.0702
RED (e·Å^{-3})	–1.880 / 2.570	–2.190 / 1.950	–2.222 / 2.335
2*a*-Lage	59(2) % Cr / 41 % Nb	53(3) % Mn / 47 % Nb	83(3) % Fe / 17 % Nb
4*g*-Lage	100 % Nb	100 % Nb	100 % Nb
Formel	$Nb_{2.43(4)}Co_{0.57(4)}Ru_5B_2$	$Nb_{2.49(3)}Ni_{0.51(3)}Ru_5B_2$	
VEZ	63.3	63.5	
R_1; wR_2 (alle I)	0.0514; 0.0795	0.0405; 0.0700	
RED (e·Å^{-3})	–2.955 / 2.271	–2.403 / 1.685	
2*a*-Lage	57(4) % Co / 43 % Nb	51(3) % Ni / 49 % Nb	
4*g*-Lage	100 % Nb	100 % Nb	

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass in allen Fällen auch Verfeinerungen einer M/Ru-Mischbesetzung anstatt der gewählten M/Nb-Mischbesetzung möglich wären, da sich beide Elemente nur um drei Elektronen unterscheiden. Gleichwohl ist die Wahl von Niob wohlüberlegt. Für die Phasen mit M = Sc, Ti und V hätte eine Verfeinerung einer M/Ru-Mischbesetzung zu einer Zusammensetzung geführt, die deutlich von der Einwaage abweichen würde. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme zeigt jedoch, dass keine (für M = Ti) oder nur geringe Anteile von Nebenphasen (für M = Sc, V) vorhanden sind. Nur die Verfeinerung einer M/Nb-Mischbesetzung trifft die ideale Zusammensetzung in den drei Fällen genau. Für die Phasen mit M = Cr, Mn, Fe, Co und Ni zeigen die Pulverdiffraktogramme dagegen rutheniumreiche Nebenphasen, weshalb auch hier eine M/Nb-Mischbesetzung schlüssig ist. Wie nachstehend noch

ausführlicher diskutiert, ergibt sich auch aus der Interpretation der theoretischen Untersuchungen eine Bevorzugung der M/Nb-Mischbesetzung.

Die vollständigen Daten der Einkristallanalyse aller untersuchter Einkristalle sind in Anhang E.6 bis E.14, ab Seite 184, aufgeführt.

4.1.4 Strukturbeschreibung und Diskussion

Alle dargestellten Phasen sind Substitutionsvarianten des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps und kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe $P4/mbm$. Die Kristallstrukturen bestehen aus Schichten von Rutheniumatomen (Wyckoff-Lagen $8j$ und $2c$), die entlang [001] ekliptisch gestapelt sind und trigonale, tetragonale und pentagonale Prismen aufspannen, in denen die anderen Atome liegen. Bor füllt immer die trigonalen Prismen (Lage $4g$), während die Besetzung de anderen Lagen, d. h. innerhalb der tetragonalen und pentagonalen Prismen, vom substituierten Element abhängt. Hierbei lassen sich drei Strukturvarianten unterscheiden: In der ersten findet die Substitution nur innerhalb der pentagonalen Prismen statt, in der zweiten sind sowohl die pentagonalen als auch die tetragonale Prismen von der Substitution betroffen. In der dritten sind nur die Lagen in den tetragonalen Prismen mit anderen Atomen substituiert. In den folgenden Abschnitten sollen die verschiedenen Strukturvarianten en détail diskutiert werden. Betrachtet man die in den Phasen vorliegenden interatomaren Abstände, so erkennt man keine großen Unterschiede zu denen, die auch in der ternären Phase $Nb_3Ru_5B_2$ auftreten. Die Abstände in den Phasen $(Nb_{2-x}Sc_x)^{4g}Nb^{2a}Ru_5B_2$ sind dabei grundsätzlich etwas größer, wohingegen die Abstände in den Phasen, die kleinere Elemente enthalten (Cr–Ni), kleiner sind.

$(Nb_{2-x}Sc_x)^{4g}Nb^{2a}Ru_5B_2$

In der ersten strukturellen Variante, die nur bei der Substitution von Sc auftritt, kann eine Mischbesetzung auf der Lage in den pentagonalen Prismen beobachtet werden (siehe auch Abbildung 4.1). Bei dem Versuch die beiden Phasen $Nb_2ScRu_5B_2$ und $NbSc_2Ru_5B_2$ darzustellen, zeigte sich, dass nur die erste Phase in der gewünschten Zusammensetzung entstanden war. Die verfeinerte Summenformel ergab sich hier zu $Nb_{2.00(3)}Sc_{1.00(3)}Ru_5B_2$. Die Einkristallanalyse des zweiten Produkts ergab, dass weniger Scandium als vorgesehen im Produkt vorhanden ist. Die Summenformel lautet $Nb_{1.47(2)}Sc_{1.53(2)}Ru_5B_2$.

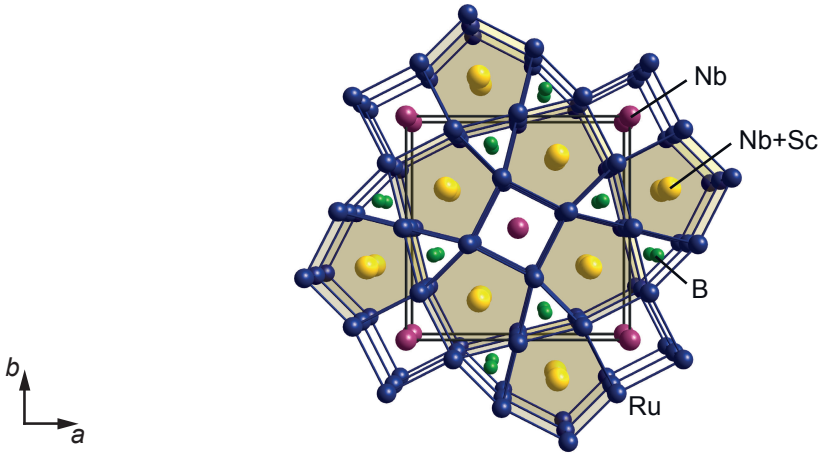


Abbildung 4.1: Projektion der Kristallstruktur von $(Nb_{2-x}Sc_x)^{4g}Nb^{2a}Ru_5B_2$ entlang [001]. Die pentagonalen Prismen, in denen die Substitution stattgefunden hat, sind hervorgehoben.

Beide Synthesen zeigen, dass Scandium nur auf der pentagonal koordinierten Lage Platz findet, die tetragonal koordinierte Lage ist in beiden Phasen alleine von Niob besetzt. Darüber hinaus zeigt jedoch die Synthese von $Nb_{1.47(2)}Sc_{1.53(2)}Ru_5B_2$, dass die Aufnahmefähigkeit für Scandium auf der pentagonale Lage begrenzt ist: Es ist nicht möglich, die Lage komplett mit Scandium zu besetzen, wenn, wie im vorliegenden Fall, das Koordinationspolyeder aus Ruthenium besteht und sich Niob in den tetragonalen Prismen befindet. Eine allein auf den Atomgrößen basierende Erklärung wäre, dass die pentagonalen Prismen zu klein sind, um sie komplett mit Scandium zu füllen. Allerdings wird vermutet, dass Scandium in der Phase $Sc_2FeRu_5B_2$ diese Lage besetzt.[16] Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde jedoch nur anhand von röntgenpulverdiffraktometrischer Daten bestimmt, Einkristalluntersuchungen sind nicht bekannt. Wenn Scandium schon nicht die großen pentagonalen Prismen vollständig besetzt, umso ungünstiger wird es für die tetragonal-prismatisch koordinierte Lage sein. Die hypothetische, ternäre Phase „$Sc_3Ru_5B_2$“ sollte demnach nicht stabil sein. In der Tat führt die Synthese einer entsprechenden Einwaage statt zu einer Struktur im $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyp zu der monoklinen Phase $Sc_2Ru_5B_4$, in der die Scandium-Atome alle in einer verzerrten, pentagonal-prismatischen Umgebung aus Ruthenium-Atomen liegen.[109] Später werden wir sehen, dass neben den Atomgrößen auch elektronische Gründe eine Rolle für die Mischbesetzungen spielen.

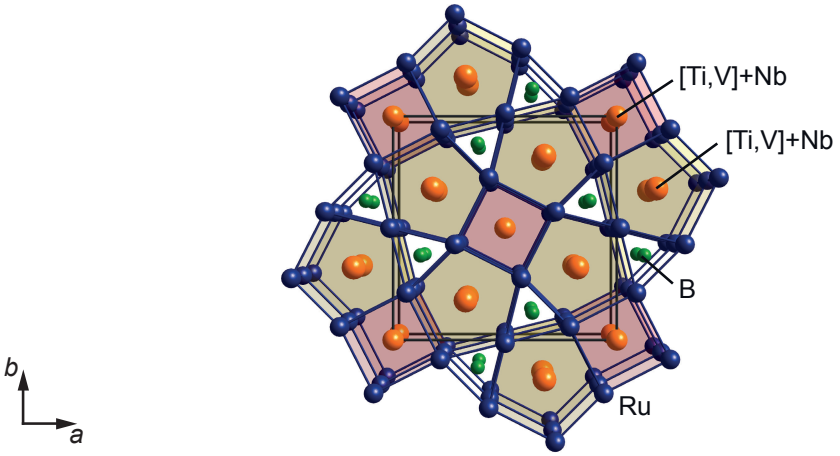


Abbildung 4.2: Projektion der Kristallstruktur von $Nb_{3-x}M_xRu_5B_2$ (M = Ti, V) entlang [001]. Die beiden Sorten von Polyedern, in denen Substitutionen stattgefunden haben, sind hervorgehoben.

Bezogen auf die hier synthetisierten Phasen lässt sich zusammenfassen, dass das kleinere Niob (Atomradius 1.43 Å) nur die kleineren tetragonalen Prismen besetzt, während das größere Scandium (Atomradius 1.61 Å), zusammen mit dem restlichen Niob, die größeren, pentagonalen Prismen besetzt. Dies erklärt sich auch aus den Atomabständen: Während in $Nb_2ScRu_5B_2$ der Nb–Ru-Abstand in den tetragonalen Prismen im Durchschnitt 2.63 Å beträgt, sind die (Nb/Sc)–Ru-Abstände in den pentagonalen Prismen 2.87 Å lang. Der Abstand zwischen Niob und Ruthenium innerhalb der tetragonalen Prismen ist damit sogar kleiner als die Summe der Metallradien. Dies deutet auf starke Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallen hin. Eine vollständige Auflistung der Abstände findet sich im Anhang (für $Nb_{2.00(3)}Sc_{1.00(3)}Ru_5B_2$ in Tabelle E.24, Seite 185; für $Nb_{1.47(2)}Sc_{1.53(2)}Ru_5B_2$ in Tabelle E.28, Seite 187).

$Nb_{3-x}M_xRu_5B_2$ (M = Ti, V)

Die Phasen mit Titan und Vanadium gehören zu einer zweiten Strukturvariante. In dieser sind sowohl die tetragonalen als auch die pentagonalen Prismen von der Substitution betroffen. Das heißt auf beiden Lagen liegt eine Mischbesetzung des 3d-Metalls mit Niob vor (siehe Abbildung 4.2). Der Atomradius von Titan (1.38 Å) ist nur leicht kleiner als der von Niob (1.42 Å),[112] sodass man eine Lagepräferenz des Titans für die kleineren, tetragonalen Prismen und des Niobs für die größeren,

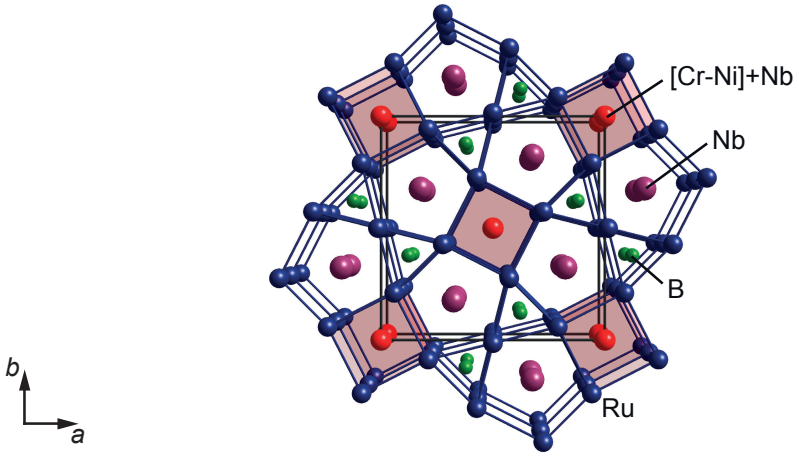


Abbildung 4.3: Projektion der Kristallstruktur von $Nb_{2+x}M_{1-x}Ru_5B_2$ (M = Cr–Ni) entlang [001]. Die tetragonalen Prismen, in denen die Substitution stattgefunden hat, sind hervorgehoben.

pentagonalen Prismen erwarten würde. Tatsächlich, und im Gegensatz zu $Nb_2ScRu_5B_2$, bei dem Niob nur die tetragonalen Prismen füllt, ist eine Mischbesetzung von Titan und Niob in den tetragonalen Prismen zu beobachten und zwar mit einer deutlichen Bevorzugung von Titan (69 %), während eine statistische Verteilung nur zu einem Anteil von 33 % führen würde. Die pentagonalen Prismen sind dagegen mit einem Überschuss an Niob gefüllt (85 %), statistisch wären es nur 67 %.

Betrachten wir nun die vanadiumhaltige Phase. Der Atomradius von Vanadium ist mit 1.31 Å kleiner als der von Titan und damit natürlich auch deutlich kleiner als der von Niob (1.42 Å).[112] Damit sollte die Lagepräferenz noch einmal deutlich größer sein als in $Nb_2TiRu_5B_2$. In der Tat, die tetragonal-prismatische Lage ist mit 86 % Vanadium besetzt. Die pentagonalen Prismen sind dagegen mit 91 % Niob besetzt. Ein Blick auf die Atomabstände zeigt, dass diese vergleichbar mit denen in $Nb_3Ru_5B_2$ sind. Wie zu erwarten, sind die Abstände in der titanhaltigen Phase leicht größer als die in der vanadiumhaltigen Phase. So beträgt beispielsweise die Bindungslänge innerhalb der tetragonalen Prismen in $Nb_2VRu_5B_2$ 2.56 Å und in $Nb_2TiRu_5B_2$ 2.59 Å. Die restlichen Abstände finden sich im Anhang (für $Nb_2VRu_5B_2$ in Tabelle E.36, Seite 191; für $Nb_2TiRu_5B_2$ in Tabelle E.32, Seite 189).

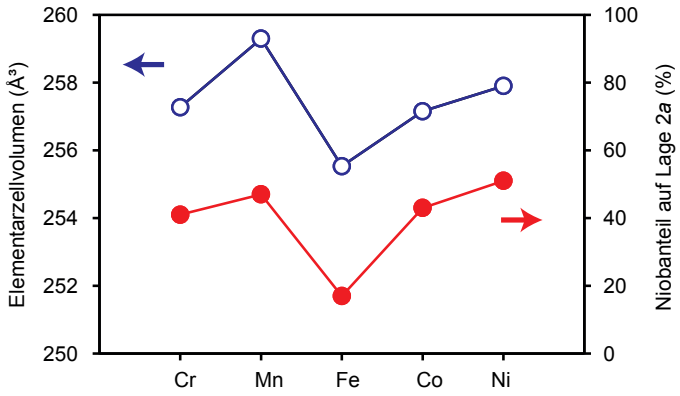


Abbildung 4.4: Volumen der Elementarzelle (linke Ordinate) und Niobanteil auf der Lage 2*a* (rechte Ordinate) als Funktion des substituierten Elements.

$Nb_{2+x}M_{1-x}Ru_5B_2$ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni)

Die Phasen mit Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel können einer dritten Strukturvariante zugeordnet werden, in der nur noch eine Mischbesetzung innerhalb der tetragonalen Prismen vorliegt (siehe Abbildung 4.3). Man hätte annehmen können, dass die kleineren 3d-Metalle die tetragonalen Prismen vollständig besetzen können, wie dies zum Beispiel in den literaturbekannten Phasen $Sc_2MT_5B_2$ (M = Cr–Ni, T = Ir, Rh, Ru)[16–18] stattfindet. Stattdessen benötigen diese Elemente hier eine Mischung mit dem größeren Element Niob, wie die Verfeinerung einer M/Nb-Mischbesetzung in jeder dieser Phasen zeigt. Der Anteil an Niob variiert hierbei zwischen 17 % (Fe-Phase) und 49 % (Ni-Phase).

In Abbildung 4.4 ist der Anteil an Niob an der Mischbesetzung auf der Lage 2*a* als Funktion des substituierenden Elements aufgeführt. Zusätzlich ist das Elementarzellvolumen der jeweiligen Phasen dargestellt. Beide Graphen folgen dem selben Trend: Sowohl Niob-Anteil als auch Elementarzellvolumen nehmen zuerst von Chrom nach Mangan zu. Für die Eisen-Phase nehmen beide Größen den kleinsten Wert an. Anschließend erfolgt eine Zunahme beider Größen bis zur Nickel-Phase. Dies deutet darauf hin, dass es einen Zusammenhang zwischen der Menge des zusätzlichen Niob durch die Mischbesetzung und dem Elementarzellvolumen gibt. Tatsächlich sind die Atomradien der Elemente Chrom bis Nickel, mit Ausnahme von Mangan, das größer ist, ähnlich groß (Cr 1.25 Å, Mn 1.37 Å, Fe 1.24 Å, Co 1.25 Å, Ni 1.25 Å, halber Atomabstand im Element)[94] und deutlich kleiner als der von Niob (1.43 Å), sodass ein Einbau von

Niob das Elementarzellvolumen vergrößern müsste. Der Grund für die Änderung des Volumens ist damit gefunden. Weiter unklar ist allerdings der Grund für den unterschiedlichen Niobanteil. Würden auch hier die Größenverhältnisse ausschlaggebend sein, so würde man den gleichen Anteil an Niob erwarten, da die Atomradien ähnlich sind. Dies ist aber nicht der Fall; so hat die Nickel-Phase den größten Anteil an Niob, obwohl Nickel keinen deutlich anderen Metallradius als die anderen Elemente besitzt. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass auch elektronische Gründe eine Rolle für die Mischbesetzung spielen.

4.1.5 Elektronische Einflüsse auf die Phasenzusammensetzung

Die Zustandsdichte der ternären Phase $Nb_3Ru_5B_2$ besitzt eine große Pseudobandlücke um das Fermi-Niveau, die einen Bereich von ca. 58 bis ca. 64 Valenzelektronen abdeckt. In Kapitel 3 wurde gezeigt, dass das Starre-Bänder-Verhalten zur Vorhersage weiterer Phasen genutzt werden konnte. So zeigte die Analyse der Kristallorbital-Hamilton-Polpulationsanalysen von $Nb_3Ru_5B_2$, dass die Pseudobandlücke mit einem Bereich nichtbindender Zustände der stärksten Wechselwirkungen zusammenfällt. Die Synthese weiterer Substitutionsvarianten, deren Fermi-Niveau ebenfalls innerhalb der Pseudobandlücke liegt, sollte also möglich sein, soweit ein Starres-Bänder-Verhalten angenommen werden kann. Die erfolgreiche Synthese und theoretische Untersuchung der ternären Phasen $Ta_3Ru_5B_2$, $Zr_{2.86(5)}Ru_{5.14(5)}B_2$ und $Hf_{2.83(2)}Ru_{5.17(2)}B_2$ zeigte, dass die Bandstrukturen dieser Phasen tatsächlich einem Starre-Bänder-Modell gehorchen.

Mit der Darstellung der in diesem Kapitel beschriebenen Phasen ist dieser Ansatz auf quaternäre Substitutionsvarianten erweitert worden. Um zu überprüfen, ob ein Zusammenhang zwischen Valenzelektronenzahl und erfolgreicher Synthese besteht, betrachten wir die dargestellten Phasen. Die Phasen mit M = Sc sind die valenzelektronenärmsten. Hierbei wurden zwei Ansätze getestet, „$Nb_2ScRu_5B_2$“ (59 VE) und „$NbSc_2Ru_5B_2$“ (57 VE), wobei das Fermi-Niveau der ersten nominellen Zusammensetzung innerhalb der Pseudobandlücke liegen sollte, das Fermi-Niveau der zweiten unterhalb. Tatsächlich konnte die erste Phase erfolgreich synthetisiert werden, während die erwartete Zusammensetzung der zweiten Phase nicht erreicht wurde. Stattdessen führte eine Synthese der Zusammensetzung „$NbSc_2Ru_5B_2$“ zu einer Phase mit der Formel $Nb_{1.47(2)}Sc_{1.53(2)}Ru_5B_2$ und einer Valenzelektronenzahl von 57.9. Die Valenzelek-

tronenzahl verschiebt sich somit in den abgeschätzen, stabilen Valenzelektronenbereich. Es sind somit elektronische Gründe, die eine volle Besetzung der 4*g*-Lage mit Sc verhindern. Dass Größenverhältnisse alleine keine Rolle spielen, zeigt auch die Existenz der Phase $Sc_2FeRu_5B_2$, in der Scandium die pentagonalen Prismen füllt. Auch wenn man aufgrund der umfangreichen Unterschiede in Ausdehnung und Inhalt der Elementarzellen von $Sc_2FeRu_5B_2$ und $Nb_3Ru_5B_2$ die Gültigkeit des Starre-Bänder-Verhaltens nicht mehr voraussetzen kann, so ist doch auffällig, dass die Valenzelektronenzahl von $Sc_2FeRu_5B_2$ (60 VE) genau in die Pseudobandlücke fällt.

Werfen wir nun einen Blick auf das valenzelektronenreiche Ende der Reihe mit der nominellen Phase „$Nb_2NiRu_5B_2$“, die 66 Valenzelektronen besitzt. Das Fermi-Niveau dieser Phase würde deutlich oberhalb der Pseudobandlücke liegen. Tatsächlich synthetisiert wurde jedoch eine Verbindung mit der Zusammensetzung $Nb_{2.49(3)}Ni_{0.51(3)}Ru_5B_2$. Deren Valenzelektronenzahl liegt bei 63.6 und damit in der Pseudobandlücke. Ein weiterer Hinweis für die Diskrepanz zwischen nomineller und tatsächlicher Zusammensetzung ist auch der Befund der Phasenanalyse, der zeigt, dass nur ca. 50 % der Phase im Produktgemisch vorliegt; ein deutlicher Hinweis, dass die falsche Startzusammensetzung gewählt wurde.

In den Tabellen 4.2, 4.3 und 4.4 sind die Valenzelektronenzahlen aller Phasen aufgeführt, die alle zwischen den schon genannten Werten 57.9 (für $Nb_{1.47(2)}Sc_{1.53(2)}Ru_5B_2$) und 63.6 (für $Nb_{2.49(3)}Ni_{0.51(3)}Ru_5B_2$) liegen. In Abbildung 4.5 ist dieser Valenzelektronenbereich in die Zustandsdichte von $Nb_3Ru_5B_2$ eingezeichnet. Man erkennt, dass der Bereich mit der Ausdehnung der Pseudobandlücke übereinstimmt. Wie schon bei den Strukturverfeinerungen erwähnt, ist dies ein weiteres Indiz, warum das 3d-Metall mit dem valenzelektronenärmeren Niob mischt und nicht mit dem valenzelektronenreicheren Ruthenium. Die Verfeinerung einer M/Ru-Mischbesetzung würde die Valenzelektronenzahl deutlich erhöhen. Würde man beispielsweise für die Ni-Phase statt einer Ni/Nb- eine Ni/Ru-Mischbesetzung verfeinern, so ergäbe sich die Summenformel $Nb_2Ni_{0.66}Ru_{5.34}B_2$ mit einer Valenzelektronenzahl von 65.3, deren Fermi-Niveau damit deutlich außerhalb der Pseudobandlücke liegen würde und eine Ni/Ru-Mischbesetzung unwahrscheinlich macht.

In Abbildung 4.5 ist zusätzlich die COHP-Kurve der B–Ru-Bindung aus $Nb_3Ru_5B_2$ abgebildet, der stärksten Wechselwirkung dieser Phase. Auch hier lässt sich das Starre-Bänder-Modell anwenden, insbesondere, da die B–Ru-Kontakte über die ganze Reihe

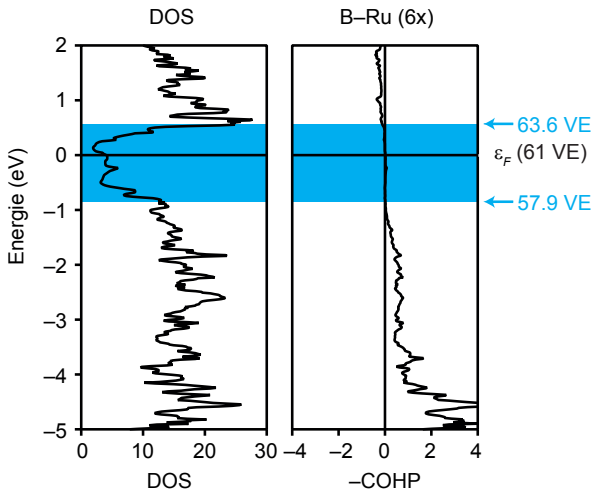


Abbildung 4.5: Zustandsdichte und Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse der B–Ru-Wechselwirkung von $Nb_3Ru_5B_2$. Der experimentell gefundene Valenzelektronenbereich der quaternären Phasen ist eingezeichnet.

unverändert bleiben. Man erkennt, dass im genannten Valenzelektronenbereich von 57.9 (für $Nb_{1.47(2)}Sc_{1.53(2)}Ru_5B_2$) bis 63.6 (für $Nb_{2.49(3)}Ni_{0.51(3)}Ru_5B_2$) fast ausschließlich nichtbindende Zustände besetzt werden und somit die Stabilität dieser Bindung in diesem Bereich unverändert bleibt. Je weiter man sich aus der Pseudobandlücke entfernt, um so mehr antibindende Zustände werden besetzt (bei zunehmender VEZ), bzw. bindende Zustände bleiben unbesetzt (bei abnehmender VEZ). Dies ist ein weiterer Grund dafür, dass alle synthetisierten Phasen in den bezeichneten Valenzelektronenbereich fallen.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die in diesem Kapitel beschriebenen Substitutionsvarianten der ternären Phase $Nb_3Ru_5B_2$ in drei unterschiedlichen Strukturvarianten kristallisieren, die sich durch den Ort, an dem die Substitution durch die 3d-Metalle stattfindet, unterscheiden. Die Lagepräferenzen der 3d-Metalle können nicht allein durch Größeneffekte erklärt werden. Stattdessen zeigt die Anwendung des Starre-Bänder-Modells auf die Zustandsdichte und COHP-Analysen von $Nb_3Ru_5B_2$, dass elektronische Gründe ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die Lagepräferenzen haben. Die Valenzelektronenzahl der Verbindungen ist jeweils so optimiert, dass das Fermi-Niveau immer im Bereich einer großen Pseudobandlücke liegt. Die Lage der

Pseudobandlücke korreliert mit einem Bereich optimierter COHP-Kurven der starken B–Ru-Wechselwirkungen innerhalb der trigonalen Prismen.

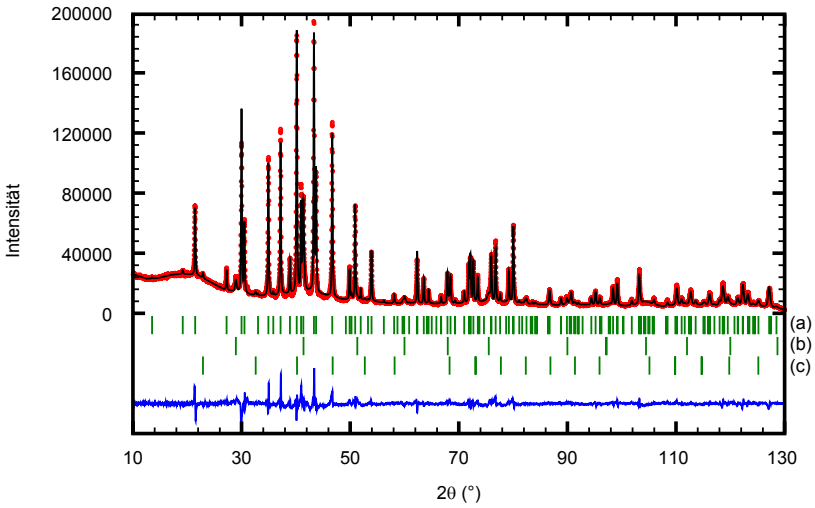
4.2 Die $Ti_{3-x}Ru_{5-y}Ir_yB_{2+x}$-Reihe

4.2.1 Phasenanalyse

Die Proben der idealen Zusammensetzungen $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$, $Ti_{2.5}Ru_3Ir_2B_{2.5}$ und $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ wurden gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift dargestellt (siehe Abschnitt 2.1.1, Seite 13). Um $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ zu erhalten, musste jedoch die eingesetzte Menge an Bor um 10 % erhöht werden. Die Pulverdiffraktogramme der drei Produkte wurden zunächst auf das Vorliegen des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps untersucht und eine erste Indizierung wurde vorgenommen. In allen Fällen zeigten Reflexabfolge und Intensitäten das Vorliegen des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps an. Neben den Reflexen des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps wurden in den Diffraktogrammen weitere Reflexe festgestellt. Für $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ konnten diese den Verbindungen TiRu ($Pm\bar{3}m$, $Z = 1$) und $TiIr_3$ ($Pm\bar{3}m$, $Z = 1$) zugeordnet werden. Es wurden Rietveld-Verfeinerungen an den Diffraktogrammen von $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ und $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ durchgeführt, wobei die Daten der im Laufe der Untersuchung gefundenen und analysierten Einkristalle als Strukturmodell dienten. Am Diffraktogramm von $Ti_{2.5}Ru_3Ir_2B_{2.5}$ wurde aufgrund einer starken Reflexverbreiterung keine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt (s. u.).

Abbildung 4.6 zeigt das verfeinerte Diffraktogramm von $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ und listet die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung auf. Die Mischbesetzung auf den beiden Ru/Ir-Lagen wurde hierbei mit den aus dem Einkristall gewonnenen Daten verfeinert. Eine freie Verfeinerung der Mischbesetzungen gelang nur eingeschränkt; der Trend, dass Ruthenium die $2c$-Lage und Iridium die $8j$-Lage bevorzugt besetzt, konnte jedoch bestätigt werden.

Analog wurde mit dem Diffraktogramm von $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ verfahren. Die Daten der Rietveld-Verfeinerung finden sich im Anhang (siehe Abbildung D.12, Seite 169). Es ist deutlich zu erkennen, dass noch Reflexe mindestens einer unbekannten Phase vorhanden sind, die nicht identifiziert werden konnte. Die Gitterparameter ließen sich jedoch problemlos verfeinern zu $a = 9.083(4)$ Å und $c = 2.866(2)$ Å. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $V = 236.4(2)$ Å^3 und ist damit um 18.3 Å^3 kleiner als das der borarmen Phase. Dies deutet darauf in, dass zwei Phasen mit deutlich unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Da sich die Einwaage nur im Titan/Bor-Verhältnis unterscheidet, ist anzunehmen, dass in der borreichen Phase Bor Titan ersetzt hat.



Hauptphase (a)	$Ti_3Ru_3Ir_2B_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.2507(5)
c (Å)	2.9766(3)
V (Å^3)	254.72(3)
R_{Bragg} (%)	6.16
R_p (%)	5.51
Anteil (%)	87(3)
Nebenphase (b)	TiRu
Raumgruppe, Z	$Pm\bar{3}m$, 1
Anteil (%)	10.6(9)
Nebenphase (c)	$TiIr_3$
Raumgruppe, Z	$Pm\bar{3}m$, 1
Anteil (%)	2.5(6)

Abbildung 4.6: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.

Da die Substitution von Titan durch Bor etwas ungewöhnlich erscheint, wurde eine weitere Verbindung mit der dazwischenliegenden Zusammensetzung $Ti_{2.5}Ru_3Ir_2B_{2.5}$ synthetisiert. Das Diffraktogramm dieses Produkts unterscheidet sich deutlich von den beiden vorherigen. Es ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Man erkennt eine starke Verbreiterung der Reflexe, vor allem im Bereich großer Beugungswinkel. Die Reflexverbreiterung entsteht dann, wenn die Gitterparameter der untersuchten Probe über einen Bereich streuen. Da mit einer Änderung der Gitterparameter eine Änderung der Zusammensetzung verbunden ist, zeigt die Verbreiterung der Reflexe das Vorliegen einer Phasenbreite an. Trotz der verbreiterten Reflexe ist deutlich zu erkennen, dass eine Struktur im $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyp entstanden ist. Auf Grund der Phasenbreite wurden die Gitterparameter anhand von Einkristallen bestimmt. Es wurden zwei Einkristalle untersucht, deren Gitterparameter sich deutlich unterscheiden (EK1: $a = 9.180(3)$ Å, $c = 2.944(2)$ Å; EK2: $a = 9.149(4)$ Å, $c = 2.928(2)$ Å). Die Elementarzellvolumina betragen 248.1(2) Å^3 und 245.1(2) Å^3; eine weitere Bestätigung, dass eine Phasenbreite vorliegt. Die Werte liegen zwischen denen von $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ und $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ und sind damit auch ein klares Indiz für die stufenweise Substitution von Titan durch Bor in der $Ti_{3-x}Ru_3Ir_2B_{2+x}$-Reihe.

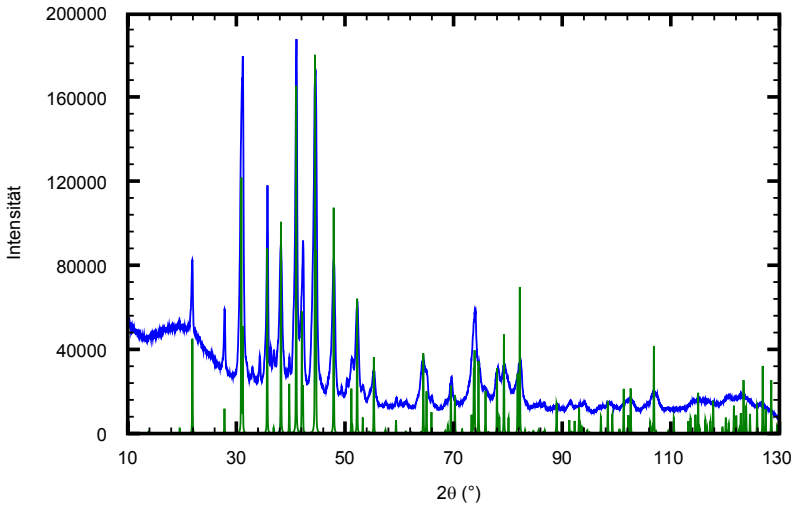


Abbildung 4.7: Pulverdifffraktogramm von $Ti_{2.5}Ru_3Ir_2B_{2.5}$ mit theoretischem Diffraktogramm.

Die Zusammensetzung der Proben wurde standardmäßig mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht, wobei alle Metalle qualitativ nachgewiesen werden konnten. Die untersuchten Proben waren hierbei die analysierten Einkristalle. Da in den Untersuchungen dieser Reihe der Borgehalt eine außerordentliche Bedeutung hat, wurde eine tiefergehende Untersuchung mittels wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (WDX) durchgeführt. Die WDX-Untersuchungen an den beiden Randphasen lieferte Elementverhältnis von $Ti_{3.0(3)}Ru_{2.8(2)}Ir_{2.0(1)}B_{2.3(4)}$ und $Ti_{2.0(2)}Ru_{2.8(2)}Ir_{2.3(2)}B_{2.9(2)}$. Diese Zusammensetzungen stimmen im Rahmen des Standardfehlers mit den Ergebnissen der Einkristalluntersuchung überein. Die Untersuchung der Phase mit der mittleren Zusammensetzung lieferte keine eindeutige Analyse, allerdings wurden alle Metalle und Bor qualitativ nachgewiesen.

4.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Aus dem Produkt isolierte Einkristalle wurden auf dem Einkristalldiffraktometer analysiert. Insgesamt wurden vier Kristalle untersucht, jeweils einer aus den Randphasen und zwei aus der Probe mit dem mittleren Borgehalt. Die Gitterparameter und die Raumgruppenbestimmung bestätigten, dass alle Phasen isotyp im $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyp kristallisieren. Zunächst wird die Lösung und Verfeinerung des $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$-

Einkristalls beschrieben. Anschließend wird auf die Unterschiede eingegangen, die sich bei den Verfeinerungen der anderen Einkristalle ergaben. Zu Beginn der Verfeinerung wurden schnell eindeutige Lagen für Titan und Bor gefunden. Titan und Bor besetzen die gleichen Lagen wie im Archetyp $Ti_3Co_5B_2$: Titan besetzt die Lagen $4g$ und $2a$, Bor besetzt die Lage $4g$. Die verbleibenden Lagen (Wyckoff-Symbole $8j$ und $2c$) konnten weder mit Ruthenium noch Iridium alleine besetzt werden. Eine Verbesserung brachte die Verfeinerung von Iridium auf Lage $8j$ und Ruthenium auf Lage $2c$. Die Auslenkungsparameter zeigten jedoch immer noch kein zufriedenstellendes Ergebnis: Die Auslenkungsparameter von Iridium waren zu groß, während die von Ruthenium zu klein waren. Erst eine Verfeinerung einer Mischbesetzung von Ruthenium und Iridium auf beiden Lagen führte zu sinnvollen, fast annähernd gleichen Auslenkungsparameter für beide Lagen. In der Umgebung der $8j$ Lage gab es eine geringe Restelektronendichte (ca. 6 $e\text{Å}^{-3}$). Diese Elektronendichte wurde mit in die Verfeinerung genommen und zusammen mit der Lage $8j$ verfeinert, wobei die Summe der Besetzungen auf 1 festgehalten wurden. Die Verfeinerung konvergierte mit Gütewerten von $R1 = 0.0942$ und $wR2 = 0.1284$ für alle 355 unabhängigen Reflexe. Die Mischbesetzungen betragen Ru1/Ir1 = 0.53(4)/0.47(3) ($8j$) und Ru2/Ir2 = 0.80(3)/0.20(3) ($2c$). Damit ergibt sich eine Summenformel von $Ti_3Ru_{2.9(2)}Ir_{2.1(2)}B_2$. Die vollständigen Daten der Einkristallanalyse finden sich im Anhang E.15, Seite 202.

Für den Einkristall des Ansatzes $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ wurde die Verfeinerung analog durchgeführt, mit dem Unterschied, dass auf der $2a$-Lage Titan durch Bor ersetzt wurde. Auf den Lagen $2c$ und $8j$ wurde wiederum eine Mischbesetzung von Ruthenium und Iridium vorgefunden (8j: Ru1/Ir1 = 0.50(3)/0.50(3); 2c: Ru2/Ir2 = 0.74(3)/0.26(3)). Damit ergibt sich eine Summenformel von $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$. Die vollständigen Daten der Einkristallanalyse sind im Anhang E.16, Seite 204 aufgelistet.

Wie schon erwähnt, zeigt das Pulverdiffraktogramm von $Ti_{2.5}Ru_3Ir_2B_{2.5}$ eine deutliche Vergrößerung der Reflexbreiten, was auf eine Phasenbreite deutet. Auch bei den aus dieser Probe isolierten Einkristalle unterscheiden sich Gitterparameter und Zellvolumen deutlich (siehe Phasenanalyse). Beide Kristalle wurden zunächst mit dem Startmodell der $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$-Phase verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte auch, allerdings mit deutlich zu großen Auslenkungsparametern für die Ti4-Lage (Wyckoff-Symbol $2a$). Erst die Verfeinerung einer Titan/Bor-Mischbesetzung führte zu einem besseren Ergebnis. Die Mischbesetzungen betrugen Ti4/B4 = 0.63(4)/0.37(4) für den Einkristall mit den

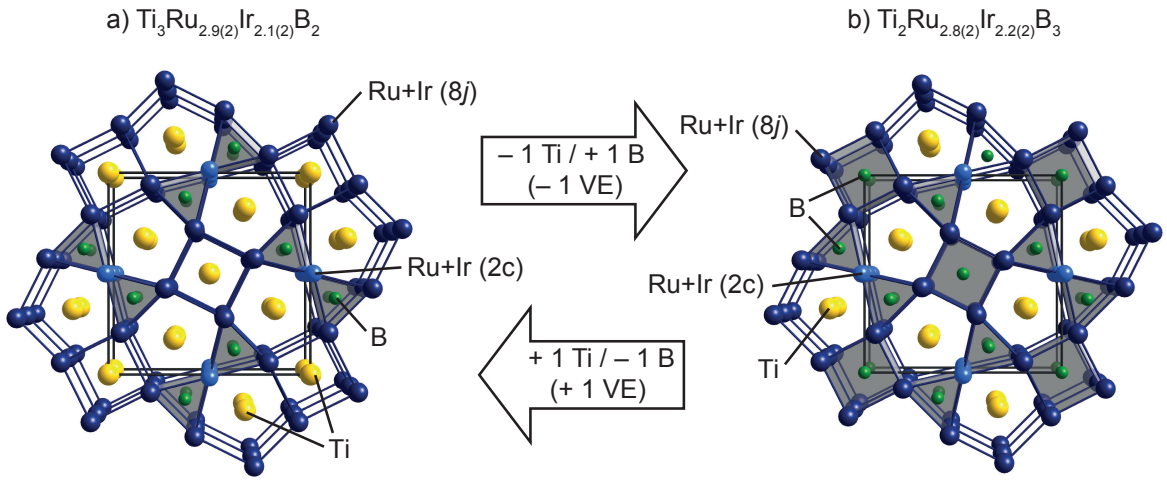


Abbildung 4.8: Kristallstrukturen (Projektion entlang [001]) von a) $Ti_3Ru_{2.9(2)}Ir_{2.1(2)}B_2$ und b) $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$. Die borgefüllten trigonalen und tetragonalen Prismen sind hervorgehoben.

größeren Gitterparametern und Ti4/B4 = 0.27(6)/0.73(6) für den Kristall mit den kleineren Gitterparametern. Wie schon bei den vorherigen Einkristallen wurden auch auf den mit Ruthenium und Iridium besetzten Lagen Mischbesetzungen vorgefunden. Die Summenformeln ergeben sich dadurch zu $Ti_{2.63(4)}Ru_{3.4(2)}Ir_{1.6(2)}B_{2.37(4)}$ und $Ti_{2.27(6)}Ru_{2.5(2)}Ir_{2.5(2)}B_{2.73(6)}$.

4.2.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die vier untersuchten Phasen kristallisieren in einer Substitutionsvariante des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps (Raumgruppe $P4/mbm$) und sind Mitglieder der komplexen Reihe $Ti_{3-x}Ru_{5-y}Ir_yB_{2+x}$ bzw. $Ti_2(Ti_{1-x}B_x)Ru_{5-y}Ir_yB_2$ ($0 \leq x \leq 1$ und $1 \leq y \leq 3$), wobei letztere Schreibweise deutlicher die strukturellen Gegebenheiten abbildet. Sie sind die ersten Vertreter im Ti-Ru-Ir-B-System. Ebenfalls sind sie die ersten quaternären Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps, bei denen die Cobaltlagen mit einer Mischung aus 4d- und 5d-Elementen besetzt sind. Eine solche Mischung wurde bisher nur in den quinären Reihen $Ti_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$ and $Zr_2Fe_{1-\delta}Ru_{5-x+\delta}Ir_xB_2$ ($x = 1 - 4$, $\delta < 0.15$) untersucht.[26] Ebenfalls sind Mischungen aus 4d-Elemente bekannt.[20–22,24] Abbildung 4.8 zeigt eine Projektion entlang [001] der Kristallstrukturen von $Ti_3Ru_{2.9(2)}Ir_{2.1(2)}B_2$ und $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$. Die Ruthenium- und Iridium-Atome bilden Schichten, die

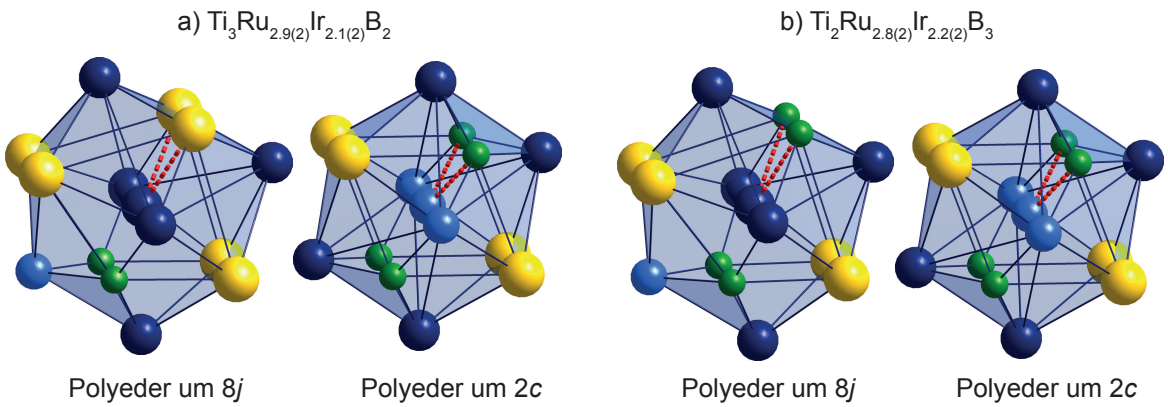


Abbildung 4.9: Darstellung der Koordinationspolyeder (Blickrichtung schräg entlang [001]) um die Ru/Ir-Lagen für die beiden Phasen $Ti_3Ru_{2.9(2)}Ir_{2.1(2)}B_2$ (a) und $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$ (b). Die rot markierten Abstände unterscheiden sich am deutlichsten bei den unterschiedlichen Polyedern.

entlang [001] gestapelt sind und so trigonale, tetragonale und pentagonale Prismen aufspannen. In diesen Prismen befinden sich die restlichen Elemente. Hierbei besetzt Bor in allen vier Phasen die trigonalen Prismen und Titan die pentagonalen Prismen. Die Lage 2*a* ist dagegen unterschiedlich besetzt. Während in der titanreichen (borarmen) Phase Titan die tetragonal-prismatisch koordinierte Lage besetzt, ist es in der titanarmen (borreichen) Phase das Bor. Für die beiden dazwischen liegenden Zusammensetzungen liegt auf dieser Lage eine Titan/Bor-Mischbesetzung vor.

Ruthenium-Iridium-Lagepräferenz

Die im vorigen Abschnitt beschriebene Einkristallanalyse zeigt, dass Ruthenium und Iridium gemeinsam zwei unterschiedliche kristallographische Lagen besetzen (Wyckoff-Lagen 8*j* und 2*c*). Durch die große Elektronendifferenz zwischen Ruthenium (Ordnungszahl 44) und Iridium (Ordnungszahl 77) und die sich daraus ergebenden unterschiedlichen Atomformfaktoren, sind die Elemente gut geeignet, um eine mögliche Lagepräferenz auf den gemeinsamen Lagen durch Röntgenbeugung zu untersuchen. Aufgrund der unterschiedlichen Atomradien von Ruthenium und Iridium sollte eine von der Umgebung abhängige Lagepräferenz vorliegen. Dazu müssen zunächst die Koordinationspolyeder der beiden Lagen genauer betrachtet werden.

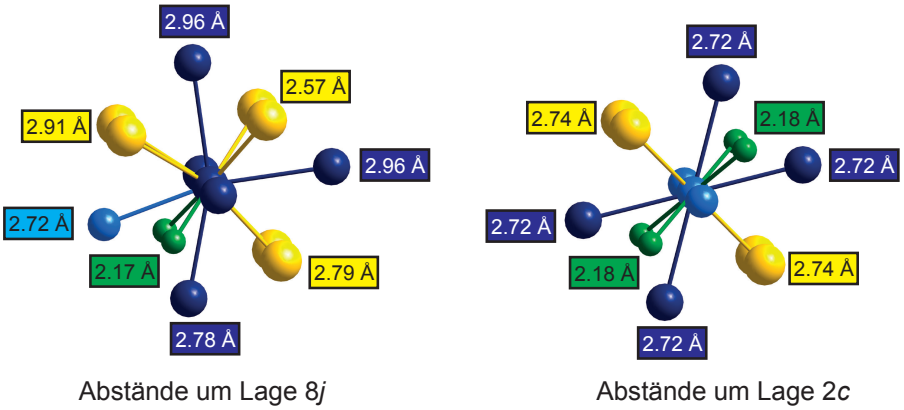


Abbildung 4.10: Abstände um die Lagen $8j$ (links) und $2c$ (rechts) in der borarmen Phase $Ti_3Ru_{2.9(2)}Ir_{2.1(2)}B_2$. Die nicht gekennzeichneten Abstände senkrecht zur Papierebene sind in beiden Polyedern gleich lang (2.97 Å).

In der borarmen Phase ist die $8j$-Lage von 12 Metallatomen (6 Ru und 6 Ti) und 2 Boratomen in Form eines stark verzerrten, zweifach-überkappten Ikosaeders koordiniert. Die $2c$-Lage ist dagegen von 10 Metallatomen (6 Ru und 4 Ti) und 4 Boratomen, in der Form eines leicht verzerrten, zweifach-überkappten Ikosaeders, umgeben. Die verschiedenen Polyeder sind in Abbildung 4.9 maßstabsgetreu dargestellt. Es zeigt sich, dass für die unterschiedliche Form der Polyeder genau zwei Abstände verantwortlich sind. In der Abbildung sind diese rot hervorgehoben. Diese Abstände, aber auch die meisten anderen Abstände im Koordinationspolyeder um $2c$, sind kleiner als die um $8j$. Für die borarme Phase sind die Abstände in Abbildung 4.10 dargestellt. So beträgt der durchschnittliche Ru/Ir–Ru/Ir-Abstand für die $2c$-Lage nur 2.80 Å, während er für die Lage $8j$ einen Wert von 2.89 Å besitzt. Auch in den borreicheren Phasen sind unterschiedliche Polyedergrößen festzustellen. Für die borreichste Phase, $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$, sind die beiden Abstände, die sich am deutlichsten unterscheiden, die in Abbildung 4.9 markierten Ru/Ir–B-Abstände. Obwohl diesmal in beiden Polyedern Bor der Bindungspartner des Ruthenium bzw. Iridium ist, sind die Abstände mit 2.40 Å und 2.18 Å in den beiden Koordinationspolyeder deutlich verschieden, das heißt auch in dieser Phase ist das $2c$-Polyeder kleiner als das $8j$-Polyeder.

Die Größenunterschiede der Koordinationspolyeder reichen aus, eine deutliche Lagepräferenz hervorzurufen. Iridium ist größer als Ruthenium (Ru: 1.32 Å, Ir:1.36 Å) [94], deshalb sollte man annehmen, dass Ruthenium auf der kleineren $2c$-Lage bevorzugt

zu finden ist, wohingegen Iridium die größere 8*j*-Lage präferiert. Tatsächlich findet man in allen vier Phasen einen deutlichen Überschuss an Ruthenium auf der 2*c*-Lage. Beispielsweise würde man bei einer statistischen Verteilung beider Elemente in $Ti_3Ru_{2.9(2)}Ir_{2.1(2)}B_2$ ein Verhältnis von 58 % Ruthenium und 42 % Iridium erwarten. Indes wird für die 2*c*-Lage ein Verhältnis von Ru/Ir = 0.80/0.20 und für die 8*j*-Lage von Ru/Ir = 0.53/0.47 vorgefunden. Es wird also ein Überschuss von 22 Prozentpunkten Ruthenium auf 2*c* und von immerhin 5 Prozentpunkten Iridium auf 8*j* beobachtet. Wie erwartet bevorzugt das kleinere Ruthenium die kleinere Umgebung.

Haben wir gerade den Einfluss der Koordinationspolyeder auf die Mischbesetzung untersucht, so stellt sich die Frage nach dem Einfluss der Substitutionen auf die Bindungslängen. Wie schon beschrieben, verkleinern sich die Gitterparameter mit abnehmendem Titananteil. Die Substitution von Titan durch Bor führt also grundsätzlich zu einer Abnahme der Bindungslängen. Dies ist bei den deutlich unterschiedlich großen Atomradien von Titan und Bor (Ti: 1.45 Å, B: 0.79 Å)[94] so zu erwarten. Insbesondere nehmen die Bindungslängen um die tetragonal-prismatisch koordinierte 2*a*-Lage (X4–Ru/Ir1, X4 = Ti4, Ti4/B4, B4), in der die Substitution stattfindet, über die ganze Reihe hin deutlich ab (2.57 Å > 2.52 Å > 2.47 Å > 2.40 Å).

Dagegen ändern sich die Bindungslängen, die durch die Substitution nicht direkt betroffen sind, nur geringfügiger. Die Ti3–(Ru/Ir)-Bindungen in den pentagonalen Prismen liegen in der borarmen Phase im Bereich von 2.74 Å bis 2.91 Å, in der borreichen Phase von 2.66 Å bis 2.83 Å. Die Bindungslängen der beiden anderen Phasen liegen dazwischen. Diese Abstände liegen im Rahmen dessen, was in anderen Boriden beobachtet wird, z. B. in der isotypen, quinären Phase $Ti_2FeRu_{2.85}Ir_{2.15}B_2$,[26] bei der die analogen Abstände 2.73 Å bis 2.91 Å betragen. Diese Phase aus der Reihe $Ti_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$ eignet sich gut zum Vergleich, da sie sich nur durch eine Substitution mit Eisen auf der 2*a*-Lage unterscheidet. Auch in $Ti_{10}Ru_{19}B_8$ liegen die Ti–Ru-Abstände (hier ohne Beteiligung von Ir) im Bereich von 2.58 Å bis 2.88 Å.[108]

Die B5–Ru/Ir-Bindungen innerhalb der trigonalen Prismen liegen in der hier untersuchten Reihe zwischen 2.15 Å und 2.21 Å und variieren damit ebenfalls nicht stark. In $Ti_2FeRu_{2.85}Ir_{2.15}B_2$ liegen diese Abstände im gleichen Bereich (2.15 Å und 2.20 Å).[26]

Einen weiteren B–Ru/Ir-Kontakt gibt es in $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$. Der dort vorliegende B4–Ru/Ir-Abstand innerhalb der tetragonalen Prismen ist mit 2.40 Å deutlich größer als der vorherige B5-Ru/Ir-Abstand in den trigonalen Prismen. Der Abstand ist

auch größer als alle bisher in einem Borid des $Ti_3Co_5B_2$-Typs beobachteten B–Ru- bzw. B–Ir-Abstände. Dagegen sind in anderen Strukturtypen ähnlich lange Abstände beobachtet worden: In $Mo_{1.75}Ru_{1.25}B_2$ liegen Ru–B-Abstände von 2.40 Å vor,[113] in Mo_2IrB_2 Ir–B-Abstände von 2.36 Å.[114] In beiden Phasen ist das Bor allerdings dreifach überkappt, trigonal-prismatisch koordiniert. In $Y_2Pd_{14}B_5$, in dem mit Palladium ein Übergangsmetall vorliegt, das nur einen um 2 pm größeren Atomradius als Iridium hat, tritt ein Pd–B Abstand von 2.54 Å Länge in quadratisch-planarer Koordination auf.[115]

Tetragonal-prismatische Koordination von Bor durch Übergangsmetalle

In $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$ liegen durch Übergangsmetalle tetragonal-prismatisch koordinierte Boratome vor. Eine Literaturrecherche führte zu dem Ergebnis, dass eine solche Koordination bisher noch nicht beobachtet wurde. Typische Koordinationspolyeder von Bor in Übergangsmetallboriden sind trigonale Prismen und Oktaeder (beide mit Koordinationszahl 6).[14] Daneben sind vereinzelt auch andere Borumgebungen bekannt. Das quadratisch-planar koordinierte Bor in $Y_2Pd_{14}B_5$ mit der Koordinationszahl 4 wurde schon erwähnt. Desweiteren liegen in τ-Boriden ($Cr_{23}C_6$-Strukturtyp) Boratome in quadratisch-antiprismatischer Koordination, das heißt mit der Koordinationszahl 8, vor, der selben Koordinationszahl, wie in der hier vorgestellten Phase mit tetragonal-prismatischer Koordination. Auch wenn Bor bisher noch nicht in dieser Koordination beobachtet wurde, gibt es Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs ($A_2BeT_5B_2$, A = Mg, Sc; T = Rh, Ir),[17–19] bei denen das im Periodensystem zu Bor benachbarte Beryllium auf einer tetragonal-prismatisch koordinierten Lage vorgefunden wird. Um diese ungewöhnliche Bor-Koordination auch theoretisch zu belegen, wurden DFT-Rechnungen inklusive einer Bindungsanalyse durchgeführt. Diese werden in Abschnitt 4.2.4 beschrieben.

Zuvor soll aber noch auf die Komplexität der hier untersuchten $Ti_{3-x}Ru_{5-y}Ir_yB_{2+x}$-Reihe eingegangen werden. Man kann die Reihe als Kombination zweier Reihen betrachten. Zum einen lässt sich das Titan/Bor-Verhältnis variieren, wie es in dieser Untersuchung gezeigt wurde ($0 \leq x \leq 1$). Zum andern ist es möglich, das Ruthenium/Iridium-Verhältnis zu variieren ($0 \leq y \leq 5$). Dies kann einerseits gezielt geschehen, oder aber, wie in dieser Untersuchung, durch eine Phasenbreite hervorgerufen werden. Das Vorliegen einer Phasenbreite wird deutlich, wenn man sich in Erinnerung ruft, dass

die Phasen $Ti_{2.27(6)}Ru_{2.5(2)}Ir_{2.5(2)}B_{2.73(6)}$ und $Ti_{2.63(4)}Ru_{3.4(2)}Ir_{1.6(2)}B_{2.37(4)}$ beide aus dem Ansatz mit der Zusammensetzung $Ti_{2.5}Ru_3Ir_2B_{2.5}$ stammen, also ein Ru/Ir-Verhältnis von 3:2 eingewogen wurde (d .h. $y = 2$). Es stellt sich die Frage, ob weitere Phasen dieser Reihe stabil sein könnten. Zwei der vier Randphasen, „$Ti_3Ru_5B_2$“ ($x = 0$, $y = 0$) und „$Ti_3Ir_5B_2$“ ($x = 0$, $y = 5$), waren Teil der theoretischen Gitterdynamik-Untersuchungen in Kapitel 3.3 und es zeigte sich, dass in beiden Fällen keine erfolgreiche Synthese erwartet werden kann. Dies zeigte sich auch in Rahmen der Syntheseversuche, bei denen im ersten Fall das schon erwähnte $Ti_{10}Ru_{19}B_8$ anstelle des gewünschten „$Ti_3Ru_5B_2$“ dargestellt wurde. Bei der Synthese von „$Ti_3Ir_5B_2$“ wurde stattdessen das im Cu_3Au-Typ bzw. Perowskit-Typ kristallisierende $TiIr_3B_x$ ($0 \leq x \leq 1$) erhalten.

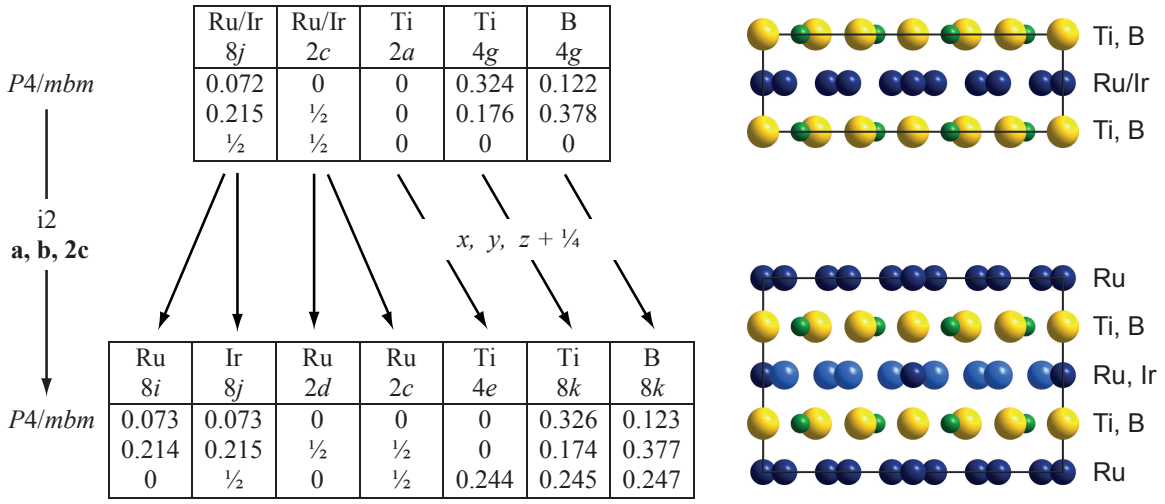
4.2.4 Theoretische Untersuchung

In $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$ liegt Bor in einer tetragonal-prismatischen Koordination vor. Da dies die erste Phase ist, in der diese Bor-Koodination auftritt, wurden quantenchemische Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt, um die Bindungssituation eingehender zu untersuchen. Ebenfalls wurde die titanreiche Phase $Ti_3Ru_{2.9(2)}Ir_{2.1(2)}B_2$ untersucht.

Superzellenansatz

Die Phasen der komplexen $Ti_{3-x}Ru_{5-y}Ir_yB_{2+x}$-Reihe besitzen bis zu drei kristallographische Lagen, auf denen Mischbesetzungen zweier unterschiedlicher Elemente vorliegen. Um DFT-Rechnungen an den Phasen $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$ und $Ti_3Ru_{2.9(2)}Ir_{2.1(2)}B_2$ durchzuführen, war es erforderlich, ein geeignetes Strukturmodell zu erstellen, das die Mischbesetzungen der mit Ruthenium und Iridium besetzten Lagen hinreichend genau abbildet. Um diese Mischbesetzung zu modellieren, wurde ein Superzellenansatz verwendet, bei dem die Elementarzelle entlang der c-Aachse verdoppelt wurde. Dies geschieht unter Beibehaltung der Raumgruppe im Sinne einer isomorphen Gruppe-Untergruppe-Beziehung.* Der dazugehörige Bärnighausen-Stammbaum ist in Abbildung 4.11 dargestellt.

*Für eine Einleitung in die kristallographischen Gruppe-Untergruppe-Beziehungen und ihre Anwendungen in der Kristallchemie siehe Referenz [116].



Ru/Ir 8*j*	Ru/Ir 2*c*	Ti 2*a*	Ti 4*g*	B 4*g*
0.072	0	0	0.324	0.122
0.215	½	0	0.176	0.378
½	½	0	0	0

Ru 8*i*	Ir 8*j*	Ru 2*d*	Ru 2*c*	Ti 4*e*	Ti 8*k*	B 8*k*
0.073	0.073	0	0	0	0.326	0.123
0.214	0.215	½	½	0	0.174	0.377
0	½	0	½	0.244	0.245	0.247

Abbildung 4.11: Bärnighausen-Stammbaum für die isomorphe Gruppe-Untergruppe-Beziehung von $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ zur hypothetischen Superzelle.

Die Mischbesetzung mit Ruthenium und Iridium findet auf den Lagen 2*c* und 8*j* der Originalzelle statt. Die Lage 2*c* der Originalzelle spaltet in die Lagen 2*c* und 2*d* der Superzelle auf, welche im theoretischen Modell beide mit Ruthenium besetzt werden. Dies entspricht den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse, bei denen für diese Lage eine deutliche Ruthenium-Bevorzugung gefunden wurde. Dagegen spaltet die 8*j*-Lage der Originalzelle in die 8*i*- und 8*j*-Lagen der Superzelle auf, wobei die eine im Modell mit Ruthenium, die andere mit Iridium besetzt wird. Auch hier wird der experimentelle Befund gut abgebildet, der eine ausgeglichene Besetzung durch Ruthenium und Iridium zeigt. Die Summenformeln der theoretisch modellierten Superzellen ergeben sich zu $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ und $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$. Sie stimmen damit in Rahmen des Fehlers mit den experimentell bestimmten Formeln $Ti_3Ru_{2.9(2)}Ir_{2.1(2)}B_2$ und $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$ überein.

Durch die Modellierung der Mischbesetzung wird der schichtartige Aufbau der Struktur entlang [001] beibehalten. Während in der Originalzelle abwechselnd Schichten aus Titan und Bor einerseits und Ruthenium und Iridium andererseits vorliegen, liegen in der Superzelle zusätzlich Schichten vor, die nur Ruthenium enthalten. Die schichtweise Anordnung ist auch in Abbildung 4.11 (rechts) dargestellt.

An den beiden Strukturmodellen wurden quantenchemische Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (siehe Abschnitt 2.3, Seite 18) durchgeführt. Hierzu

wurden die Elementarzellen mit dem Programm VASP vollständig strukturell und elektronisch optimiert. Anschließen wurden Berechnungen nach der LMTO-Methode zur Bestimmung der Zustandsdichten und der Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalysen durchgeführt.

Theoretische Bildungsenergie und Gitterparameter

Die optimierten Strukturen niedrigster Energie der Phasen $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ und $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ sind sehr ähnlich und sind stabil im $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyp. Es wurde für beide Phasen die Bildungsenergie aus den Elementen nach den Gleichungen

$$3\,\mathrm{Ti} + 3\,\mathrm{Ru} + 2\,\mathrm{Ir} + 2\,\mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{Ti_3Ru_3Ir_2B_2},\ \Delta E_f^0 = -688\,\mathrm{kJ/mol}$$

und

$$2\,\mathrm{Ti} + 3\,\mathrm{Ru} + 2\,\mathrm{Ir} + 3\,\mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{Ti_2Ru_3Ir_2B_3},\ \Delta E_f^0 = -559\,\mathrm{kJ/mol}$$

berechnet. Beide Phasen sind also energetisch stabil gegenüber der Darstellung aus den Elementen.

Tabelle 4.5: Vergleich der experimentellen und theoretisch berechneten Gitterparameter von $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ und $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ (der Gitterparameter c der Superzelle wurden zum besseren Vergleich halbiert).

Gitter-	$Ti_3Ru_3Ir_2B_2$			$Ti_2Ru_3Ir_2B_3$		
parameter	Exp.	Theo.	Diff.	Exp.	Theo.	Diff.
a (Å)	9.236(5)	9.315	0.9 %	9.030(2)	9.062	0.4 %
c (Å)	2.972(2)	2.989	0.6 %	2.855(2)	2.892	1.3 %
V (Å^3)	253.5(3)	259.4	2.3 %	232.8(2)	237.5	2.0 %

Die relaxierten Gitterparameter sind in Tabelle 4.5 zusammen mit den experimentell erhaltenen aufgeführt. Zum besseren Vergleich wurden der Gitterparameter c und das Volumen der Superzelle halbiert. Die Parameter stimmen gut überein; die Abweichung der theoretischen Gitterparameter a und c ist maximal 1.3 %. Die theoretischen Gitterparameter sind größer, wie es für GGA-Rechnungen zu erwarten ist.[104] Die Gitterparameter der borreichen Phase sind deutlich kleiner als die der borarmen Phase,

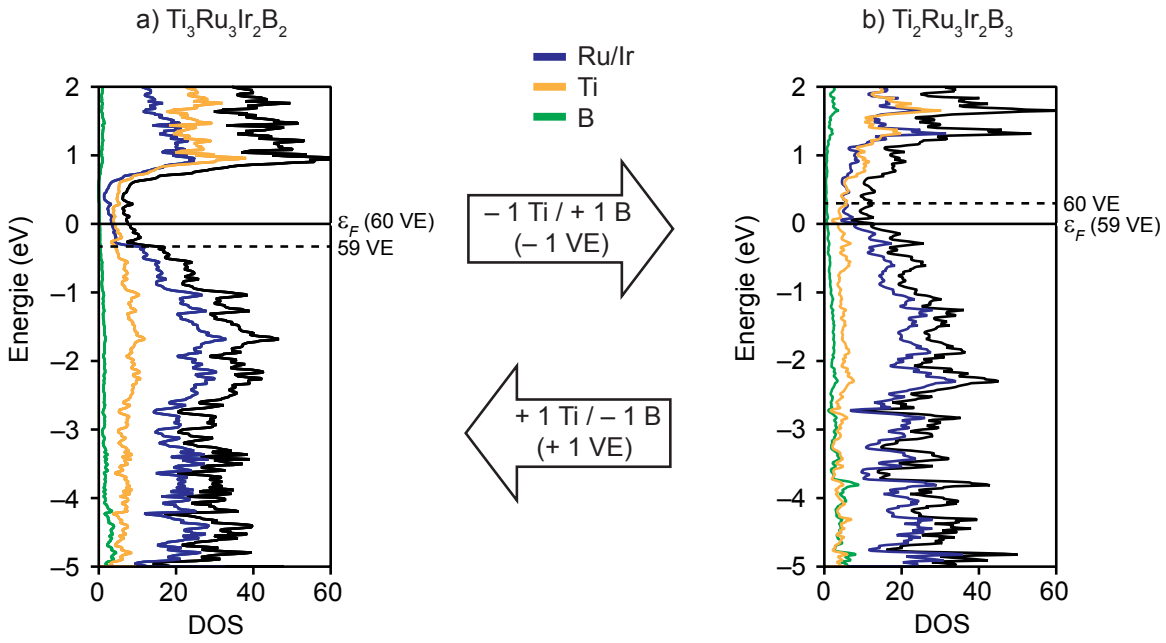


Abbildung 4.12: Zustandsdichte von a) $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ und b) $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ aus nicht-spinpolarisierten LMTO-Rechnungen.

nämlich um 8.4 %. Dies liegt nahe an der aus den experimentellen Einkristallanalysen bestimmten Differenz von 8.2 %.

Analyse der Zustandsdichte

Die Zustandsdichten von $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ und $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Im Folgenden wird zunächst die Zustandsdichte von $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ besprochen, anschließend erfolgt der Vergleich mit der Zustandsdichte von $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$. Im Valenzbereich besitzt die Zustandsdichte Anteile von allen Elementen außer Bor, dessen 2s und 2p-Zustände größtenteils unterhalb –5 eV liegen. Im Bereich von –5 eV bis –1 eV unterhalb des Fermi-Niveaus zeigt die Zustandsdichte deutliche Anteile der 4d-Orbitale des Rutheniums und der 5d-Orbitale des Iridiums, während Bor nur schwach beiträgt. Von –1 eV bis zum Fermi-Niveau wird der Anteil der Titans (hauptsächlich 3d) an der Gesamt-DOS signifikanter und steigt oberhalb des Fermi-Niveaus weiter an. Im Bereich von ca. –0.3 eV bis +0.5 eV liegt eine ausgeprägte Pseudobandlücke. Eine vergleichbare Pseudobandlücke wurde schon bei den ternären Phasen beobachtet (siehe Abschnitt 3).

Die Zustandsdichte der borreichen Phase $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ sieht verglichen mit der der borarmen Phase sehr ähnlich aus. Die Zustandsdichten folgen dem Starre-Bänder-Modell, wie es für die beiden isotypen Phasen zu erwarten ist. So unterscheiden sich beide Phasen nur in der Besetzung auf einer Lage. Die Substitution von Titan durch Bor in $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ mit einer Valenzelektronenzahl von 60 führt zu einer Valenzelektronenzahl von 59 in $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$. Tatsächlich ist das Fermi-Niveau von $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ aus der Mitte der Pseudobandlücke an ihren untereren Rand verschoben. Man erkennt jedoch, dass die Pseudobandlücke von $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ weniger stark ausgeprägt ist als die von $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$. Ursächlich hierfür ist die Verkleinerung der Elementarzelle und damit der interatomaren Abstände. Dies führt zu einer Vergrößerung der Banddispersion und damit zu einem „Verschmieren“ der Zustandsdichte. Die Integration der Zustandsdichte ergibt die Elektronenzahl: Man kann abschätzen, an welcher Stelle der Zustandsdichte das Fermi-Niveau liegen würde, wenn mehr oder weniger Elektronen beitragen. In den Zustandsdichten in Abbildung 4.12 sind diese Positionen für die jeweils andere Phase eingezeichnet. Das Fermi-Niveau für $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$, abgeschätzt aus der Zustandsdichte von $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$, liegt, genauso wie in der berechneten Zustandsdichte, am unteren Rand der Pseudobandlücke. Diese Abschätzung funktioniert auch in die andere Richtung. Die geschätzte Lage des Fermi-Niveaus für die Phase $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$, liegt, abgeschätzt aus der Zustandsdichte von $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$, an der gleichen relativen Position.

Vorhersage via DOS-Analyse Sowohl die Zustandsdichte von $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ als auch die von $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ zeigen eine breite Pseudobandlücke im Bereich des Fermi-Niveaus. In den Kapiteln 3 und 4.1 konnte für die ternäre Phase $Nb_3Ru_5B_2$ und ihre ternären und quaternären Substitutionsvarianten gezeigt werden, dass die Pseudobandlücke ein Hinweis auf einen Bereich stabiler Substitutionsvarianten liefert. Genauer gesagt zeigte sich, dass Phasen, deren Fermi-Niveau innerhalb der Pseudobandlücke liegt, synthetisch zugänglich sind, während hypothetische Phasen, deren Fermi-Niveaus ausserhalb der Pseudobandlücke liegen, nicht darstellbar sind bzw. bestrebt sind, durch die Änderung ihrer Zusammensetzung das Fermi-Niveau in die Pseudobandlücke zu verschieben. Die Zustandsdichten von $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ und $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ haben große Ähnlichkeit mit denen der ternären Phasen, die in Kapitel 3 untersucht wurden. Das Prinzip, das für diese Phasen zur erfolgreichen Synthese weiterer Substitutionsvarianten führte, soll nun auch

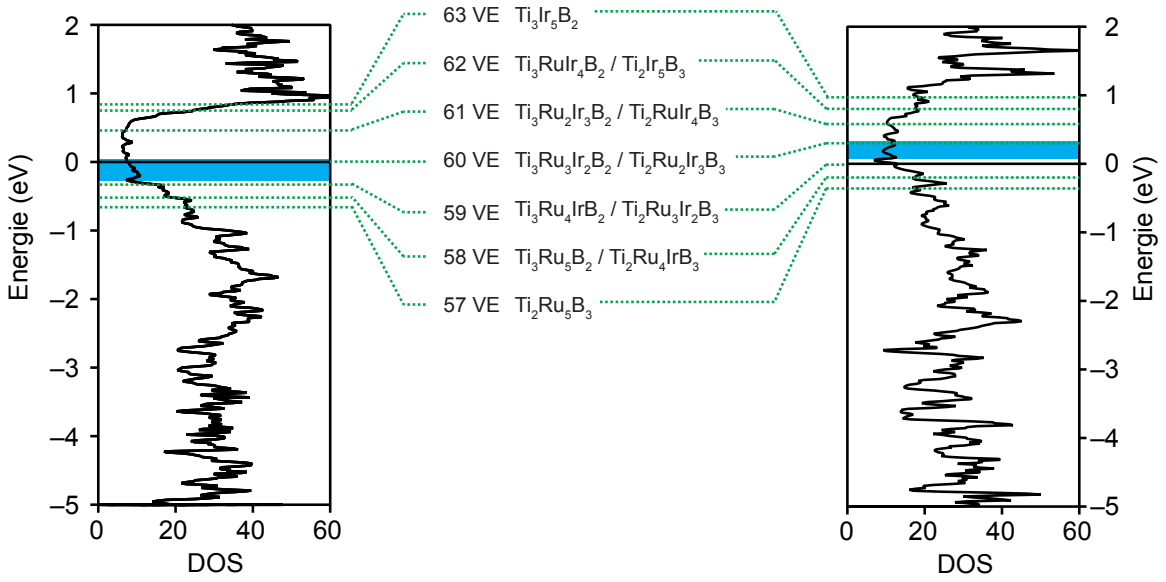


Abbildung 4.13: Zustandsdichten von $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ (links) und $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ (rechts) mit eingezeichneten ganzzahligen Valenzelektronenzahlen und den entsprechenden Verbindungen. Der Valenzelektronenbereich der experimentell erhaltenen Phasen ist blau unterlegt.

zur Einschätzung der Stabilität der anderen Phasen der komplexen $Ti_{3-x}Ru_{5-y}Ir_yB_{2+x}$-Reihe angewandt werden.

Die Valenzelektronenzahl der Phasen innerhalb der Reihe kann man auf verschiedenen Wegen ändern. Betrachte man dazu eine Änderung der Valenzelektronenzahl ausgehend von $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ (59 VE), dessen Fermi-Niveau bekanntlich am unteren Ende der Pseudobandlücke liegt. Eine Erhöhung um ein Elektron auf 60 VE verschiebt ε_F um ca. 0.3 eV nach oben und führt zu den Phasen $Ti_2Ru_2Ir_3B_3$ (wenn Ruthenium durch Iridium substituiert wird) bzw. $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ (wenn Bor durch Titan substituiert wird). Eine weitere Substitution von Bor durch Titan ist nicht mehr möglich, da die tetragonalen Prismen bereits vollständig mit Titan besetzt sind und die trigonalen Prismen zu klein für Titan sind. Eine weitere Erhöhung der Valenzelektronenzahl kann nur durch Substitution von Ruthenium durch Iridium erfolgen. Die Erhöhung auf 61 VE führt also abermals zu zwei hypothetischen Phasen, $Ti_2RuIr_4B_3$ und $Ti_3Ru_2Ir_3B_2$, deren Fermi-Niveaus ebenfalls noch innerhalb der Pseudobandlücke liegen. Eine weitere Erhöhung um 1 VE schiebt dann das Fermi-Niveau an den Rand der Pseudobandlücke, in einen Bereich, in dem die Zustandsdichte schon deutlich erhöht ist.

In Abbildung 4.13 sind die Fermi-Niveaus alle theoretisch möglichen Phasen mit ganzzahligen Valenzelektronenzahlen der $Ti_{3-x}Ru_{5-y}Ir_yB_{2+x}$-Reihe für $0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq y \leq 5$ in die Zustandsdichten von $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ und $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ eingetragen. Direkt in der Pseudolücke liegen nur die Valenzelektronenzahlen zwischen 59 und 61 VE. Man sieht allerdings auch deutlich, dass die Grenzen der Pseudobandlücke, besonders am unteren Rand, nicht scharf sind. Die Phase $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ (59 VE) liegt schon an der unteren Schulter der Pseudobandlücke, bei etwas erhöhter Zustandsdichte. Auch hier beobachtet man wieder ein Verhalten, das schon bei der theoretischen Untersuchung der Zustandsdichten der ternären Phasen $Zr_{2.86(5)}Ru_{5.14(5)}B_2$ und $Hf_{2.83(2)}Ru_{5.17(2)}B_2$ beobachtet wurde (siehe Abschnitt 3.2): Die experimentell vorgefundene Valenzelektronenzahl weicht von der idealen, gemäß der Eduktzusammensetzung erwarteten Valenzelektronenzahl so ab, dass sich das Fermi-Niveau in Richtung Pseudobandlücke verschiebt. Genau das ist auch hier der Fall: Eingewogen wurde die Zusammensetzung $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ mit der Valenzelektronenzahl 59. Die Einkristallanalyse zeigt jedoch, dass die tatsächlich synthetisierte Phase die Summenformel $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$ besitzt. Dies entspricht einer Valenzelektronenzahl von 59.2. In Abbildung 4.13 ist der experimentell erhaltene Valenzelektronenbereich blau eingezeichnet. Der Bereich liegt vollständig innerhalb der Pseudobandlücke.

Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse

Die Analyse der Zustandsdichten der $Ti_{3-x}Ru_{5-y}Ir_yB_{2+x}$-Reihe und der ternären Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs zeigte, dass die Positionierung des Fermi-Niveaus in der Pseudobandlücke ein Indiz für die Stabilität der Phasen ist. Für die ternären Phasen konnte die Ursache hierfür in der Bindungsanalyse gefunden werden. Die starken B–Ru-Bindungen sind über den ganzen Bereich der Pseudobandlücke optimiert. Ob dies auch für die quaternären Phasen $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ und $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ gilt, soll im Folgenden gezeigt werden.

Die COHP-Kurven der wichtigsten Wechselwirkungen für $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ und $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Tabelle 4.6 enthält die Integrale der COHP-Kurven bis zum Fermi-Niveau (ICOHP). Ebenfalls sind zum Vergleich ICOHP-Werte für ähnliche Kontakte der gleichen Elemente in binären Verbindungen aufgeführt. Da die Bindungsanalyse aus den Untersuchungen der Superzelle hervorgeht, liegen unterschiedliche Wechselwirkungen vor, die in der experimentellen Phase nicht

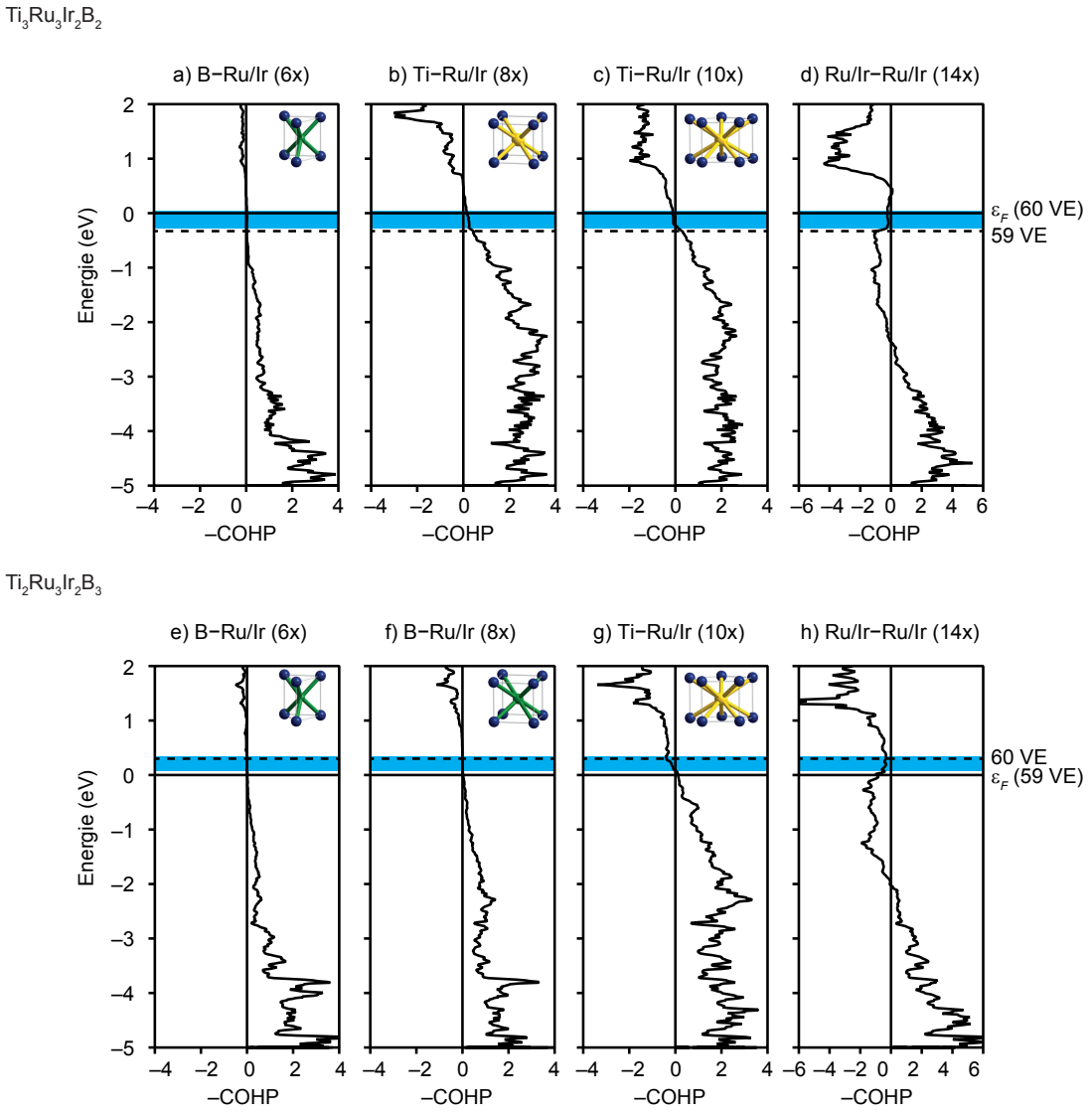


Abbildung 4.14: COHP-Kurven für $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ (oben) und $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ (unten) für die heteroatomaren intraprismatischen Wechselwirkungen in den drei unterschiedlichen Polyedern und die Ru/Ir–Ru/Ir-Wechselwirkungen (die Zahl der jeweils aufsummierten Einzelwechselwirkungen ist angegeben).

unterschieden werden können. Dies betrifft alle Wechselwirkungen mit den ruthenium- und iridiumbesetzten Lagen in der Superzelle, die in der experimentellen Phase mischbesetzt sind. Um einen besseren Vergleich zwischen experimentellen und theoretische Ergebnissen zu ermöglichen, wurden die Bindungslängen und ICOHP-Werte für diese Wechselwirkungen gemittelt. Im Folgenden wird zunächst die Bindungssituation in der titanreichen Phase $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ diskutiert. Anschließend wird der Einfluss der Titan-Bor-Substitution auf die Bindungsituation anhand der borreichen Phase $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ untersucht.

Tabelle 4.6: ICOHP-Werte und die dazugehörigen Bindungslängen (gemittelt) für ausgewählte, interatomare Kontakte in $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$, $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ und ausgewählten Vergleichsphasen.

$Ti_3Ru_3Ir_2B_2$	Anzahl	d (Å)	ICOHP (eV)	Beispiel	d (Å)	ICOHP (eV)
B–Ru/Ir (trig.)	48	2.19	–2.89	Ru_7B_3	2.18	–2.92
Ti–Ru/Ir (tetrag.)	32	2.59	–2.23	TiRu	2.66	–1.85
Ti–Ru/Ir (pentag.)	80	2.85	–1.46			
Ru/Ir–Ru/Ir	60	2.90	–0.86	Ru (hcp)	2.70	–1.57
				Ir(fcc)	2.74	–1.65
$Ti_2Ru_3Ir_2B_3$	Anzahl	d (Å)	ICOHP (eV)	Beispiel	d (Å)	ICOHP (eV)
B–Ru/Ir (trig.)	48	2.19	–2.86	Ru_7B_3	2.18	–2.92
B–Ru/Ir (tetrag.)	32	2.41	–1.96			
Ti–Ru/Ir (pentag.)	80	2.78	–1.52			
Ru/Ir–Ru/Ir	60	2.82	–0.95	Ru (hcp)	2.70	–1.57
				Ir(fcc)	2.74	–1.65

Der Verlauf der COHP-Kurve in Abbildung 4.14a zeigt, dass die B–Ru/Ir-Wechselwirkungen in den trigonalen Prismen optimiert sind: Die bindenden Orbitale sind besetzt, während die anti-bindenden Orbitale unbesetzt sind. Die Ti–Ru/Ir-Wechselwirkungen in den tetragonalen und pentagonalen Prismen sind ebenfalls annähernd optimiert; der Übergang von bindenden zu antibindenden Zuständen liegt hier nur leicht oberhalb (für die Bindungen in den tetragonalen Prismen, Abbildung 4.14b) bzw. leicht unterhalb (pentagonale Prismen, Abbildung 4.14c) des Fermi-Niveaus. Die Ru/Ir–Ru/Ir-Bindungen zeigen dagegen antibindenden Charakter schon unterhalb des Fermi-Niveaus (Abbildung 4.14d). Aufgrund dieser Verläufe der COHP-Kurven kann

man vermuten, dass die heteroatomaren B–Ru/Ir und Ti–Ru/Ir-Bindungen für die strukturelle Stabilität der Phase verantwortlich sind. Dies wird auch durch die Werte der numerischen Integration der COHP bis zum Fermi-Niveau (ICOHP) bestätigt.

Die B–Ru/Ir-Bindung hat mit –2.89 eV je Bindung den höchsten ICOHP-Wert. Die berechneten B–Ru/Ir-Abstände liegen dabei mit 2.19 Å nahe den experimentell gefundenen (2.16(3) Å bis 2.18(3) Å). Sie sind damit nur leicht länger als die Summe der Metallradien (2.12 Å für B–Ru und 2.15 Å für B–Ir).[94] Die ICOHP-Werte liegen in dem Bereich, den man in anderen Boriden bei ebenfalls trigonal-prismatischer Koordination beobachtet: So liegen die Werte für die B–Ru-Bindung in Ru_7B_3, $Ti_9M_2Ru_{18}B_8$ (M=Cr–Zn)[117] und $Zr_2FeRu_5B_2$[24] zwischen 2.76 eV und 2.93 eV.

Die ICOHP-Werte der Ti–Ru/Ir-Wechselwirkungen unterscheiden sich deutlich, je nachdem, ob sie die Kontakte in den tetragonalen Prismen oder in den pentagonalen Prismen betreffen. Der auf eine einzelne Ti–Ru/Ir-Bindung bezogene ICOHP-Wert beträgt in den tetragonalen Prismen –2.23 eV, während er in den pentagonalen Prismen mit –1.46 eV deutlich kleiner ist. Dies zeigt, dass die Bindung in den tetragonalen Prismen deutlich stabiler ist als die in den pentagonalen Prismen. In der intermetallischen Phase RuTi (CsCl-Typ, RG $Pm\bar{3}m$) liegen der tetragonal-prismatischen Koordination ähnliche Ti–Ru-Bindungen (2.66 Å) vor. Der ICOHP-Wert dieser Bindungen ist allerdings um 17 % kleiner. Dies deutet an, dass die tetragonalen Ti–Ru/Ir-Bindungen in $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ besonders zur Stabilität der Phase beitragen. Bestimmt man den Mittelwert über alle Ti–Ru/Ir-Bindungen, also bezieht sowohl die Bindungen in den tetragonalen als auch in den pentagonalen Prismen mit ein, so erhält man einen ICOHP-Wert von –1.68 eV, der näher an dem der binären Phase TiRu liegt.

Die ICOHP-Werte für die heteroatomaren Wechselwirkungen in den verschiedenen Prismen sind vergleichbar mit denen der analogen Wechselwirkungen in den ternären Phasen $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$, die nur eine um eins höhere Valenzelektronenzahl besitzen. Betrachtet man nur die Füllung der Prismen, so ähnelt $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ auch eher einer ternären Phase: Sowohl in den ternären Phasen als auch in $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ sind die tetragonalen und pentagonalen Prismen mit dem selben Element besetzt.

Die starken heteroatomaren Wechselwirkungen schwächen die sonstigen Wechselwirkungen (z. B. Ru/Ir–Ru/Ir, Ti–Ti, B–Ti). So beträgt der gemittelte ICOHP-Wert der Ru/Ir–Ru/Ir-Bindungen nur –0,86 eV, während diese Bindungen in den Elementen mit 1.57 eV (für Ru) bzw. –1.65 eV (für Ir) fast doppelt so große ICOHP-Werte besitzen.

Die restlichen Wechselwirkungen sind deutlich schwächer und ähnlich denen, die auch schon in den ternären Phasen beobachtet wurden (siehe Abschnitt 3.1.4).

Bevor die borreiche Phase $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ diskutiert wird, sei noch einmal in Erinnerung gerufen, dass sie sich von $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ nur in der Besetzung der tetragonalen Prismen unterscheidet. Diese sind in der ersten Verbindung mit Bor besetzt, während sie in der letzteren mit Titan besetzt sind. In Übereinstimmung mit diesem Befund zeigen auch die COHP-Kurven der diese Prismen betreffenden Wechselwirkungen Ti4–Ru/Ir (in $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$, Abbildung 4.14b) bzw. B4–Ru/Ir (in $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$, Abbildung 4.14f) die deutlichsten Unterschiede. Dies ist auf Grund der deutlich unterschiedlichen Elektronenkonfiguration nicht verwunderlich. Gleichwohl besitzen beide COHP ausschließlich bindenden Charakter bis zum Fermi-Niveau und sind optimiert. Es zeigt sich auch, das Bor, obwohl in ungewohnter tetragonal-prismatischer Koordination, nennenswerte Wechselwirkungen mit der Ru/Ir-Umgebung eingeht. Quantifiziert wird dies durch die ICOHP-Werte, die für die B4–Ru/Ir-Bindungen in den tetragonalen Prismen einen Wert von –1.96 eV besitzen, den zweithöchsten Wert nach den B5–Ru/Ir-Bindungen in den trigonalen Prismen. Der berechnete B4–Ru/Ir-Abstand in den tetragonalen Prismen liegt ebenfalls sehr nahe am experimentellen Wert (0.4 % Überschätzung). Die Bindungsanalyse bestätigt damit die Stabilität der tetragonal-prismatischen $(Ru/Ir)_8$-Koordination um Bor.

Auch für $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ bietet sich ein Vergleich der ICOHP-Werte mit denen der ternären Phasen an. Während die titanreiche, valenzelektronenreiche Phase $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ (60 VE) eher vergleichbar mit den ebenfalls valenzelektronenreichen ternären Phasen $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ (beide 61 VE) ist, so ähneln die ICOHP-Werte des valenzelektronenarmen $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ (59 VE) eher denen der valenzelektronenarmen ternären Phasen $Zr_3Ru_5B_2$ und $Hf_3Ru_5B_2$ (beide 58 VE). Dies zeigt erneut, dass die Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs einem Starre-Bänder-Modell gehorchen, das unabhängig von den tatsächlich vorliegenden Elementen ist.

Vorhersage via Bindungsanalyse Da die COHP-Kurven demnach ebenfalls ein Starre-Bänder-Verhalten zeigen, kann dies zur Vorhersage weiterer Phasen genutzt werden. Die beiden COHP-Kurven mit den größten ICOHP-Werten, nämlich die der B-Ru/Ir-Bindungen in den trigonalen Prismen besitzen einen großen Bereich nichtbindender Charakteristik im Bereich der Pseudobandlücke. Eine Änderung der Valenzelektronen-

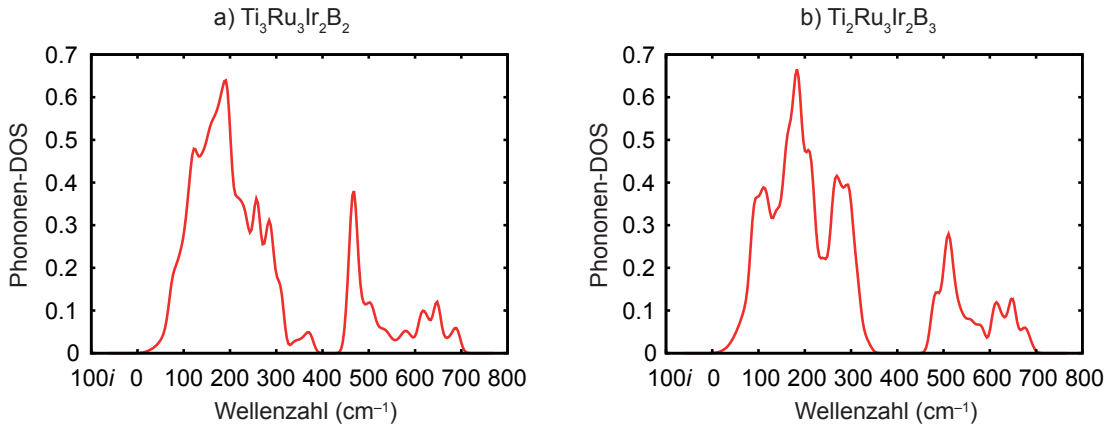


Abbildung 4.15: Phononische Zustandsdichte der Phasen $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ (links) und $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ (rechts).

zahl, beispielsweise durch Änderung des Ru/Ir-Verhältnisses wie schon anhand der Zustandsdichten in Abbildung 4.13 skizziert, sollte die hohe Stabilität dieser Bindung nicht beeinträchtigen. Der Bereich nichtbindender Zustände, der mit den Abmessungen der Pseudobandlücke überstimmt, wurde auch schon bei der Bindungsanalyse der ternären Phasen beobachtet (dort für die B–Ru-Bindungen, siehe Kapitel 3).

Untersuchung der Gitterdynamik

Nachdem die Untersuchung der Gitterdynamik der ternären Phasen zeigte, dass sich dieses Verfahren zur Analyse und Vorhersage von Phasen dieses Typs eignet, wurden für die Phasen $Ti_2Ru_3Ir_2B_3$ und $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$ ebenfalls die Gitterschwingungen simuliert. In Abbildung 4.15 sind die phononischen Zustandsdichten beide Phasen abgebildet. Es sind keine imaginären Moden vorhanden, beide Phasen, und damit auch das Bor in der tetragonal-prismatischen Umgebung, sind dynamisch stabil.

5 Quinäre Phasen im $Ti_3Co_5B_2$-Typ

In diesem Kapitel wird über die Synthese, die kristallographische und magnetische Charakterisierung der quinären Vertreter der $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$-Reihe berichtet.

Diese Phasen sind die ersten quinären Boride, bei denen eine Mischung aus 4d/5d-Elementen auf den Wyckoff-Lagen 2*c* und 8*j* vorliegt und deren magnetischen Eigenschaften untersucht wurden. Die Lagepräferenzen des Rutheniums und des Iridiums sind vergleichbar mit denen in der im vorigen Kapitel beschriebenen $Ti_{3-x}Ru_{5-y}Ir_yB_{2+x}$-Reihe.

Die schrittweise Erhöhung des Iridiumanteils in der Reihe führt zu drastischen Änderungen der magnetischen Eigenschaften. Eine hoher Iridiumanteil stärkt dabei die ferromagnetischen Wechselwirkungen, während ein hoher Rutheniumanteil zu überwiegend antiferromagnetischen Wechselwirkungen führt. Die Erhöhung des Iridiumanteils auf einer der beiden Wyckoff-Lagen (8*j*) ist verbunden mit der Zunahme des atomaren magnetischen Dipolmoments. Die Phasen $Sc_2FeRu_3Ir_2B_2$ und $Sc_2FeRu_2Ir_3B_2$ besitzen Koerzitivfeldstärken von über 30 kAm^{-1}. Diese Verbindungen sind damit die ersten Übergangsmetallboride, die als hartmagnetische Materialien eingestuft werden können.

5.1 Die quinäre $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$-Reihe

Vor einigen Jahren wurden von *Fokwa et al.* die quinären Phasen der Reihen $Sc_2FeRu_{5-x}Rh_xB_2$ [22] und $Ti_2FeRu_{5-x}Rh_xB_2$ [20] untersucht, in denen die schrittweise Substitution von Ruthenium durch Rhodium zu drastischen Änderungen des magnetischen Verhaltens geführt hat (siehe Kapitel 1.1). Durch die Verwendung von Ruthenium und Rhodium waren diese Phasen jedoch nicht geeignet, um die durch diese Elemente gebildete Mischbesetzung und eine eventuell vorliegende Lagepräferenz mittels Röntgendiffraktometrie zu untersuchen. Aus diesem Grund wurde begonnen, statt einer Ru/Rh-Mischung eine Ru/Ir-Mischung zu untersuchen. Iridium besitzt dieselbe Valenzelektronenzahl wie Rhodium, ist jedoch ein Element der 6. Periode und damit gut von Ruthenium, einem Element der 5. Periode, zu unterscheiden. Dass eine solche Mischung möglich ist, zeigten auch die im Kapitel 4.2 beschriebenen Phasen der $Ti_{3-x}Ru_{5-y}Ir_yB_{2+x}$-Reihe ($0 \leq x \leq 1$ und $1 \leq y \leq 3$), bei der die Mischbesetzung und die Lagepräferenzen ausführlich diskutiert wurden.

Da man insbesondere am Einbau magnetisch aktiver 3d-Metalle interessiert ist, führten Vorarbeiten während der Diplomarbeit [25] zu den Reihen $Ti_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$ und $Zr_2Fe_{1-\delta}Ru_{5-x+\delta}Ir_xB_2$ ($x = 1$–4, $\delta < 0.15$). [26] Aufgrund recht hoher Nebenphasenanteile eigneten sich diese Phasen jedoch nur eingeschränkt für magnetische Untersuchungen. Erst die Synthese der nachfolgend beschriebenen scandiumhaltigen Phasen führte zu besseren Produkten.

5.1.1 Phasenanalyse und Metallographische Untersuchung

Die quinären Phasen der $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$-Reihe für $x = 1$, 2, 3 und 4 wurden gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift (siehe Abschnitt 2.1.1, Seite 13) dargestellt und mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Hauptphase im $Ti_3Co_5B_2$-Typ konnte in allen Produkten problemlos identifiziert werden. In den Pulverdiffraktogrammen war eine geringe Zahl schwacher Reflexe zu beobachten, die der Hauptphase nicht zugeordnet werden konnten. Diese Reflexe konnten hexagonal indiziert und als intermetallische Phase $Ru_{1-x}Fe_x$ (Mg-Typ, Raumgruppe $P6_3/mmc$, Z=2) [118] identifiziert werden. Die Gitterparameter der Nebenphase nehmen mit steigendem Iridiumanteil im Ansatz zu. Der Anteil an Fe, x, wurde anhand der Gitterparameter auf ca. 0.1 bis 0.3 abgeschätzt.

EDX-Messungen bestätigten dies (s. u.) und zeigten zusätzlich, dass in den iridiumreichen Phasen die Nebenphase neben Ruthenium und Eisen auch Iridium enthält. Die Nebenphase ist in dem Fall als $Ru_{1-x-y}Ir_xFe_y$ zu bezeichnen. Dies erklärt auch die Zunahme der Gitterparameter auf der iridiumreichen Seite. Mit diesen Informationen wurden an den Produkten Rietveldverfeinerungen durchgeführt, um den Anteil der Nebenphasen abzuschätzen. Die Verfeinerungen sind im Anhang (Abbildungen D.13 bis D.16, Seiten 170 bis 171) aufgeführt. Der Anteil der oben genannten Nebenphasen beträgt maximal 8 %. Als Strukturmodell für die Rietveldverfeinerungen wurden die Einkristalldaten verwendet. Die im späteren Verlauf dieses Kapitels noch diskutierten Ru/Ir-Lagepräferenzen, die durch die Einkristalluntersuchungen festgestellt wurden, konnten auch durch die Rietveld-Analysen qualitativ bestätigt werden.

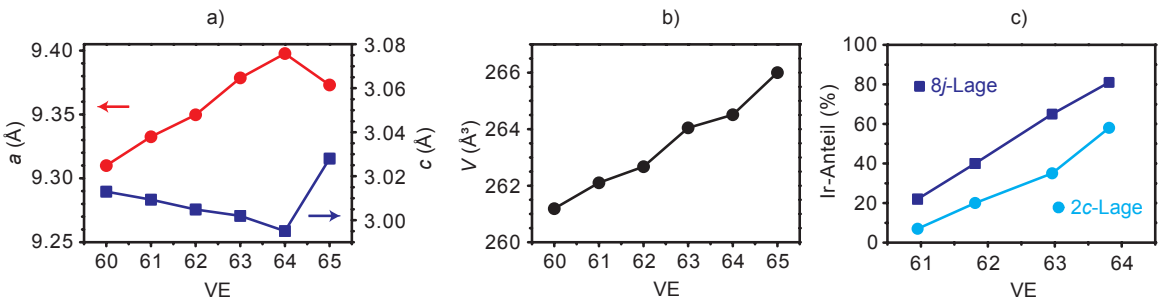


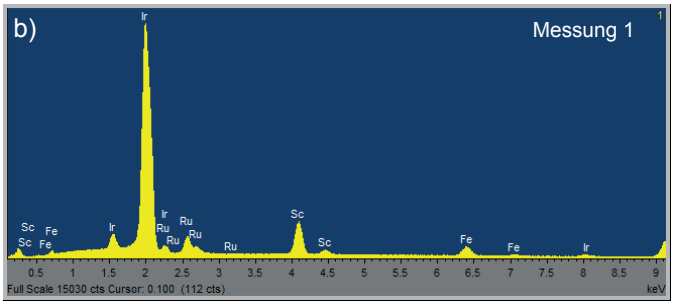
Abbildung 5.1: a) Gitterparameter, b) Elementarzellvolumen und c) Iridiumanteil auf den Wyckoff-Lagen $8j$ und $2c$ als Funktion der Valenzelektronenzahl (VE) in der Reihe $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$. Die Werte für die beiden quaternären Verbindungen wurden der Literatur entnommen.[16,17]

In Abbildung 5.1a ist der Verlauf der Gitterparameter in der $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$-Reihe als Funktion der Valenzelektronenzahl dargestellt. Zusätzlich zu den Daten der quinären Phasen sind die der Literatur[16,17] entnommenen Werte der beiden quaternären Phasen aufgeführt. Es zeigt sich, dass a und c über die ganze Reihe in entgegengesetzte Richtungen verlaufen. Dabei nimmt a zunächst mit steigendem Iridiumgehalt zu, c nimmt ab. Zwischen den Phasen $Sc_2FeRuIr_4B_2$ und $Sc_2FeIr_5B_2$ kehrt sich der Verlauf um: c wird größer, während a kleiner wird. Trotz dieses unregelmäßigen Verlaufs nimmt das Elementarzellvolumen mit steigendem Iridiumgehalt über die ganze Reihe hin stetig zu (Abbildung 5.1b). Ein vergleichbares Verhalten wurde auch schon in anderen quinären Reihen des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps festgestellt.[20,22,26] Dieses Verhalten wird

Probe „$Sc_2FeRuIr_4B_2$“

a)

Messung	Sc	Fe	Ru	Ir
1	26.0	9.8	11.4	52.8
2	25.8	9.6	11.8	52.8
3	26.2	9.2	11.3	53.3
4	25.4	9.7	11.3	53.7
5	25.6	9.8	11.4	53.1
6	25.4	9.5	11.5	53.5
7	25.8	9.6	11.1	53.5
8	25.8	9.3	11.5	53.4
9	25.4	9.7	11.7	53.2
10	25.4	10.0	11.2	53.4
Mittelwert	25.7	9.6	11.4	53.3
Standardabw.	0.3	0.2	0.2	0.3



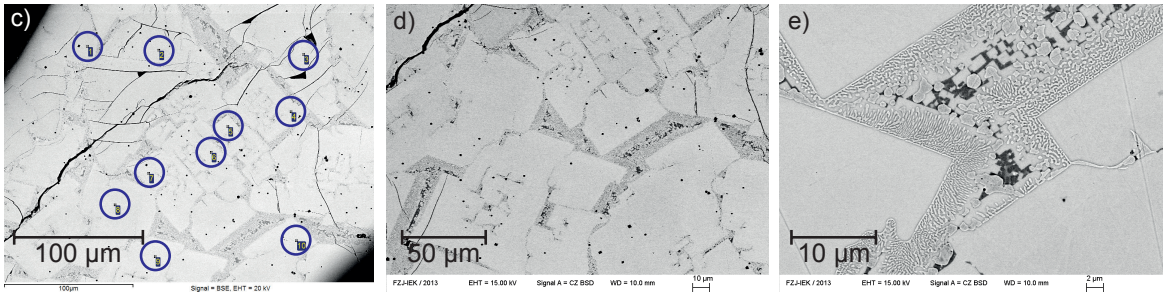


Abbildung 5.2: Metallographische Untersuchung an $Sc_2FeRuIr_4B_2$. Tabelle a) enthält die EDX-Ergebnisse an 10 verschiedenen Messpunkten auf jeweils unterschiedlichen Körnern. b) ist das Röntgenspektrum des ersten Messpunkts. c) – e) zeigen REM-Aufnahmen des Gefüges bei verschiedenen Vergrößerungsfaktoren (Der Kontrast der Abbildungen wurde zur besseren Sichtbarkeit angepasst).

im weiteren Verlauf noch ausführlicher im Zusammenhang mit der Änderung der magnetischen Eigenschaften diskutiert.

Die elementare Zusammensetzung der Proben wurde durch EDX-Analysen bestimmt. Hierbei wurden sowohl die Einkristalle, als auch metallografisch aufgearbeitete, geschliffene, polykristalline Proben untersucht. Beispielhaft ist für die Probe $Sc_2FeRuIr_4B_2$ die metallographische Analyse in Abbildung 5.2 dargestellt. In Teilabbildung a) sind die Messwerte an unterschiedlichen Körnern des Gefüges aufgelistet, die an den in c) markierten Messpunkten aufgenommen wurden. Die Untersuchungen bestätigten die Ergebnisse der Einkristalluntersuchung und liegen nahe an den Einwaagen. Der Anteil an Scandium und Iridium wird hierbei leicht überschätzt, während der Anteil an Eisen und Ruthenium leicht unterschätzt wird. Die Nebenphasen liegen in den Bereichen zwischen den Körnern vor; einer dieser Bereiche ist in d) und e) bei stärkerer Vergrößerung dargestellt. In der untersuchten Probe wurde zum einen die intermetallische Phase $Ru_{1-x-y}Ir_xFe_y$ gefunden, zum anderen eine borreiche Phase, die Scandium, Eisen und Ruthenium enthält. Während erstere Phase auch mittels Pulverdiffraktometrie identifiziert werden konnte, ist die zweite Nebenphase bisher nur durch die EDX-Untersuchung zu identifizieren. Dies deutet darauf hin, dass der Anteil dieser Nebenphase sehr gering ist. Auch bei den anderen Proben bestätigte die EDX-Analyse die Zusammensetzungen, die durch die Einkristallstrukturanalyse erhalten wurden.

5.1.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Von allen Produkten wurden Einkristalle untersucht, deren Ergebnisse in Tabelle 5.1 zusammengefasst sind. Die ausführlichen Einkristalldaten finden sich in Anhang E.19 ff., ab Seite 210. Alle untersuchten Einkristalle bestätigen die Isotypie der Phasen im $Ti_3Co_5B_2$-Typ. Die Strukturlösung und -verfeinerung verliefen unproblematisch. Es wurden vollbesetzte Lagen für Scandium (Wyckoff-Symbol $4g$), Eisen ($2a$) und Bor ($4g$) gefunden. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich nur in der Ru/Ir-Mischbesetzung auf den Wyckoff-Lagen $8j$ und $2c$. Hierbei zeigt sich eine deutliche Lagepräferenz des Rutheniums für die $2c$- und des Iridiums für die $8j$-Lage: In der rutheniumreichen Phase $Sc_2FeRu_{4.05(8)}Ir_{0.95(8)}B_2$ ist die Lage $2c$ mit 93(2) % Ruthenium besetzt, wohingegen die Lage $8j$ nur 78(2) % Ruthenium enthält. Bei einer gleichmäßigen Verteilung würde auf beiden Lagen ein Ru/Ir-Verhältnis von 81:19 vorliegen. Sogar in der iri-

diumreichen Phase $Sc_2FeRu_{1.2(1)}Ir_{3.8(1)}B_2$ befinden sich noch 42(2) % Ruthenium auf der 2*c*-Lage. Weder in der Pulveruntersuchung noch in der Einkristalluntersuchung konnten Überstrukturreflexe beobachtet werden, die auf eine eventuelle Ordnung der gemischten Lagen hindeuten. Eine entsprechende Lagepräferenz konnte auch schon in den im Kapitel 4.2 beschriebenen Phasen $Ti_{3-x}Ru_{5-y}Ir_yB_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 1$ und $1 \leq y \leq 3$) und in $M_2Fe_{1-x}Ru_{5-x+y}Ir_xB_2$ (M = Ti, Zr)[26] beobachtet werden. In den quinären Reihen $Sc_2FeRu_{5-x}Rh_xB_2$ und $Ti_2FeRu_{5-x}Rh_xB_2$ konnte eine analoge Ru/Rh-Lagepräferenz dagegen nicht untersucht werden, da Ruthenium und Rhodium mittels Röntgen-Diffraktometrie nicht hinreichend unterschieden werden kann. Es gibt allerdings theoretische Untersuchungen, die darauf hindeuten, dass sowohl Iridium als auch Rhodium die Lage 8*j* bevorzugen.[24]

Tabelle 5.1: Ausgewählte Einkristalldaten der Reihe $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$.

Formel	$Sc_2FeRu_{4.05(8)}Ir_{0.95(8)}B_2$	$Sc_2FeRu_{3.2(1)}Ir_{1.8(1)}B_2$
VEZ	61.0	61.8
R_1; wR_2 (alle I)	0.0544; 0.0817	0.0601; 0.0853
RED (e·Å^{-3})	–3.832 / 2.587	–3.811 / 3.459
8*j*-Lage	78(2) % Ru / 22(2) % Ir	60(2) % Ru / 40(2) % Ir
2*c*-Lage	93(2) % Ru / 7(2) % Ir	80(2) % Ru / 20(2) % Ir
Formel	$Sc_2FeRu_{2.04(7)}Ir_{2.96(7)}B_2$	$Sc_2FeRu_{1.2(1)}Ir_{3.8(1)}B_2$
VEZ	63.0	63.8
R_1; wR_2 (alle I)	0.0348; 0.0408	0.0433; 0.0612
RED (e·Å^{-3})	–2.713 / 2.032	–3.803 / 2.906
8*j*-Lage	35(2) % Ru / 65(2) % Ir	19(2) % Ru / 81(2) % Ir
2*c*-Lage	65(2) % Ru / 35(2) % Ir	42(2) % Ru / 58(2) % Ir

Bei einzelnen Einkristallen wurde festgestellt, dass die Verfeinerung einer Mischbesetzung auf der 2*a*-Lage von Eisen mit einem elektronenreicheren Element (Ru oder Ir) möglich ist. Das Vorliegen einer solchen Mischbesetzung ist für diese Lage nicht unbekannt und wurde schon in den isotypen zirkoniumhaltigen Phasen $Zr_2Fe_{1-\delta}Ru_{5+\delta}B_2$[24] und $Zr_2Fe_{1-\delta}Ru_{5-x+\delta}Ir_xB_2$ (x = 1–4, $\delta < 0.15$)[26] beobachtet. Auch deuteten die EDX-Untersuchungen auf eine mögliches Eisendefizit hin. Die Verfeinerung dieser Fe/Ru- bzw. Fe/Ir- Mischbesetzungen führte jedoch nicht zu einer signifikant besseren Verfeinerung und die Menge an Ruthenium bzw. Iridum in der Mischbesetzung war nicht größer als

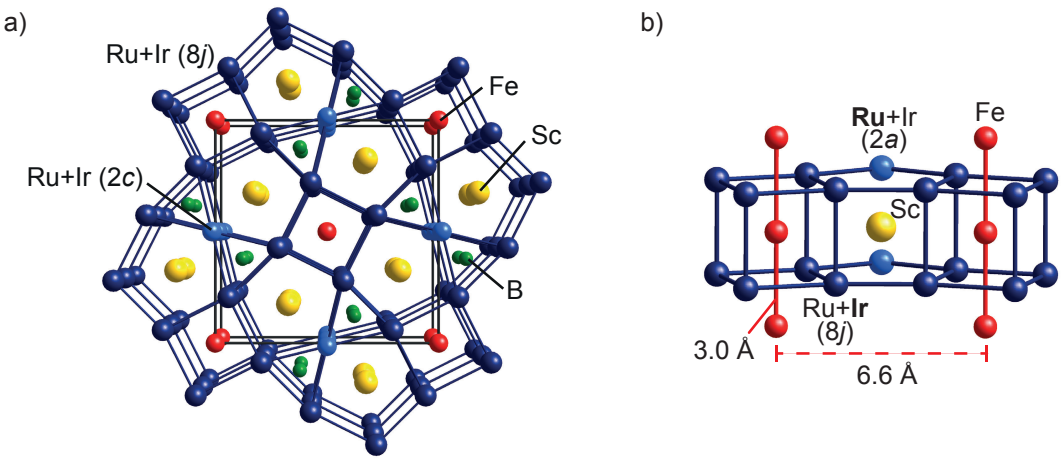


Abbildung 5.3: Kristallstruktur von $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$. a) Projektion entlang [001], b) Ausschnitt der Struktur, der die Eisenketten entlang [001] hervorhebt.

ihr ein- bis dreifacher Standardfehler. Es wurde weshalb auf eine explizite Verfeinerung dieser Mischbesetzungen verzichtet. Die verfeinerten Summenformeln aller vier Phasen liegen in guter Übereinstimmung mit dem eingewogenem Elementverhältnis, deshalb werden weiterhin diese zur Bezeichnung der Phasen verwendet.

In Abbildung 5.3a ist die Kristallstruktur der Phasen der $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$-Reihe abgebildet. Die Ruthenium- und Iridiumatome auf den mischbesetzten Lagen bilden Netze aus trigonalen, tetragonalen Prismen, in deren Mitte sich die anderen Elemente befinden. Die Lage innerhalb der trigonalen Prismen, wie in allen bisher in diesem Strukturtyp beobachteten Phasen, wird durch Bor eingenommen. Eisen besetzt das Zentrum der tetragonalen Prismen und das größere Scandium die pentagonalen Prismen.

Die Abstände in der $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$-Reihe sind vergleichbar mit denen in isotypen Reihen, z. B. in $M_2Fe_{1-\delta}Ru_{5-x+\delta}Ir_xB_2$ (M=Ti, Zr).[26] Die Eisenatome, die Ketten entlang der [001]-Richtung bilden, liegen innerhalb der Ketten in einem Abstand zwischen 2.99 Å und 3.01 Å. Diese Abstände eignen sich hervorragend für die Ausbildung kooperativer magnetischer Wechselwirkungen, wie sie auch in den anderen Reihen dieses Strukturtyps beobachtet wurden.[20,22] Der Abstand zwischen den Fe-Ketten beträgt ca. 6.6 Å, weshalb zwischen den Ketten nur schwache, indirekte magnetische Wechselwirkungen möglich sind (Abbildung 5.3b).

5.1.3 Magnetische Untersuchung

Bevor die magnetischen Eigenschaften der neuen quinären Phasen diskutiert werden, sollen zuvor die magnetischen Eigenschaften der beiden quaternären Randphasen $Sc_2FeRu_5B_2$ (60 VE) und $Sc_2FeIr_5B_2$ (65 VE) in Erinnerung gerufen werden. Anschließend werden die quinären Phasen mit den Valenzelektronenzahlen 61, 62, 63 und 64 diskutiert, wobei ein Vergleich sowohl mit den beiden Randphasen als auch mit den bekannten Phasen der Reihen $Sc_2FeRu_{5-x}Rh_xB_2$ [22] und $Ti_2FeRu_{5-x}Rh_xB_2$ [20] erfolgen wird.

Wie schon erwähnt, besitzen die untersuchten Proben einen kleinen Anteil einer Nebenphase: $Ru_{1-x}Fe_x$ ($x < 0.3$) auf der rutheniumreichen Seite bzw. $Ru_{1-x-y}Ir_xFe_y$ (x, $y < 0.3$) auf der iridiumreichen Seite. Eine Synthese und Untersuchung der Phase $Ru_{1-x}Fe_x$ für $x = 0.25$ zeigte einen temperaturunabhängigen, schwachen Paramagnetismus (Pauli-Paramagnetismus). Ein solches Verhalten ist in Übereinstimmung mit der Literatur, die für einen Bereich von $0 < x < 0.87$ ebenfalls Pauli-Paramagnetismus beschreibt.[119] Die beobachteten, temperaturabhängigen magnetischen Ordnungen sollten damit alleine den Hauptphasen zuzuordnen sein. Eine Übersicht über die magnetischen Daten der $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$-Reihe gibt Tabelle 5.2.

Magnetische Eigenschaften der Phasen $Sc_2FeRu_5B_2$ und $Sc_2FeIr_5B_2$

Die von *Jung et al.* untersuchten Phasen $Sc_2FeRu_5B_2$ und $Sc_2FeIr_5B_2$ zeigen jeweils magnetische Ordnungsphänomene bei tieferen Temperaturen. Die χ^{-1}-T-Kurve der valenzelektronenarmen Phase $Sc_2FeRu_5B_2$ (60 VE) zeigt zwei lineare Bereiche, für die eine Extrapolation gemäß dem Curie-Weiß-Gesetz zu negativen Weiß-Temperaturen von –207 K bzw. –995 K führt und somit auf starke antiferromagnetische Wechselwirkungen deutet. Die Curie-Konstanten von $5.4{\cdot}10^{-5}\,m^3\,K\,mol^{-1}$ und $2.4\cdot10^{-5}\,m^3\,K\,mol^{-1}$ entsprechen paramagnetischen Momenten von $5.8\,\mu_B$ bzw. $3.9\,\mu_B$.[16] *Nagelschmitz* gibt als mögliche Ursache für die zwei unterschiedlichen Temperaturbereiche, in denen jeweils Curie-Weiß-Verhalten beobachtet wird, das Vorliegen unterschiedlicher Wechselwirkungen innerhalb und zwischen den Eisenketten an.[16]

Der Magnetismus der Phase $Sc_2FeIr_5B_2$ zeigt ebenfalls einige Besonderheiten. Das Hochtemperaturverhalten folgt einem modifizierten Curie-Weiß-Gesetz und führt zu einer Weiß-Konstante von +241 K, was auf eindeutige ferromagnetische Wechselwir-

Tabelle 5.2: Magnetische Daten der $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$-Reihe.

		Paramagnetischer Bereich						Hysterese	
x	VE	$\mu_{\text{eff}}{}^a$	C ($\text{m}^3\,\text{K}\,\text{mol}^{-1}$)	$\mu_{\text{a}}{}^b$ (μ_{B})	θ (K)	$T_{\text{CW}}{}^c$ (K)	T_{C} (K)	$\mu_{\text{a}}{}^d$ (μ_{B})	H_{C} ($\text{k}\,\text{A}\,\text{m}^{-1}$)
1	61	2.9	$1.039(8)\cdot10^{-5}$	2.57	–80(2)	100		0.07	13.5
2	62	3.6	kein Curie-Weiß-Verhalten					0.09	51.6
3	63		$2.845(6)\cdot10^{-5}$	4.25	+44.3(4)	100	85	0.45	52.4
4	64		$3.59(4)\cdot10^{-5}$	4.78	+155(3)	330	150	2.19	0.4

[a] Zahl der effektiven Bohr-Magnetonen bei 350 K.
[b] Aus der Curie-Konstante C berechnetes magnetisches Moment.
[c] Untere Grenze des Curie-Weiß-Bereiches.
[d] Atomares magnetisches Dipolmoment bei $T = 5$ K und $B_0 = 5$ T.

kungen verweist. Die μ_{a}-T-Kurven bei verschiedenen Feldstärken zeigen jedoch einen antiferromagnetischen Übergang bei ca. 190 K, das heißt die μ_{a}-T-Kurve durchläuft ein Maximum.[16,17] Die Abhängigkeit der magnetischen Ordnung von der Feldstärke wird als Metamagnetismus bezeichnet.[120,121]

Abnehmende antiferromagnetische Wechselwirkungen von $Sc_2FeRu_4IrB_2$ nach $Sc_2FeRu_3Ir_2B_2$

$Sc_2FeRu_4IrB_2$ (61 VE) Die χ^{-1}-T-Kurve (Abbildung 5.4) von $Sc_2FeRu_4IrB_2$ zeigt zwischen 2 K und 350 K in keinem Bereich lineares Curie-Weiß-Verhalten, sondern auch im Bereich höherer Temperaturen einen leicht konkaven Verlauf. Eine Regressionsrechnung auf Basis eines modifizierten Curie-Weiß-Gesetzes $\chi_{\text{mol}} = \chi_0 + C/(T - \theta)$ für Temperaturen größer als 100 K führt zu einer Curie-Konstante von $C = 1.039(9) \cdot 10^{-5}\,\text{m}^3\,\text{K}\,\text{mol}^{-1}$, was einem paramagnetischen Moment von $\mu = 2.57\,\mu_{\text{B}}$ entspricht. Die leichte Abweichung vom linearen Verlauf lässt sich durch einen kleinen temperaturunabhängigen Anteil ($\chi_0 = 1.41(2) \cdot 10^{-8}\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1}$) der Leitungselektronen (Pauli-Paramagnetismus) erklären. Dieser kann entweder aus der Hauptphase selbst stammen, aus der Nebenphase $Ru_{1-x}Fe_x$ oder anteilig aus beiden. Die stark negative Weiß-Konstante ($\theta = -80(2)$ K) deutet auf überwiegende antiferromagnetische Wechselwirkungen hin. Ein Hinweis darauf ist auch die Größe des effektiven magnetischen Moments. Dieses liegt bei 350 K bei $\mu_{\text{eff}} = 2.9\,\mu_{\text{B}}$ und ähnelt damit dem der ebenfalls antiferromagnetischen Phase $Sc_2FeRu_4RhB_2$ (61 VE, $\mu_{\text{eff}}\,(350\,\text{K}) = 3.1\,\mu_{\text{B}}$.[22] Die iridium- und die rhodiumhaltige Phase ähneln sich auch in einem weiteren

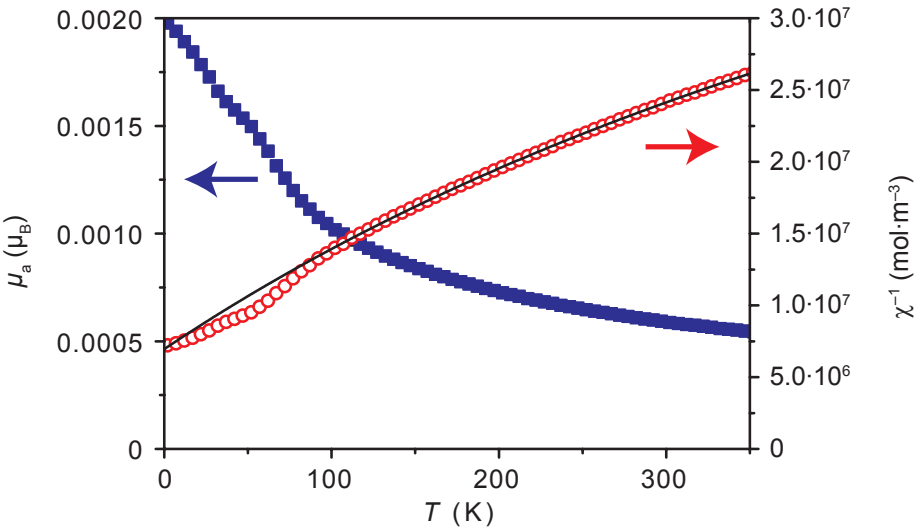


Abbildung 5.4: μ_a-T und χ^{-1}-T-Kurve von $Sc_2FeRu_4IrB_2$ bei $B_0 = 0.1\,\mathrm{T}$. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung an das modifizierte Curie-Weiß-Gesetz.

Punkt. So zeigt $Sc_2FeRu_4RhB_2$ bei niedrigen Feldstärken ($< 0.1\,\mathrm{T}$) eine ferrimagnetische Ordnung. Die χ^{-1}-T-Kurve von $Sc_2FeRu_4IrB_2$ zeigt ebenfalls einen Verlauf, der für eine ferrimagnetische Ordnung typisch ist. Dies resultiert in einem atomaren magnetischen Dipolmoment von $\mu_a = 0.07\,\mu_B$ bei 5 K und 5 T, das mit dem Wert der rhodiumhaltigen Phase ($0.08\,\mu_B$) vergleichbar ist. Eine feldabhängige Messung zeigt eine schmale Hysterese ($H_c = 13.5\,\mathrm{k\,A\,m^{-1}}$), allerdings liegt der pfadabhängige Bereich bei kleinen Feldstärken, wohingegen die Kurve bei höheren Feldstärken in ein lineares, pfadunabhängiges Verhalten übergeht (siehe Abbildung 5.7a).

$Sc_2FeRu_3Ir_2B_2$ (62 VE) Erhöht man die Valenzelektronenzahl um eins auf 62, so erhält man die Phase $Sc_2FeRu_3Ir_2B_2$. Die χ^{-1}-T-Kurve dieser Phase zeigt kein (modifiziertes) Curie-Weiß-Verhalten über den gesamten Messbereich von 2 K bis 400 K. Der μ_{eff}-Wert von $3.6\,\mu_B$ ist ca. $0.7\,\mu_B$ höher als der der zuvor diskutierten Phase und deutet auf schwächere antiferromagnetische Wechselwirkungen hin. Ein ähnliches Verhalten wurde in den entsprechenden rhodiumbasierten Phasen beobachtet, wo es zwischen $Sc_2FeRu_4RhB_2$ und $Sc_2FeRu_3Rh_2B_2$ ebenfalls zu einem Anstieg des effektiven magnetischen Moments mit steigendem Rhodiumgehalt (um $0.4\,\mu_B$) kommt.[22] Die Abnahme antiferromagnetischer Wechselwirkungen wird auch durch die feldabhängige

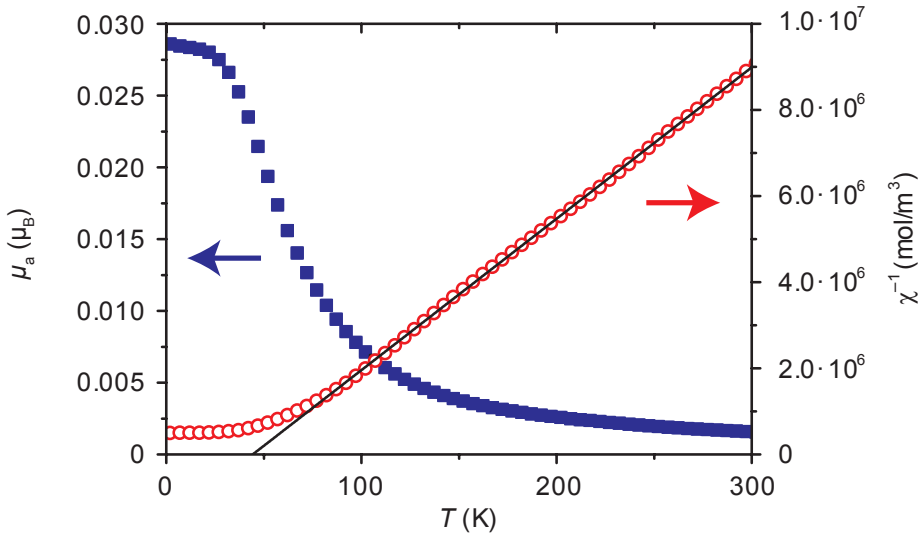


Abbildung 5.5: μ_a-T und χ^{-1}-T-Kurve von $Sc_2FeRu_2Ir_3B_2$ bei $B_0 = 0.1\,\mathrm{T}$. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung an das Curie-Weiß-Gesetz.

Messung bestätigt, die im Vergleich zur iridiumärmeren Phase ein höheres Moment von $\mu_a = 0.09\,\mu_B$ und eine deutlich größere Koerzitivfeldstärke von $H_c = 51.6\,\mathrm{k\,A\,m^{-1}}$ (jeweils bei 5 K) aufweist (siehe Abbildung 5.7b).

Ursächlich für die kompliziert verlaufenden Kennlinien, wie schon bei den rhodiumhaltigen Phasen, könnte das Vorliegen konkurrierender ferro- und antiferromagnetischer Wechselwirkungen sein, die innerhalb und zwischen den Eisenketten vorliegen. Ein Hinweis darauf ist auch das Vorliegen einer inkommensurablen magnetischen Ordnung entlang der kristallographischen c-Achse, wie sie durch theoretische Rechnungen an der $Sc_2FeRu_4RhB_2$-Phase vorhergesagt wurde.[23]

Zunehmende ferromagnetische Wechselwirkungen von $Sc_2FeRu_2Ir_3B_2$ nach $Sc_2FeRuIr_4B_2$

$Sc_2FeRu_2Ir_3B_2$ (63 VE) Für die Phase $Sc_2FeRu_2Ir_3B_2$ zeigt die Auftragung der reziproken Suszeptibilität gegen die Temperatur (siehe Abbildung 5.5) für Temperaturen über ca. 85 K Curie-Weiß-Verhalten. Eine Weiß-Konstante von +44.3(4) K zeigt, dass ferromagnetische Wechselwirkungen überwiegen. Die Curie-Konstante beträgt $C = 2.845(6) \cdot 10^{-5}\,\mathrm{m^3\,K\,mol^{-1}}$. Dies entspricht einem paramagnetischen Moment von $\mu = 4.25\,\mu_B$. Eine feldabhängige Messung bei 5 K liefert eine Hystereseschleife mit der

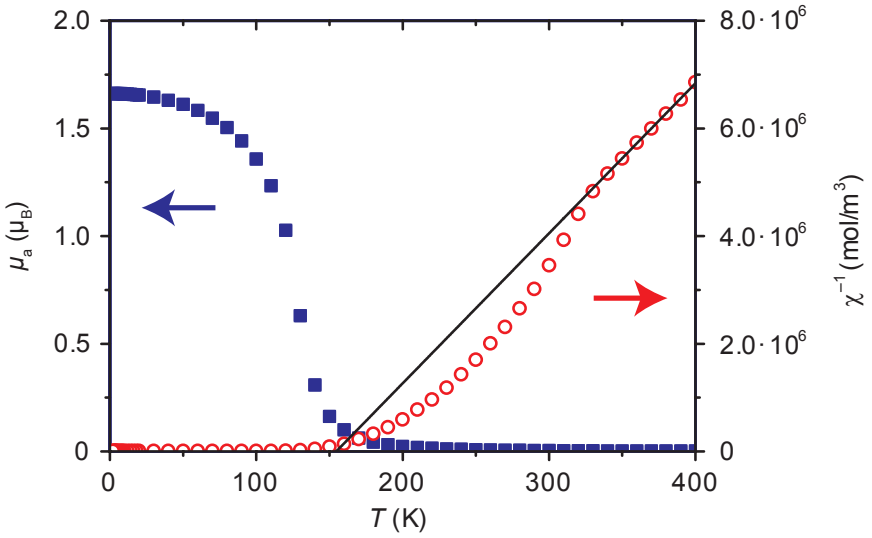


Abbildung 5.6: μ_a-T und χ^{-1}-T-Kurve von $Sc_2FeRuIr_4B_2$ bei $B_0 = 0.1\,\mathrm{T}$. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung an das Curie-Weiß-Gesetz.

bisher größten beobachteten Koerzitivfeldstärke eines Übergangsmetallborids ($H_c = 52.4\,\mathrm{k\,A\,m^{-1}}$, siehe Abbildung 5.7c). Allerdings ist das atomare magnetische Moment (bei 5 K und 5 T) weiterhin klein, nämlich nur $0.45\,\mu_B$ pro Formeleinheit. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem der valenzelektronengleichen rhodiumhaltigen Phase $Ti_2FeRu_4RhB_2$ ($0.6\,\mu_B$),[20] wobei die Hysterese in dieser Verbindung gesättigt ist, in $Sc_2FeRu_2Ir_3B_2$ dagegen nicht.

$Sc_2FeRuIr_4B_2$ (64 VE) Die χ^{-1}-T- und μ_a-T-Kurven für die Phase $Sc_2FeRuIr_4B_2$ sind in Abbildung 5.6 abgebildet. Der Verlauf von χ^{-1} zeigt erst ab ca. 320 K Curie-Weiß-Verhalten. Eine Weiß-Konstante von +155(3) K deutet auf starke ferromagnetische Wechselwirkungen. Die Curie-Konstante beträgt $C = 3.59(4) \cdot 10^{-5}\,\mathrm{m^3\,K\,mol^{-1}}$. Das daraus resultierende paramagnetische Moment beträgt $\mu = 4.78\,\mu_B$. Die feldstärkeabhängige Messung zeigt eine Sättigung mit einem Sättigungsmoment von $2.19\,\mu_B$ bei 5 T und 5 K (siehe Abbildung 5.7d), dem höchsten Wert der ganzen Reihe. Die Koerzitivfeldstärke beträgt dagegen nur noch $H_c = 0.4\,\mathrm{k\,A\,m^{-1}}$ und ist damit der kleinste Wert der Reihe.

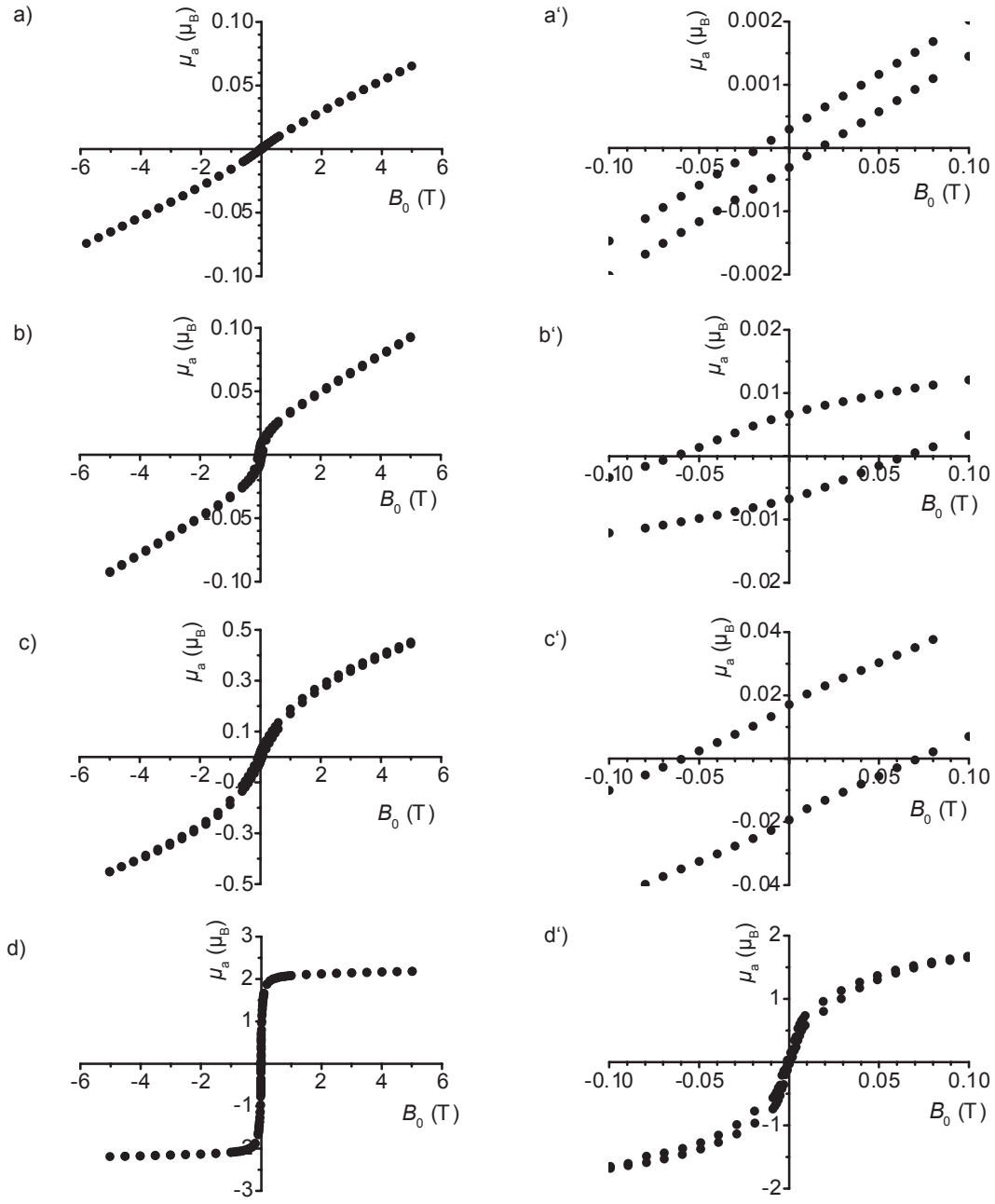


Abbildung 5.7: Hystereseschleifen der Phasen $Sc_2FeRu_4IrB_2$ (a), $Sc_2FeRu_3Ir_2B_2$ (b), $Sc_2FeRu_2Ir_3B_2$ (c) und $Sc_2FeRuIr_4B_2$ (d) im Bereich von –5 bis +5 T bei 5 K (links). Die Diagramme rechts zeigen Ausschnittsvergrößerungen im Bereich von –0.1 bis +0.1 T.

Änderung der magnetische Eigenschaften als Funktion der Valenzelektronenzahl

Die beiden Randphasen der $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$-Reihe, das heißt für $x = 0$ und $x = 5$ zeigen unterschiedliche magnetische Ordnungen. $Sc_2FeRu_5B_2$ zeigt eine antiferromagnetische Ordnung,[16] während $Sc_2FeIr_5B_2$ mit metamagnetischem Verhalten mit überwiegend ferromagnetischen Wechselwirkungen beschrieben wird.[17] Die in dieser Arbeit schrittweise vorgenommene Substitution von Ruthenium durch Iridium sollte also einen Einfluss auf die magnetische Ordnung der Phasen haben, gleichwohl das magnetisch aktive Element Eisen unangetastet bleibt. Geht man von den beiden quaternären Randphasen aus, so ist für die quinären Phasen zu erwarten, dass die antiferromagnetischen Eigenschaften mit steigendem Iridiumgehalt abnehmen, während ferromagnetische Eigenschaften deutlicher hervortreten.

In der Tat führt die erste Ru-Ir-Substitution zu einem Anstieg der Weiß-Konstante von $\theta = -995\,\mathrm{K}$ bzw. $-207\,\mathrm{K}$ für $Sc_2FeRu_5B_2$ (60 VE) auf $\theta = -80\,\mathrm{K}$ für $Sc_2FeRu_4IrB_2$ (61 VE). Dies weist auf deutlich stärkere, antiferromagnetische Wechselwirkungen in $Sc_2FeRu_5B_2$ hin.

Das Hinzufügen eines weiteren Valenzelektrons erhöht die Valenzelektronenzahl auf 62. Da die χ^{-1}-T Kurve dieser Phase bis 400 K kein lineares Verhalten zeigt, kann keine Weiß-Konstante bestimmt werden. Trotzdem ist zu erwarten, dass die antiferromagnetischen Wechselwirkungen weiter abnehmen. Ein deutlicher Hinweis hierauf ist die Zunahme des effektiven magnetischen Moments μ_{eff}, das von $Sc_2FeRu_4IrB_2$ (61 VE) nach $Sc_2FeRu_3Ir_2B_2$ (62 VE) um $0.7\,\mu_{\mathrm{B}}$ zunimmt (bei 350 K). Dies ist annähernd der gleiche Wert wie der im vorigen Valenzelektronenschritt von 60 VE nach 61 VE ($0.8\,\mu_{\mathrm{B}}$). Eine Zunahme des effektiven magnetischen Moments bei gleichem Feld und Temperatur zeigt, dass mehr magnetische Momente entkoppelt wurden und somit die antiferromagnetischen Wechselwirkungen, die diese Koppelung verursachen, schwächer ausfallen. Ein ähnliches Verhalten konnte auch in der rhodiumbasierten Reihe festgestellt werden.[22]

Der nächste Substitutionsschritt, von 62 VE in $Sc_2FeRu_3Ir_2B_2$ auf 63 VE in $Sc_2FeRu_2Ir_3B_2$, führt zu einer Phase, in der zum ersten Mal mehr Iridium als Ruthenium vorliegt. Es ist zu erwarten, dass die magnetischen Eigenschaften der Phase sich mehr denen der quaternären Phase $Sc_2FeIr_5B_2$ annähern. Dies würde verstärkte ferromagnetische Wechselwirkungen zur Folge haben. Tatsächlich zeigt $Sc_2FeRu_2Ir_3B_2$

als erste Phase ein Curie-Weiß-Verhalten mit einer Weiß-Konstante von +44 K, was auf ferromagnetische Wechselwirkungen hindeutet. Ebenfalls ist das atomare magnetische Moment deutlich gestiegen; es beträgt (bei 5 K und 5 T) 0.45 μ_B und ist damit fünf mal größer als das der vorigen Phase mit 62 Valenzelektronen.

Eine weitere Erhöhung der Valenzelektronenzahl auf 64 verstärkt die ferromagnetischen Wechselwirkungen noch einmal deutlich. Die Weiß-Konstante ist um mehr als 100 K größer als die der vorherigen Phase und damit die höchste der ganzen Reihe. Die Hysterese der Phase zeigt ebenfalls schon bei niedrigen Feldstärken Sättigung und besitzt das höchste Moment (2.19 μ_B bei 5 K und 5 T, Abbildung 5.7d).

Der Trend der ansteigenden Weiß-Konstanten setzt sich fort: Die quaternäre Randphase $Sc_2FeIr_5B_2$ besitzt mit einer Weiß-Konstanten von 241 K einen nochmals um fast 100 K höheren Wert als die von $Sc_2FeRuIr_4B_2$. Wie schon erwähnt, zeigt das magnetische Verhalten von $Sc_2FeIr_5B_2$ eine weitere Besonderheit, nämlich einen metamagnetischen Übergang mit einer Néel-Temperatur von $T_N \approx 190$ K.[17] Dies deutet darauf hin, dass auch in den rutheniumarmen bzw. rutheniumfreien Phasen nach wie vor, wenn auch schwache, antiferromagnetische Wechselwirkungen vorliegen. Das Vorliegen antiferromagnetischer Wechselwirkungen ist auch in anderen rutheniumfreien Phasen beobachtet worden. So besitzen die beiden rhodiumhaltigen Phasen $Sc_2MnRh_5B_2$ und $Mg_2FeRh_5B_2$ (beide $T_N \approx 130$ K) ebenfalls einen metamagnetischen Übergang.[18]

Ein weitere Eigenschaft der untersuchten Phasen, die mit der Änderung der magnetischen Eigenschaften korreliert, sind die Gitterparameter. In Abbildung 5.1 sind diese als Funktion der Valenzelektronenzahl abgebildet. Der Verlauf der Gitterparameter a und c zeigt beim Übergang von der Phase mit 64 VE auf die Phase mit 65 VE, das heißt von der quinären Phase zur quaternären, rutheniumfreien Phase, eine Anomalie: Der Verlauf kehrt sich um. Ein ähnliches Verhalten wurde auch schon in den rhodiumhaltigen Reihen $Sc_2FeRu_{5-x}Rh_xB_2$[22] und $Ti_2FeRu_{5-x}Rh_xB_2$[20] beobachtet und geht einher mit einer überraschenden Änderung der magnetischen Eigenschaften beim Übergang von den quinären zu den quaternären Phasen. So ist die quaternäre Phase $Sc_2FeRh_5B_2$ zwar wie erwartet ein Ferromagnet, allerdings zeigt das Hochtemperaturverhalten mit einem Maximum in der Magnetisierung bei ca. 650 K, also deutlich über der Curie-Temperatur, ein ungewöhnliches und bisher unerklärliches Verhalten. Ebenfalls liegt eine auf einen bestimmten Temperaturbereich beschränkte Feldabhängigkeit der Ma-

gnetisierung vor.[18] Die Phase $Ti_2FeRh_5B_2$ ist ebenfalls wie erwartet ferromagnetisch, jedoch mit unerwartet kleinem magnetischen Moment und Curie-Konstante.[20]

Auch in der hier beschriebenen Reihe zeigt $Sc_2FeIr_5B_2$ ein ungewöhnliches Verhalten, das sich deutlich von den quinären Phasen unterscheidet. Während in Fortsetzung des Trends, den die vorhergehenden quinären Phasen zeigen, ein stärkeres ferromagnetisches Verhalten erwartet wird, zeigt $Sc_2FeIr_5B_2$ das Verhalten eines metamagnetischen Materials.[17] Diese unerwarteten Änderungen der magnetischen Eigenschaften lassen sich möglicherweise darauf zurückführen, dass Iridium die unvorteilhafte 2*c*-Lage alleine besetzen muss (siehe Abschnitt 5.1.2). Dies könnte auch die Ursache für die ungewöhnliche Umkehrung des Gitterparameterverlaufs sein. Auch wenn die Lagepräferenzen der Ru/Rh-Mischbesetzungen in den rhodiumhaltigen Reihen aufgrund fehlender Neutronenbeugungsuntersuchungen bisher unbekannt sind, lässt sich eine vergleichbare Lagepräferenz vermuten, die zu den oben genannten Änderungen der Gitterparameter und der magnetischen Eigenschaften auch in diesen Reihen führt.

Wie schon beschrieben und wie erwartet für den Übergang von antiferromagnetischen Wechselwirkungen zu ferromagnetischen Wechselwirkungen, steigt die Magnetisierung bei gleichem Feld mit zunehmender Valenzelektronenzahl stark an. Einen nicht so eindeutigen Trend zeigt dagegen der Verlauf der Koerzitivfeldstärke. Hierbei zeigt die iridiumarme Phase $Sc_2FeRu_4IrB_2$ (VE = 61) einen Wert von $13.5\,kAm^{-1}$ und ist damit als semi-harter Magnet klassifiziert. Ein Blick auf die Hysteresemessung dieser Phase zeigt jedoch auch ein nahezu lineares Verhalten, wie es für einen Paramagneten bzw. Antiferromagneten erwartet wird (Abbildung 5.7a). Die beiden Phasen mit Valenzelektronenzahlen von 62 und 63 zeigen dagegen die höchsten Koerzitivfeldstärken und sind beide als harte Magnete klassifiziert, wobei $Sc_2FeRu_2Ir_3B_2$ (VE = 63) mit $52.4\,kAm^{-1}$ den größten Wert annimmt. Obwohl die beiden Phasen eine hohe Koerzitivfeldstärke besitzen, ist ihre Magnetisierung ziemlich klein. Eine hohe Koerzitivfeldstärke geht also nicht zwangsläufig mit einer großen Magnetisierung einher. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in der Reihe $Ti_2FeRu_{5-x}Rh_xB_2$ beobachtet, in der auch die Phase mit einer Valenzelektronenzahl von 63 die höchste Koerzivität zeigt ($23.9\,kAm^{-1}$),[20] jedoch nicht die größte Magnetisierung besitzt. Die Tatsache, dass in beiden Reihen jeweils die Phase mit 63 VE die höchste Koerzitivfeldstärke besitzt, zeigt, dass diese nicht allein von der chemischen Zusammensetzung abhängig ist, sondern die Valenzelektronenzahl eine starke Rolle spielt.

Betrachtet man dagegen die absoluten Größen der Koerzitivfeldstärken, so erkennt man doch eine Abhängigkeit von den beteiligten Elementen. Während die Phasen aus der $Ti_2FeRu_{5-x}Rh_xB_2$-Reihe nur als semi-harte Materialien einzustufen sind, führt die Ir-Substitution zu einem magnetisch harten Material mit einer Koerzitivfeldstärke von mehr als $30\,kAm^{-1}$. $Sc_2FeRu_3Ir_2B_2$ und $Sc_2FeRu_2Ir_3B_2$ sind damit auch die ersten reinen Übergangsmetallboride, die als magnetisch hart klassifiziert werden können.

Einfluss der Ru/Ir-Mischbesetzung auf die magnetischen Eigenschaften

In der Reihe $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$ wird die Valenzelektronenzahl durch das Verhältnis von Ruthenium und Iridium eingestellt. Damit wurden zwei eindeutig mittels Röntgendiffraktometrie unterscheidbare Elemente eingesetzt, sodass deren Mischbesetzung und Lagepräferenz untersucht werden konnten (siehe Abschnitt 5.1.2). In diesem Abschnitt soll diskutiert werden, welchen Einfluss diese Mischbesetzung auf die Änderungen der magnetischen Wechselwirkungen besitzt. Eine theoretische Untersuchung der magnetischen Austauschwechselwirkungen in der Reihe $Sc_2FeRu_{5-x}Rh_xB_2$ zeigte, dass die Substitution von Ru durch Rh in $Sc_2FeRu_5B_2$ zu einem deutlichen Anstieg des Austauschparameters J_{Fe-Fe} führt und damit zu einer Änderung der langreichweitigen Ordnung und des lokalen magnetischen Moments.[23] Eine weitere theoretische Arbeit untersuchte den Einfluss einer Rh- oder Ir-Lagepräferenz auf die magnetischen Eigenschaften von $M_2Fe(Ru_{0.8}T_{0.2})_5B_2$ (M=Rh, Ir). Hierbei zeigte sich, dass die Substitution von Ruthenium durch Rhodium oder Iridium auf der $8j$-Lage die berechneten magnetischen Momente auf den Eisenatomen erhöht.[28]

Wie schon dargelegt, liegen in den Phasen der $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$-Reihe zwei kristallographische Lagen ($8j$ und $2c$) vor, die mit Ruthenium und Iridium mischbesetzt sind, wobei es eine klare Präferenz des Iridiums für die $8j$-Lage und des Rutheniums für die $2c$-Lage gibt. Das magnetisch aktive Eisen ist tetragonal-prismatisch von 8 Atomen der $8j$-Lage im Abstand von ca. 2.6 Å koordiniert. Der Abstand der Eisen-Atome zu den Atomen der $2c$-Lage ist mindestens 4.9 Å und damit ungefähr doppelt so groß wie der zu den $8j$-Atomen. Der Einfluss der Atome der $8j$-Lage auf die Eisenatome sollte damit größer sein als der der Atome der $2c$-Lage (wie auch schon in der oben genannten theoretischen Untersuchung gezeigt). Um diesen Einfluss zu untersuchen, ist besonders der Übergang von $Sc_2FeRu_3Ir_2B_2$ nach $Sc_2FeRu_2Ir_3B_2$ von Interesse, da

in ersterer Ruthenium die dominierende Spezies auf beiden kristallographischen Lagen ist, während in der zweitgenannten Phase jeweils ein Element eine Lage dominiert: In $Sc_2FeRu_2Ir_3B_2$ ist die $8j$-Lage mit einem Überschuss an Iridium (65 %) besetzt, während die $2c$-Lage mit einem Überschuss an Ruthenium (ebenfalls 65 %) besetzt ist. Das magnetische Moment dieser Phase ist mit $0.45\,\mu_B$ fünfmal so groß ist wie das der um ein Valenzelektron ärmeren Phase $Sc_2FeRu_3Ir_2B_2$ ($0.09\,\mu_B$), bei der auf beiden Lagen Ruthenium die vorherrschende Spezies ist. Dies zeigt, dass insbesondere die Anwesenheit von Iridium auf der $8j$-Lage ein entscheidender Faktor für den drastischen Anstieg des magnetischen Moments darstellt. Entsprechend besitzen die beiden verbleibenden Phasen, die rutheniumreichste und die iridiumreichste, das niedrigste bzw. höchste magnetische Moment. Da ein Anstieg des magnetischen Moments auch in den Ru/Rh-haltigen Reihen $Sc_2FeRu_{5-x}Rh_xB_2$ [22] und $Ti_2FeRu_{5-x}Rh_xB_2$ [20] beobachtet wurde, wäre auch dort die Kenntnis der Verteilung von Ruthenium und Rhodium auf den beiden Lagen $8j$ und $2c$ von großem Interesse. Auch dort ist zu erwarten, dass ein Bevorzugung von Rhodium für die $8j$-Lage vorgefunden wird. Um die Ru/Rh-Lagebesetzung zu untersuchen, ist allerdings Neutronenbeugung erforderlich.

Teil II

Boride im Perowskit-Typ

6 Ternäre und quaternäre Phasen des Ti_2Rh_6B-Strukturtyps

In diesem Kapitel wird über die Synthese und Charakterisierung neuer ternärer und quaternärer Substitutionsvarianten des Ti_2Rh_6B-Typs berichtet.

Zuerst wird in Abschnitt 6.1 ausgeführt, dass die Überlegungen, die in Teil I dieser Arbeit erfolgreich zur Vorhersage neuer Substitutionsvarianten des $Ti_3Co_5B_2$-Typs geführt haben, auch zur Vorhersage neuer Substitutionsvarianten des Ti_2Rh_6B-Typs verwendet werden können. Hierzu wird durch Anwendung eines Starre-Bänder-Modells auf die Zustandsdichte der bekannten Phase Zr_2Ir_6B abgeschätzt, in welchem Valenzelektronenbereich Substitutionen erfolgversprechend erscheinen.

Darauf basierend wird in Abschnitt 6.2 über die Substitutionsvarianten der $Zr_2Ir_{6-x}Pd_xB$-Reihe berichtet, in denen ausgehend von Zr_2Ir_6B schrittweise Iridium durch Palladium substituiert wird. In Abschnitt 6.3 folgt die analoge $Zr_2Ir_{6-x}Ni_xB$-Reihe, in der eine schrittweise Substitution von Iridium durch Nickel stattfindet.

In Abschnitt 6.4 wird die Synthese und Charakterisierung von Phasen der Reihe $Sc_2Ir_{6-x}Pd_xB$ beschrieben. Hierbei wurde zunächst die ternäre Phase Sc_2Ir_6B dargestellt und untersucht. Ausgehend von dieser Phase wurde Iridium schrittweise durch Palladium ersetzt. Anschließend wird in Abschnitt 6.5 über die $Sc_2Ir_{6-x}Ni_xB$-Reihe berichtet, in der Nickel anstatt Palladium als Substituent verwendet wurde.

Abschließend wird in Abschnitt 6.6 der Einfluss der Valenzelektronenzahl und anderer Größen auf die Bildung der ternären und quaternären Substitutionsvarianten des Ti_2Rh_6B-Typs diskutiert.

6.1 Theoretische Vorüberlegungen

In der Diplomarbeit[25] wurde mit Zr_2Ir_6B ein perowskitartiges Borid dargestellt und charakterisiert, dass in einer Überstruktur des einfachen Perowskits kristallisiert (siehe Abschnitt 1.2). Im Rahmen der damaligen Untersuchung wurden theoretische Berechnungen nach der LMTO-Methode durchgeführt.[52] Die Zustandsdichte von Zr_2Ir_6B, die in Abbildung 6.1 abgebildet ist, zeigt eine breite Pseudobandlücke im Bereich um das Fermi-Niveau. Eine Bindungsanalyse nach der COHP-Methode zeigt, dass die Wechselwirkungen, die am meisten zur Stabilität der Phase beitragen, die Bindungen zwischen Bor und Iridium und die Bindungen zwischen Zirkonium und Iridium sind. Die COHP-Kurven dieser Wechselwirkungen sind in Abbildung 6.1 ebenfalls abgebildet.* Man erkennt, dass beide COHP-Kurven optimiert sind, das heißt die bindenden Zustände unterhalb des Fermi-Niveaus sind besetzt, die antibindenden Zustände darüber unbesetzt. Es existiert allerdings ein Bereich oberhalb des Fermi-Niveaus, bis ca. 1.5 eV, bei dem nur nichtbindenden Zustände vorhanden sind. Eine Verschiebung des Fermi-Niveaus innerhalb dieses Bereichs sollte also keine Destabilisierung der Phase zur Folge haben. Es zeigt sich, dass dieser Bereich mit der Ausdehnung der Pseudobandlücke übereinstimmt.

Die Pseudobandlücke als Indikator für einen Valenzelektronenbereich stabiler Substitutionsvarianten wurde in dieser Arbeit schon erfolgreich für die Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs verwendet. Dieses Verfahren soll jetzt auch auf den Perowskit-Strukturtyp angewendet werden.

Die Integration der Zustandsdichte ergibt die Valenzelektronenzahl, sodass abgeschätzt werden kann, welchen Valenzelektronenbereich die Pseudobandlücke abdeckt. In Abbildung 6.1 ist die obere Grenze markiert (rot), ab der abrupt antibindende Zustände besetzt werden. Diese Grenze korrespondiert mit dem Ende der Pseudobandlücke und liegt bei 68.1 VE. Das Phänomen, dass der Übergang von nichtbindenden zu antibindenden Zuständen mit der oberen Grenze einer Pseudobandlücke einhergeht, wurde auch schon bei den ternären Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs beobachtet (siehe Abschnitt 3). In Richtung niedriger Valenzelektronen existiert dagegen keine scharfe Grenze. Je weiter man die Valenzelektronenzahl verringert, desto mehr bindende Zustände bleiben unbesetzt. Trotzdem ist das untere Ende der Pseudobandlücke eine markante Grenze

*Die verbleibenden Ir–Ir-Bindungen (nicht dargestellt, siehe [52]) sind deutlich energieärmer.

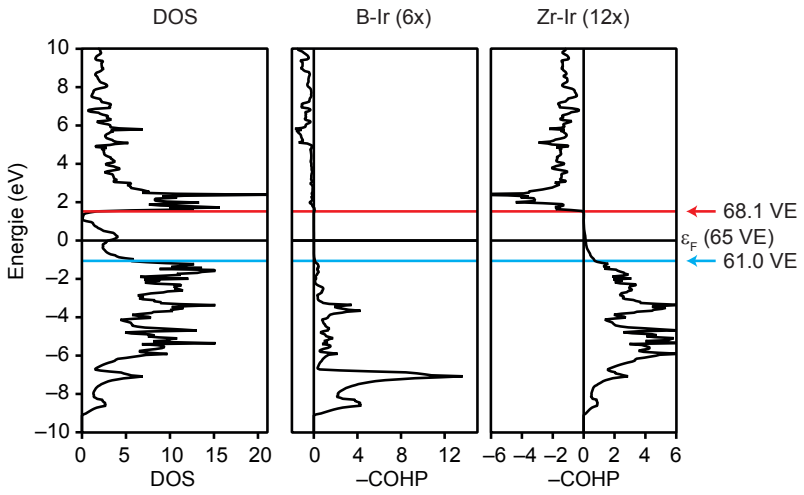


Abbildung 6.1: Zustandsdichte und Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse der beiden stärksten Wechselwirkungen von Zr_2Ir_6B.[52] Der Valenzelektronenbereich, den die Pseudobandlücke abdeckt, ist hervorgehoben.

(blau markiert) und liegt bei 61 VE. Der Valenzelektronenbereich von ca. 61 bis 68 VE sollte deshalb für die Syntheseversuche anvisiert werden.

Als zu substituierendes Element kommen grundsätzlich Zirkonium und Iridium in Frage. Möchte man die Valenzelektronenzahl schrittweise in 1-VE-Schritten erhöhen, so bietet sich die Substitution von Iridium durch ein Element der 10. Gruppe an, zum Beispiel Palladium oder Nickel. Bei vollständiger Substitution führt dies zu den hypothetischen, ternären Verbindungen „Zr_2Pd_6B“ und „Zr_2Ni_6B“. Beide Verbindungen liegen mit jeweils 71 VE schon außerhalb der Pseudo-Bandlücke. Aus diesem Grund eignen sich die beiden Reihen $Zr_2Ir_{6-x}Pd_xB$ und $Zr_2Ir_{6-x}Ni_xB$ gut, die obere Grenze der Pseudobandlücke zu testen.

Um die Valenzelektronenzahl zu erniedrigen, kann Zirkonium durch Scandium ersetzt werden, was bei kompletter Substitution zu der hypothetischen Phase Sc_2Ir_6B führt, die mit einer Valenzelektronenzahl von 63 noch im oben angegebenen Bereich liegt. Eine Untersuchung dieser Phase ist von besonderem Interesse, da ein einfaches Perowskit $ScIr_3B_{1-x}$ literaturbekannt ist, bei dem keine Überstrukturreflexe festgestellt wurden.[122] Es ist also nicht auszuschließen, dass, ähnlich wie bei der Phase Zr_2Ir_6B, die vor ihrer vollständigen Strukturaufklärung schon als ungeordnete Variante $ZrIr_3B_{0.5}$ beschrieben war,[42] ebenfalls eine geordnete Phase Sc_2Ir_6B existiert. Gleiches gilt

für das andere Ende der Reihe, wenn man Iridium vollständig durch Palladium oder Nickel ersetzt. So ist die nickelhaltige Phase in der ungeordneten Variante $ScNi_3B_{0.5}$ bekannt;[123] eine entsprechende Phase $ScPd_3B_x$ ist dagegen unbekannt.

6.2 Die $Zr_2Ir_{6-x}Pd_xB$-Reihe

6.2.1 Phasenanalyse

Die gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift (siehe Abschnitt 2.1.1, Seite 13) dargestellten Phasen der Ausgangszusammensetzungen $Zr_2Ir_{6-x}Pd_xB$ für x = 1–6, die somit den Valenzelektronenbereich von 66 bis 71 abdecken, wurden mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Die Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 6.2 gemeinsam abgebildet. Die Diffraktogramme aller Phasen zeigen die Reflexfolge und Intensitätsverhältnisse einer kubischen, perowskitähnlichen Struktur. Eine genaue Untersuchung (siehe Abbildung 6.2, Vergrößerung) zeigt, dass die für die Bildung der Überstruktur charakteristischen $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$-Überstrukturreflexe nur bei den Phasen Zr_2Ir_5PdB und $Zr_2Ir_4Pd_2B$ zu beobachten sind. Die Diffraktogramme für x = 3 und 4 zeigen keine Überstrukturreflexe. Diese Phasen lassen sich deshalb mit den Summenformeln der einfachen Perowskit-Struktur, $ZrIr_{1.5}Pd_{1.5}B_{0.5}$ und $ZrIrPd_2B_{0.5}$, beschreiben. Die Syntheseprodukte mit $x > 4$ bildeten keine Perowskit-Struktur mehr.

Tabelle 6.1: Gitterparameter (Pulverdiffraktometrie, Cu-K_{α_1}-Strahlung) in der $Zr_2Ir_{6-x}Pd_xB$-Reihe.

Ansatz	Zr_2Ir_6B	Zr_2Ir_5PdB	$Zr_2Ir_4Pd_2B$	$Zr_2Ir_3Pd_3B$	$Zr_2Ir_2Pd_4B$
anvisierte VEZ	65	66	67	68	69
Überstruktur	ja	ja	ja	nein	nein
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$, 4	$Fm\bar{3}m$, 4	$Fm\bar{3}m$, 4	$Pm\bar{3}m$, 1	$Pm\bar{3}m$, 1
a (Å)	7.9903(4)	8.0076(5)	8.0248(6)	8.0022(9)*	8.0246(9)*

*Zur besseren Vergleichbarkeit ist bei den Phasen ohne Überstruktur der doppelte Gitterparameter angegeben

Tabelle 6.1 listet die Gitterparameter der mittels Pulverdiffraktometrie untersuchten Proben auf. In Abbildung 6.3 sind diese als Funktion der Valenzelektronenzahl abgebildet. Man erkennt, dass für die beiden Phasen, die in der doppelten Perowskitstruktur

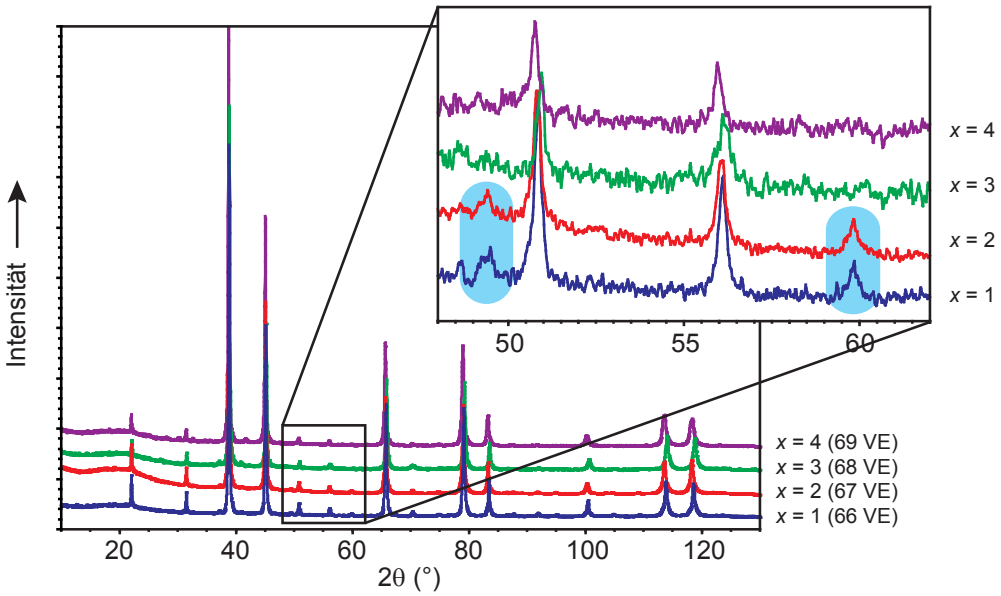


Abbildung 6.2: Pulverdiffraktogramme (Cu-K_{α_1}-Strahlung) der $Zr_2Ir_{6-x}Pd_xB$-Reihe für x = 1, 2, 3 und 4. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den Bereich, in dem zwei Überstrukturreflexe [(331) und (333)/(511)] liegen.

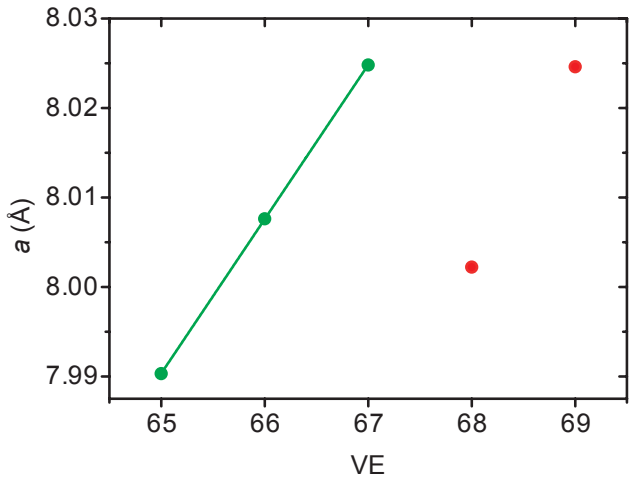


Abbildung 6.3: Gitterparameter der $Zr_2Ir_{6-x}Pd_xB$-Reihe als Funktion der Valenzelektronenzahl. Für die Phasen, bei denen keine Überstruktur entstanden ist (rot), ist der Gitterparameter zum besseren Vergleich verdoppelt.

kristallisieren ($x = 1$ und 2), die Substitution von Iridium durch Palladium zu einer Erhöhung des Gitterparameters führt. Zusammen mit der ternären Phase folgt der Anstieg der Gitterparameter der Vegardschen Regel. Für die beiden Phasen, die nur in der einfachen Perowskitstruktur kristallisieren, zeigt sich ebenfalls eine Zunahme der Gitterparameter mit steigendem Palladiumgehalt. Allerdings zeigt der Übergang von der Überstruktur zur einfachen Struktur eine „Stufe“: Der Gitterparameter der ungeordneten Phase für $x = 3$ ist kleiner als der der geordneten Phase mit weniger Palladiumgehalt ($x = 2$). Da in der ungeordneten Phase das Bor seine Lage allerdings nur noch statistisch besetzt, kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass weniger oder gar kein Bor in der Struktur vorhanden ist und aus diesem Grund die Gitterparameter kleiner sind.

Es wurde ebenfalls versucht, die iridiumfreie Phase Zr_2Pd_6B ($x = 6$, 71 VE) darzustellen. Die Synthese dieser Zusammensetzung führte jedoch weder zu der doppelten, noch zu der einfachen Perowskitstruktur. Stattdessen wurde ein Diffraktogramm erhalten, dessen Reflexe der hexagonalen Phase $ZrPd_3$(ca. 90 %, $TiNi_3$-Strukturtyp, Raumgruppe $P6_3/mmc$) sowie ZrB_2 (AlB_2-Strukturtyp, Raumgruppe $P6/mmm$) zuzuordnen sind. Eine perowskitartige Phase, weder in der ungeordneten Variante $ZrPd_3B_{0.5}$ oder in der geordneten, Zr_2Pd_6B, ist demnach nicht zugänglich. Gestützt wird dieses Ergebnis durch die binäre Phase $ZrPd_3$ (ohne Bor), die auch schon nicht im Cu_3Au-Strukturtyp kristallisiert, sondern im oben erwähnten hexagonalen $TiNi_3$-Strukturtyp.[106] DFT-Rechnungen von *Xing et al.* ergaben auch eine energetische Bevorzugung der hexagonalen vor der kubischen Struktur.[124]

6.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Phase $Zr_2Ir_4Pd_2B$ wurde mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Indizierung des Datensatzes führte zu einer Elementarzelle mit kubisch-flächenzentrierter Metrik mit Gitterparametern, die vergleichbar mit denen der Pulveruntersuchung waren. Als Startmodell für die Strukturverfeinerung diente die Elementarzelle von Zr_2Ir_6B, wobei anstatt der Iridiumbesetzung auf der 24*e*-Lage eine Mischbesetzung aus Iridium und Palladium verfeinert wurde. Die Verfeinerung konvergierte mit *R*-Werten von $R_1 = 0.0325$ und $wR_2 = 0.0950$ für alle 88 unabhängigen Reflexe. Die Mischbesetzung auf der 24*e*-Lage belief sich zu Ir/Pd = 0.69(4)/0.31(4). Damit ergibt sich

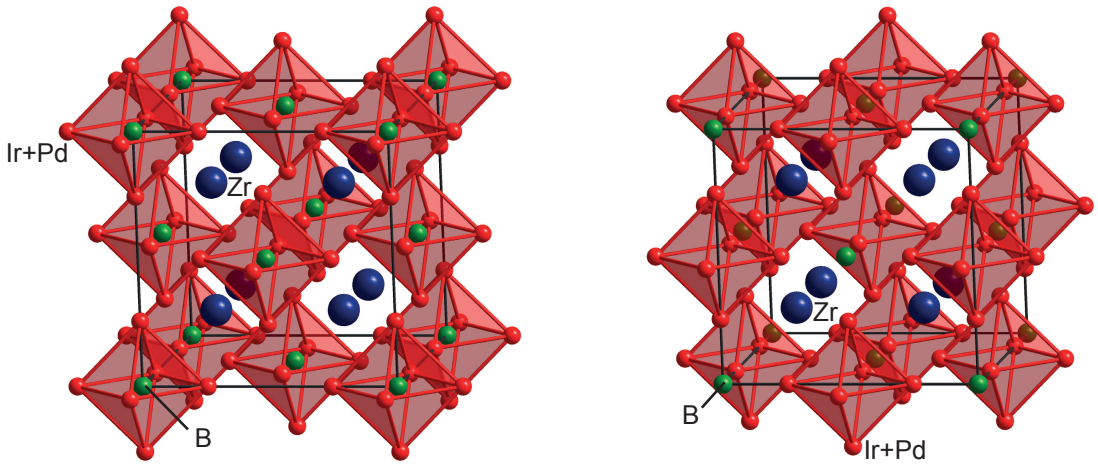


Abbildung 6.4: Kristallstruktur der Phasen Zr_2Ir_5PdB und $Zr_2Ir_4Pd_2B$. Auf der linken Seite sind die gefüllten Ir_6B-Oktaeder hervorgehoben, auf der rechten Seite die leeren Ir_6-Oktaeder.

eine Summenformel von $Zr_2Ir_{4.1(3)}Pd_{1.9(3)}B$, die im Rahmen der Standardabweichung mit der Einwaage übereinstimmt. Die vollständigen Daten der Einkristallverfeinerung befinden sich in Anhang E.23, Seite 218.

Es muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass ebenfalls die Verfeinerung einer Zr/Pd-Mischbesetzung auf der 8*c*-Lage bei vollbesetzter Iridium-Lage zu einer stabilen Verfeinerung führte. Die durch diese Zuweisung der Elemente erhaltene Summenformel von $Zr_{0.6(4)}Pd_{1.4(4)}Ir_6B$ zeigt aber eine deutliche Abweichung von der Einwaage. Da ein phasenreines Produkt erhalten wurde, bestätigt das die Richtigkeit der ersten Verfeinerung (Ir/Pd-Mischbesetzung). Eine EDX-Analyse, die zwar auf Grund der unebenen Oberfläche des Einkristalls nur semi-quantitative Ergebnisse lieferte, bestätigte ebenfalls das Vorliegen der Ir/Pd-Mischbesetzung.

6.2.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Phasen Zr_2Ir_5PdB und $Zr_2Ir_4Pd_2B$ kristallisieren in einer doppelten kubischen Perowskitstruktur. Sie sind damit isotyp zu Zr_2Ir_6B und Ti_2Rh_6B, den ersten Boriden dieses Strukturtyps.[51,52] Im folgenden wird die Struktur des $Zr_2Ir_4Pd_2B$, für die Einkristallergebnisse vorliegen, genauer beschrieben und diskutiert. Die Iridium- und

Palladiumatome, die gemeinsam die mischbesetzte Lage 24*e* besetzen, werden im Folgenden mit dem Buchstaben M bezeichnet.

Die Struktur besteht aus eckenverknüpften Oktaedern, wobei nur jedes zweite Oktaeder mit mit Bor gefüllt ist. Abbildung 6.4 zeigt die Elementarzelle der Kristallstruktur, wobei einmal die mit Bor besetzten M_6B-Oktaeder (links) hervorgehoben sind und einmal (rechts) die leeren M_6-Oktaeder. Bor (Lage 4*a*) ist demnach oktaedrisch von sechs M-Atomen umgeben. In $Zr_2Ir_{4.1(3)}Pd_{1.9(3)}B$ beträgt der B–M-Abstand 2.05 Å und ist damit vergleichbar mit dem B–Ir-Abstand in Zr_2Ir_6B (2.04 Å). Auf Grund des nur leicht größeren Atomradius des Palladiums im Vergleich zu dem des Iridiums (Pd: 1.376 Å, Ir: 1.357 Å)[94] ist auch kein deutlicher Unterschied zu erwarten. Die mit Iridium und Palladium besetzte M-Lage (Wyckoff-Symbol 24*e*) ist von einem Kuboktaeder aus vier Zr-Atomen, acht M-Atomen und einem Boratom umgeben. Die Zr-Atome sind hierbei annähernd quadratisch-planar um das Zentralatom angeordnet. Die acht M-Atome bilden einen Quader mit zwei quadratischen Seitenflächen, wobei sich das Bor in einer dieser Seitenflächen befindet. Es lassen sich zwei unterschiedliche M–M-Abstände beobachten. Der kürzere Abstand liegt in den leeren M_6-Oktaedern vor, der längere Abstand in den gefüllten M_6B-Oktaedern. Das Vorhandensein von Bor vergrößert die Oktaeder erheblich: Die Länge in den mit Bor gefüllten Oktaedern beträgt 2.90 Å, während der Abstand in den ungefüllten Oktaedern nur 2.78 Å beträgt.

Zirkonium (Lage 8*e*) ist von einem Kuboktaeder aus 12 M-Atomen umgeben. Der Abstand beträgt 2.84 Å und liegt damit im Bereich der Summe der Atomradien der beteiligten Elemente.

6.3 Die Phase $Zr_2Ir_4Ni_2B$ und ihr magnetisches Verhalten

Da die teilweise Substitution von Iridium durch Palladium erfolgreich war, bot sich ebenfalls eine Substitution von Iridium durch Nickel an. Nickel ist wie Palladium ein Element der 10. Gruppe und führt ebenfalls (pro Substitutionsschritt) zu einer Erhöhung der Valenzelektronenzahl um eins. Aus diesem Grund wurden Synthesen aus der Reihe $Zr_2Ir_{6-x}Ni_xB$ durchgeführt. Die röntgenographische Untersuchung zeigte jedoch, dass diese Reihe deutlich schlechtere Ergebnisse lieferte, als die zuvor untersuchte

palladiumbasierte Reihe. Die Diffraktogramme für $x = 1$, 2, 3 sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Reflexlagen und Intensitäten zeigen an, dass in allen drei Fällen eine kubische, perowskitartige Struktur entstanden ist.

Überstrukturreflexe, die die Bildung der $2 \times 2 \times 2$-Superzelle anzeigen, konnten jedoch nur bei der Phase $Zr_2Ir_4Ni_2B$ eindeutig identifiziert werden. Die Phasen mit $x = 1$ und 3 lassen sich mit der einfachen Perowskitstruktur bzw. der Cu_3Au-Struktur indizieren. Die Positionen, an denen zwei Überstrukturreflexe liegen sollten, sind in Abbildung 6.5 mit Pfeilen markiert. Auch wenn an diesen Positionen das Vorliegen schwacher Reflexe nicht ausgeschlossen werden kann, sind keine eindeutigen Überstrukturreflexe zu erkennen. Hinzu kommt, dass die Produkte mit mindestens einer unidentifizierten Nebenphase verunreinigt sind und deshalb die Zusammensetzung der Hauptphase von der Einwaage abweicht. Dies könnte der Grund für das Fehlen eindeutiger Überstrukturreflexe sein.

Die Synthese der ternären Phase Zr_2Ni_6B ($x = 6$) wurde ebenfalls getestet, war jedoch nicht erfolgreich. Eine binäre Phase $ZrNi_3$ im Cu_3Au-Strukturtyp ist ebenfalls unbekannt; $ZrNi_3$ kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem (Mg_3Cd-Strukturtyp).[125]

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung an $Zr_2Ir_4Ni_2B$ sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Die gute Qualität der Pulveraufnahme und die große Elektronendifferenz zwischen Iridium und Nickel gestattete die Verfeinerung der Ir/Ni-Mischbesetzung auf der Lage 24*e*. Die verfeinerte Summenformel lautet $Zr_2Ir_{4.3(2)}Ni_{1.7(2)}B$ und liegt damit in guter Übereinstimmung mit der Einwaage. Der Gitterparameter ist mit $a = 7.951(2)$ Å erheblich kleiner als der von Zr_2Ir_6B und bestätigte damit ebenfalls die erfolgreiche Substitution durch Nickel.

Die Untersuchung eines Einkristalls dieser Phase bestätigt die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie. Die Ergebnisse der Einkristallanalyse sind in Anhang E.24, Seite 220, aufgeführt. Die Verfeinerung der Mischbesetzung von Iridium und Nickel auf der 24*e*-Lage führte einer Besetzung von Ir/Ni = 0.69(2)/0.31(2) bei Gütewerten von $R_1 = 0.0305$ und $wR_2 = 0.0481$ für alle 85 unabhängigen Reflexe. Es ergibt sich eine Summenformel von $Zr_2Ir_{4.11(7)}Ni_{1.89(7)}B$. Eine EDX-Analyse an den untersuchten Einkristallen bestätigte die Anwesenheit aller Metalle.

Die Phase ist eine Substitutionsvariante des Ti_2Rh_6B-Typs. Die Abstände innerhalb der Struktur sind im Vergleich zu Zr_2Ir_6B etwas kleiner. Die Abnahme der Abstände lässt sich auf die Substitution durch Nickel zurückführen, das einen deutlich kleineren Metallradius als Iridium besitzt.

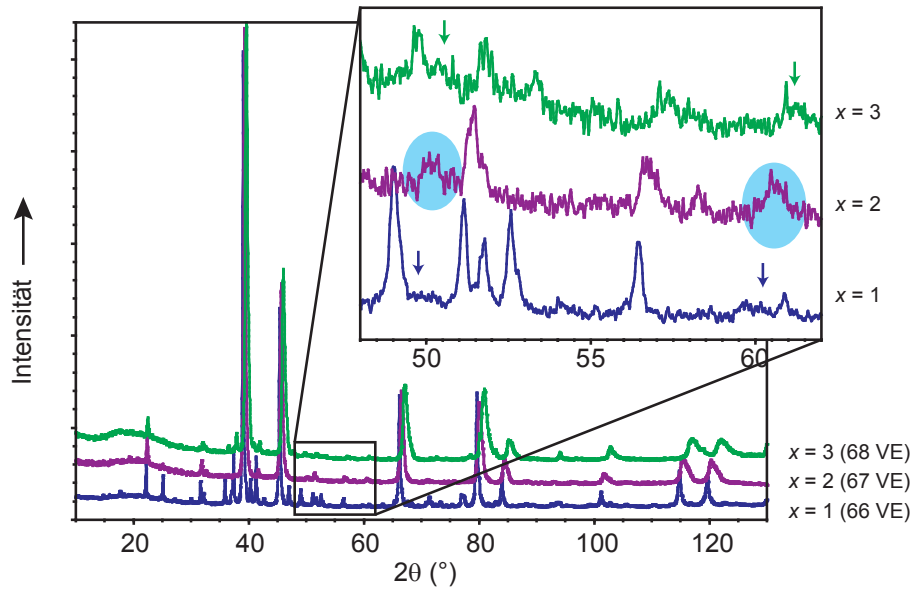
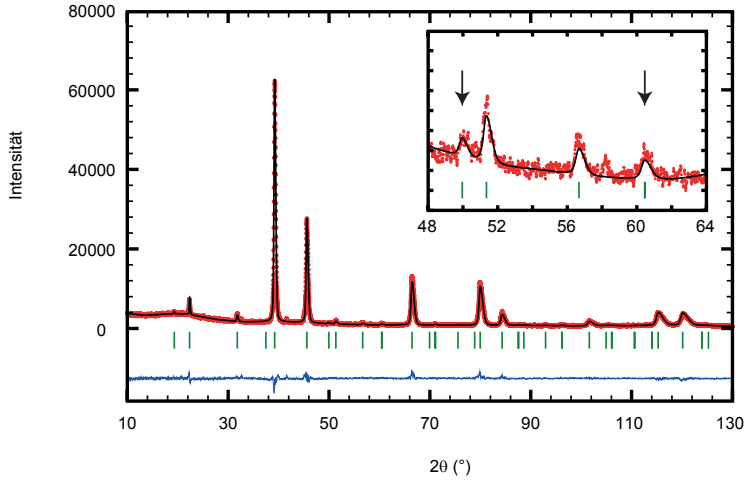


Abbildung 6.5: Pulverdiffraktogramme (Cu-K_{α_1}-Strahlung) der $Zr_2Ir_{6-x}Ni_xB$-Reihe für x = 1, 2 und 3. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den Bereich, in dem zwei Überstrukturreflexe [(331) und (333)/(511)] liegen.



Hauptphase	$Zr_2Ir_{4.3(2)}Ni_{1.7(2)}B$
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$, 4
a (Å)	7.951(2)
V (Å^3)	502.6(2)
R_{Bragg} (%)	7.07
R_p (%)	5.99
Anteil (%)	100(7)

Abbildung 6.6: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Zr_2Ir_4Ni_2B$. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt einen Bereich, in dem zwei der Überstrukturreflexe [(331) und (333)/(511)] liegen. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.

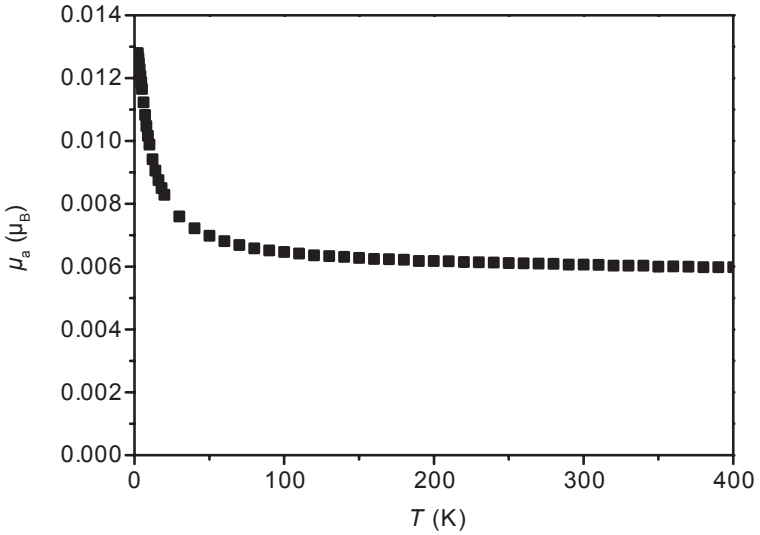


Abbildung 6.7: μ_a-T-Kurve von $Zr_2Ir_4Ni_2B$ bei $B_0 = 5\,T$.

Da durch die teilweise Substitution von Iridium durch Nickel ein magnetisch aktives Element in die Struktur eingebracht wurde, wurden die magnetischen Eigenschaften der neuen Phase mittels SQUID-Magnetometrie untersucht. Die Probe zeigt jedoch im Temperaturbereich von 2 bis 400 K bei 5 T über einen großen Temperaturbereich eine konstante, sehr kleine Magnetisierung, die erst bei sehr niedriger Temperatur ansteigt (Abbildung 6.7). Der Verlauf der Kurve ist ähnlich der von $ScNi_3B_{0.5}$,[123,126] die ebenfalls ein Pauli-paramagnetisches Verhalten zeigt. $Zr_2Ir_4Ni_2B$ besitzt dabei jedoch eine deutlich geringere Magnetisierung. Man kann annehmen, dass nur die Nickelatome signifikant zum magnetischen Moment beitragen, wobei in der hier untersuchten, quaternären Phase Nickel durch Iridium verdünnt ist und somit das magnetische Moment kleiner ist.

6.4 Sc_2Ir_6B und die $Sc_2Ir_{6-x}Pd_xB$-Reihe

Durch die erfolgreiche Darstellung von Phasen der Reihen $Zr_2Ir_{6-x}Pd_xB$ und $Zr_2Ir_{6-x}Ni_xB$ konnte die maximale Valenzelektronenzahl, bei der sich die Doppelperowskitstruktur bildet, auf 67 erhöht werden. Phasen mit Valenzelektronenzahlen unter 65 können jedoch innerhalb dieser Reihen nicht untersucht werden. Aus diesem

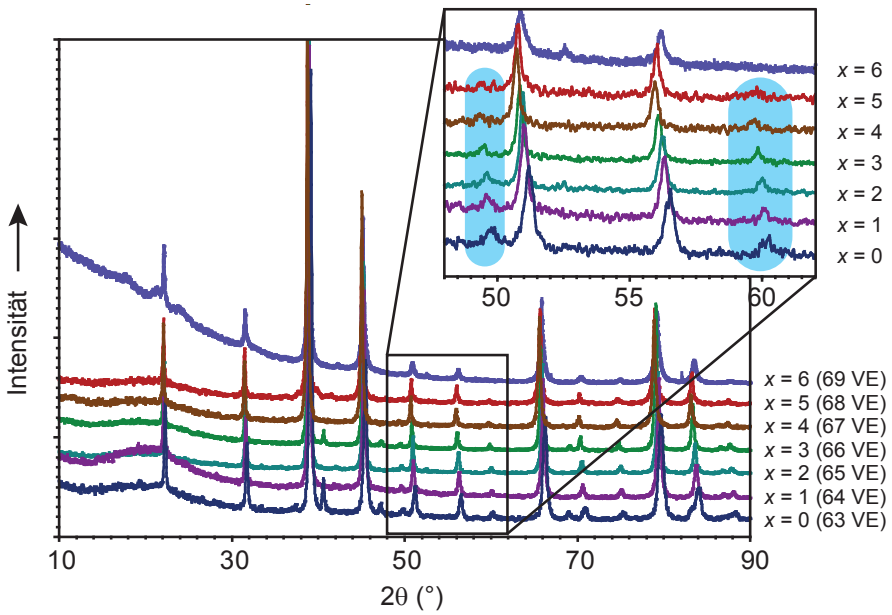


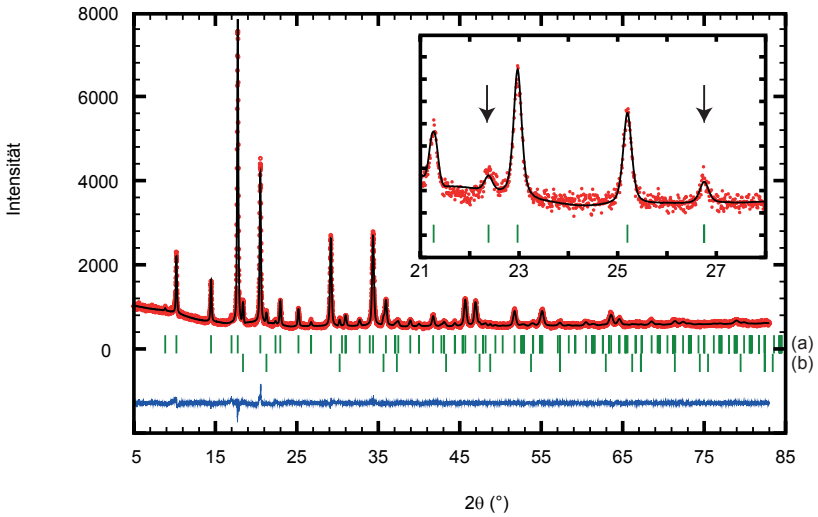
Abbildung 6.8: Pulverdiffraktogramme (Cu-K_{α_1}-Strahlung) der Produkte der Ansätze $Sc_2Ir_{6-x}Pd_xB$ für $x = 0$, 1, 2, 3, 4, 5 und 6. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den Bereich, in dem zwei Überstrukturreflexe [(331) und (333)/(511)] liegen (farblich markiert).

Grund wurde mit der Reihe $Sc_2Ir_{6-x}Pd_xB$ ein scandiumbasiertes System synthetisiert und untersucht. Diese Reihe deckt einen Valenzelektronenbereich von 63 bis 69 ab.

Zuerst wurde versucht, die beiden ternären Phasen Sc_2Ir_6B und Sc_2Pd_6B darzustellen. Wie schon erwähnt, ist eine Phase $ScIr_3B_{1-x}$ bekannt, die jedoch als einfaches Perowskit beschrieben wurde.[122] Eine palladiumhaltige Phase $ScPd_3B_x$ ($x > 0$) ist dagegen unbekannt. Es existiert allerdings die binäre Phase $ScPd_3$, die im Cu_3Au-Strukturtyp kristallisiert.[127]

In Abbildung 6.8 sind die Diffraktogramme für die Ansätze $x = 0 - 6$ abgebildet. Ein erster Vergleich der Reflexabfolge lässt erkennen, dass in allen Fällen eine perowskitartige Struktur entstanden ist. Eine genauere Reflexsuche zeigt, dass Überstrukturreflexe bei den Phasen mit $0 \leq x \leq 5$ vorhanden sind (farbig hervorgehoben in Abbildung 6.8).

Damit wurde die ternäre Phase Sc_2Ir_6B ($x = 0$) erfolgreich dargestellt. Eine Rietveldverfeinerung wurde zur Bestätigung der Kristallstruktur durchgeführt und ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Mit Sc_2Ir_6B konnte also, nach Ti_2Rh_6B und Zr_2Ir_6B, das



Hauptphase (a)	Sc_2Ir_6B
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$, 4
a (Å)	7.9653(5)
V (Å^3)	505.37(5)
R_{Bragg} (%)	1.72
R_p (%)	3.10
Anteil (%)	95(1)
Nebenphase (b)	Ir
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$, 4
Anteil (%)	4.9(6)

Abbildung 6.9: Pulverdiffraktogramm (Mo-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von Sc_2Ir_6B. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt einen Bereich, in dem zwei der Überstrukturreflexe [(331) und (333)/(511)] liegen. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.

dritte Übergangsmetallborid dieses Strukturtyps dargestellt werden. Der halbierte Gitterparameter, also bezogen auf die einfache Perowskitstruktur, $a_{1/2} = 3.983\,\text{Å}$, liegt zwischen den Literaturwerten für $ScIr_3$ (3.90 Å)[128] und $ScIr_3B_{1-x}$ (3.999 Å).[122] Eine Abschätzung, ob die Gitterparameter der Vegardschen Regel folgen, ist schwer möglich, da der Borgehalt der von *Holleck et al.* dargestellte Phase $ScIr_3B_{1-x}$ unbekannt ist. Geht man davon aus, dass die hier dargestellte Phase einen Borgehalt von 0.5 besitzt (bezogen auf die Summenformel des einfachen Perowskits), so ergibt sich bei Gültigkeit der Vegardschen Regel für die von *Holleck et al.* dargestellte Phase eine Zusammensetzung von $ScIr_3B_{0.6}$.

Am anderen Ende der Reihe, für $x = 6$, konnte die Phase Sc_2Pd_6B dagegen nicht erfolgreich synthetisiert werden. Es sind keine Überstrukturreflexe zu beobachten. Die Indizierung als einfaches Perowskit führt zu einem Gitterparameter von $a = 4.0073(5)$ Å. Für die binäre Phase $ScPd_3$ sind Werte von 3.958 Å bis 3.982 Å in der Literatur angegeben.[55,127] Die nur leichte Vergrößerung der hier erhaltenen Gitterparameter deutet darauf hin, dass nur wenig Bor ungeordnet in die Struktur eingebaut wurde.

Tabelle 6.2: Gitterparameter (Pulverdiffraktometrie, Cu-K_{α_1}-Strahlung) in der $Sc_2Ir_{6-x}Pd_xB$-Reihe.

Ansatz	Sc_2Ir_6B	Sc_2Ir_5PdB	$Sc_2Ir_4Pd_2B$	$Sc_2Ir_3Pd_3B$	$Sc_2Ir_2Pd_4B$	Sc_2IrPd_5B	Sc_2Pd_6B
anvisierte VEZ	63	64	65	66	67	68	69
Überstruktur	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nein
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$, 4	$Fm\bar{3}m$, 4	$Fm\bar{3}m$, 4	$Fm\bar{3}m$, 4	$Fm\bar{3}m$, 4	$Fm\bar{3}m$, 4	$Pm\bar{3}m$, 1
a (Å)	7.974(2)	7.9892(9)	8.0050(5)	8.022(2)	8.0387(9)	8.0330(8)	8.0145(9)*

*Zur besseren Vergleichbarkeit ist bei der Phase ohne Überstruktur der doppelte Gitterparameter angegeben

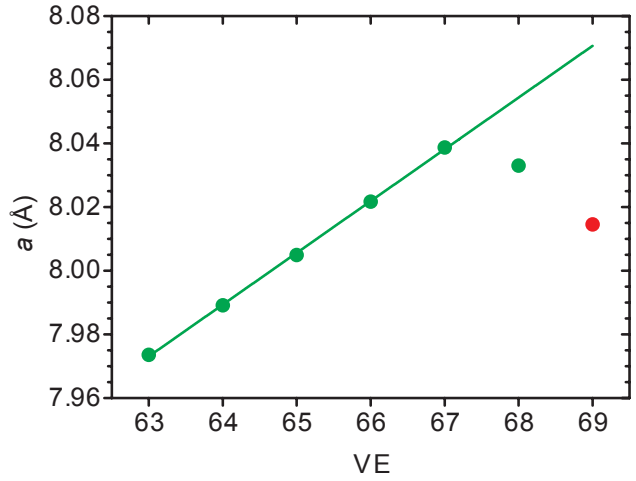


Abbildung 6.10: Gitterparameter der $Sc_2Ir_{6-x}Pd_xB$-Reihe als Funktion der Valenzelektronenzahl. Für die Phase, bei der keine Überstruktur entstanden ist (69 VE, rot), ist der Gitterparameter zum besseren Vergleich verdoppelt. Diese Phase und der Ausreißer (68 VE) wurden bei der Berechnung der Regressionsgeraden nicht berücksichtigt.

Betrachtet man die Gitterparameter der Phasen in der $Sc_2Ir_{6-x}Pd_xB$-Reihe (siehe Tabelle 6.2), so erkennt man bis $x = 4$ (67 VE) eine lineare Zunahme mit steigendem Palladiumgehalt. Die Gitterparameter der palladiumreichen Phasen (68, 69 VE) folgen nicht mehr dem linearen Verlauf. Ihre Gitterparameter sind deutlich kleiner (siehe Abbildung 6.10). Da bei diesen Phasen aufgrund des Fehlens geeigneter Einkristalle keine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte, ist nicht auszuschließen, dass in diesem Phasen der nominelle Boranteil nicht erreicht wird oder zusätzliche Mischbesetzungen vorliegen, die für die Abweichungen verantwortlich sind. Dafür spricht auch, dass die Überstrukturreflexe dieser Phasen deutlich schwächer (68-VE-Phase) bzw. gar nicht vorhanden sind (69-VE-Phase).

Tabelle 6.3: Ausgewählte Einkristalldaten von $Sc_2Ir_{4.3(6)}Pd_{1.7(6)}B$ und $Sc_2Ir_{2.1(3)}Pd_{3.9(3)}B$.

Formel	$Sc_2Ir_{4.3(6)}Pd_{1.7(6)}B$	$Sc_2Ir_{2.1(3)}Pd_{3.9(3)}B$
VEZ	64.7	66.9
Gitterparameter a (Å)	8.005(4)	8.070(3)
R_1; wR_2 (alle I)	0.0458; 0.0864	0.0318; 0.0574
Restelektronendichte (e·Å^{-3})	–3.659 / 3.315	–1.574 / 2.466
24e-Lage	71(9) % Ir / 29(9) % Pd	34(4) % Ir / 66(4) % Pd

Von den Produkten mit $x = 2$ und 4 wurden Einkristalle untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die vollständigen Daten der Einkristalluntersuchung sind in Anhang E.25 bzw. E.26, ab Seite 222, aufgelistet. In beiden Fällen wird Scandium auf der 8e-Lage und Bor auf der 4a-Lage gefunden. Iridium und Palladium teilen sich die Wyckoff-Lage 24e. Die Verfeinerung einer Mischbesetzung dieser Elemente führt in beiden Einkristallen zu Elementverhältnissen, die der Einwaage im Rahmen des Fehlers entsprechen. Eine freie Verfeinerung der Borlage wurde in separaten Verfeinerungszyklen getestet. Bei beiden Einkristallen ist die Borlage innerhalb einer Unsicherheit von 1σ voll besetzt. Die beiden Phasen sind damit isotyp zu den anderen bisher beschriebenen Phasen des Ti_2Rh_6B-Typs. Da der Einkristall der iridiumreichen Phase nur mäßiger Qualität ist, wurde an einem hochqualitativen Pulverdiffraktogramm dieser Probe zusätzlich eine Rietveldverfeinerung durchgeführt. Die Ergebnisse befinden sich im Anhang, Abbildung D.17, Seite 172. Die Ergebnisse bestätigen das Vorliegen der Ir/Pd-Mischbesetzung auf der 24e-Lage (73(3) % Ir / 27(3) % Pd).

6.5 Die $Sc_2Ir_{6-x}Ni_xB$-Reihe

Neben der Substitution von Iridium durch Palladium, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, wurde auch die Substitution durch Nickel untersucht. Der damit abgedeckte Valenzelektronenbereich verläuft von 63 bis 69. Die erfolgreiche Synthese der ternären Randphase Sc_2Ir_6B wurde schon im vorigen Abschnitt beschrieben. In diesem Abschnitt wird deshalb der Bereich von 64 bis 69 VE, das heißt $x = 1 - 6$, untersucht.

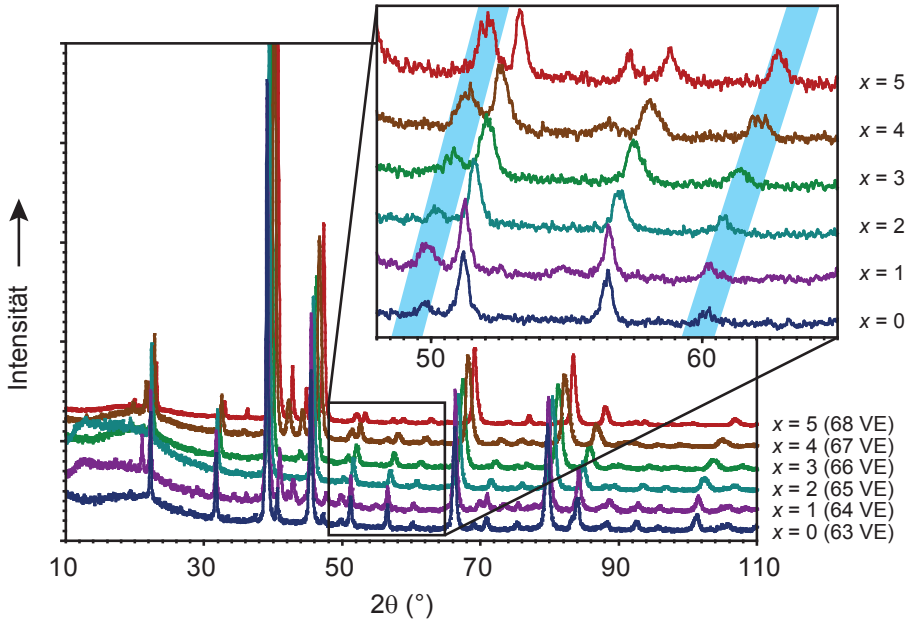


Abbildung 6.11: Pulverdiffraktogramme (Cu-K_{α_1}-Strahlung) der Produkte der Ansätze $Sc_2Ir_{6-x}Ni_xB$ für $x = 1$, 2, 3, 4 und 5, bei denen Überstrukturreflexe beobachtet werden konnten. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den Bereich, in dem zwei dieser Überstrukturreflexe [(331) und (333)/(511)] liegen (markierter Bereich).

Die Ansätze der Zusammensetzung $Sc_2Ir_{6-x}Ni_xB$ für $x = 1-6$ wurden gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift dargestellt (Abschnitt 2.1.1). Eine Auswertung der Pulverdiffraktogramme zeigte, dass in allen Phasen eine perowskitähnliche Struktur entstanden ist. Die Phasen für x = 1, 4 und 5 enthalten zusätzlich Reflexe, die in der Raumgruppe $Fm\bar{d}m$ indiziert werden konnten und in Reflexabfolge und Intensitäten einer Phase des $MgCu_2$-Strukturtyps entsprechen. Die Gitterparameter der Nebenphasen liegen zwischen denen der beiden binären, literaturbekannten Phasen $ScIr_2$ ($a = 7.350$ Å)[128] und $ScNi_2$ ($a = 6.920$ Å)[129] und werden mit zunehmender Nickeleinwaage kleiner. Die tatsächliche Zusammensetzung der Nebenphase lässt sich also eher als $ScIr_{2-x}Ni_x$ beschreiben.

Die gesuchten $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$-Überstrukturreflexe sind bei den Phasen mit $x = 0-5$ zu erkennen. In Abbildung 6.11 ist ein Ausschnitt der Diffraktogramme hervorgehoben, der die Lage zweier Überstrukturreflexe zeigt. An dem Produkt des Ansatzes $Sc_2Ir_4Ni_2B$ wurde eine Rietveldverfeinerung durchgeführt (siehe Abbildung D.18, Seite 172). Sie bestätigt die

Tabelle 6.4: Gitterparameter (Pulverdiffraktometrie, Cu-K_{α_1}-Strahlung) in der $Sc_2Ir_{6-x}Ni_xB$-Reihe

Ansatz	Sc_2Ir_6B	Sc_2Ir_5NiB	$Sc_2Ir_4Ni_2B$	$Sc_2Ir_3Ni_3B$	$Sc_2Ir_2Ni_4B$	Sc_2IrNi_5B	Sc_2Ni_6B
anvisierte VEZ	63	64	65	66	67	68	69
Überstruktur	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nein
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$, 4	$Fm\bar{3}m$, 4	$Fm\bar{3}m$, 4	$Fm\bar{3}m$, 4	$Fm\bar{3}m$, 4	$Fm\bar{3}m$, 4	$Pm\bar{3}m$, 1
a (Å)	7.974(2)	7.953(2)	7.904(2)	7.832(3)	7.757(3)	7.671(3)	7.598(5)*

*Zur besseren Vergleichbarkeit ist bei der Phase ohne Überstruktur der doppelte Gitterparameter angegeben

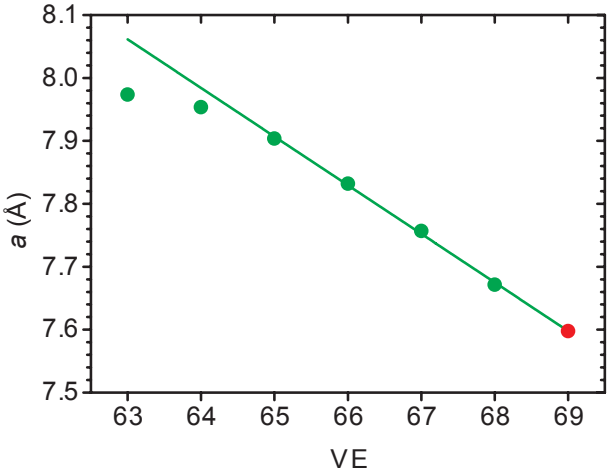


Abbildung 6.12: Gitterparameter der $Sc_2Ir_{6-x}Ni_xB$-Reihe als Funktion der Valenzelektronenzahl. Für die Phase, bei der keine Überstruktur entstanden ist (69 VE, rot), ist der Gitterparameter zum besseren Vergleich verdoppelt. Die Ausreißer (63, 64 VE) wurden bei der Berechnung der Regressionsgeraden nicht berücksichtigt.

Kristallstruktur und das Vorliegen der Ir/Ni-Mischbesetzung auf der Wyckoff-Lage 24*e*. Die Mischbesetzung beträgt Ir/Ni = 0.648(8)/0.352(8), womit sich eine Summenformel von $Sc_2Ir_{3.89(5)}Ni_{2.11(5)}B$ ergibt. Man sieht deutlich, wie die Reflexe mit zunehmendem Nickelanteil in Richtung größerer 2θ-Werte, also kleinerer Gitterparameter, verschoben sind. Dies ist auch in Abbildung 6.12 noch einmal dargestellt. Für $x = 6$ wurde dagegen nur die literaturbekannte Phase des einfachen Perowskittyps $ScNi_3B_{0.5}$ [123] erhalten, da keine Überstrukturreflexe beobachtet werden konnten. Auch in dieser Reihe erkennt man einen linearen Verlauf der Gitterparameter, allerdings nur im Bereich von 65 – 69 VE. Die Gitterparameter der beiden Verbindungen mit höherem Iridiumanteil (63, 64 VE) weichen vom linearen Verlauf nach unten ab. Ein ähnliches Verhalten wurde

auch schon für die palladiumreichen Phasen der $Sc_2Ir_{6-x}Pd_xB$-Reihe beobachtet und ist bislang unerklärt.

6.6 Einflüsse auf die Bildung des Ti_2Rh_6B-Strukturtyps

In dieser Arbeit wurden vier quaternäre Substitutionsreihen des Ti_2Rh_6B-Strukturtyps untersucht. Es zeigte sich, dass zwar in jeder dieser Reihen die Überstruktur erfolgreich dargestellt werden konnte, allerdings nicht bei allen Phasen. Während in den von der literaturbekannten Phase Zr_2Ir_6B ausgehenden Substitutionsreihen $Zr_2Ir_{6-x}Pd_xB$ und $Zr_2Ir_{6-x}Ni_xB$ nur drei bzw. eine Phase mit der Überstruktur erhalten wurde, sind es in den von der ebenfalls neu entdeckten Phase Sc_2Ir_6B ausgehenden $Sc_2Ir_{6-x}Pd_xB$- und $Sc_2Ir_{6-x}Ni_xB$-Reihen alle fünf quaternären Phasen, die im Ti_2Rh_6B-Strukturtyp kristallisieren.

In Tabelle 6.5 sind alle bekannten Boride aufgeführt, die im Ti_2Rh_6B-Strukturtyp kristallisieren. Neben den in dieser Arbeit dargestellten Phasen sind das Ti_2Rh_6B,[51] Zr_2Ir_6B[52] und Eu_2Pd_6B.[49]

Alle diese Phasen liegen im Valenzelektronenbereich von 63 bis 68, wobei für diese Arbeit Synthesen im Bereich von 63 bis 71 VE durchgeführt wurden. In Abbildung 6.13 sind die Phasen der vier untersuchten Reihen nach ihrer Valenzelektronenzahl und des gebildeten Strukturtyps aufgeführt. Man erkennt deutlich den Bereich von 63 bis 68 Valenzelektronen, in dem fast alle dargestellten Phasen im Ti_2Rh_6B-Typ kristallisieren. An diesen Bereich schließt sich auf valenzelektronenreicherer Seite eine Zone an, in der nur noch die einfache Perowskitstruktur bzw. der Cu_3Au-Strukturtyp entsteht. Dieser umfasst die Valenzelektronenzahl 69. Oberhalb von 69 VE wird weder der Ti_2Rh_6B-Typ, noch der einfache Cu_3Au-Strukturtyp erhalten.

Von den sechs ternären Phasen dieser Reihen kristallisieren nur zwei, Zr_2Ir_6B und Sc_2Ir_6B, im Ti_2Rh_6B-Strukturtyp. Dagegen kristallisieren mindestens 13 Phasen der insgesamt 20 quaternären Phasen in diesem Strukturtyp. Für den deutlich höheren Anteil (60 %) an Phasen des Ti_2Rh_6B-Typs bei den quaternären Verbindungen als bei den ternären Verbindungen (33 %) muss es einen Grund geben. Auch wenn keine durch Beugungsmethoden feststellbare Ir/Pd- bzw. Ir/Ni-Fernordnung beobachtet werden

Tabelle 6.5: Boride, die im Ti_2Rh_6B-Strukturtyp kristallisieren, nach der Valenzelektronenzahl sortiert.

Phase	VEZ	Ref.
Sc_2Ir_6B	63	Diese Arbeit
Sc_2Ir_5PdB	64	„
Sc_2Ir_5NiB	64	„
Ti_2Rh_6B	65	[51]
Zr_2Ir_6B	65	[52]
$Sc_2Ir_4Pd_2B$	65	Diese Arbeit
$Sc_2Ir_4Ni_2B$	65	„
Zr_2Ir_5PdB	66	„
$Sc_2Ir_3Pd_3B$	66	„
$Sc_2Ir_3Ni_3B$	66	„
$Zr_2Ir_4Pd_2B$	67	„
$Zr_2Ir_4Ni_2B$	67	„
$Sc_2Ir_2Pd_4B$	67	„
$Sc_2Ir_2Ni_4B$	67	„
Eu_2Pd_6B	67	[49]
Sc_2IrPd_5B	68	Diese Arbeit
Sc_2IrNi_5B	68	„

kann, so begünstigt eventuell die Anwesenheit zweier unterschiedlicher Elemente die Bildung der Überstruktur.

Hinzu kommt jedoch vor allem, dass viele der quaternären Phasen in den Valenzelektronenbereich fallen, der anhand der Zustandsdichte und COHP-Analysen von Zr_2Ir_6B als günstig vorhergesagt wurde.

Die maximal experimentell erreichte Valenzelektronenzahl von 68 korrespondiert genau mit der Valenzelektronenzahl, die in den theoretischen Vorüberlegungen (Abschnitt 6.1) als obere Grenze für stabile Phasen durch Anwendung des Starre-Bänder-Modells vorhergesagt wurde. Eine weitere Erhöhung der Valenzelektronenzahl über 68 VE hinaus, etwa durch weitere Substitution valenzelektronenreicherer Elemente, würde zur Besetzung stark antibindender Zustände führen, sodass diese Phasen nicht mehr experimentell zugänglich sind. Die untere Grenze von 61 VE, die aus der Zustandsdichte von Zr_2Ir_6B vorhergesagt wurde, wurde in dieser Arbeit nicht getestet. Allerdings

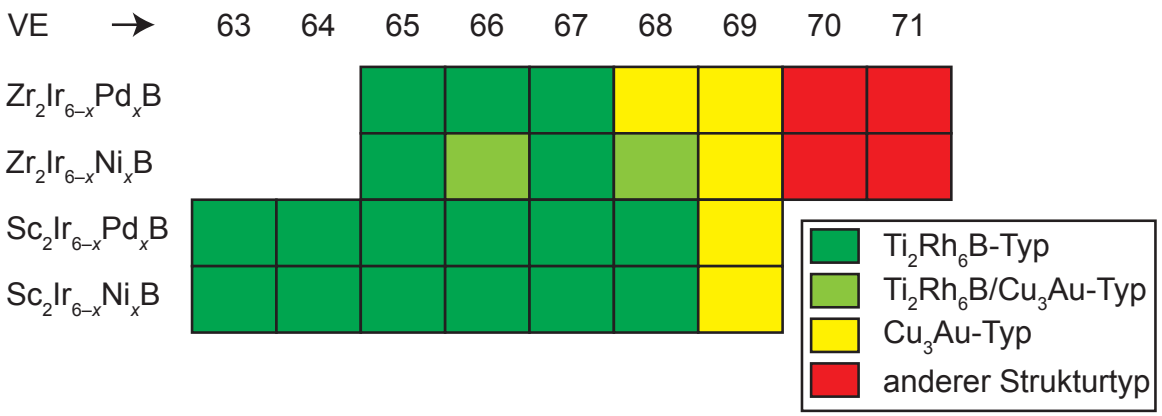


Abbildung 6.13: Übersicht über die entstandenen Strukturtypen in den Reihen $Zr_2Ir_{6-x}Pd_xB$, $Zr_2Ir_{6-x}Ni_xB$, $Sc_2Ir_{6-x}Pd_xB$ und $Sc_2Ir_{6-x}Ni_xB$.

kristallisiert die valenzelektronenärmste untersuchte Phase, Sc_2Ir_6B mit 63 VE, auch im Ti_2Rh_6B-Strukturtyp.

Es stellt sich deshalb die Frage, welche anderen Gründe ebenfalls Einfluss auf die Bildung des Ti_2Rh_6B-Strukturtyps besitzen könnten. Da Substitutionen von unterschiedlich großen Elementen stattfinden, ist auch eine Größenabhängigkeit der dargestellten Phasen möglich. Deshalb könnte untersucht werden, ob bestimmte Metallradienverhältnisse der beteiligten Elemente die Bildung des Strukturtyps begünstigen. Nimmt man Zr_2Ir_6B als Ausgangspunkt, so sind sowohl Substitutionen möglich, die das Metallradienverhältnis r_M/r_{Zr} erniedrigen (Substitution durch Nickel) als auch Substitutionen, die es erhöhen (Substitution durch Palladium), ohne dass die Bildung des Ti_2Rh_6B-Strukturtyps verhindert wird. Analoges gilt für die quaternären Phasen, die sich aus Sc_2Ir_6B ableiten.

Für die ionischen Perowskite führte *Goldschmidt* den nach ihm benannten Toleranzfaktor ein, der einen Zusammenhang zwischen den Ionenradien und dem Auftreten der kubischen Perowskitstruktur liefert.[130] Nur wenn bestimmte Ionenradienverhältnisse vorliegen, liegt das ideale, kubische Perowskit vor. Bei den hier untersuchten, quaternären Phasen gibt es allerdings sechs Radienverhältnisse, die berücksichtigt werden müssten (A/B, A/M, A/M', B/M, B/M', M/M'). Hinzu kommt als siebte Variable das stöchiometrische Verhältnis zwischen M und M'. Da zudem unbekannt ist, wie die Nahordnung von M und M' aussieht, kann es keine Formel analog zum *Goldschmidt*schen Toleranzfaktor geben.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Synthese von mehr als 10 neuen Verbindungen des Ti_2Rh_6B-Strukturtyps erfolgreich war: Neben der ternären Phase Sc_2Ir_6B wurden die ersten quaternären Substitutionsvarianten dieses Strukturtyps darstellt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde über die Synthese und Charakterisierung neuer metallreicher Boride des $Ti_3Co_5B_2$- und des Ti_2Rh_6B-Typs berichtet. Alle behandelten Verbindungen wurden durch Reaktion in einem elektrischen Lichtbogenofen dargestellt. Die Charakterisierung erfolgte durch röntgenographische Pulver- und Einkristalldiffraktometrie. Standardmäßig wurde die elementare Zusammensetzung der Einkristalle oder metallographisch präparierter Proben durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestimmt, die in Einzelfällen durch wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie ergänzt wurde. An geeigneten Proben wurden magnetische Messungen mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers durchgeführt. Die experimentellen und analytischen Arbeiten wurden ergänzt durch quantenchemische Untersuchungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie.

Mit $A_3Ru_5B_2$ (A = Nb, Ta) und $A_{3-x}Ru_{5+x}B_2$ (A = Zr, Hf) wurden vier neue ternäre Vertreter des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps dargestellt. Während in $Nb_3Ru_5B_2$ und $Ta_3Ru_5B_2$ alle kristallographischen Lagen vollbesetzt sind, liegt in $A_{3-x}Ru_{5+x}B_2$ (A = Zr, Hf) eine A/Ru-Mischbesetzung vor. $Zr_{2.86(5)}Ru_{5.14(5)}B_2$ und $Hf_{2.83(2)}Ru_{5.17(2)}B_2$ sind damit die ersten ternären Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Typs, die mischbesetzte kristallographische Lagen aufweisen. Durch theoretische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen durch die Mischbesetzung und die damit verbundene Erhöhung der Valenzelektronenzahl stabilisiert werden. Die elektronischen Zustandsdichten und Kristallorbital-Hamilton-Populationen der vier Phasen folgen einem Starre-Bänder-Modell und zeigten, dass hauptsächlich die heteroatomaren B–Ru- und A–Ru-Bindungen für die strukturelle Stabilität in einem bestimmten Valenzelektronenbereich verantwortlich sind.

Unabhängig von den experimentellen Untersuchungen wurde ein Verfahren zur Vorhersage neuer ternären Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps getestet. Hierzu wurden voraussetzungsfreie Berechnungen der Gitterschwingungen (Phononen) durchgeführt. Durch Untersuchungen an literaturbekannten Verbindungen sowie an hypothetischen,

experimentell nicht zugänglichen Verbindungen konnte gezeigt werden, dass die theoretischen Ergebnisse die experimentellen Resultate gut abbilden. Daraufhin vorgenommene Untersuchungen an 49 bisher unbekannten Phasen des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps führten zu dem Ergebnis, dass davon 24 Verbindungen als dynamisch stabil vorhergesagt wurden. Hierbei ließ sich eine Korrelation zwischen der Stabilität und der Valenzelektronenzahl der Phasen erkennen, die auch schon durch die Bindungsanalysen der ternären Phasen vermutet wurde: Alle dynamisch stabilen Verbindungen liegen mit ihren Valenzelektronenzahlen zwischen 55 und 65.

Aufbauend auf der erfolgreichen Synthese der Verbindung $Nb_3Ru_5B_2$ wurden quaternäre Substitutionsvarianten synthetisiert und untersucht, bei denen Niob teilweise durch 3d-Elemente ersetzt wurde. Die erhaltenen Phasen kristallisieren in drei Strukturvarianten, die sich als $(Nb_{2-x}Sc_x)^{4g}Nb^{2a}Ru_5B_2$ ($1 \leq x < 2$), $Nb_{3-x}M_xRu_5B_2$ (M = Ti, V) und $Nb_{2+x}M_{1-x}Ru_5B_2$ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) beschreiben lassen und sich durch unterschiedliche Mischbesetzungen auf den tetragonal- und pentagonal-prismatisch koordinierten Lagen unterscheiden. Die unterschiedlichen Mischbesetzungen lassen sich nicht allein durch die Größe der beteiligten Atome erklären. Mit Hilfe der Anwendung des Starre-Bänder-Modells auf die Zustandsdichte von $Nb_3Ru_5B_2$ konnte gezeigt werden, dass ebenfalls elektronische Gründe für die Mischbesetzungen verantwortlich sind: Eine große Pseudobandlücke im Bereich um das Fermi-Niveau von $Nb_3Ru_5B_2$, die mit optimierten Kristallorbital-Hamilton-Populationen der stärksten Bindungen korrespondiert, zeigt einen stabilen Valenzelektronenzahl-Bereich an. Alle dargestellten quaternären Verbindungen liegen mit ihrer Valenzelektronenzahl tatsächlich innerhalb des vorhergesagten Bereichs von 58 bis 64.

Das selbe Prinzip wurde bei der Synthese und Charakterisierung der Reihe $Ti_{3-x}Ru_{5-y}Ir_yB_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 1$ und $1 \leq y \leq 3$) angewendet, da die dargestellten Phasen ebenfalls in den genannten Valenzelektronenzahl-Bereich fallen. In dieser Untersuchung wurde Titan auf der tetragonal-prismatisch koordinierten Lage sukzessive durch Bor ersetzt. In $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$ liegt Bor damit, neben der üblichen trigonal-prismatischen Koordination, auch auf einer tetragonal-prismatisch koordinierten Lage vor und ist damit das erste Borid, in dem eine solche Bor-Koordination beobachtet werden kann. Die Verbindungen sind die ersten quaternären Substitutionsvarianten, bei denen eine Mischung aus 4d/5d-Elementen (Ru/Ir) auf den Wyckoff-Lagen $2c$ und $8j$ (also der prismenbildenden Schichten) vorliegt. Die Lagepräferenzen dieser Elemente

wurde durch Einkristallanalysen untersucht, die zeigen, dass Ruthenium die 2*a*-Lage bevorzugt besetzt, während Iridium im Überschuss auf der 8*j*-Lage zu finden ist. Die Ru/Ir-Mischbesetzungen wurden durch einen Superzellenansatz nachgebildet, um die titan- und die borreiche Phase durch eine COHP-Analyse untersuchen zu können. Es zeigte sich, dass die heteroatomaren B–Ru/Ir und Ti–Ru/Ir maßgeblich zur Stabilität der Verbindungen beitragen. Die ungewöhnliche Koordination des Bors wurde auch durch die Untersuchung der Gitterdynamik dieser Phase bestätigt.

Im Bereich der quinären Substitutionsvarianten des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps lag der Schwerpunkt der Untersuchungen auf den magnetischen Eigenschaften. Dazu wurden die Verbindungen der Reihe $Sc_2FeRu_{5-x}Ir_xB_2$ ($1 \leq x \leq 4$) dargestellt und untersucht. Diese Phasen sind die ersten quinären Boride, bei denen eine Mischung aus 4d/5d-Elementen auf den Wyckoff-Lagen 2*c* und 8*j* vorliegt und deren magnetischen Eigenschaften durch SQUID-Magnetometrie untersucht wurden. Die Lagepräferenzen des Rutheniums und des Iridiums sind vergleichbar mit denen in der $Ti_{3-x}Ru_{5-y}Ir_yB_{2+x}$-Reihe. Die inkrementelle Erhöhung des Iridiumanteils in der Reihe führt zu einem Anstieg der Valenzelektronenzahl und auch zu einer Änderung der magnetischen Eigenschaften. Mit Erhöhung der Valenzelektronenzahl nimmt auch das atomare magnetische Dipolmoment zu. Eine hoher Iridiumanteil stärkt dabei die ferromagnetischen Wechselwirkungen, während ein hoher Rutheniumanteil zu überwiegend antiferromagnetischen Wechselwirkungen führt. Die feldabhängige Messung der Magnetisierung der Phasen mit 62 und 63 Valenzelektronen führt zu Hysteresen mit Koerzitivfeldstärken von über $30\,kAm^{-1}$. Diese Verbindungen sind damit die ersten Übergangsmetallboride, die als hartmagnetische Materialien eingestuft werden können.

Die vorgestellten Arbeiten führten zur Entdeckung einer Vielzahl neuer ternärer, quaternärer und quinärer Verbindungen, die in Substitutionsvarianten des $Ti_3Co_5B_2$-Strukturtyps kristallisieren. Die ergänzenden theoretischen Untersuchungen konnten zu einem besseren Verständnis des Einflusses der Valenzelektronenzahl auf die Stabilität und Bindungssituation in diesem Strukturtyp beitragen. Die voraussetzungsfreien Berechnungen der Gitterschwingungen und die damit verbundene Vorhersage dynamisch stabiler Verbindungen weist den Weg zu neuen ternären Phasen, auch solchen, die ein magnetisch aktives Element (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) mit deutlich größerem Anteil als in den bisher untersuchten magnetischen Phasen enthalten und deswegen von besonderem Interesse sind. Interessante magnetische Eigenschaften könnten auch Sub-

stitutionsvarianten mit magnetischen Seltenerdmetallen zeigen. Die teilweise niedrigen Schmelzpunkte dieser Elemente erfordern eventuell die Verwendung anderer Synthesemethoden als den Lichtbogenofen. Die Erprobung alternativer Syntheserouten, die eine bessere Reaktionskontrolle zulassen, wäre auch grundsätzlich von Vorteil. Neben der Suche nach neuen Phasen bieten auch die bisher dargestellten Phasen noch vielfältige Ansatzpunkte für ergänzende Untersuchungen. So sollte die magnetische Struktur der bisher dargestellten magnetischen Verbindungen weiter untersucht werden, zum Beispiel mittels Neutronenbeugung oder Mößbauer-Spektroskopie.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit Verbindungen des Ti_2Rh_6B-Typs, der eine $2 \times 2 \times 2$-Überstruktur des Perowskit-Strukturtyps darstellt.

Ausgehend von der ternären Phase Zr_2Ir_6B wurden ternäre und quaternäre Substitutionsvarianten dieser Phase synthetisiert und untersucht. Dies führte zu der ternären Phase Sc_2Ir_6B sowie den quaternären Verbindungen $Zr_2Ir_{6-x}Pd_xB$ ($x = 1, 2$), $Zr_2Ir_4Ni_2B$, $Sc_2Ir_{6-x}Pd_xB$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) und $Sc_2Ir_{6-x}Ni_xB$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$), die alle im Ti_2Rh_6B-Strukturtyp kristallisieren. Es zeigte sich, dass die Bildung des Ti_2Rh_6B-Strukturtyps stark von der Valenzelektronenzahl abhängt. Alle dargestellten Phasen liegen im Valenzelektronenbereich von 63 bis 68. Eine theoretische Untersuchung durch Anwendung des Starre-Bänder-Modells auf die Bandstruktur und Kristallorbital-Hamilton-Populationen der Zr_2Ir_6B-Phase zeigte, dass elektronische Gründe für die obere Grenze von 68 Valenzelektronen verantwortlich sind.

Auf dem Gebiet des Ti_2Rh_6B-Typs sollte die Suche nach weiteren Verbindungen, die in diesem Strukturtyp kristallisieren, fortgesetzt werden. Die Suche könnte hierbei bei den bekannten perowskitartigen Boriden beginnen, in denen die Borlage entweder vollbesetzt oder ungeordnet unterbesetzt ist. Auch die Vielzahl an binären Phasen des eng verwandten Cu_3Au-Strukturtyp können Ausgangspunkt für umfassende Synthesereihen sein. Aufgrund der einfachen Kristallstruktur des Perowskit-Typs bieten sich theoretische Methoden, wie die in dieser Arbeit vorgestellten Gitterdynamik-Untersuchung, zur Unterstützung der experimentellen Arbeiten an.

Anhang

A Literaturverzeichnis

[1] J. von Liebig, *Einleitung in die Naturgesetze des Feldbaues*, Vieweg, Braunschweig, **1862**, S. 73.

[2] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**.

[3] B. Albert, H. Hillebrecht, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8794–8824.

[4] G. Parakhonskiy, N. Dubrovinskaia, E. Bykova, R. Wirth, L. Dubrovinsky, *Sci. Rep.* **2011**, *1*, 96.

[5] B. P. T. Fokwa, *Borides: Solid-State Chemistry. Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* **2014**, 1–14.

[6] R. Munro, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2000**, *105*, 709–720.

[7] H.-Y. Chung, M. B. Weinberger, J. B. Levine, R. W. Cumberland, A. Kavner, J.-M. Yang, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, *Science* **2007**, *316*, 436–439.

[8] R. W. Cumberland, M. B. Weinberger, J. J. Gilman, S. M. Clark, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7264–7265.

[9] R. Telle, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, *22*, 93–99.

[10] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **2001**, *410*, 63–64.

[11] J. Köhler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2501–2503.

[12] J. F. Herbst, *Rev. Mod. Phys.* **1991**, *63*, 819–898.

[13] Y. B. Kuz'ma, Y. P. Yarmolyuk, *Zh. Strukt. Khim.* **1971**, *12*, 458–461.

[14] B. P. T. Fokwa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3075–3092.

[15] Y. B. Kuz'ma, N. Chaban, O. S. Vityk, *Poroshk. Metall.* **1979**, *9*, 101–103.

[16] E. A. Nagelschmitz, Dissertation, Universität zu Köln, **1995**.

[17] E. A. Nagelschmitz, W. Jung, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3189–3195.

[18] E. A. Nagelschmitz, W. Jung, R. Feiten, P. Müller, H. Lueken, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 523–532.

[19] W. Jung, J. Schiffer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *581*, 135–140.

[20] B. P. T. Fokwa, H. Lueken, R. Dronskowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3926–3930.

[21] R. Dronskowski, K. Korczak, H. Lueken, W. Jung, *Angew. Chem.* **2002**, *7*, 2638–2642.

[22] B. P. T. Fokwa, H. Lueken, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6040–6046.

[23] G. Samolyuk, B. Fokwa, R. Dronskowski, G. Miller, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 1–12.

[24] J. Brgoch, S. Yeninas, R. Prozorov, G. J. Miller, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 2917–2924.

[25] M. Hermus, Diplomarbeit, RWTH Aachen, **2010**.

[26] M. Hermus, B. P. T. Fokwa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 947–954.

[27] G. D. Samolyuk, G. J. Miller, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2177–86.

[28] J. Brgoch, Y. A. Mahmoud, G. J. Miller, *J. Solid State Chem.* **2012**, 1–7.

[29] P. Rogl, L. Delong, *J. Less-Common Met.* **1983**, *91*, 97–106.

[30] H. Takei, T. Shishido, *J. Less-Common Met.* **1984**, *97*, 223–229.

[31] H. Takei, N. Kobayashi, H. Yamauchi, T. Shishido, T. Fukase, *J. Less-Common Met.* **1986**, *125*, 233–237.

[32] M. Kasaya, B. Liu, J. Li, N. Sata, T. Kasuya, *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, *90/91*, 572–574.

[33] T. Shishido, H. Yamauchi, K. Kudou, S. Okada, J. Ye, A. Yoshikawa, H. Horiuchi, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, L1436–L1439.

[34] T. Shishido, M. Oku, T. Sasaki, H. Iwasaki, H. Kishi, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloys Compd.* **1999**, *283*, 91–94.

[35] T. Shishido, J. Ye, K. Kudou, S. Okada, K. Obara, T. Sugawara, M. Oku, K. Wagatsuma, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloys Compd.* **1999**, *291*, 52–56.

[36] T. Shishido, J. Ye, S. Okada, K. Kudou, T. Sasaki, S. Isida, T. Naka, M. Oku, I. Higashi, H. Kishi, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloys Compd.* **2000**, *309*, 107–112.

[37] M. Oku, T. Shishido, T. Shinohara, Q. Sun, Y. Kawazoe, K. Nakajima, K. Wagatsuma, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 457–460.

[38] K. Yubuta, A. Nomura, K. Nakajima, T. Shishido, *J. Alloys Compd.* **2006**, *426*, 308–311.

[39] K. Yubuta, A. Nomura, T. Yamamura, T. Shishido, *J. Alloys Compd.* **2008**, *451*, 301–304.

[40] D. A. Joshi, N. Kumar, A. Thamizhavel, S. K. Dhar, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 224404.

[41] K. Yubuta, A. Nomura, K. Nakajima, T. Shishido, *J. Alloys Compd.* **2009**, *471*, 341–346.

[42] P. Rogl, H. Nowotny, *J. Less-Common Met.* **1979**, *67*, 41–50.

[43] S. K. Dhar, S. K. Malik, R. Vijayaraghavan, *Mater. Res. Bull.* **1981**, *16*, 1557–1560.

[44] S. K. Dhar, S. K. Malik, R. Vijayaraghavan, *Phys. Rev. B* **1981**, *24*, 6182–6184.

[45] S. K. Dhar, S. K. Malik, D. Rambabu, R. Vijayaraghavan, *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 8077–8078.

[46] B. Darshan, B. D. Padalia, R. Nagarajan, S. K. Dhar, S. K. Malik, R. Vijayaraghavan, *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 4031–4033.

[47] M. Houshiar, D. Adroja, B. Rainford, *Phys. B Condens. Matter* **1996**, *223/224*, 268–270.

[48] C. Loison, A. Leithe-Jasper, H. Rosner, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 1–9.

[49] R. Gumeniuk, M. Schmitt, C. Loison, W. Carrillo-Cabrera, U. Burkhardt, G. Auffermann, M. Schmidt, W. Schnelle, C. Geibel, A. Leithe-Jasper, H. Rosner, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*.

[50] T. Shishido, M. Oku, J. Ye, S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, Y. Sawada, Y. Ishizawa, A. Nomura, T. Sugawara, K. Obara, R. Sahara, K. Yubuta, H. Kojima, V. Kumar, M. Tanaka, K. Shimamura, S. Oishi, S. Kohiki, Y. Kawazoe, K. Nakajima, *J. Alloys Compd.* **2006**, *426*, 304–307.

[51] B. P. T. Fokwa, B. Eck, R. Dronskowski, *Z. Kristallogr.* **2006**, *221*, 445–449.

[52] M. Hermus, B. P. Fokwa, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 784–788.

[53] STOE WinXPOW, Version 2.23, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2008**.

[54] P. Villars, K. Cenzual, Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM), Version 1.0, **2007**.

[55] FindIt, Inorganic Crystal Structure Database, Version 1.9.3, **2013**.

[56] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.

[57] R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, **1993**.

[58] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 36–50.

[59] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode - Eine Einführung*, Vieweg, Wiesbaden, **1994**.

[60] J. F. Bérar, P. Lelann, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 1–5.

[61] J. Rodriguez-Carvajal, *Phys. B Condens. Matter* **1993**, *192*, 55–69.

[62] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, in *Proc. Seventh Eur. Powder Diffr. Conf.*, (Herausgegeben von R. Delhez, E. J. Mittenmeijer), **2000**, 118–123.

[63] Bruker SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

[64] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1995**, *51*, 33–38.

[65] G. M. Sheldrick, SADABS, **1997**.

[66] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 - Program for automatic solution of crystal structures, **1997**.

[67] G. M. Sheldrick, SHELXL-97 - Program for crystal structure refinement, **1997**.

[68] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.

[69] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 5. Aufl., Teubner, Stuttgart, **2007**.

[70] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.

[71] K. Brandenburg, Diamond Version 3.2c, Crystal Impact, Bonn, **2009**.

[72] ASTM Standard E3, Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens, **1995**.

[73] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**.

[74] S. Hatscher, H. Schilder, H. Lueken, W. Urland, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 497–511.

[75] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.

[76] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.

[77] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.

[78] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.

[79] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.

[80] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060–3083.

[81] H. L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer-Verlag, Berlin, **1984**.

[82] O. K. Andersen, in *Electron. Struct. Complex Syst. Proc. a NATO Adv. Study Inst.*, (Herausgegeben von P. Phariseau, W. H. Temmermann), Plenum Press, **1984**, 11–66.

[83] O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 2571–2574.

[84] O. K. Andersen, H. L. Skriver, H. Nohl, B. Johansson, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 93–118.

[85] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1972**, *5*, 1629–1642.

[86] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.

[87] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 16223.

[88] O. Jepsen, O. K. Andersen, The STUTTGART TB-LMTO program, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **2000**.

[89] R. Dronskowski, P. E. Bloechl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617–8624.

[90] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 134106.

[91] K. Parlinski, Z. Q. Li, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *4063*, 4063–4066.

[92] B. Eck, wxDragon, **2013**.

[93] R. P. Stoffel, Skriptsteuerung von Fropho bzw. Phonopy, RWTH Aachen, **2013**.

[94] E. Fluck, K. Heumann, *Periodensystem der Elemente*, 5 Aufl., WILEY-VCH Verlag GmbH, **2012**.

[95] W. Steurer, P. Rogl, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* **1979**, *110*, 791–798.

[96] M. Mbarki, R. S. Touzani, B. P. T. Fokwa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**.

[97] Q. Zheng, M. Kohout, R. Gumeniuk, N. Abramchuk, H. Borrmann, Y. Prots, U. Burkhardt, W. Schnelle, L. Akselrud, H. Gu, A. Leithe-Jasper, Y. Grin, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7472–7483.

[98] E. A. Stern, *Phys. Rev.* **1967**, *157*, 544–551.

[99] G. A. Landrum, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1481–1485.

[100] G. A. Landrum, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1598–1627.

[101] B. P. T. Fokwa, G. D. Samolyuk, G. J. Miller, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2113–2120.

[102] E. Raub, E. Röschel, *Z. Metallk.* **1963**, *54*, 455–462.

[103] A. Dwight, *Trans. Metall. Soc. AIME* **1959**, *215*, 283–286.

[104] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials*, WILEY-VCH Verlag GmbH, **2005**, 252.

[105] R. P. Stoffel, C. Wessel, M.-W. Lumey, R. Dronskowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5242–5266.

[106] A. E. Dwight, P. A. Beck, *Trans. Metall. Soc. AIME* **1959**, *215*, 976–979.

[107] U. Eibenstein, W. Jung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 802–806.

[108] B. Fokwa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2258–2262.

[109] P. Rogl, *J. Solid State Chem.* **1984**, *55*, 262–269.

[110] C. Goerens, B. P. Fokwa, *J. Solid State Chem.* **2012**, *192*, 113–119.

[111] W. Klünter, W. Jung, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 2880–2888.

[112] L. Pauling, B. Kamb, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1986**, *83*, 3569–3571.

[113] J. M. Vandenberg, B. T. Matthias, E. Corenzwit, H. Barz, *Mater. Res. Bull.* **1975**, *10*, 889–894.

[114] P. Rogl, F. Benesowky, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* **1972**, *103*, 965–989.

[115] P. Salamakha, A. P. Gonçalves, O. L. Sologub, M. Almeida, *J. Alloys Compd.* **2003**, *360*, 61–68.

[116] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1519–1537.

[117] B. P. T. Fokwa, C. Goerens, M. Gillessen, *Z. Kristallogr.* **2010**, *225*, 180–186.

[118] E. Raub, W. Plate, *Z. Metallk.* **1960**, *51*, 477–481.

[119] H. Fujimori, H. Saito, *J. Phys. Soc. Japan* **1969**, *26*, 1115–1119.

[120] E. Stryjewski, N. Giordano, *Adv. Phys.* **1977**, *26*, 487.

[121] Y. Takahashi, T. Sakai, *J. Phys.: Condens. Matter* **1995**, *7*, 6279–6290.

[122] H. Holleck, *J. Less-Common Met.* **1977**, *52*, 167–172.

[123] T. Shishido, K. Kudou, T. Sasaki, S. Okada, J. Ye, K. Iizumi, A. Nomura, T. Sugawara, K. Obara, M. Tanaka, S. Kohiki, Y. Kawazoe, K. Nakajima, M. Oku, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, 7464–7466.

[124] W. Xing, X.-Q. Chen, D. Li, Y. Li, C. Fu, S. Meschel, X. Ding, *Intermetallics* **2012**, *28*, 16–24.

[125] C. Becle, B. Bourniquel, G. Develey, M. Saillard, *J. Less-Common Met.* **1979**, *66*, 59–66.

[126] T. Shishido, K. Kudou, T. Sasaki, S. Okada, J. Ye, K. Iizumi, A. Nomura, T. Sugawara, K. Obara, M. Tanaka, S. Kohiki, Y. Kawazoe, K. Nakajima, M. Oku, *J. Alloys Compd.* **2004**, *383*, 294–297.

[127] A. E. Dwight, J. W. Downey, R. A. Conner, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 75–76.

[128] V. Yeremenko, V. Khorujaya, P. Martsenyuk, *J. Alloys Compd.* **1994**, *204*, 83–87.

[129] E. Semenova, N. Rusetskaya, *J. Alloys Compd.* **1997**, *262/263*, 258–262.

[130] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **1926**, *14*, 477–485.

[131] A. J. Houben, Easy Crystal Package.

[132] M.-W. Lumey, J. von Appen, lumpen 3.1, RWTH Aachen, **2004**.

B Verwendete Chemikalien

Tabelle B.1: Verwendete Chemikalien (Reinheit gemäß Herstellerangabe).

Substanz	Hersteller	Reinheit
Argon	Westfalen AG	99.998 %
Bor, amorph	ABCR	ca. 97 %
Bor, kristallin	Alfa Aesar	99.999 %
Scandium	ChemPur	$>$ 99 %
Titan	Acros Organics	99.5 %
Vanadium	Alfa Aesar	99.5 %
Chrom	Alfa Aesar	99.95 %
Mangan	ChemPur	99.95 %
Eisen	ChemPur	99.99 %
Cobalt	Sigma Aldrich	99.9 %
Nickel	Fluka	99.99 %
Zirkonium	Alfa Aesar	$>$ 99 %
Niob	ChemPur	99.9 %
Ruthenium	Alfa Aesar	99.95 %
Palladium	Haraeus	99.9 %
Hafnium	Alfa Aesar	99.6 %
Tantal	ChemPur	99.9 %
Iridium	Alfa Aesar	99.95 %

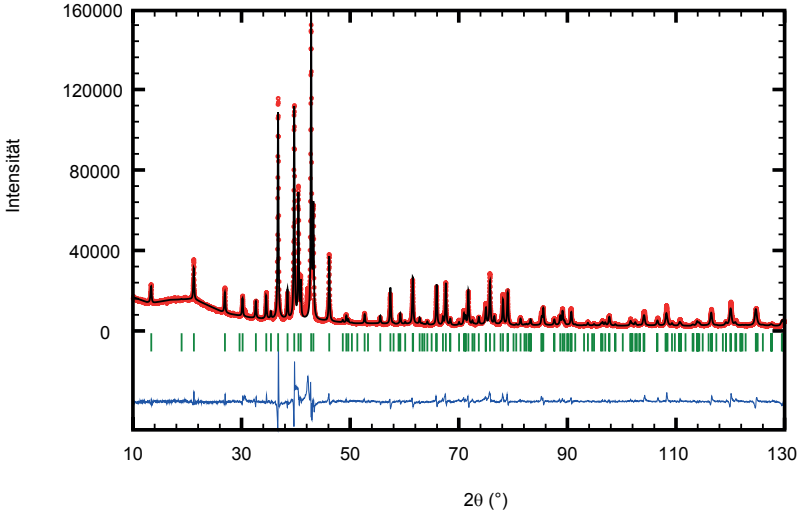
C Verwendete Computerprogramme

Tabelle C.1: Verwendete Computerprogramme.

Programm	Verwendung
Adobe Illustrator	Vektorgrafikbearbeitung
Adobe Photoshop	Bildbearbeitung
Bruker SAINT	Datenreduzierung Einkristalldiffraktometrie
Bruker SMART APEX	Datensammlung Einkristalldiffraktometrie
Crystal Impact Diamond [71]	Darstellung von Kristallstrukturen
Crystal Impact Match!	Strukturdatenbank
Easy Crystal Package [131]	Konvertierung von Pulverdaten
FindIt ICSD [55]	Strukturdatenbank
Fropho [90]	Phononen-Rechnungen
FullProf Suite [61]	Rietveld-Analyse
Gnuplot	Datenplotprogramm
lumpen [132]	Skript zur Datenauswertung
Microsoft Excel 2010	Datenauswertung
MiKTeX	Schriftsatz
OriginLab Origin	Datenanalyse- und Darstellungsprogramm
Pearson Crystallographic Data [54]	Strukturdatenbank
Phonopy [90]	Phononen-Rechnungen
SADABS [65]	Absorptionskorrektur
ShelXL [67]	Einkristall-Strukturverfeinrung
ShelXS [66]	Einkristall-Strukturlösung
STOE WinXPow	Pulverdatenanalyse
STUTTGART TB-LMTO-ASA [88]	Elektronenstrukturrechnungen
TeXnicCenter	Schriftsatz
VASP [75,77]	DFT-Rechnungen
WinGX [70]	Benutzeroberfläche Einkristallverfeinerung
WinPlotr [62]	Plotprogramm Pulverdaten
WxDragon [92]	Multifunktionstool

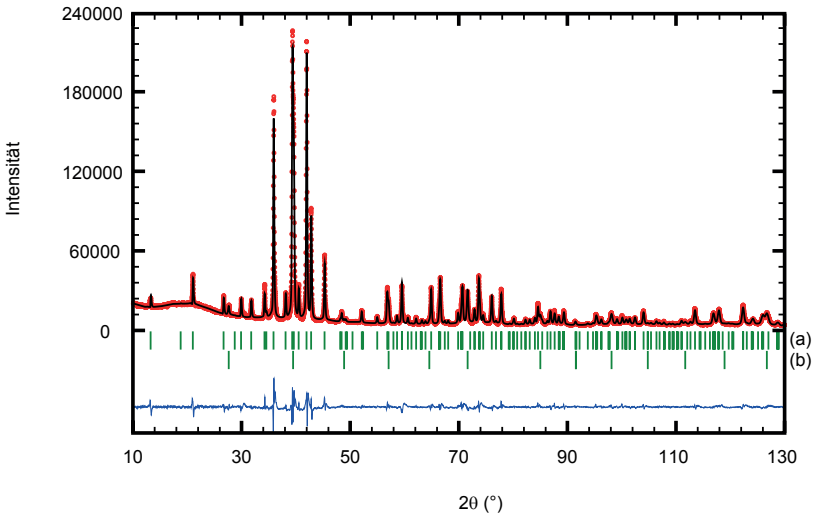
D Daten der Rietveldverfeinerungen

Auf den folgenden Seiten finden sich die Pulverdiffraktogramme und die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Proben, auf die im Hauptteil dieser Arbeit verwiesen wurde.



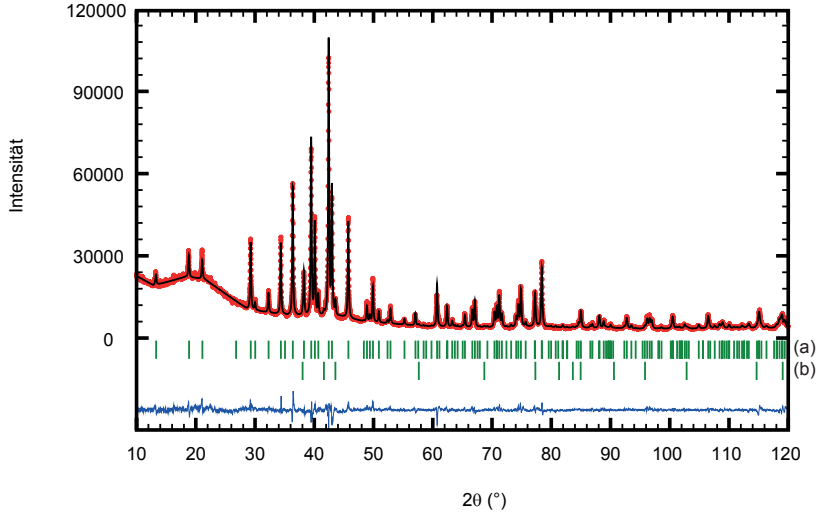
Hauptphase	$Ta_3Ru_5B_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.3516(6)
c (Å)	3.0123(3)
V (Å^3)	263.43(4)
R_{Bragg} (%)	12.40
R_p (%)	8.15
Anteil (%)	100(5)

Abbildung D.1: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Ta_3Ru_5B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.



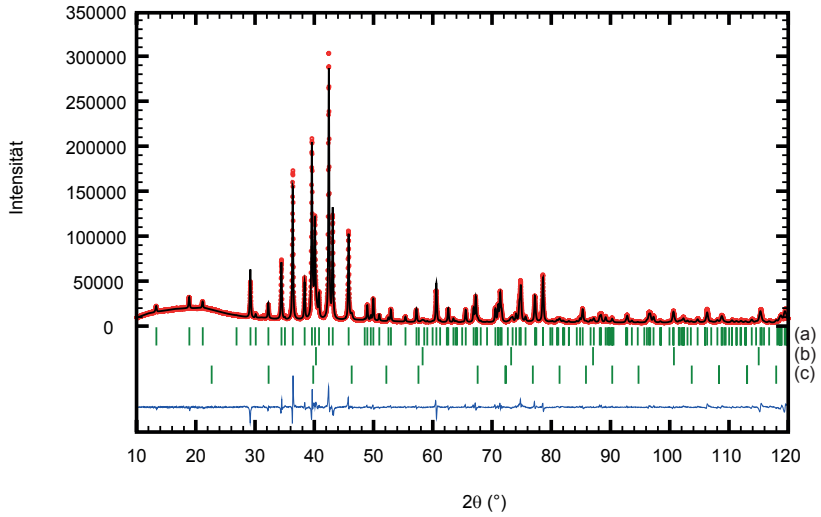
Hauptphase (a)	$Hf_3Ru_5B_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.4389(3)
c (Å)	3.1030(2)
V (Å^3)	276.45(2)
R_{Bragg} (%)	5.45
R_p / %	6.07
Anteil (%)	86(3)
Nebenphase (b)	HfRu
Raumgruppe, Z	$Pm\bar{3}m$, 1
Anteil (%)	14(2)

Abbildung D.2: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Hf_3Ru_5B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.



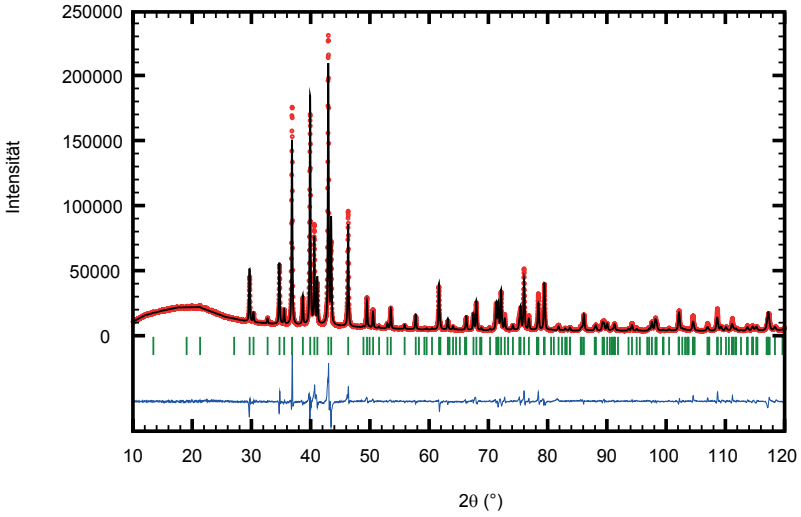
Hauptphase (a)	$NbSc_2Ru_5B_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.4017(3)
c (Å)	3.0479(1)
V (Å^3)	269.41(2)
R_{Bragg} (%)	7.80
R_p / %	4.08
Anteil (%)	98(2)
Nebenphase (b)	$Ru_{1-x}Nb_x$
Raumgruppe, Z	$P6_3/mmc$, 2
Anteil (%)	1.7(3)

Abbildung D.3: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $NbSc_2Ru_5B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.



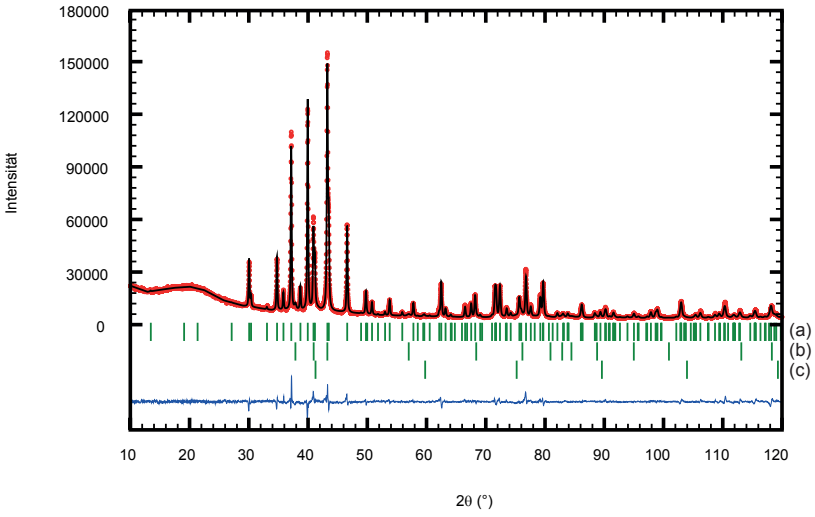
Hauptphase (a)	$Nb_2ScRu_5B_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.3751(3)
c (Å)	3.0531(1)
V (Å^3)	268.34(2)
R_{Bragg} (%)	5.86
R_p (%)	6.04
Anteil (%)	95(3)
Nebenphase (b)	$Nb_{1-x}Ru_x$
Raumgruppe, Z	$Im\bar{3}m$, 2
Anteil (%)	2.3(3)
Nebenphase (c)	$NbRu_3$
Raumgruppe, Z	$Pm\bar{3}m$, 1
Anteil (%)	2.9(5)

Abbildung D.4: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Nb_2ScRu_5B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.



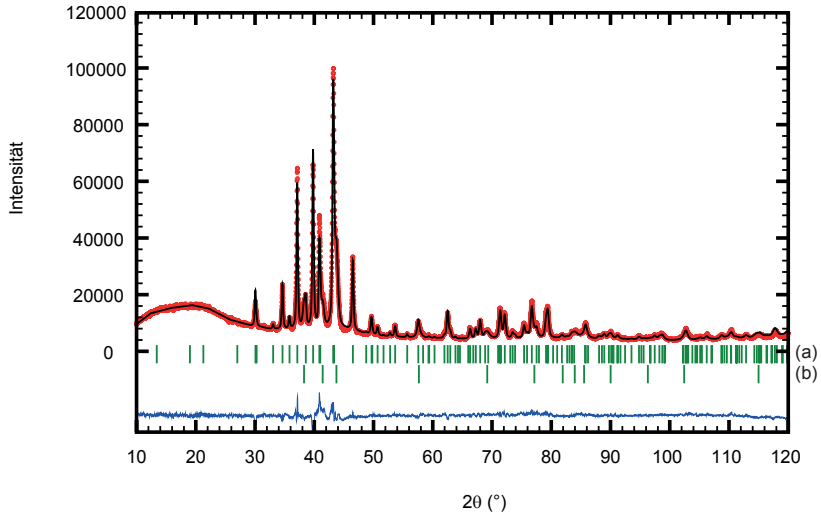
Hauptphase	$Nb_2TiRu_5B_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.3031(3)
c (Å)	3.0057(1)
V (Å^3)	260.13(2)
R_{Bragg} (%)	10.70
R_p (%)	6.40
Anteil (%)	100(3)

Abbildung D.5: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Nb_2TiRu_5B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.



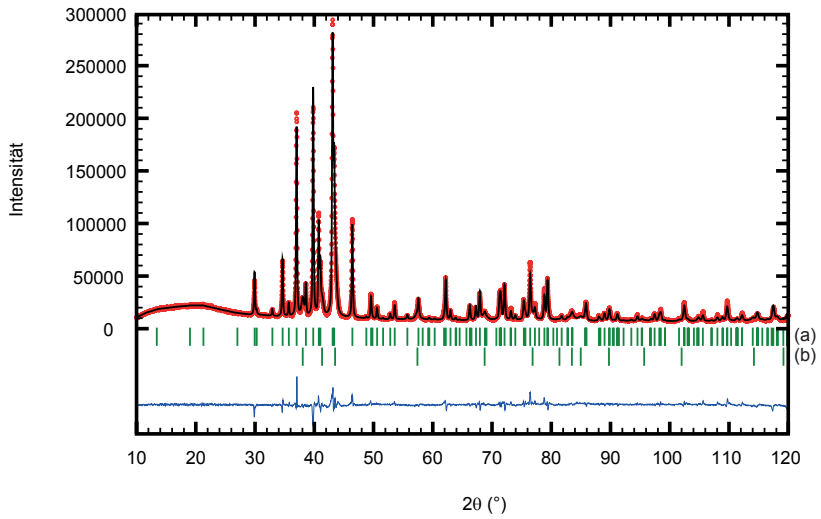
Hauptphase (a)	$Nb_2VRu_5B_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.2962(3)
c (Å)	2.9703(1)
V (Å^3)	256.69(2)
R_{Bragg} (%)	5.42
R_p (%)	4.07
Anteil (%)	91(3)
Nebenphase (b)	$Ru_{1-x}V_x$
Raumgruppe, Z	$P6_3/mmc$, 2
Anteil (%)	5(1)
Nebenphase (c)	$V_{1-x}Ru_x$
Raumgruppe, Z	$Im\bar{3}m$, 2
Anteil (%)	4(2)

Abbildung D.6: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Nb_2VRu_5B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.



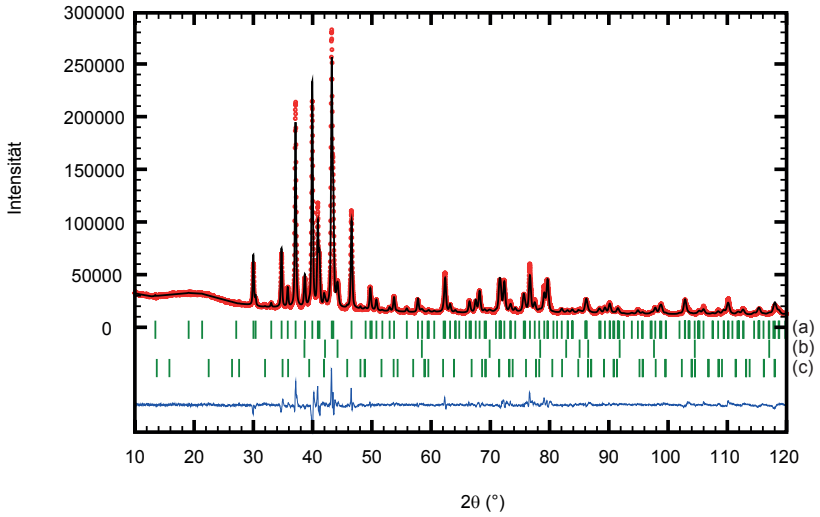
Hauptphase (a)	$Nb_2CrRu_5B_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.330(2)
c (Å)	2.9691(6)
V (Å^3)	258.43(9)
R_{Bragg} (%)	10.80
R_p (%)	4.56
Anteil (%)	79(5)
Nebenphase (b)	$Ru_{1-x}Cr_x$
Raumgruppe, Z	$P6_3/mmc$, 2
Anteil (%)	21(2)

Abbildung D.7: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Nb_2CrRu_5B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.



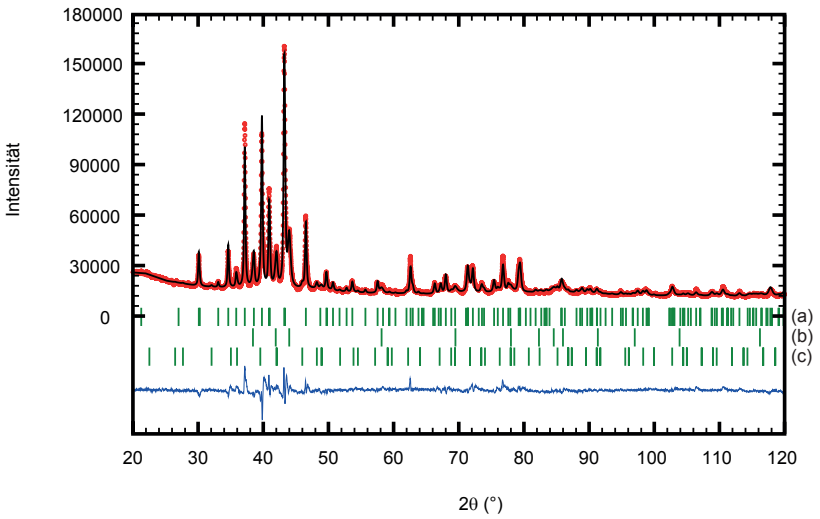
Hauptphase (a)	$Nb_2MnRu_5B_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.3256(4)
c (Å)	2.9827(2)
V (Å^3)	259.40(2)
R_{Bragg} (%)	7.70
R_p (%)	4.97
Anteil (%)	82(3)
Nebenphase (b)	$Ru_{1-x}Mn_x$
Raumgruppe, Z	$P6_3/mmc$, 2
Anteil (%)	18(1)

Abbildung D.8: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Nb_2MnRu_5B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.



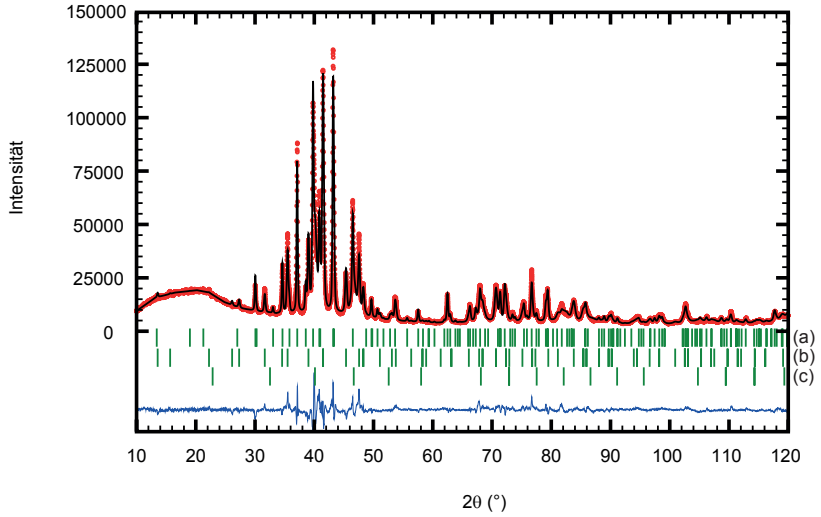
Hauptphase (a)	$Nb_2FeRu_5B_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.2969(6)
c (Å)	2.9751(3)
V (Å^3)	259.40(2)
R_{Bragg} (%)	7.66
R_p (%)	4.35
Anteil (%)	95(3)
Nebenphase (b)	$Ru_{1-x}Fe_x$
Raumgruppe, Z	$P6_3/mmc$, 2
Anteil (%)	4.4(5)
Nebenphase (c)	$Cr_{23}C_6$-Typ
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$, 4
Anteil (%)	1.0(4)

Abbildung D.9: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Nb_2FeRu_5B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.



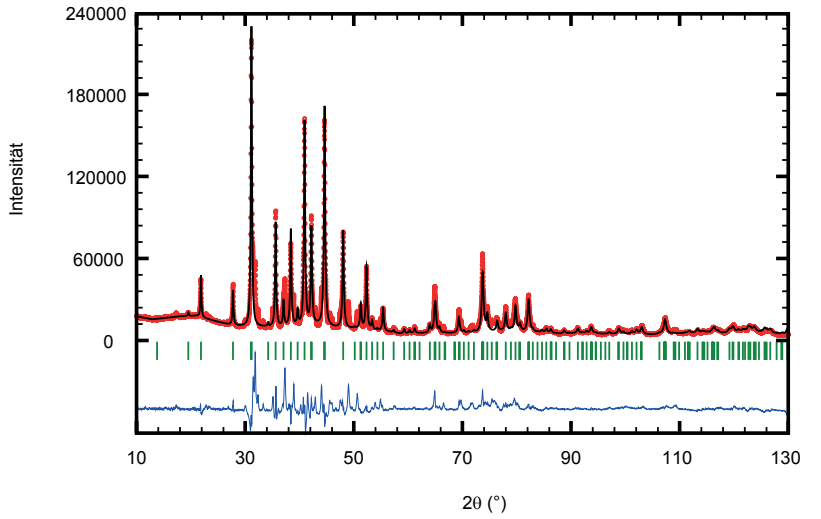
Hauptphase (a)	$Nb_2CoRu_5B_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.331(2)
c (Å)	2.9653(5)
V (Å^3)	258.20(6)
R_{Bragg} (%)	10.9
R_p (%)	4.34
Anteil (%)	81(4)
Nebenphase (b)	$Ru_{1-x}Co_x$
Raumgruppe, Z	$P6_3/mmc$, 2
Anteil (%)	14(2)
Nebenphase (c)	$Cr_{23}C_6$-Typ
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$, 4
Anteil (%)	5(1)

Abbildung D.10: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Nb_2CoRu_5B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.



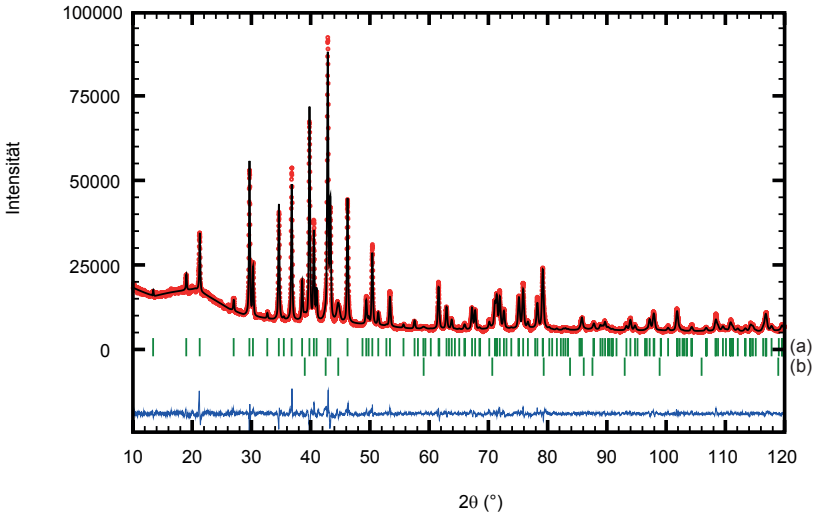
Hauptphase (a)	$Nb_2NiRu_5B_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.3309(8)
c (Å)	2.9701(4)
V (Å^3)	258.59(4)
R_{Bragg} (%)	8.36
R_p (%)	6.17
Anteil (%)	48(3)
Nebenphase (b)	$Cr_{23}C_6$-Typ
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$, 4
Anteil (%)	34(2)
Nebenphase (c)	$NbRu_3$
Raumgruppe, Z	$Pm\bar{3}m$, 1
Anteil (%)	18(1)

Abbildung D.11: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Nb_2NiRu_5B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.



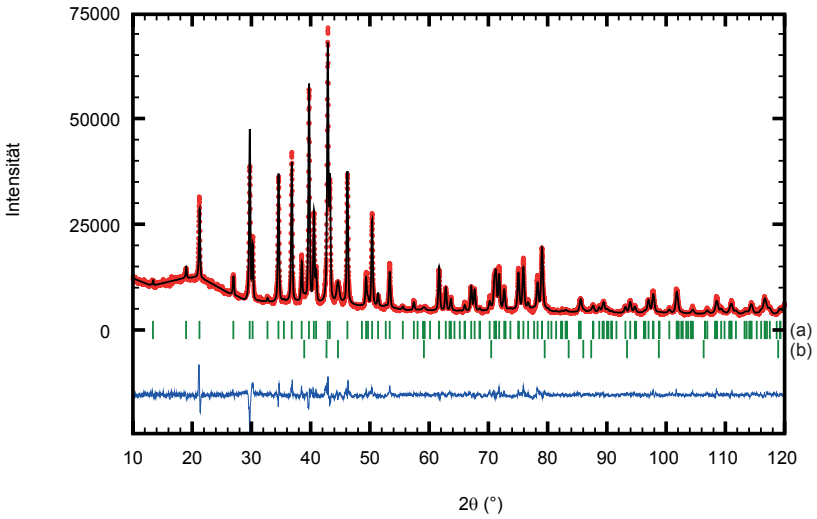
Hauptphase (a)	$Ti_2Ru_3Ir_2B_3$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.083(4)
c (Å)	2.866(2)
V (Å^3)	236.4(2)
R_{Bragg} (%)	14.5
R_p (%)	11.9
Anteil (%)	100(26)

Abbildung D.12: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Ti_3Ru_3Ir_2B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.



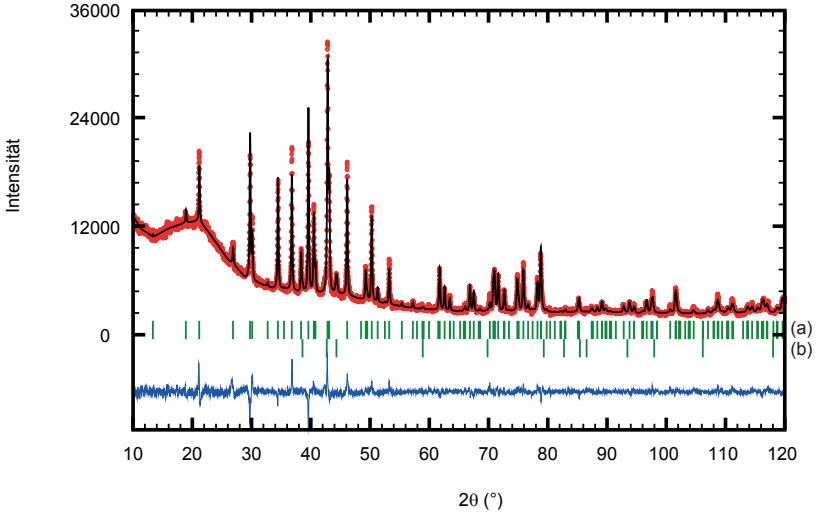
Hauptphase (a)	$Sc_2FeRu_4IrB_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.3326(3)
c (Å)	3.0093(2)
V (Å^3)	262.10(2)
R_{Bragg} (%)	8.95
R_p (%)	3.86
Anteil (%)	95(6)
Nebenphase (b)	$Ru_{1-x}Fe_x$
Raumgruppe, Z	$P6_3/mmc$, 2
Anteil (%)	5(2)

Abbildung D.13: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Sc_2FeRu_4IrB_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.



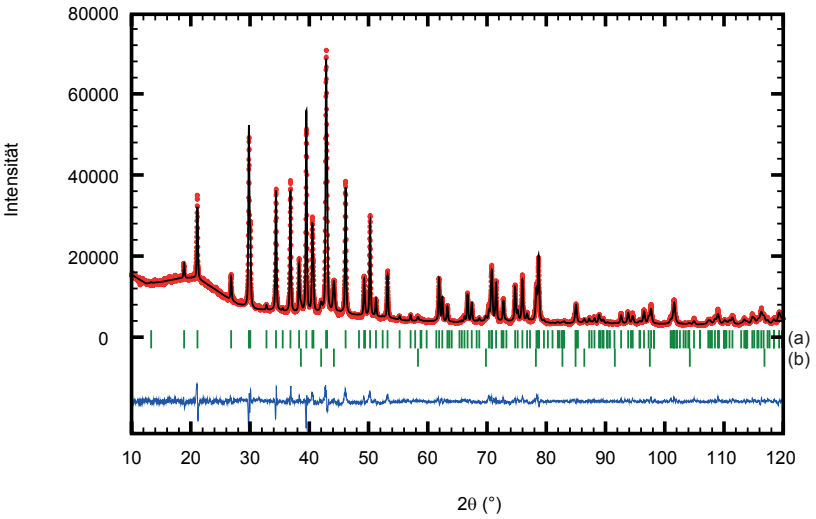
Hauptphase (a)	$Sc_2FeRu_3Ir_2B_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.3496(8)
c (Å)	3.0049(3)
V (Å^3)	262.67(4)
R_{Bragg} (%)	10.90
R_p (%)	4.68
Anteil (%)	95(11)
Nebenphase (b)	$Ru_{1-x}Fe_x$
Raumgruppe, Z	$P6_3/mmc$, 2
Anteil (%)	5(2)

Abbildung D.14: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Sc_2FeRu_3Ir_2B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.



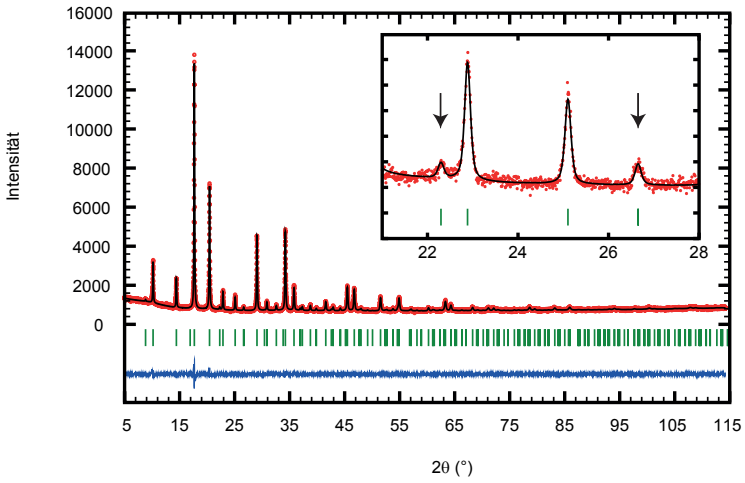
Hauptphase (a)	$Sc_2FeRu_2Ir_3B_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.3785(3)
c (Å)	3.0020(2)
V (Å^3)	264.05(2)
R_{Bragg} (%)	11.70
R_p (%)	4.07
Anteil (%)	92(11)
Nebenphase (b)	$Ru_{1-x}Fe_x$
Raumgruppe, Z	$P6_3/mmc$, 2
Anteil (%)	8(6)

Abbildung D.15: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Sc_2FeRu_2Ir_3B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.



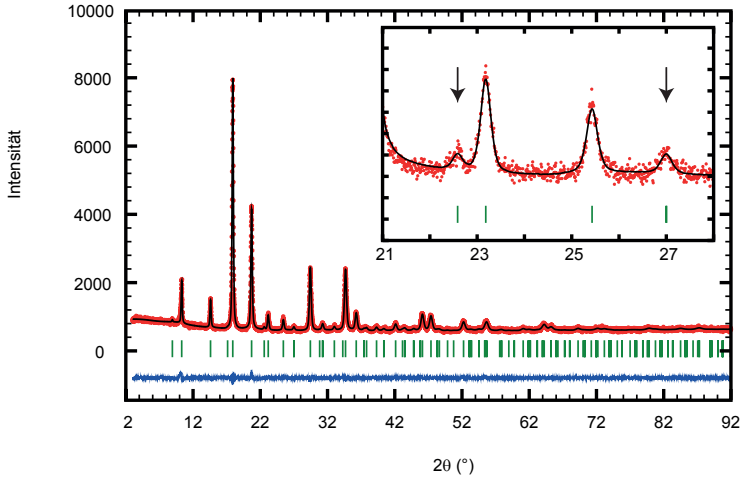
Hauptphase (a)	$Sc_2FeRuIr_4B_2$
Raumgruppe, Z	$P4/mbm$, 2
a (Å)	9.3976(7)
c (Å)	2.9950(3)
V (Å^3)	264.51(4)
R_{Bragg} (%)	9.89
R_p (%)	4.53
Anteil (%)	94(9)
Nebenphase (b)	$Ru_{1-x}Fe_x$
Raumgruppe, Z	$P6_3/mmc$, 2
Anteil (%)	6(1)

Abbildung D.16: Pulverdiffraktogramm (Cu-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Sc_2FeRuIr_4B_2$. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.



Hauptphase (a)	$Sc_2Ir_{4.4(2)}Pd_{1.6(2)}B$
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$, 4
a (Å)	7.9950(3)
V (Å^3)	511.05(3)
R_{Bragg} (%)	1.49
R_{p} (%)	2.98
Anteil (%)	100(4)

Abbildung D.17: Pulverdiffraktogramm (Mo-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Sc_2Ir_4Pd_2B$. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt einen Bereich, in dem zwei der Überstrukturreflexe [(331) und (333)/(511)] liegen. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.



Hauptphase (a)	$Sc_2Ir_{3.89(5)}Ni_{2.11(5)}B$
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$, 4
a (Å)	7.8940(5)
V (Å^3)	491.92(5)
R_{Bragg} (%)	0.98
R_{p} (%)	2.88
Anteil (%)	100(3)

Abbildung D.18: Pulverdiffraktogramm (Mo-K_{α_1}-Strahlung) und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von $Sc_2Ir_4Ni_2B$. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt einen Bereich, in dem zwei der Überstrukturreflexe [(331) und (333)/(511)] liegen. Links: Gemessenes (rot), berechnetes (schwarz) Diffraktogramm sowie Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (grün). Rechts: Ergebnisse der Verfeinerung.

E Daten der Einkristallstrukturanalysen

Auf den folgenden Seiten finden sich die detaillierten Daten und Ergebnisse aller in dieser Arbeit beschriebenen Einkristallstrukturanalysen.

E.1 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_3Ru_5B_2$

Tabelle E.1: Kristallographische Daten des Einkristalls $Nb_3Ru_5B_2$.

Formel	$Nb_3Ru_5B_2$
Formelmasse; $F(000)$	805.70 g·mol^{-1}; 706
Kristallgröße; Farbe	$0.08 \cdot 0.01 \cdot 0.01$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.3760(6)$ Å
	$c = 2.9997(3)$ Å
Zellvolumen	$V = 263.70(4)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	10.15 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	20.03 mm^{-1}
$T_{\min}$; $T_{\max}$	0.2972; 0.8249
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.86° \leq \theta \leq 35.85°$
hkl-Bereich	$-13 \leq h \leq 15$
	$-15 \leq k \leq 15$
	$-3 \leq l \leq 4$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2707; 0.0260
Anzahl der unabhängigen Reflexe	373
Anzahl Parameter	20
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0235; 0.0532
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0220; 0.0523
Goodness-of-Fit	1.156
Restelektronendichte (min; max)	-1.582 e·Å^{-3}; 1.479 e·Å^{-3}

Tabelle E.2: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Nb_3Ru_5B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	1	0.07084(4)	0.21821(4)	0.5	0.0040(2)
Ru2	2c	$m.mm$	1	0	0.5	0.5	0.0036(2)
Nb3	4g	$m.2m$	1	0.32357(4)	0.17643(4)	0	0.0048(2)
Nb4	2a	4/m..	1	0	0	0	0.0047(2)
B5	4g	$m.2m$	1	0.1222(6)	0.3778(6)	0	0.009(2)

Tabelle E.3: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Nb_3Ru_5B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0046(2)	0.0032(2)	0.0042(2)	0	0	-0.0001(1)
Ru2	0.0034(2)	0.0034(2)	0.0040(3)	0	0	0.0007(2)
Nb3	0.0043(2)	0.0043(2)	0.0059(3)	0	0	0.0006(2)
Nb4	0.0044(2)	0.0044(2)	0.0052(4)	0	0	0
B5	0.010(2)	0.010(2)	0.007(3)	0	0	0.001(2)

Tabelle E.4: Abstände im Einkristall $Nb_3Ru_5B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ru1	B5	2x	2.173(4)	Nb3	B5	1x	2.670(6)
	Nb4	2x	2.6223(3)		Ru2	2x	2.7789(3)
	Ru2	1x	2.7243(4)		Ru1	4x	2.8316(5)
	Ru1	1x	2.7971(5)		B5	2x	2.846(6)
	Nb3	2x	2.8316(5)		Ru1	4x	2.9326(5)
	Nb3	2x	2.9326(5)		Nb3	2x	2.9997(3)
	Ru1	2x	2.9997(3)	Nb4	Ru1	8x	2.6223(3)
	Ru1	2x	3.0420(6)		Nb4	2x	2.9997(3)
Ru2	B5	4x	2.208(4)	B5	Ru1	4x	2.173(4)
	Ru1	4x	2.7243(4)		Ru2	2x	2.208(4)
	Nb3	4x	2.7789(3)		Nb3	1x	2.670(6)
	Ru2	2x	2.9997(3)		Nb3	2x	2.846(6)
					B5	2x	2.9997(3)

E.2 Einkristallstrukturanalyse von $Ta_3Ru_5B_2$

Tabelle E.5: Kristallographische Daten des Einkristalls $Ta_3Ru_5B_2$.

Formel	$Ta_3Ru_5B_2$
Formelmasse; $F(000)$	1069.82 g·mol^{-1}; 898
Kristallgröße; Farbe	$0.05 \cdot 0.02 \cdot 0.02$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.351(2)$ Å
	$c = 3.0116(4)$ Å
Zellvolumen	$V = 263.34(6)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	13.49 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	75.81 mm^{-1}
$T_{\min}$; $T_{\max}$	0.1158; 0.3124
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.87° \leq \theta \leq 35.95°$
hkl-Bereich	$-6 \leq h \leq 15$
	$-15 \leq k \leq 14$
	$-4 \leq l \leq 4$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2686; 0.0486
Anzahl der unabhängigen Reflexe	373
Anzahl Parameter	18
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0291; 0.0545
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0256; 0.0535
Goodness-of-Fit	1.140
Restelektronendichte (min; max)	–3.185 e·Å^{-3}; 3.602 e·Å^{-3}

Tabelle E.6: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Ta_3Ru_5B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	1	0.07125(8)	0.21765(8)	0.5	0.0042(2)
Ru2	2c	$m.mm$	1	0	0.5	0.5	0.0040(2)
Ta3	4g	$m.2m$	1	0.32380(4)	0.17620(4)	0	0.0049(2)
Ta4	2a	4/m..	1	0	0	0	0.0045(2)
B5	4g	$m.2m$	1	0.122(2)	0.378(2)	0	0.006(2)

Tabelle E.7: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Ta_3Ru_5B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0048(3)	0.0037(3)	0.0041(3)	0	0	–0.0004(2)
Ru2	0.0040(3)	0.0040(3)	0.0040(5)	0	0	0.0001(5)
Ta3	0.0049(2)	0.0049(2)	0.0051(2)	0	0	0.0002(2)
Ta4	0.0048(2)	0.0048(2)	0.0038(3)	0	0	0

Tabelle E.8: Abstände im Einkristall $Ta_3Ru_5B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ru1	B5	2x	2.179(8)	Ta3	B5	1x	2.67(2)
	Ta4	2x	2.6179(7)		Ru2	2x	2.7744(4)
	Ru2	1x	2.7231(8)		Ru1	4x	2.8275(8)
	Ru1	1x	2.792(2)		B5	2x	2.83(2)
	Ta3	2x	2.8275(8)		Ru1	4x	2.9338(8)
	Ta3	2x	2.9338(8)		Ta3	2x	3.0116(4)
	Ru1	2x	3.0116(4)	Ta4	Ru1	8x	2.6179(7)
	Ru1	2x	3.029(2)		Ta4	2x	3.0116(4)
Ru2	B5	4x	2.203(8)	B5	Ru1	4x	2.179(8)
	Ru1	4x	2.7231(8)		Ru2	2x	2.203(8)
	Ta3	4x	2.7744(4)		Ta3	1x	2.67(2)
	Ru2	2x	3.0116(4)		Ta3	2x	2.83(2)
					B5	2x	3.0116(4)

E.3 Einkristallstrukturanalyse von $Zr_{2.86(5)}Ru_{5.14(5)}B_2$

Tabelle E.9: Kristallographische Daten des Einkristalls $Zr_{2.86(5)}Ru_{5.14(5)}B_2$.

Formel	$Zr_{2.86(5)}Ru_{5.14(5)}B_2$
Formelmasse; $F(000)$	802.06 g·mol^{-1}; 701
Kristallgröße; Farbe	$0.04 \cdot 0.01 \cdot 0.01$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.459(3)$ Å
	$c = 3.105(1)$ Å
Zellvolumen	$V = 277.8(2)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	9.59 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	18.57 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.5238; 0.8361
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.82° \leq \theta \leq 36.03°$
hkl-Bereich	$-15 \leq h \leq 12$
	$-15 \leq k \leq 12$
	$-5 \leq l \leq 5$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2959; 0.0657
Anzahl der unabhängigen Reflexe	396
Anzahl Parameter	19
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0429; 0.0643
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0336; 0.0605
Goodness-of-Fit	1.043
Restelektronendichte (min; max)	–2.698 e·Å^{-3}; 1.927 e·Å^{-3}

Tabelle E.10: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Zr_{2.86(5)}Ru_{5.14(5)}B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	$8j$	$m..$	1	0.07134(6)	0.22025(6)	0.5	0.0054(2)
Ru2	$2c$	$m.mm$	1	0	0.5	0.5	0.0043(2)
Zr3	$4g$	$m.2m$	1	0.32454(8)	0.17546(8)	0	0.0059(2)
Zr4	$2a$	$4/m..$	0.86(5)	0	0	0	0.0064(5)
Ru4	$2a$	$4/m..$	0.14(5)	0	0	0	0.0064(5)
B5	$4g$	$m.2m$	1	0.122(1)	0.378(1)	0	0.008(2)

Tabelle E.11: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Zr_{2.86(5)}Ru_{5.14(5)}B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0058(3)	0.0045(3)	0.0058(3)	0	0	0.0000(2)
Ru2	0.0042(3)	0.0042(3)	0.0046(5)	0	0	0.0006(3)
Zr3	0.0066(3)	0.0066(3)	0.0045(4)	0	0	0.0010(3)
Zr4	0.0056(5)	0.0056(5)	0.0081(8)	0	0	0
Ru4	0.0056(5)	0.0056(5)	0.0081(8)	0	0	0

Tabelle E.12: Abstände im Einkristall $Zr_{2.86(5)}Ru_{5.14(5)}B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ru1	B5	2x	2.207(7)	Zr3	B5	1x	2.71(1)
	Zr4|Ru4	2x	2.6844(8)		Ru2	2x	2.8142(8)
	Ru2	1x	2.731(1)		B5	2x	2.86(1)
	Ru1	1x	2.788(1)		Ru1	4x	2.886(2)
	Zr3	2x	2.886(2)		Ru1	4x	2.972(1)
	Zr3	2x	2.972(1)		Zr3	2x	3.105(1)
	Ru1	2x	3.097(2)	Zr4|Ru4	Ru1	8x	2.6844(8)
	Ru1	2x	3.105(1)		Zr4|Ru4	2x	3.105(1)
Ru2	B5	4x	2.250(7)	B5	Ru1	4x	2.207(7)
	Ru1	4x	2.731(1)		Ru2	2x	2.250(7)
	Zr3	4x	2.8142(8)		Zr3	1x	2.71(1)
	Ru2	2x	3.105(1)		Zr3	2x	2.86(1)
					B5	2x	3.105(1)

E.4 Einkristallstrukturanalyse von $Hf_{2.83(2)}Ru_{5.17(2)}B_2$

Tabelle E.13: Kristallographische Daten des Einkristalls $Hf_{2.83(2)}Ru_{5.17(2)}B_2$.

Formel	$Hf_{2.83(2)}Ru_{5.17(2)}B_2$
Formelmasse; $F(000)$	1049.28 g·mol^{-1}; 882
Kristallgröße; Farbe	$0.03 \cdot 0.01 \cdot 0.01$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.459(4)$ Å
	$c = 3.109(2)$ Å
Zellvolumen	$V = 278.2(2)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	12.53 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	66.04 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.2420; 0.5580
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.82° \leq \theta \leq 33.10°$
hkl-Bereich	$-7 \leq h \leq 14$
	$-14 \leq k \leq 14$
	$-4 \leq l \leq 4$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2544; 0.1197
Anzahl der unabhängigen Reflexe	328
Anzahl Parameter	19
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0688; 0.1046
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0482; 0.0962
Goodness-of-Fit	1.086
Restelektronendichte (min; max)	–4.515 e·Å^{-3}; 4.288 e·Å^{-3}

Tabelle E.14: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Hf_{2.83(2)}Ru_{5.17(2)}B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	1	0.0715(2)	0.2199(2)	0.5	0.0064(4)
Ru2	2c	$m.mm$	1	0	0.5	0.5	0.0062(6)
Hf3	4g	$m.2m$	1	0.32451(9)	0.17549(9)	0	0.0083(3)
Hf4	2a	4/m..	0.83(2)	0	0	0	0.0059(5)
Ru4	2a	4/m..	0.17(2)	0	0	0	0.0059(5)
B5	4g	$m.2m$	1	0.122(2)	0.378(2)	0	0.006(5)

Tabelle E.15: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Hf_{2.83(2)}Ru_{5.17(2)}B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0057(7)	0.0054(7)	0.0082(7)	0	0	–0.0003(5)
Ru2	0.0055(9)	0.0055(9)	0.007(2)	0	0	-0.001(2)
Hf3	0.0082(4)	0.0082(4)	0.0085(6)	0	0	0.0008(4)
Hf4	0.0053(6)	0.0053(6)	0.0071(8)	0	0	0
Ru4	0.0053(6)	0.0053(6)	0.0071(8)	0	0	0

Tabelle E.16: Abstände im Einkristall $Hf_{2.83(2)}Ru_{5.17(2)}B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ru1	B5	2x	2.21(2)	Hf3	B5	1x	2.71(2)
	Hf4|Ru4	2x	2.684(2)		Ru2	2x	2.816(1)
	Ru2	1x	2.734(2)		B5	2x	2.86(2)
	Ru1	1x	2.791(3)		Ru1	4x	2.885(2)
	Hf3	2x	2.885(2)		Ru1	4x	2.975(2)
	Hf3	2x	2.975(2)		Hf3	2x	3.109(2)
	Ru1	2x	3.094(3)	Hf4|Ru4	Ru1	8x	2.684(2)
	Ru1	2x	3.109(2)		Hf4|Ru4	2x	3.109(2)
Ru2	B5	4x	2.25(2)	B5	Ru1	4x	2.21(2)
	Ru1	4x	2.734(2)		Ru2	2x	2.25(2)
	Hf3	4x	2.816(1)		Hf3	1x	2.71(2)
	Ru2	2x	3.109(2)		Hf3	2x	2.86(2)
					B5	2x	3.109(2)

E.5 Einkristallstrukturanalyse von $Hf_3Ir_5B_2$

Tabelle E.17: Kristallographische Daten des Einkristalls $Hf_3Ir_5B_2$.

Formel	$Hf_3Ir_5B_2$
Formelmasse; $F(000)$	1518.09 g·mol^{-1}; 1222
Kristallgröße; Farbe	$0.04 \cdot 0.02 \cdot 0.02$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.264(2)$ Å
	$c = 3.3070(5)$ Å
Zellvolumen	$V = 283.84(7)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	17.76 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	171.16 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.0556; 0.1311
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.92 \leq \theta \leq 36.12$
hkl-Bereich	$-15 \leq h \leq 14$
	$-15 \leq k \leq 15$
	$-5 \leq l \leq 5$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	5619; 0.0738
Anzahl der unabhängigen Reflexe	410
Anzahl Parameter	18
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0397; 0.0561
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0279; 0.0527
Goodness-of-Fit	1.123
Restelektronendichte (min; max)	–4.093 e·Å^{-3}; 3.011 e·Å^{-3}

Tabelle E.18: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Hf_3Ir_5B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ir1	8j	m..	1	0.07133(5)	0.22032(5)	0.5	0.0087(2)
Ir2	2c	$m.mm$	1	0	0.5	0.5	0.0091(2)
Hf3	4g	$m.2m$	1	0.32339(6)	0.17661(6)	0	0.0085(2)
Hf4	2a	4/m..	1	0	0	0	0.0081(2)
B5	4g	$m.2m$	1	0.120(3)	0.380(3)	0	0.040(8)

Tabelle E.19: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Hf_3Ir_5B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ir1	0.0054(2)	0.0042(2)	0.0165(2)	0	0	-0.0004(2)
Ir2	0.0045(2)	0.0045(2)	0.0184(5)	0	0	0.0004(3)
Hf3	0.0089(2)	0.0089(2)	0.0076(3)	0	0	-0.0013(2)
Hf4	0.0089(3)	0.0089(3)	0.0064(4)	0	0	0

Tabelle E.20: Abstände im Einkristall $Hf_3Ir_5B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ir1	B5	2x	2.26(2)	Hf3	B5	1x	2.66(3)
	Ir2	1x	2.6740(6)		B5	2x	2.80(3)
	Hf4	2x	2.7087(5)		Ir2	2x	2.8440(5)
	Ir1	1x	2.7298(7)		Ir1	4x	2.8898(7)
	Hf3	2x	2.8898(7)		Ir1	4x	2.9870(7)
	Hf3	2x	2.9870(7)		Hf3	2x	3.3070(5)
	Ir1	2x	3.0341(7)	Hf4	Ir1	8x	2.7087(5)
	Ir1	2x	3.3070(5)		Hf4	2x	3.3070(5)
Ir2	B5	4x	2.28(2)	B5	Ir1	4x	2.264(19)
	Ir1	4x	2.6740(6)		Ir2	2x	2.28(2)
	Hf3	4x	2.8440(5)		Hf3	1x	2.66(3)
	Ir2	2x	3.3070(5)		Hf3	2x	2.80(3)
					B5	2x	3.3070(5)

E.6 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{2.00(3)}Sc_{1.00(3)}Ru_5B_2$

Tabelle E.21: Kristallographische Daten des Einkristalls $Nb_{2.00(3)}Sc_{1.00(3)}Ru_5B_2$.

Formel	$Nb_{2.00(3)}Sc_{1.00(3)}Ru_5B_2$
Formelmasse; $F(000)$	757.75 g·mol^{-1}; 666
Kristallgröße; Farbe	$0.08 \cdot 0.01 \cdot 0.01$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.364(2)$ Å
	$c = 3.0514(5)$ Å
Zellvolumen	$V = 267.58(6)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	9.41 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	18.86 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.3138; 0.8338
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.87 \leq \theta \leq 36.07$
hkl-Bereich	$-13 \leq h \leq 15$
	$-14 \leq k \leq 15$
	$-3 \leq l \leq 5$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2801; 0.0513
Anzahl der unabhängigen Reflexe	381
Anzahl Parameter	19
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0457; 0.0811
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0357; 0.0762
Goodness-of-Fit	1.117
Restelektronendichte (min; max)	–3.276 e·Å^{-3}; 1.934 e·Å^{-3}

Tabelle E.22: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Nb_{2.00(3)}Sc_{1.00(3)}Ru_5B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	1	0.07114(6)	0.21727(6)	0.5	0.0052(2)
Ru2	2c	$m.mm$	1	0	0.5	0.5	0.0046(2)
Sc3	4g	$m.2m$	0.50(2)	0.32415(9)	0.17585(9)	0	0.0056(4)
Nb3	4g	$m.2m$	0.50(2)	0.32415(9)	0.17585(9)	0	0.0056(4)
Nb4	2a	4/m..	1	0	0	0	0.0051(3)
B5	4g	$m.2m$	1	0.1209(9)	0.3791(9)	0	0.007(2)

Tabelle E.23: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Nb_{2.00(3)}Sc_{1.00(3)}Ru_5B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0071(3)	0.0039(3)	0.0047(3)	0	0	–0.0006(2)
Ru2	0.0050(3)	0.0050(3)	0.0039(5)	0	0	0.0011(3)
Sc3	0.0059(4)	0.0059(4)	0.0051(6)	0	0	0.0010(4)
Nb3	0.0059(4)	0.0059(4)	0.0051(6)	0	0	0.0010(4)
Nb4	0.0053(3)	0.0053(3)	0.0048(6)	0	0	0

Tabelle E.24: Abstände im Einkristall $Nb_{2.00(3)}Sc_{1.00(3)}Ru_5B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ru1	B5	2x	2.200(7)	Nb3|Sc3	B5	1x	2.692(9)
	Nb4	2x	2.6289(5)		Ru2	2x	2.7841(7)
	Ru2	1x	2.7301(6)		B5	2x	2.826(9)
	Ru1	1x	2.8021(8)		Ru1	4x	2.8446(9)
	Nb3|Sc3	2x	2.8446(9)		Ru1	4x	2.9460(9)
	Nb3|Sc3	2x	2.9460(9)		Nb3|Sc3	2x	3.0514(5)
	Ru1	2x	3.0276(8)	Nb4	Ru1	8x	2.6289(5)
	Ru1	2x	3.0514(5)		Nb4	2x	3.0514(5)
Ru2	B5	4x	2.212(7)	B5	Ru1	4x	2.200(7)
	Ru1	4x	2.7301(6)		Ru2	2x	2.212(7)
	Nb3|Sc3	4x	2.7841(7)		Nb3|Sc3	1x	2.692(9)
	Ru2	2x	3.0514(5)		Nb3|Sc3	2x	2.826(9)
					B5	2x	3.0514(5)

E.7 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{1.47(2)}Sc_{1.53(2)}Ru_5B_2$

Tabelle E.25: Kristallographische Daten des Einkristalls $Nb_{1.47(2)}Sc_{1.53(2)}Ru_5B_2$.

Formel	$Nb_{1.47(2)}Sc_{1.53(2)}Ru_5B_2$
Formelmasse; $F(000)$	732.10 g·mol^{-1}; 645
Kristallgröße; Farbe	$0.08 \cdot 0.02 \cdot 0.01$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.392(2)$ Å
	$c = 3.0505(6)$ Å
Zellvolumen	$V = 269.07(7)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	9.04 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	18.29 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.3224; 0.8382
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.85 \leq \theta \leq 35.88$
hkl-Bereich	$-11 \leq h \leq 15$
	$-14 \leq k \leq 15$
	$-4 \leq l \leq 4$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2753; 0.0309
Anzahl der unabhängigen Reflexe	378
Anzahl Parameter	20
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0265; 0.0566
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0251; 0.0561
Goodness-of-Fit	1.148
Restelektronendichte (min; max)	–1.789 e·Å^{-3}; 1.621 e·Å^{-3}

Tabelle E.26: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Nb_{1.47(2)}Sc_{1.53(2)}Ru_5B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	1	0.07154(4)	0.21697(3)	0.5	0.0057(2)
Ru2	2c	$m.mm$	1	0	0.5	0.5	0.0049(2)
Sc3	4g	$m.2m$	0.767(7)	0.32483(6)	0.17517(6)	0	0.0061(3)
Nb3	4g	$m.2m$	0.233(7)	0.32483(6)	0.17517(6)	0	0.0061(3)
Nb4	2a	4/m..	1	0	0	0	0.0051(2)
B5	4g	$m.2m$	1	0.1220(5)	0.3780(5)	0	0.008(2)

Tabelle E.27: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Nb_{1.47(2)}Sc_{1.53(2)}Ru_5B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0065(2)	0.0041(2)	0.0064(2)	0	0	–0.0007(1)
Ru2	0.0047(2)	0.0047(2)	0.0052(3)	0	0	0.0009(2)
Sc3	0.0064(3)	0.0064(3)	0.0054(5)	0	0	0.0012(3)
Nb3	0.0064(3)	0.0064(3)	0.0054(5)	0	0	0.0012(3)
Nb4	0.0047(2)	0.0047(2)	0.0059(4)	0	0	0

Tabelle E.28: Abstände im Einkristall $Nb_{1.47(2)}Sc_{1.53(2)}Ru_5B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ru1	B5	2x	2.200(4)	Sc3|Nb3	B5	1x	2.694(5)
	Nb4	2x	2.6325(4)		Ru2	2x	2.7820(5)
	Ru2	1x	2.7417(5)		B5	2x	2.835(5)
	Ru1	1x	2.8090(5)		Ru1	4x	2.8529(7)
	Sc3|Nb3	2x	2.8529(7)		Ru1	4x	2.9532(6)
	Sc3|Nb3	2x	2.9532(6)		Sc3|Nb3	2x	3.0505(6)
	Ru1	2x	3.0344(6)	Nb4	Ru1	8x	2.6325(4)
	Ru1	2x	3.0505(6)		Nb4	2x	3.0505(6)
Ru2	B5	4x	2.225(4)	B5	Ru1	4x	2.200(4)
	Ru1	4x	2.7417(5)		Ru2	2x	2.225(4)
	Sc3|Nb3	4x	2.7820(5)		Sc3|Nb3	1x	2.694(5)
	Ru2	2x	3.0505(6)		Sc3|Nb3	2x	2.835(5)
					B5	2x	3.0505(6)

E.8 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{2.01(4)}Ti_{0.99(4)}Ru_5B_2$

Tabelle E.29: Kristallographische Daten des Einkristalls $Nb_{2.01(4)}Ti_{0.99(4)}Ru_5B_2$.

Formel	$Nb_{2.01(4)}Ti_{0.99(4)}Ru_5B_2$
Formelmasse; $F(000)$	761.14 g·mol^{-1}; 668
Kristallgröße; Farbe	$0.08 \cdot 0.01 \cdot 0.01$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.2936(7)$ Å
	$c = 3.0023(3)$ Å
Zellvolumen	$V = 259.31(4)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	9.75 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	19.70 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.3017; 0.8273
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$3.10 \leq \theta \leq 32.30$
hkl-Bereich	$-13 \leq h \leq 10$
	$-13 \leq k \leq 10$
	$-4 \leq l \leq 3$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2173; 0.0305
Anzahl der unabhängigen Reflexe	290
Anzahl Parameter	20
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0275; 0.0560
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0254; 0.0551
Goodness-of-Fit	1.173
Restelektronendichte (min; max)	–2.012 e·Å^{-3}; 1.459 e·Å^{-3}

Tabelle E.30: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Nb_{2.01(4)}Ti_{0.99(4)}Ru_5B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	1	0.07068(5)	0.21629(5)	0.5	0.0050(2)
Ru2	2c	$m.mm$	1	0	0.5	0.5	0.0049(2)
Nb3	4g	$m.2m$	0.85(1)	0.32354(7)	0.17646(7)	0	0.0065(3)
Ti3	4g	$m.2m$	0.15(1)	0.32354(7)	0.17646(7)	0	0.0065(3)
Ti4	2a	4/m..	0.69(2)	0	0	0	0.0046(5)
Nb4	2a	4/m..	0.31(2)	0	0	0	0.0046(5)
B5	4g	$m.2m$	1	0.1234(8)	0.3766(8)	0	0.009(2)

Tabelle E.31: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Nb_{2.01(4)}Ti_{0.99(4)}Ru_5B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0054(2)	0.0044(3)	0.0050(3)	0	0	–0.0003(2)
Ru2	0.0048(3)	0.0048(3)	0.0050(4)	0	0	0.0007(3)
Nb3	0.0065(3)	0.0065(3)	0.0064(4)	0	0	0.0005(3)
Ti3	0.0065(3)	0.0065(3)	0.0064(4)	0	0	0.0005(3)
Ti4	0.0047(6)	0.0047(6)	0.0045(8)	0	0	0
Nb4	0.0047(6)	0.0047(6)	0.0045(8)	0	0	0

Tabelle E.32: Abstände im Einkristall $Nb_{2.01(4)}Ti_{0.99(4)}Ru_5B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ru1	B5	2x	2.171(6)	Nb3|Ti3	B5	1x	2.631(8)
	Ti4|Nb4	2x	2.5934(4)		Ru2	2x	2.7627(6)
	Ru2	1x	2.7173(5)		Ru1	4x	2.8130(7)
	Ru1	1x	2.7999(7)		B5	2x	2.830(8)
	Nb3|Ti3	2x	2.8130(7)		Ru1	4x	2.9193(7)
	Nb3|Ti3	2x	2.9193(7)		Nb3|Ti3	2x	3.0023(3)
	Ru1	2x	2.9907(7)	Ti4|Nb4	Ru1	8x	2.5934(4)
	Ru1	2x	3.0023(3)		Ti4|Nb4	2x	3.0023(3)
Ru2	B5	4x	2.210(6)	B5	Ru1	4x	2.171(6)
	Ru1	4x	2.7173(5)		Ru2	2x	2.210(6)
	Nb3|Ti3	4x	2.7627(6)		Nb3|Ti3	1x	2.631(8)
	Ru2	2x	3.0023(3)		Nb3|Ti3	2x	2.830(8)
					B5	2x	3.0023(3)

E.9 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{1.96(7)}V_{1.04(7)}Ru_5B_2$

Tabelle E.33: Kristallographische Daten des Einkristalls $Nb_{1.96(7)}V_{1.04(7)}Ru_5B_2$.

Formel	$Nb_{1.96(7)}V_{1.04(7)}Ru_5B_2$
Formelmasse; $F(000)$	762.05 g·mol^{-1}; 669
Kristallgröße; Farbe	$0.06 \cdot 0.01 \cdot 0.01$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.277(3)$ Å
	$c = 2.965(2)$ Å
Zellvolumen	$V = 255.2(2)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	9.92 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	20.26 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.3761; 0.8231
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.91 \leq \theta \leq 36.06$
hkl-Bereich	$-12 \leq h \leq 14$
	$-14 \leq k \leq 13$
	$-4 \leq l \leq 2$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2649; 0.1139
Anzahl der unabhängigen Reflexe	358
Anzahl Parameter	20
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0740; 0.1091
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0478; 0.1003
Goodness-of-Fit	1.026
Restelektronendichte (min; max)	–3.705 e·Å^{-3}; 3.965 e·Å^{-3}

Tabelle E.34: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Nb_{1.96(7)}V_{1.04(7)}Ru_5B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	1	0.0697(1)	0.2144(2)	0.5	0.0054(3)
Ru2	2c	$m.mm$	1	0	0.5	0.5	0.0052(4)
Nb3	4g	$m.2m$	0.91(2)	0.3234(2)	0.1766(2)	0	0.0050(5)
V3	4g	$m.2m$	0.09(2)	0.3234(2)	0.1766(2)	0	0.0050(5)
V4	2a	4/m..	0.86(3)	0	0	0	0.005(2)
Nb4	2a	4/m..	0.14(3)	0	0	0	0.005(2)
B5	4g	$m.2m$	1	0.121(2)	0.379(2)	0	0.016(4)

Tabelle E.35: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Nb_{1.96(7)}V_{1.04(7)}Ru_5B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0061(4)	0.0051(4)	0.0051(5)	0	0	-0.0004(3)
Ru2	0.0052(5)	0.0052(5)	0.0051(9)	0	0	0.0014(6)
Nb3	0.0044(6)	0.0044(6)	0.0062(9)	0	0	0.0011(5)
V3	0.0044(6)	0.0044(6)	0.0062(9)	0	0	0.0011(5)
V4	0.004(2)	0.004(2)	0.005(2)	0	0	0
Nb4	0.004(2)	0.004(2)	0.005(2)	0	0	0

Tabelle E.36: Abstände im Einkristall $Nb_{1.96(7)}V_{1.04(7)}Ru_5B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ru1	B5	2x	2.18(2)	Nb3|V3	B5	1x	2.65(2)
	V4|Nb4	2x	2.564(1)		Ru2	2x	2.751(2)
	Ru2	1x	2.728(2)		Ru1	4x	2.803(2)
	Nb3|V3	2x	2.803(2)		B5	2x	2.81(2)
	Ru1	1x	2.832(2)		Ru1	4x	2.906(2)
	Nb3|V3	2x	2.906(2)		Nb3|V3	2x	2.965(2)
	Ru1	2x	2.958(2)	V4|Nb4	Ru1	8x	2.564(1)
	Ru1	2x	2.965(2)		V4|Nb4	2x	2.965(2)
Ru2	B5	4x	2.17(2)	B5	Ru2	2x	2.17(2)
	Ru1	4x	2.728(2)		Ru1	4x	2.18(2)
	Nb3|V3	4x	2.751(2)		Nb3|V3	1x	2.65(2)
	Ru2	2x	2.965(2)		Nb3|V3	2x	2.81(2)
					B5	2x	2.965(2)

E.10 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{2.41(2)}Cr_{0.59(2)}Ru_5B_2$

Tabelle E.37: Kristallographische Daten des Einkristalls $Nb_{2.41(2)}Cr_{0.59(2)}Ru_5B_2$.

Formel	$Nb_{2.41(2)}Cr_{0.59(2)}Ru_5B_2$
Formelmasse; $F(000)$	781.77 g·mol^{-1}; 686
Kristallgröße; Farbe	$0.10 \cdot 0.02 \cdot 0.02$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.314(2)$ Å
	$c = 2.9654(6)$ Å
Zellvolumen	$V = 257.27(7)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	10.09 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	20.46 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.2342; 0.6851
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$6.19 \leq \theta \leq 35.43$
hkl-Bereich	$-7 \leq h \leq 15$
	$-14 \leq k \leq 14$
	$-4 \leq l \leq 4$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2496; 0.0388
Anzahl der unabhängigen Reflexe	346
Anzahl Parameter	19
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0366; 0.0755
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0322; 0.0741
Goodness-of-Fit	1.139
Restelektronendichte (min; max)	–1.880 e·Å^{-3}; 2.570 e·Å^{-3}

Tabelle E.38: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Nb_{2.41(2)}Cr_{0.59(2)}Ru_5B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	1	0.07021(7)	0.21619(7)	0.5	0.0048(2)
Ru2	2c	$m.mm$	1	0	0.5	0.5	0.0042(2)
Nb3	4g	$m.2m$	1	0.32307(7)	0.17693(7)	0	0.0054(2)
Cr4	2a	4/m..	0.59(2)	0	0	0	0.0056(6)
Nb4	2a	4/m..	0.41(2)	0	0	0	0.0056(6)
B5	4g	$m.2m$	1	0.123(1)	0.377(1)	0	0.009(2)

Tabelle E.39: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Nb_{2.41(2)}Cr_{0.59(2)}Ru_5B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0056(3)	0.0050(3)	0.0038(3)	0	0	–0.0001(2)
Ru2	0.0047(3)	0.0047(3)	0.0032(5)	0	0	0.0003(4)
Nb3	0.0055(3)	0.0055(3)	0.0051(4)	0	0	0.0007(3)
Cr4	0.0049(7)	0.0049(7)	0.0069(9)	0	0	0
Nb4	0.0049(7)	0.0049(7)	0.0069(9)	0	0	0

Tabelle E.40: Abstände im Einkristall $Nb_{2.41(2)}Cr_{0.59(2)}Ru_5B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ru1	B5	2x	2.166(7)	Nb3	B5	1x	2.64(1)
	Cr4|Nb4	2x	2.5848(6)		Ru2	2x	2.7623(6)
	Ru2	1x	2.7232(7)		Ru1	4x	2.8070(8)
	Nb3	2x	2.8070(8)		B5	2x	2.83(1)
	Ru1	1x	2.814(1)		Ru1	4x	2.9135(8)
	Nb3	2x	2.9135(8)		Nb3	2x	2.9654(6)
	Ru1	2x	2.9654(6)	Cr4|Nb4	Ru1	8x	2.5848(6)
	Ru1	2x	2.994(1)		Cr4|Nb4	2x	2.9654(6)
Ru2	B5	4x	2.191(7)	B5	Ru1	4x	2.166(7)
	Ru1	4x	2.7232(7)		Ru2	2x	2.191(7)
	Nb3	4x	2.7623(6)		Nb3	1x	2.64(1)
	Ru2	2x	2.9654(6)		Nb3	2x	2.83(1)
					B5	2x	2.9654(6)

E.11 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{2.47(3)}Mn_{0.53(3)}Ru_5B_2$

Tabelle E.41: Kristallographische Daten des Einkristalls $Nb_{2.47(3)}Mn_{0.53(3)}Ru_5B_2$.

Formel	$Nb_{2.47(3)}Mn_{0.53(3)}Ru_5B_2$
Formelmasse; $F(000)$	785.58 g·mol^{-1}; 689
Kristallgröße; Farbe	$0.08 \cdot 0.01 \cdot 0.01$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.325(2)$ Å
	$c = 2.9822(6)$ Å
Zellvolumen	$V = 259.30(7)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	10.06 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	20.48 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.2911; 0.8214
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$3.09 \leq \theta \leq 31.50$
hkl-Bereich	$-11 \leq h \leq 13$
	$-13 \leq k \leq 13$
	$-4 \leq l \leq 3$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2074; 0.0545
Anzahl der unabhängigen Reflexe	267
Anzahl Parameter	19
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0500; 0.0728
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0368; 0.0672
Goodness-of-Fit	1.145
Restelektronendichte (min; max)	–2.190 e·Å^{-3}; 1.950 e·Å^{-3}

Tabelle E.42: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Nb_{2.47(3)}Mn_{0.53(3)}Ru_5B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	1	0.07052(9)	0.21686(9)	0.5	0.0051(3)
Ru2	2c	$m.mm$	1	0	0.5	0.5	0.0045(4)
Nb3	4g	$m.2m$	1	0.3233(2)	0.1767(2)	0	0.0059(3)
Mn4	2a	4/m..	0.53(3)	0	0	0	0.0050(9)
Nb4	2a	4/m..	0.47(3)	0	0	0	0.0050(9)
B5	4g	$m.2m$	1	0.123(2)	0.377(2)	0	0.008(3)

Tabelle E.43: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Nb_{2.47(3)}Mn_{0.53(3)}Ru_5B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0058(4)	0.0047(4)	0.0047(4)	0	0	–0.0003(3)
Ru2	0.0048(5)	0.0048(5)	0.0038(8)	0	0	0.0003(6)
Nb3	0.0058(4)	0.0058(4)	0.0062(7)	0	0	0.0009(5)
Mn4	0.005(1)	0.005(1)	0.005(2)	0	0	0
Nb4	0.005(1)	0.005(1)	0.005(2)	0	0	0

Tabelle E.44: Abstände im Einkristall $Nb_{2.47(3)}Mn_{0.53(3)}Ru_5B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anz.	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anz.	Abstand (Å)
Ru1	B5	2x	2.16(1)	Nb3	B5	1x	2.64(2)
	Mn4|Nb4	2x	2.5971(7)		Ru2	2x	2.7663(9)
	Ru2	1x	2.7208(9)		Ru1	4x	2.814(2)
	Ru1	1x	2.804(2)		B5	2x	2.84(2)
	Nb3	2x	2.814(2)		Ru1	4x	2.919(2)
	Nb3	2x	2.919(2)		Nb3	2x	2.9822(6)
	Ru1	2x	2.9822(6)	Mn4|Nb4	Ru1	8x	2.5971(7)
	Ru1	2x	3.007(2)		Mn4|Nb4	2x	2.9822(6)
Ru2	B5	4x	2.21(1)	B5	Ru1	4x	2.16(1)
	Ru1	4x	2.7208(9)		Ru2	2x	2.21(1)
	Nb3	4x	2.7663(9)		Nb3	1x	2.64(2)
	Ru2	2x	2.9822(6)		Nb3	2x	2.84(2)
					B5	2x	2.9822(6)

E.12 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{2.17(3)}Fe_{0.83(3)}Ru_5B_2$

Tabelle E.45: Kristallographische Daten des Einkristalls $Nb_{2.17(3)}Fe_{0.83(3)}Ru_5B_2$.

Formel	$Nb_{2.17(3)}Fe_{0.83(3)}Ru_5B_2$
Formelmasse; $F(000)$	775.13 g·mol^{-1}; 681
Kristallgröße; Farbe	$0.08 \cdot 0.02 \cdot 0.01$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.2755(9)$ Å
	$c = 2.9701(4)$ Å
Zellvolumen	$V = 255.53(5)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	10.07 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	21.16 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.2824; 0.8163
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.91 \leq \theta \leq 35.79$
hkl-Bereich	$-14 \leq h \leq 14$
	$-15 \leq k \leq 13$
	$-4 \leq l \leq 3$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2553; 0.0409
Anzahl der unabhängigen Reflexe	360
Anzahl Parameter	19
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0374; 0.0702
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0308; 0.0676
Goodness-of-Fit	1.158
Restelektronendichte (min; max)	–2.222 e·Å^{-3}; 2.335 e·Å^{-3}

Tabelle E.46: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Nb_{2.17(3)}Fe_{0.83(3)}Ru_5B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	1	0.07027(6)	0.21518(6)	0.5	0.0046(2)
Ru2	2c	$m.mm$	1	0	0.5	0.5	0.0040(2)
Nb3	4g	$m.2m$	1	0.32314(7)	0.17686(7)	0	0.0056(2)
Fe4	2a	4/m..	0.83(3)	0	0	0	0.0047(6)
Nb4	2a	4/m..	0.17(3)	0	0	0	0.0047(6)
B5	4g	$m.2m$	1	0.125(1)	0.375(1)	0	0.010(2)

Tabelle E.47: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Nb_{2.17(3)}Fe_{0.83(3)}Ru_5B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0048(2)	0.0039(2)	0.0051(3)	0	0	–0.0004(2)
Ru2	0.0038(3)	0.0038(3)	0.0045(5)	0	0	0.0004(3)
Nb3	0.0051(2)	0.0051(2)	0.0067(4)	0	0	0.0013(3)
Fe4	0.0039(7)	0.0039(7)	0.006(1)	0	0	0
Nb4	0.0039(7)	0.0039(7)	0.006(1)	0	0	0

Tabelle E.48: Abstände im Einkristall $Nb_{2.17(3)}Fe_{0.83(3)}Ru_5B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anz.	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anz.	Abstand (Å)
Ru1	B5	2x	2.158(7)	Nb3	B5	1x	2.60(1)
	Fe4|Nb4	2x	2.5717(5)		Ru2	2x	2.7546(6)
	Ru2	1x	2.7211(6)		Ru1	4x	2.7988(8)
	Nb3	2x	2.7988(8)		B5	2x	2.84(1)
	Ru1	1x	2.8144(8)		Ru1	4x	2.9090(8)
	Nb3	2x	2.9090(8)		Nb3	2x	2.9701(4)
	Ru1	2x	2.9693(8)	Fe4|Nb4	Ru1	8x	2.5717(5)
	Ru1	2x	2.9701(4)		Fe4|Nb4	2x	2.9701(4)
Ru2	B5	4x	2.213(7)	B5	Ru1	4x	2.158(7)
	Ru1	4x	2.7211(6)		Ru2	2x	2.213(7)
	Nb3	4x	2.7546(6)		Nb3	1x	2.60(1)
	Ru2	2x	2.9701(4)		Nb3	2x	2.84(1)
					B5	2x	2.9701(4)

E.13 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{2.43(4)}Co_{0.57(4)}Ru_5B_2$

Tabelle E.49: Kristallographische Daten des Einkristalls $Nb_{2.43(4)}Co_{0.57(4)}Ru_5B_2$.

Formel	$Nb_{2.43(4)}Co_{0.57(4)}Ru_5B_2$
Formelmasse; $F(000)$	786.16 g·mol^{-1}; 690
Kristallgröße; Farbe	$0.06 \cdot 0.01 \cdot 0.01$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.316(3)$ Å
	$c = 2.963(2)$ Å
Zellvolumen	$V = 257.2(2)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	10.152 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	21.105 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.3641; 0.8167
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.89 \leq \theta \leq 35.54$
hkl-Bereich	$-15 \leq h \leq 14$
	$-15 \leq k \leq 8$
	$-4 \leq l \leq 4$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2564; 0.0506
Anzahl der unabhängigen Reflexe	356
Anzahl Parameter	19
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0514; 0.0795
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0412; 0.0761
Goodness-of-Fit	1.148
Restelektronendichte (min; max)	–2.955 e·Å^{-3}; 2.271 e·Å^{-3}

Tabelle E.50: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Nb_{2.43(4)}Co_{0.57(4)}Ru_5B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	1	0.07003(8)	0.21716(8)	0.5	0.0057(2)
Ru2	2c	$m.mm$	1	0	0.5	0.5	0.0054(3)
Nb3	4g	$m.2m$	1	0.32297(9)	0.17703(9)	0	0.0059(2)
Co4	2a	4/m..	0.57(4)	0	0	0	0.0059(7)
Nb4	2a	4/m..	0.43(4)	0	0	0	0.0059(7)
B5	4g	$m.2m$	1	0.125(2)	0.375(2)	0	0.012(3)

Tabelle E.51: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Nb_{2.43(4)}Co_{0.57(4)}Ru_5B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0069(3)	0.0054(3)	0.0049(3)	0	0	0.0001(2)
Ru2	0.0062(4)	0.0062(4)	0.0037(6)	0	0	0.0002(5)
Nb3	0.0062(3)	0.0062(3)	0.0053(5)	0	0	0.0008(4)
Co4	0.0041(8)	0.0041(8)	0.009(2)	0	0	0
Nb4	0.0041(8)	0.0041(8)	0.009(2)	0	0	0

Tabelle E.52: Abstände im Einkristall $Nb_{2.43(4)}Co_{0.57(4)}Ru_5B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ru1	B5	2x	2.150(9)	Nb3	B5	1x	2.61(2)
	Co4|Nb4	2x	2.5910(9)		Ru2	2x	2.7631(9)
	Ru2	1x	2.715(2)		Ru1	4x	2.808(2)
	Ru1	1x	2.804(2)		B5	2x	2.85(2)
	Nb3	2x	2.808(2)		Ru1	4x	2.909(2)
	Nb3	2x	2.909(2)		Nb3	2x	2.963(2)
	Ru1	2x	2.963(2)	Co4|Nb4	Ru1	8x	2.5910(9)
	Ru1	2x	3.006(2)		Co4|Nb4	2x	2.963(2)
Ru2	B5	4x	2.213(9)	B5	Ru1	4x	2.150(9)
	Ru1	4x	2.715(2)		Ru2	2x	2.213(9)
	Nb3	4x	2.7631(9)		Nb3	1x	2.61(2)
	Ru2	2x	2.963(2)		Nb3	2x	2.85(2)
					B5	2x	2.963(2)

E.14 Einkristallstrukturanalyse von $Nb_{2.49(3)}Ni_{0.51(3)}Ru_5B_2$

Tabelle E.53: Kristallographische Daten des Einkristalls $Nb_{2.49(3)}Ni_{0.51(3)}Ru_5B_2$.

Formel	$Nb_{2.49(3)}Ni_{0.51(3)}Ru_5B_2$
Formelmasse; $F(000)$	788.26 g·mol^{-1}; 693
Kristallgröße; Farbe	$0.06 \cdot 0.01 \cdot 0.01$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.324(2)$ Å
	$c = 2.9665(8)$ Å
Zellvolumen	$V = 257.9(1)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	10.151 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	21.203 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.3627; 0.8159
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.89 \leq \theta \leq 35.92$
hkl-Bereich	$-15 \leq h \leq 15$
	$-13 \leq k \leq 15$
	$-4 \leq l \leq 2$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2685; 0.0479
Anzahl der unabhängigen Reflexe	364
Anzahl Parameter	19
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0405; 0.0700
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0326; 0.0666
Goodness-of-Fit	1.114
Restelektronendichte (min; max)	–2.403 e·Å^{-3}; 1.685 e·Å^{-3}

Tabelle E.54: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Nb_{2.49(3)}Ni_{0.51(3)}Ru_5B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	$8j$	$m..$	1	0.07048(6)	0.21687(6)	0.5	0.0063(2)
Ru2	$2c$	$m.mm$	1	0	0.5	0.5	0.0051(2)
Nb3	$4g$	$m.2m$	1	0.32305(7)	0.17695(7)	0	0.0065(2)
Ni4	$2a$	$4/m..$	0.51(3)	0	0	0	0.0068(5)
Nb4	$2a$	$4/m..$	0.49(3)	0	0	0	0.0068(5)
B5	$4g$	$m.2m$	1	0.125(1)	0.375(1)	0	0.010(2)

Tabelle E.55: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Nb_{2.49(3)}Ni_{0.51(3)}Ru_5B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0068(3)	0.0055(3)	0.0065(3)	0	0	0.0000(2)
Ru2	0.0053(3)	0.0053(3)	0.0047(5)	0	0	0.0005(3)
Nb3	0.0064(3)	0.0064(3)	0.0066(4)	0	0	0.0013(3)
Ni4	0.0047(6)	0.0047(6)	0.0110(9)	0	0	0
Nb4	0.0047(6)	0.0047(6)	0.0110(9)	0	0	0

Tabelle E.56: Abstände im Einkristall $Nb_{2.49(3)}Ni_{0.51(3)}Ru_5B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ru1	B5	2x	2.151(7)	Nb3	B5	1x	2.61(1)
	Ni4|Nb4	2x	2.5924(6)		Ru2	2x	2.7648(6)
	Ru2	1x	2.7205(7)		Ru1	4x	2.8079(9)
	Ru1	1x	2.8040(9)		B5	2x	2.86(1)
	Nb3	2x	2.8079(9)		Ru1	4x	2.9159(8)
	Nb3	2x	2.9159(8)		Nb3	2x	2.9665(8)
	Ru1	2x	2.9665(8)	Ni4|Nb4	Ru1	8x	2.5924(6)
	Ru1	2x	3.0069(9)		Ni4|Nb4	2x	2.9665(8)
Ru2	B5	4x	2.220(7)	B5	Ru1	4x	2.151(7)
	Ru1	4x	2.7205(7)		Ru2	2x	2.220(7)
	Nb3	4x	2.7648(6)		Nb3	1x	2.61(1)
	Ru2	2x	2.9665(8)		Nb3	2x	2.86(1)
					B5	2x	2.9665(8)

E.15 Einkristallstrukturanalyse von $Ti_3Ru_{2.9(2)}Ir_{2.1(2)}B_2$

Tabelle E.57: Kristallographische Daten des Einkristalls $Ti_3Ru_{2.9(2)}Ir_{2.1(2)}B_2$.

Formel	$Ti_3Ru_{2.9(2)}Ir_{2.1(2)}B_2$
Formelmasse; $F(000)$	859.31 g·mol^{-1}; 729
Kristallgröße; Farbe	$0.05 \cdot 0.02 \cdot 0.02$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.236(5)$ Å
	$c = 2.972(2)$ Å
Zellvolumen	$V = 253.5(3)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	11.26 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	66.88 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.135 ; 0.348
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.94° \leq \theta \leq 35.96°$
hkl-Bereich	$-11 \leq h \leq 8$
	$-8 \leq k \leq 15$
	$-4 \leq l \leq 4$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	1245 ; 0.0755
Anzahl der unabhängigen Reflexe	355
Anzahl Parameter	26
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0942 ; 0.1284
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0607 ; 0.1170
Goodness-of-Fit	1.072
Restelektronendichte (min; max)	–3.678 e·Å^{-3}; 4.232 e·Å^{-3}

Tabelle E.58: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Ti_3Ru_{2.9(2)}Ir_{2.1(2)}B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1a	8j	m..	0.49(3)	0.0720(2)	0.2150(2)	0.5	0.0054(4)
Ir1	8j	m..	0.47(3)	0.0720(2)	0.2150(2)	0.5	0.0054(4)
Ru1b	16l	1	0.020(4)	0.118(6)	0.169(6)	0.35(2)	0.0054(4)
Ru2	2c	$m.mm$	0.80(3)	0	0.5	0.5	0.0059(8)
Ir2	2c	$m.mm$	0.20(3)	0	0.5	0.5	0.0059(8)
Ti3	4g	m.2m	1	0.1759(5)	0.6759(5)	0	0.008(2)
Ti4	2a	4/m..	1	0	0	0	0.006(2)
B5	4g	m.2m	1	0.622(3)	0.122(3)	0	0.009(6)

Tabelle E.59: Anisotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Ti_3Ru_{2.9(2)}Ir_{2.1(2)}B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1a	0.0065(6)	0.0056(6)	0.0042(5)	0	0	0.0011(4)
Ir1	0.0065(6)	0.0056(6)	0.0042(5)	0	0	0.0011(4)
Ru1b	0.0065(6)	0.0056(6)	0.0042(5)	0	0	0.0011(4)
Ru2	0.007(1)	0.007(1)	0.005(2)	0	0	0.0006(9)
Ir2	0.007(1)	0.007(1)	0.005(2)	0	0	0.0006(9)
Ti3	0.010(2)	0.010(2)	0.002(2)	0	0	–0.002(2)
Ti4	0.006(2)	0.006(2)	0.006(3)	0	0	0

Tabelle E.60: Abstände im Einkristall $Ti_3Ru_{2.9(2)}Ir_{2.1(2)}B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ru1a|Ir1	B5	2x	2.16(2)	Ti3	B5	1x	2.64(3)
	Ti4	2x	2.568(2)		Ru2|Ir2	2x	2.736(4)
	Ru2|Ir2	1x	2.715(2)		Ru1a|Ir1	4x	2.785(5)
	Ru1a|Ir1	1x	2.781(2)		B5	2x	2.80(3)
	Ti3	2x	2.785(2)		Ru1a|Ir1	4x	2.910(5)
	Ti3	2x	2.910(2)		Ti3	2x	2.972(2)
	Ru1a|Ir1	2x	2.962(3)	Ti4	Ru1a|Ir1	8x	2.568(2)
	Ru1a|Ir1	2x	2.972(2)		Ti4	2x	2.972(2)
Ru2|Ir2	B5	4x	2.18(2)	B5	Ru1a|Ir1	4x	2.16(2)
	Ru1a|Ir1	4x	2.715(2)		Ru2|Ir2	2x	2.18(2)
	Ti3	4x	2.736(4)		Ti3	1x	2.64(3)
	Ru2|Ir2	2x	2.972(2)		Ti3	2x	2.80(3)
					B5	2x	2.972(2)

E.16 Einkristallstrukturanalyse von $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$

Tabelle E.61: Kristallographische Daten des Einkristalls $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$.

Formel	$Ti_2Ru_{2.7(2)}Ir_{2.3(2)}B_3$
Formelmasse; $F(000)$	838.62 g·mol^{-1}; 707
Kristallgröße; Farbe	$0.04 \cdot 0.01 \cdot 0.01$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.030(2)$ Å
	$c = 2.855(2)$ Å
Zellvolumen	$V = 232.8(2)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	11.96 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	75.79 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.151; 0.517
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$5.05° \leq \theta \leq 35.90°$
hkl-Bereich	$-14 \leq h \leq 14$
	$-14 \leq k \leq 14$
	$-4 \leq l \leq 4$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	4560; 0.0563
Anzahl der unabhängigen Reflexe	337
Anzahl Parameter	27
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0412; 0.0896
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0390; 0.0885
Goodness-of-Fit	1.052
Restelektronendichte (min; max)	–3.362 e·Å^{-3}; 4.276 e·Å^{-3}

Tabelle E.62: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	0.50(3)	0.06649(7)	0.20321(7)	0.5	0.0039(2)
Ir1a	8j	m..	0.48(3)	0.06649(7)	0.20321(7)	0.5	0.0039(2)
Ir1b	8j	m..	0.013(2)	0.037(4)	0.139(5)	0.5	0.0039(2)
Ir1c	8j	m..	0.010(2)	0.993(6)	0.215(5)	0.5	0.0039(2)
Ru2	2c	$m.mm$	0.74(3)	0	0.5	0.5	0.0029(4)
Ir2	2c	$m.mm$	0.26(3)	0	0.5	0.5	0.0029(4)
Ti3	4g	m.2m	1	0.1761(3)	0.6761(3)	0	0.0073(8)
B4	2a	4/m..	1	0	0	0	0.014(5)
B5	4g	m.2m	1	0.629(2)	0.129(2)	0	0.010(3)

Tabelle E.63: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0028(4)	0.0030(4)	0.0058(3)	0	0	0.0011(2)
Ir1a	0.0028(4)	0.0030(4)	0.0058(3)	0	0	0.0011(2)
Ir1b	0.0028(4)	0.0030(4)	0.0058(3)	0	0	0.0011(2)
Ir1c	0.0028(4)	0.0030(4)	0.0058(3)	0	0	0.0011(2)
Ru2	0.0019(5)	0.0019(5)	0.0048(6)	0	0	–0.0004(4)
Ir2	0.0019(5)	0.0019(5)	0.0048(6)	0	0	–0.0004(4)
Ti3	0.006(1)	0.006(1)	0.011(2)	0	0	0.0009(9)

Tabelle E.64: Abstände im Einkristall $Ti_2Ru_{2.8(2)}Ir_{2.2(2)}B_3$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ru1|Ir1a	B5	2x	2.16(2)	Ti3	B5	1x	2.48(2)
	B4	2x	2.4012(7)		Ru2|Ir2	2x	2.664(3)
	Ru1|Ir1a	2x	2.730(1)		Ru1|Ir1a	4x	2.739(3)
	Ti3	2x	2.739(3)		B5	2x	2.79(2)
	Ru2|Ir2	1x	2.7464(8)		Ru1|Ir1a	4x	2.833(3)
	Ti3	2x	2.833(3)		Ti3	2x	2.855(2)
	Ru1|Ir1a	2x	2.855(2)	B4	Ru1|Ir1a	8x	2.4012(7)
	Ru1|Ir1a	1x	2.941(1)		B4	2x	2.855(2)
Ru2|Ir2	B5	4x	2.18(2)	B5	Ru1|Ir1a	4x	2.16(2)
	Ti3	4x	2.664(3)		Ru2|Ir2	2x	2.18(2)
	Ru1|Ir1a	4x	2.7464(8)		Ti3	1x	2.48(2)
	Ru2|Ir2	2x	2.855(2)		Ti3	2x	2.79(2)
					B5	2x	2.855(2)

E.17 Einkristallstrukturanalyse von $Ti_{2.63(4)}Ru_{3.4(2)}Ir_{1.6(2)}B_{2.37(4)}$

Tabelle E.65: Kristallographische Daten des Einkristalls $Ti_{2.63(4)}Ru_{3.4(2)}Ir_{1.6(2)}B_{2.37(4)}$.

Formel	$Ti_{2.63(4)}Ru_{3.4(2)}Ir_{1.6(2)}B_{2.37(4)}$
Formelmasse; $F(000)$	804.12 g·mol^{-1}; 686
Kristallgröße; Farbe	$0.06 \cdot 0.03 \cdot 0.02$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.180(3)$ Å
	$c = 2.944(2)$ Å
Zellvolumen	$V = 248.1(2)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	10.76 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	56.97 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.131; 0.395
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.97° \leq \theta \leq 35.59°$
hkl-Bereich	$-15 \leq h \leq 13$
	$-14 \leq k \leq 14$
	$-4 \leq l \leq 4$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	3162; 0.0928
Anzahl der unabhängigen Reflexe	346
Anzahl Parameter	22
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0718; 0.1154
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0480; 0.1059
Goodness-of-Fit	1.071
Restelektronendichte (min; max)	–2.901 e·Å^{-3}; 3.312 e·Å^{-3}

Tabelle E.66: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Ti_{2.63(4)}Ru_{3.4(2)}Ir_{1.6(2)}B_{2.37(4)}$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	0.62(3)	0.07130(9)	0.21159(9)	0.5	0.0132(3)
Ir1	8j	m..	0.38(3)	0.07130(9)	0.21159(9)	0.5	0.0132(3)
Ru2	2c	$m.mm$	0.93(3)	0	0.5	0.5	0.0095(7)
Ir2	2c	$m.mm$	0.07(3)	0	0.5	0.5	0.0095(7)
Ti3	4g	$m.2m$	1	0.1751(3)	0.6751(3)	0	0.015(2)
Ti4	2a	4/m..	0.63(4)	0	0	0	0.012(2)
B4	2a	4/m..	0.37(4)	0	0	0	0.012(2)
B5	4g	$m.2m$	1	0.626(2)	0.126(2)	0	0.020(5)

Tabelle E.67: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Ti_{2.63(4)}Ru_{3.4(2)}Ir_{1.6(2)}B_{2.37(4)}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0127(5)	0.0129(5)	0.0139(5)	0	0	0.0011(3)
Ir1	0.0127(5)	0.0129(5)	0.0139(5)	0	0	0.0011(3)
Ru2	0.0091(8)	0.0091(8)	0.010(1)	0	0	0.0004(6)
Ir2	0.0091(8)	0.0091(8)	0.010(1)	0	0	0.0004(6)
Ti3	0.013(2)	0.013(2)	0.017(2)	0	0	0.000(2)
Ti4	0.013(3)	0.013(3)	0.011(3)	0	0	0
B4	0.013(3)	0.013(3)	0.011(3)	0	0	0

Tabelle E.68: Abstände im Einkristall $Ti_{2.63(4)}Ru_{3.4(2)}Ir_{1.6(2)}B_{2.37(4)}$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ru1|Ir1	B5	2x	2.15(2)	Ti3	B5	1x	2.58(2)
	Ti4|B4	2x	2.5236(9)		Ru2|Ir2	2x	2.708(3)
	Ru2|Ir2	1x	2.727(2)		Ru1|Ir1	4x	2.775(3)
	Ti3	2x	2.775(3)		B5	2x	2.80(2)
	Ru1|Ir1	1x	2.819(2)		Ru1|Ir1	4x	2.892(3)
	Ti3	2x	2.892(3)		Ti3	2x	2.944(2)
	Ru1|Ir1	2x	2.899(2)	Ti4|B4	Ru1|Ir1	8x	2.5236(9)
	Ru1|Ir1	2x	2.944(2)		Ti4|B4	2x	2.944(2)
Ru2|Ir2	B5	4x	2.20(2)	B5	Ru1|Ir1	4x	2.15(2)
	Ti3	4x	2.708(3)		Ru2|Ir2	2x	2.20(2)
	Ru1|Ir1	4x	2.727(2)		Ti3	1x	2.58(2)
	Ru2|Ir2	2x	2.944(2)		Ti3	2x	2.80(2)
					B5	2x	2.944(2)

E.18 Einkristallstrukturanalyse von $Ti_{2.27(6)}Ru_{2.5(2)}Ir_{2.5(2)}B_{2.73(6)}$

Tabelle E.69: Kristallographische Daten des Einkristalls $Ti_{2.27(6)}Ru_{2.5(2)}Ir_{2.5(2)}B_{2.73(6)}$.

Formel	$Ti_{2.27(6)}Ru_{2.5(2)}Ir_{2.5(2)}B_{2.73(6)}$
Formelmasse; $F(000)$	871.60 g·mol^{-1}; 732
Kristallgröße; Farbe	$0.07 \cdot 0.03 \cdot 0.03$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.149(4)$ Å
	$c = 2.928(2)$ Å
Zellvolumen	$V = 245.1(2)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	11.81 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	78.42 mm^{-1}
$T_{\min}$; $T_{\max}$	0.067; 0.187
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.98° \leq \theta \leq 35.53°$
hkl-Bereich	$-11 \leq h \leq 14$
	$-14 \leq k \leq 14$
	$-4 \leq l \leq 4$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2439; 0.1199
Anzahl der unabhängigen Reflexe	338
Anzahl Parameter	28
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.1162; 0.1635
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0721; 0.1451
Goodness-of-Fit	1.116
Restelektronendichte (min; max)	–3.923 e·Å^{-3}; 4.801 e·Å^{-3}

Tabelle E.70: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Ti_{2.27(6)}Ru_{2.5(2)}Ir_{2.5(2)}B_{2.73(6)}$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	0.43(3)	0.0689(2)	0.2066(2)	0.5	0.0177(5)
Ir1a	8j	m..	0.55(3)	0.0689(2)	0.2066(2)	0.5	0.0177(5)
Ir1b	16l	1	0.011(3)	0.060(8)	0.202(7)	0.87(2)	0.0177(5)
Ru2	2c	$m.mm$	0.79(3)	0	0.5	0.5	0.013(1)
Ir2	2c	$m.mm$	0.21(3)	0	0.5	0.5	0.013(1)
Ti3	4g	m.2m	1	0.1755(5)	0.6755(5)	0	0.012(2)
B4	2a	4/m..	0.73(6)	0	0	0	0.011(6)
Ti4	2a	4/m..	0.27(6)	0	0	0	0.011(6)
B5	4g	m.2m	1	0.628(3)	0.128(3)	0	0.011(7)

Tabelle E.71: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Ti_{2.27(6)}Ru_{2.5(2)}Ir_{2.5(2)}B_{2.73(6)}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0122(7)	0.0159(8)	0.0249(9)	0	0	0.0028(5)
Ir1a	0.0122(7)	0.0159(8)	0.0249(9)	0	0	0.0028(5)
Ir1b	0.0122(7)	0.0159(8)	0.0249(9)	0	0	0.0028(5)
Ru2	0.008(2)	0.008(2)	0.022(2)	0	0	0.002(2)
Ir2	0.008(2)	0.008(2)	0.022(2)	0	0	0.002(2)
Ti3	0.009(2)	0.009(2)	0.018(3)	0	0	0.000(2)

Tabelle E.72: Abstände im Einkristall $Ti_{2.27(6)}Ru_{2.5(2)}Ir_{2.5(2)}B_{2.73(6)}$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ir1a|Ru1	B5	2x	2.17(2)	Ti3	B5	1x	2.54(3)
	B4|Ti4	2x	2.472(2)		Ru2|Ir2	2x	2.702(4)
	Ru2|Ir2	1x	2.758(2)		Ir1a|Ru1	4x	2.774(5)
	Ti3	2x	2.774(5)		B5	2x	2.81(3)
	Ir1a|Ru1	2x	2.818(3)		Ir1a|Ru1	4x	2.882(5)
	Ti3	2x	2.882(5)		Ti3	2x	2.928(2)
	Ir1a|Ru1	1x	2.905(3)	B4|Ti4	Ir1a|Ru1	8x	2.472(2)
	Ir1a|Ru1	2x	2.928(2)		B4|Ti4	2x	2.928(2)
Ru2|Ir2	B5	4x	2.21(2)	B5	Ir1a|Ru1	4x	2.17(2)
	Ti3	4x	2.702(4)		Ru2|Ir2	2x	2.21(2)
	Ir1a|Ru1	4x	2.758(2)		Ti3	1x	2.54(3)
	Ru2|Ir2	2x	2.928(2)		Ti3	2x	2.81(3)
					B5	2x	2.928(2)

E.19 Einkristallstrukturanalyse von $Sc_2FeRu_{4.05(8)}Ir_{0.95(8)}B_2$

Tabelle E.73: Kristallographische Daten des Einkristalls $Sc_2FeRu_{4.05(8)}Ir_{0.95(8)}B_2$.

Formel	$Sc_2FeRu_{4.05(8)}Ir_{0.95(8)}B_2$
Formelmasse; $F(000)$	759.77 g·mol^{-1}; 659
Kristallgröße; Farbe	$0.06 \cdot 0.02 \cdot 0.01$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.329(3)$ Å
	$c = 3.0103(9)$ Å
Zellvolumen	$V = 262.0(2)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	9.63 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	40.43 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.1953; 0.6880
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.89 \leq \theta \leq 34.93$
hkl-Bereich	$-15 \leq h \leq 15$
	$-15 \leq k \leq 11$
	$-4 \leq l \leq 4$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2628; 0.0777
Anzahl der unabhängigen Reflexe	351
Anzahl Parameter	20
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0544; 0.0817
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0359; 0.0748
Goodness-of-Fit	1.115
Restelektronendichte (min; max)	–3.832 e·Å^{-3}; 2.587 e·Å^{-3}

Tabelle E.74: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Sc_2FeRu_{4.05(8)}Ir_{0.95(8)}B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	0.78(2)	0.07099(8)	0.21428(7)	0.5	0.0084(2)
Ir1	8j	m..	0.22(2)	0.07099(8)	0.21428(7)	0.5	0.0084(2)
Ru2	2c	$m.mm$	0.93(2)	0	0.5	0.5	0.0069(5)
Ir2	2c	$m.mm$	0.07(2)	0	0.5	0.5	0.0069(5)
Sc3	4g	$m.2m$	1	0.3252(2)	0.1748(2)	0	0.0108(7)
Fe4	2a	4/m..	1	0	0	0	0.0077(7)
B5	4g	$m.2m$	1	0.123(2)	0.377(2)	0	0.014(3)

Tabelle E.75: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Sc_2FeRu_{4.05(8)}Ir_{0.95(8)}B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0076(3)	0.0070(3)	0.0104(3)	0	0	0.0000(2)
Ir1	0.0076(3)	0.0070(3)	0.0104(3)	0	0	0.0000(2)
Ru2	0.0064(5)	0.0064(5)	0.0078(7)	0	0	0.0000(5)
Ir2	0.0064(5)	0.0064(5)	0.0078(7)	0	0	0.0000(5)
Sc3	0.0112(9)	0.0112(9)	0.010(2)	0	0	0.001(2)
Fe4	0.0057(9)	0.0057(9)	0.012(2)	0	0	0

Tabelle E.76: Abstände im Einkristall $Sc_2FeRu_{4.05(8)}Ir_{0.95(8)}B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ru1|Ir1	B5	2x	2.19(2)	Sc3	B5	1x	2.66(2)
	Fe4	2x	2.5885(8)		Ru2|Ir2	2x	2.754(2)
	Ru2|Ir2	1x	2.747(2)		B5	2x	2.82(2)
	Sc3	2x	2.833(2)		Ru1|Ir1	4x	2.833(2)
	Ru1|Ir1	1x	2.833(2)		Ru1|Ir1	4x	2.932(2)
	Sc3	2x	2.932(2)		Sc3	2x	3.0103(9)
	Ru1|Ir1	2x	2.978(2)	Fe4	Ru1|Ir1	8x	2.5885(8)
	Ru1|Ir1	2x	3.0103(9)		Fe4	2x	3.0103(9)
Ru2|Ir2	B5	4x	2.22(2)	B5	Ru1|Ir1	4x	2.19(2)
	Ru1|Ir1	4x	2.747(2)		Ru2|Ir2	2x	2.22(2)
	Sc3	4x	2.754(2)		Sc3	1x	2.66(2)
	Ru2|Ir2	2x	3.0103(9)		Sc3	2x	2.82(2)
					B5	2x	3.0103(9)

E.20 Einkristallstrukturanalyse von $Sc_2FeRu_{3.2(1)}Ir_{1.8(1)}B_2$

Tabelle E.77: Kristallographische Daten des Einkristalls $Sc_2FeRu_{3.2(1)}Ir_{1.8(1)}B_2$.

Formel	$Sc_2FeRu_{3.2(1)}Ir_{1.8(1)}B_2$
Formelmasse; $F(000)$	837.69 g·mol^{-1}; 715
Kristallgröße; Farbe	$0.04 \cdot 0.01 \cdot 0.01$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.345(3)$ Å
	$c = 3.0038(9)$ Å
Zellvolumen	$V = 262.4(2)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	10.60 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	59.57 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.1991; 0.5872
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.88 \leq \theta \leq 34.94$
hkl-Bereich	$-6 \leq h \leq 15$
	$-15 \leq k \leq 14$
	$-4 \leq l \leq 4$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2617; 0.0810
Anzahl der unabhängigen Reflexe	352
Anzahl Parameter	20
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0601; 0.0853
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0390; 0.0774
Goodness-of-Fit	1.099
Restelektronendichte (min; max)	–3.811 e·Å^{-3}; 3.459 e·Å^{-3}

Tabelle E.78: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Sc_2FeRu_{3.2(1)}Ir_{1.8(1)}B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	0.60(2)	0.07094(8)	0.21473(8)	0.5	0.0067(2)
Ir1	8j	m..	0.40(2)	0.07094(8)	0.21473(8)	0.5	0.0067(2)
Ru2	2c	$m.mm$	0.80(2)	0	0.5	0.5	0.0066(5)
Ir2	2c	$m.mm$	0.20(2)	0	0.5	0.5	0.0066(5)
Sc3	4g	m.2m	1	0.3251(3)	0.1749(3)	0	0.0098(9)
Fe4	2a	4/m..	1	0	0	0	0.0081(9)
B5	4g	m.2m	1	0.124(2)	0.376(2)	0	0.016(5)

Tabelle E.79: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Sc_2FeRu_{3.2(1)}Ir_{1.8(1)}B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0063(3)	0.0050(3)	0.0088(3)	0	0	-0.0001(2)
Ir1	0.0063(3)	0.0050(3)	0.0088(3)	0	0	-0.0001(2)
Ru2	0.0055(6)	0.0055(6)	0.0087(8)	0	0	0.0005(6)
Ir2	0.0055(6)	0.0055(6)	0.0087(8)	0	0	0.0005(6)
Sc3	0.009(1)	0.009(1)	0.011(2)	0	0	0.002(2)
Fe4	0.005(1)	0.005(1)	0.015(2)	0	0	0

Tabelle E.80: Abstände im Einkristall $Sc_2FeRu_{3.2(1)}Ir_{1.8(1)}B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ru1|Ir1	B5	2x	2.18(2)	Sc3	B5	1x	2.66(2)
	Fe4	2x	2.5927(8)		Ru2|Ir2	2x	2.757(3)
	Ru2|Ir2	1x	2.747(2)		B5	2x	2.83(2)
	Ru1|Ir1	1x	2.833(2)		Ru1|Ir1	4x	2.835(3)
	Sc3	2x	2.835(3)		Ru1|Ir1	4x	2.932(3)
	Sc3	2x	2.932(3)		Sc3	2x	3.0038(9)
	Ru1|Ir1	2x	2.989(2)	Fe4	Ru1|Ir1	8x	2.5927(8)
	Ru1|Ir1	2x	3.0038(9)		Fe4	2x	3.0038(9)
Ru2|Ir2	B5	4x	2.22(2)	B5	Ru1|Ir1	4x	2.18(2)
	Ru1|Ir1	4x	2.747(2)		Ru2|Ir2	2x	2.22(2)
	Sc3	4x	2.757(3)		Sc3	1x	2.66(2)
	Ru2|Ir2	2x	3.0038(9)		Sc3	2x	2.83(2)
					B5	2x	3.0038(9)

E.21 Einkristallstrukturanalyse von $Sc_2FeRu_{2.04(7)}Ir_{2.96(7)}B_2$

Tabelle E.81: Kristallographische Daten des Einkristalls $Sc_2FeRu_{2.04(7)}Ir_{2.96(7)}B_2$.

Formel	$Sc_2FeRu_{2.04(7)}Ir_{2.96(7)}B_2$
Formelmasse; $F(000)$	942.03 g·mol^{-1}; 791
Kristallgröße; Farbe	$0.03 \cdot 0.02 \cdot 0.02$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.380(2)$ Å
	$c = 3.0020(6)$ Å
Zellvolumen	$V = 264.1(1)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	11.85 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing)[64]
Absorptionskoeffizient	84.71 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.1854; 0.2821
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.86 \leq \theta \leq 35.61$
hkl-Bereich	$-12 \leq h \leq 15$
	$-15 \leq k \leq 13$
	$-4 \leq l \leq 4$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2717; 0.0552
Anzahl der unabhängigen Reflexe	371
Anzahl Parameter	21
Strukturverfeinerung	SHELXL-97,[68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0348; 0.0408
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0239; 0.0383
Goodness-of-Fit	1.104
Restelektronendichte (min; max)	–2.713 e·Å^{-3}; 2.032 e·Å^{-3}

Tabelle E.82: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Sc_2FeRu_{2.04(7)}Ir_{2.96(7)}B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	0.35(2)	0.07057(4)	0.21590(4)	0.5	0.0056(2)
Ir1	8j	m..	0.65(2)	0.07057(4)	0.21590(4)	0.5	0.0056(2)
Ru2	2c	$m.mm$	0.65(2)	0	0.5	0.5	0.0040(3)
Ir2	2c	$m.mm$	0.35(2)	0	0.5	0.5	0.0040(3)
Sc3	4g	$m.2m$	1	0.3244(2)	0.1756(2)	0	0.0073(5)
Fe4	2a	4/m..	1	0	0	0	0.0054(6)
B5	4g	$m.2m$	1	0.125(2)	0.375(2)	0	0.010(3)

Tabelle E.83: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Sc_2FeRu_{2.04(7)}Ir_{2.96(7)}B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0054(2)	0.0051(2)	0.0063(2)	0	0	-0.0002(2)
Ir1	0.0054(2)	0.0051(2)	0.0063(2)	0	0	-0.0002(2)
Ru2	0.0040(3)	0.0040(3)	0.0041(4)	0	0	-0.0001(3)
Ir2	0.0040(3)	0.0040(3)	0.0041(4)	0	0	-0.0001(3)
Sc3	0.0076(7)	0.0076(7)	0.0068(9)	0	0	0.0012(8)
Fe4	0.0046(8)	0.0046(8)	0.007(1)	0	0	0

Tabelle E.84: Abstände im Einkristall $Sc_2FeB_2Ru_{2.04(7)}Ir_{2.96(7)}B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ir1|Ru1	B5	2x	2.179(9)	Sc3	B5	1x	2.65(2)
	Fe4	2x	2.6062(5)		Ru2|Ir2	2x	2.771(2)
	Ru2|Ir2	1x	2.7458(7)		Ir1|Ru1	4x	2.840(2)
	Ir1|Ru1	1x	2.8325(7)		B5	2x	2.86(2)
	Sc3	2x	2.840(2)		Ir1|Ru1	4x	2.936(2)
	Sc3	2x	2.936(2)		Sc3	2x	3.0020(6)
	Ir1|Ru1	2x	3.0020(6)	Fe4	Ir1|Ru1	8x	2.6062(5)
	Ir1|Ru1	2x	3.0131(7)		Fe4	2x	3.0020(6)
Ru2|Ir2	B5	4x	2.233(9)	B5	Ir1|Ru1	4x	2.179(9)
	Ir1|Ru1	4x	2.7458(7)		Ru2|Ir2	2x	2.233(9)
	Sc3	4x	2.771(2)		Sc3	1x	2.65(2)
	Ru2|Ir2	2x	3.0020(6)		Sc3	2x	2.86(2)
					B5	2x	3.0020(6)

E.22 Einkristallstrukturanalyse von $Sc_2FeRu_{1.2(1)}Ir_{3.8(1)}B_2$

Tabelle E.85: Kristallographische Daten des Einkristalls $Sc_2FeRu_{1.2(1)}Ir_{3.8(1)}B_2$.

Formel	$Sc_2FeRu_{1.2(1)}Ir_{3.8(1)}B_2$
Formelmasse; $F(000)$	1019.95 g·mol^{-1}; 847
Kristallgröße; Farbe	$0.04 \cdot 0.01 \cdot 0.01$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$P4/mbm$ (Nr. 127); 2
Gitterparameter	$a = 9.398(3)$ Å
	$c = 2.9962(9)$ Å
Zellvolumen	$V = 264.7(2)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	12.80 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing)[64]
Absorptionskoeffizient	103.58 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.1038; 0.4240
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$4.85 \leq \theta \leq 34.94$
hkl-Bereich	$-15 \leq h \leq 10$
	$-15 \leq k \leq 12$
	$-4 \leq l \leq 4$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	2697; 0.0861
Anzahl der unabhängigen Reflexe	354
Anzahl Parameter	21
Strukturverfeinerung	SHELXL-97,[68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0433; 0.0612
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0295; 0.0575
Goodness-of-Fit	1.022
Restelektronendichte (min; max)	–3.803 e·Å^{-3}; 2.906 e·Å^{-3}

Tabelle E.86: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Sc_2FeRu_{1.2(1)}Ir_{3.8(1)}B_2$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ru1	8j	m..	0.19(2)	0.06972(6)	0.21620(6)	0.5	0.0055(2)
Ir1	8j	m..	0.81(2)	0.06972(6)	0.21620(6)	0.5	0.0055(2)
Ru2	2c	$m.mm$	0.42(2)	0	0.5	0.5	0.0046(4)
Ir2	2c	$m.mm$	0.58(2)	0	0.5	0.5	0.0046(4)
Sc3	4g	m.2m	1	0.3240(3)	0.1760(3)	0	0.0079(8)
Fe4	2a	4/m..	1	0	0	0	0.0033(8)
B5	4g	m.2m	1	0.125(2)	0.375(2)	0	0.010(4)

Tabelle E.87: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Sc_2FeRu_{1.2(1)}Ir_{3.8(1)}B_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru1	0.0057(3)	0.0044(3)	0.0063(3)	0	0	0.0002(2)
Ir1	0.0057(3)	0.0044(3)	0.0063(3)	0	0	0.0002(2)
Ru2	0.0044(4)	0.0044(4)	0.0052(5)	0	0	0.0006(4)
Ir2	0.0044(4)	0.0044(4)	0.0052(5)	0	0	0.0006(4)
Sc3	0.008(2)	0.008(2)	0.007(2)	0	0	0.001(2)
Fe4	0.002(1)	0.002(1)	0.006(2)	0	0	0

Tabelle E.88: Abstände im Einkristall $Sc_2FeRu_{1.2(1)}Ir_{3.8(1)}B_2$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Ir1|Ru1	B5	2x	2.18(2)	Sc3	B5	1x	2.65(2)
	Fe4	2x	2.6081(7)		Ir2|Ru2	2x	2.778(3)
	Ir2|Ru2	1x	2.747(1)		Ir1|Ru1	4x	2.846(3)
	Ir1|Ru1	1x	2.845(1)		B5	2x	2.87(2)
	Sc3	2x	2.846(3)		Ir1|Ru1	4x	2.933(3)
	Sc3	2x	2.933(3)		Sc3	2x	2.9962(9)
	Ir1|Ru1	2x	2.9962(9)	Fe4	Ir1|Ru1	8x	2.6081(7)
	Ir1|Ru1	2x	3.019(2)		Fe4	2x	2.9962(9)
Ir2|Ru2	B5	4x	2.23(2)	B5	Ir1|Ru1	4x	2.18(2)
	Ir1|Ru1	4x	2.747(1)		Ir2|Ru2	2x	2.23(1)
	Sc3	4x	2.778(3)		Sc3	1x	2.65(1)
	Ir2|Ru2	2x	2.9962(9)		Sc3	2x	2.87(1)
					B5	2x	2.9962(9)

E.23 Einkristallstrukturanalyse von $Zr_2Ir_{4.1(3)}Pd_{1.9(3)}B$

Tabelle E.89: Kristallographische Daten des Einkristalls $Zr_2Ir_{4.1(3)}Pd_{1.9(3)}B$.

Formel	$Zr_2Ir_{4.1(3)}Pd_{1.9(3)}B$
Formelmasse; $F(000)$	1186.65 g·mol^{-1}; 1957
Kristallgröße; Farbe	$0.04 \cdot 0.02 \cdot 0.02$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225); 4
Gitterparameter	$a = 8.029(2)$ Å
Zellvolumen	$V = 517.6(2)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	15.23 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	115.94 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.0902; 0.2051
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$5.08 \leq \theta \leq 35.48$
hkl-Bereich	$-11 \leq h \leq 12$ $-10 \leq k \leq 13$ $-13 \leq l \leq 11$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	1368; 0.0206
Anzahl der unabhängigen Reflexe	88
Anzahl Parameter	7
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0325; 0.0950
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0293; 0.0886
Goodness-of-Fit	1.267
Restelektronendichte (min; max)	–2.344 e·Å^{-3}; 4.484 e·Å^{-3}

Tabelle E.90: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Zr_2Ir_{4.1(3)}Pd_{1.9(3)}B$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Zr	8*c*	$\bar{4}3m$	1	0.25	0.25	0.25	0.007(2)
Ir	24*e*	4*m*.*m*	0.69(4)	0.25540(8)	0	0	0.0046(4)
Pd	24*e*	4*m*.*m*	0.31(4)	0.25540(8)	0	0	0.0046(4)
B	4*a*	$m\bar{3}m$	1	0	0	0	0.028(13)

Tabelle E.91: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Zr_2Ir_{4.1(3)}Pd_{1.9(3)}B$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr	0.007(2)	0.007(2)	0.007(2)	0	0	0
Ir	0.0055(4)	0.0042(4)	0.0042(4)	0	0	0
Pd	0.0055(4)	0.0042(4)	0.0042(4)	0	0	0
B	0.028(13)	0.028(13)	0.028(13)	0	0	0

Tabelle E.92: Abstände im Einkristall $Zr_2Ir_{4.1(3)}Pd_{1.9(3)}B$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Zr	Ir|Pd	12x	2.8390(4)
Ir|Pd	B	1x	2.0506(8)
	Ir|Pd	4x	2.7774(8)
	Zr	4x	2.8390(4)
	Ir|Pd	4x	2.9000(8)
B	Ir|Pd	6x	2.0506(4)

E.24 Einkristallstrukturanalyse von $Zr_2Ir_{4.11(7)}Ni_{1.89(7)}B$

Tabelle E.93: Kristallographische Daten des Einkristalls $Zr_2Ir_{4.11(7)}Ni_{1.89(7)}B$.

Formel	$Zr_2Ir_{4.11(7)}Ni_{1.89(7)}B$
Formelmasse; $F(000)$	1094.49 g·mol^{-1}; 1818
Kristallgröße; Farbe	$0.06 \cdot 0.01 \cdot 0.01$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225); 4
Gitterparameter	$a = 7.941(2)$ Å
Zellvolumen	$V = 500.8(2)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	14.52 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	119.57 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.0525; 0.3810
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$5.13 \leq \theta \leq 35.82$
hkl-Bereich	$-11 \leq h \leq 12$ $-6 \leq k \leq 12$ $-12 \leq l \leq 12$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	1326; 0.0415
Anzahl der unabhängigen Reflexe	85
Anzahl Parameter	7
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0305; 0.0481
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0225; 0.0427
Goodness-of-Fit	1.122
Restelektronendichte (min; max)	–2.289 e·Å^{-3}; 3.493 e·Å^{-3}

Tabelle E.94: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Zr_2Ir_{4.11(7)}Ni_{1.89(7)}B$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Zr	8*c*	$\bar{4}3m$	1	0.25	0.25	0.25	0.0081(6)
Ir	24*e*	4*m*.*m*	0.69(2)	0.25677(7)	0	0	0.0049(2)
Ni	24*e*	4*m*.*m*	0.31(2)	0.25677(7)	0	0	0.0049(2)
B	4*a*	$m\bar{3}m$	1	0	0	0	0.015(8)

Tabelle E.95: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Zr_2Ir_{4.11(7)}Ni_{1.89(7)}B$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr	0.0081(6)	0.0081(6)	0.0081(6)	0	0	0
Ir	0.0056(3)	0.0046(2)	0.0046(2)	0	0	0
Ni	0.0056(3)	0.0046(2)	0.0046(2)	0	0	0

Tabelle E.96: Abstände im Einkristall $Zr_2Ir_{4.11(7)}Ni_{1.89(7)}B$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Zr	Ir|Ni	12x	2.8081(5)
Ir|Ni	B1	1x	2.0390(8)
	Ir|Ni	4x	2.7315(7)
	Zr	4x	2.8081(5)
	Ir|Ni	4x	2.8836(8)
B1	Ir|Ni	6x	2.0390(5)

E.25 Einkristallstrukturanalyse von $Sc_2Ir_{4.3(6)}Pd_{1.7(6)}B$

Tabelle E.97: Kristallographische Daten des Einkristalls $Sc_2Ir_{4.3(6)}Pd_{1.7(6)}B$.

Formel	$Sc_2Ir_{4.3(6)}Pd_{1.7(6)}B$
Formelmasse; $F(000)$	1104.64 g·mol^{-1}; 1820
Kristallgröße; Farbe	$0.04 \cdot 0.02 \cdot 0.02$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225); 4
Gitterparameter	$a = 8.005(4)$ Å
Zellvolumen	$V = 513.0(5)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	14.30 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	118.30 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.0879; 0.2007
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$5.09 \leq \theta \leq 35.60$
hkl-Bereich	$-12 \leq h \leq 7$ $-13 \leq k \leq 12$ $-12 \leq l \leq 12$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	1365; 0.0703
Anzahl der unabhängigen Reflexe	88
Anzahl Parameter	7
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0458; 0.0864
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0350; 0.0809
Goodness-of-Fit	1.156
Restelektronendichte (min; max)	–3.659 e·Å^{-3}; 3.315 e·Å^{-3}

Tabelle E.98: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Sc_2Ir_{4.3(6)}Pd_{1.7(6)}B$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Sc	8*c*	$\bar{4}3m$	1	0.25	0.25	0.25	0.012(3)
Ir	24*e*	4*m*.*m*	0.71(9)	0.2580(2)	0	0	0.0059(3)
Pd	24*e*	4*m*.*m*	0.29(9)	0.2580(2)	0	0	0.0059(3)
B	4*a*	$m\bar{3}m$	1	0	0	0	0.01(2)

Tabelle E.99: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Sc_2Ir_{4.3(6)}Pd_{1.7(6)}B$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sc	0.012(3)	0.012(3)	0.012(3)	0	0	0
Ir	0.0059(5)	0.0059(4)	0.0059(4)	0	0	0
Pd	0.0059(5)	0.0059(4)	0.0059(4)	0	0	0
B	0.01(2)	0.01(2)	0.01(2)	0	0	0

Tabelle E.100: Abstände im Einkristall $Sc_2Ir_{4.3(6)}Pd_{1.7(6)}B$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Sc	Ir|Pd	12x	2.831(1)
Ir|Pd	B	1x	2.066(2)
	Ir|Pd	4x	2.739(2)
	Sc	4x	2.831(1)
	Ir|Pd	4x	2.921(2)
B	Ir|Pd	6x	2.066(1)

E.26 Einkristallstrukturanalyse von $Sc_2Ir_{2.1(3)}Pd_{3.9(3)}B$

Tabelle E.101: Kristallographische Daten des Einkristalls $Sc_2Ir_{2.1(3)}Pd_{3.9(3)}B$.

Formel	$Sc_2Ir_{2.1(3)}Pd_{3.9(3)}B$
Formelmasse; $F(000)$	915.66 g·mol^{-1}; 1547
Kristallgröße; Farbe	$0.06 \cdot 0.02 \cdot 0.01$ mm^3; silbern
Raumgruppe; Z	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225); 4
Gitterparameter	$a = 8.070(3)$ Å
Zellvolumen	$V = 525.6(3)$ Å^3
Röntgenographische Dichte	11.57 g·cm^{-3}
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (nach Blessing) [64]
Absorptionskoeffizient	67.29 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.1071; 0.5526
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, Mo-K_α, Graphit-Monochromator
θ-Bereich	$5.05 \leq \theta \leq 35.75$
hkl-Bereich	$-10 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 11$ $-13 \leq l \leq 12$
Anzahl der Reflexe; R_{int}	1408; 0.0404
Anzahl der unabhängigen Reflexe	89
Anzahl Parameter	7
Strukturverfeinerung	SHELXL-97, [68] volle Matrix gegen F^2
R_1; wR_2 (alle I)	0.0318; 0.0574
R_1; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0252; 0.0514
Goodness-of-Fit	1.183
Restelektronendichte (min; max)	–1.574 e·Å^{-3}; 2.466 e·Å^{-3}

Tabelle E.102: Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter des Einkristalls $Sc_2Ir_{2.1(3)}Pd_{3.9(3)}B$.

Atom	Wyck.	Symmetrie	S.O.F.	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Sc	8*c*	$\bar{4}3m$	1	0.25	0.25	0.25	0.011(2)
Ir	24*e*	4*m.m*	0.34(4)	0.25730(7)	0	0	0.0075(2)
Pd	24*e*	4*m.m*	0.66(4)	0.25730(7)	0	0	0.0075(2)
B	4*a*	$m\bar{3}m$	1	0	0	0	0.014(6)

Tabelle E.103: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) des Einkristalls $Sc_2Ir_{2.1(3)}Pd_{3.9(3)}B$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sc	0.011(2)	0.011(2)	0.011(2)	0	0	0
Ir	0.0068(3)	0.0078(2)	0.0078(2)	0	0	0
Pd	0.0068(3)	0.0078(2)	0.0078(2)	0	0	0
B	0.014(6)	0.014(6)	0.014(6)	0	0	0

Tabelle E.104: Abstände im Einkristall $Sc_2Ir_{2.1(3)}Pd_{3.9(3)}B$.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand (Å)
Sc	Pd|Ir	12x	2.8538(7)
Pd|Ir	B	1x	2.076(1)
	Pd|Ir	4x	2.7699(9)
	Sc	4x	2.8538(7)
	Pd|Ir	4x	2.937(1)
B	Pd|Ir	6x	2.0764(8)

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Priv.-Doz. Dr. Boniface P. T. Fokwa, für die Einführung in das faszinierende Forschungsgebiet der Boride, die fachliche und moralische Unterstützung sowie die unermüdliche Diskussionsbereitschaft bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Univ.-Prof. Dr. Richard Dronskowski, insbesondere für die Möglichkeit, meine Dissertation an seinem Lehrstuhl anzufertigen sowie für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. Gerhard Raabe danke ich für die freundliche Übernahme des Prüfungsbeisitzes sowie Herrn Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Stahl für den angenehmen Prüfungsvorsitz.

Ein großer Dank gilt den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern in der Fokwa Group, Dr. Patrick Missé-Ndong, Dr. Christian Goerens, Mohammed Mbarki, Rachid Touzani, Jan Scheifers und Michael Küpers. Vielen Dank für eure Hilfe, die vielen Diskussionen und generell die schöne Zeit.

Ich danke auch Lotte Cuperus, Steffen Heddrich, Daniel Geier, Daniel Hintzen und Veit Houben, deren Forschungsarbeiten ich betreuen durfte und die damit das Ihre zu dieser Dissertation beigetragen haben.

An die Cornell University in Ithaca, NY, USA geht der Dank an Dr. Minghui Yang und Prof. Dr. Francis DiSalvo für die durchgeführten SQUID-Messungen. Christina Houben und Dr. Manfred Speldrich danke ich ebenfalls für die Durchführung von SQUID-Messungen.

Frau Resi Zaunbrecher vom Institut für Physikalische Chemie der RWTH Aachen danke ich für die Durchführung der EDX-Analysen. Dr. Daniel Grüner vom Forschungszentrum Jülich für die durchgeführten metallurgischen Untersuchungen. Ebenso danke ich Frau Dr. Silvia Richter und ihren Mitarbeitern am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen für die WDX-Untersuchungen.

Den Herren Dr. Paul Müller, Klaus Kruse und Tobias Storp sei gedankt für die unzähligen Pulver- und Einkristallmessungen.

Dr. Bernhard Eck danke ich für die Hilfe bei allen kleineren und größeren Computerproblemen. Dr. Ralf Stoffel gilt mein Dank für die Hilfe bei der Durchführung der Phononen-Untersuchungen.

Ein lieber Dank geht auch an Mona Marquardt für die vielen organisatorischen und sonstigen Hilfen.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich insbesondere Dr. Michael Gillessen, Mohammed Mbarki und Rachid Touzani.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Dronskowski für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die schöne Zeit bedanken. Besonders werden mir die netten Abende in der Weinbar mit Hans-Peter, Christian, Claudia, Sarah, Volker, Stefan und Tanja in Erinnerung bleiben. Claudia und Veronika danke ich auch für die in der gemeinsamen Zeit am Institut entstandene Freundschaft.

Abschließend gilt der größte Dank meinen Eltern, die mich während meines Studiums und der Doktorarbeit immer unterstützt haben.

AMDG