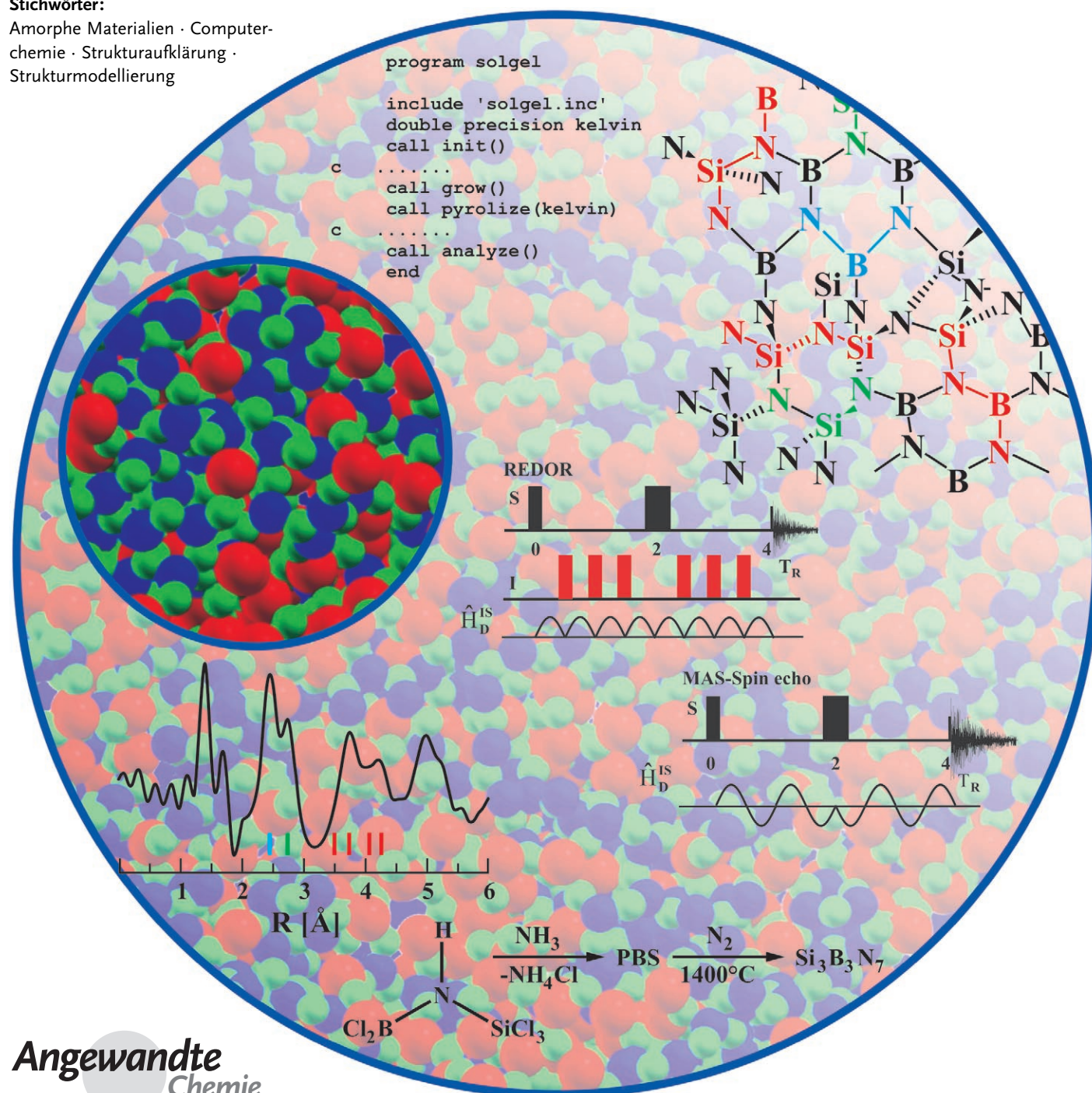


# Der Weg zur Struktur amorpher Festkörper – eine Studie am Beispiel der Keramik $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$

Martin Jansen,\* J. Christian Schön und Leo van Wüllen

## Stichwörter:

Amorphe Materialien · Computer-chemie · Strukturaufklärung · Strukturmodellierung



**Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>** ist die Basisverbindung einer neuen Klasse amorpher Keramiken aus Si, B, N und C mit einem einzigartigen Eigenschaftsspektrum. Es bildet ein ungeordnetes Netzwerk, in dem die konstituierenden Elemente überwiegend kovalent aneinander gebunden sind. Wie bei Quarzglas ist die Zusammensetzung von  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> nahezu stöchiometrisch. Da alle drei konstituierenden Elemente als Aufatome für strukturempfindliche Sonden fungieren können, wurde Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> als Grundlage für systematische Strukturuntersuchungen herangezogen, wobei insbesondere die Verfahren für die Strukturbestimmung bei festen Stoffen ohne Translationssymmetrie erprobt und verbessert werden sollten. Allerdings kann aus experimentellen Ergebnissen nicht die komplette amorphe Struktur abgeleitet werden, weshalb sie durch Computersimulationen überprüft und ergänzt werden müssen. Dazu wurden fünf Familien von Strukturmodellen erzeugt und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Nur solche Modelle korrelieren gut mit dem Experiment, die bei ihrer Generierung so nahe wie möglich dem tatsächlichen Syntheseweg folgten.

## 1. Einführung

### 1.1. Konzepte

Unter den Zuständen der kondensierten Materie gehören die als „amorph“ klassifizierten zu den am wenigsten gut verstandenen, und die Beschäftigung mit ihnen ist immer noch eine wissenschaftliche Herausforderung.<sup>[1–6]</sup> Ein Großteil der konzeptionellen, experimentellen und theoretischen Probleme, die mit dieser Stoffklasse verbunden sind, ist ihrer thermodynamischen Metastabilität geschuldet. Für jede feste chemische Verbindung existiert eine Reihe von kristallinen Polymorphen. Einige davon sind unter geeigneten Randbedingungen thermodynamisch, die restlichen nur bei hinreichend tiefen Temperaturen kinetisch stabil.<sup>[7–9]</sup> Für gleiche chemische Zusammensetzungen kann man allerdings praktisch unendlich viele „amorphe“ Atomkonfigurationen erzeugen, die zu unterschiedlichen metastabilen Zuständen des Systems beitragen. Folgerichtig zeigen Verbindungen, bei denen man zu verschiedenen amorphen Strukturen Zugang hat – ein wohlbekanntes Beispiel ist amorphes Eis<sup>[10,11]</sup> – durchaus unterschiedliche makroskopische Eigenschaften, abhängig vom Syntheseweg und den Einzelheiten der Vorbehandlung. Die unterschiedlichen Eigenschaften spiegeln damit die Vorgeschichte der Verbindung wider.

Diese Merkmale amorpher Stoffe sind auch die wesentlichen Gründe für die Schwierigkeiten beim Versuch einer umfassenden und klaren Klassifizierung. Die Zuordnungskriterien der bislang gültigen Einteilungen beruhen auf Thermodynamik, Struktur oder chemischer Zusammensetzung,<sup>[2,3,5]</sup> decken in den meisten Fällen jedoch nur Teilaspekte ab. Wir bevorzugen dagegen eine einheitliche Definition, die einerseits alle Phänomene nichtkristalliner Festkörper erfasst und uns andererseits eine feinere Differenzierung dieser Phänomene ermöglicht.

## Aus dem Inhalt

1. Einführung	4351
2. Experimentelle Ansätze zur Bestimmung charakteristischer Strukturmerkmale in Si <sub>3</sub> B <sub>3</sub> N <sub>7</sub>	4353
3. Theorie	4361
4. Zusammenfassung und Schlussfolgerung	4367

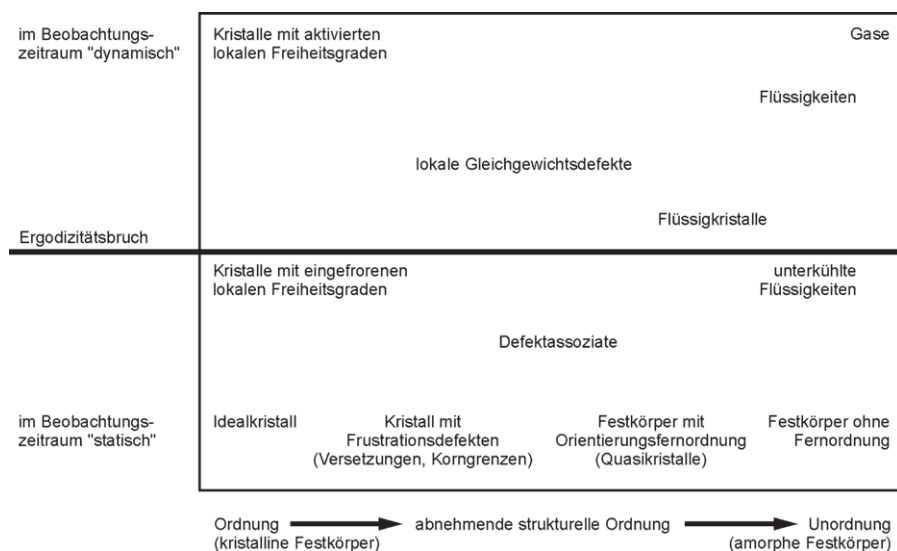
Wesentliche Merkmale für ein amorphes Material oder ein Glas sind die Abwesenheit von Translationsfernordnung sowie eine grundsätzliche Tendenz, mit der Zeit die Struktur zu ändern. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, den amorphen Zustand von anderen Zuständen der Materie in einer zweidimensionalen Darstellung

mit den Koordinaten „Grad der statischen Fehlordnung“ und „Grad der dynamischen Fehlordnung“ zu separieren (Abbildung 1). Dieses Diagramm ist durch eine Linie in zwei Bereiche unterteilt, die die global ergodischen Systeme<sup>[12]</sup> von den nichtergodischen trennt. Natürlich kann man diese Grenze nicht absolut festlegen, denn ob ein chemisches System ergodisch erscheint oder nicht, hängt einerseits von der Zeitspanne ab, die ein Beobachter aufwenden mag oder kann, um der Evolution eines gegebenen Materials nachzugehen, andererseits von den herrschenden äußeren Bedingungen wie Temperatur und Druck.<sup>[8]</sup> Die Darstellung erfasst den Bereich der möglichen dynamischen Phänomene vollständig, einschließlich des Übergangs zu ergodischem Verhalten, und trennt amorphe Verbindungen von Stoffen, die strukturelle Periodizität zeigen. Außerdem lassen sich in dieser Beschreibung alle Aspekte der Chemie und Physik nichtperiodischer Stoffe unterbringen, wie sie sonst unter den Begriffen Glas, ungeordnetes Netzwerk, metallisches Glas oder amorpher Feststoff zusammengefasst werden – den herkömmlichen Sammelbegriffen also, die sich auf unterschiedliche Herstellungsmethoden, auf spezielle strukturelle oder physikalische Eigenschaften und auf die chemische Natur der Verbindung beziehen.

[\*] Prof. Dr. M. Jansen, Priv.-Doz. Dr. J. C. Schön,  
Priv.-Doz. Dr. L. van Wüllen<sup>[†]</sup>  
Max-Planck Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-689-1502  
E-mail: m.jansen@fkf.mpg.de

[†] neue Adresse:  
Institut für Physikalische Chemie  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Corrensstraße 30/36, 48149 Münster (Deutschland)





**Abbildung 1.** Einordnung von amorphen und weiteren Zuständen der Materie in ein Diagramm mit den Koordinaten „Grad der dynamischen Unordnung“ und „Grad der statischen Unordnung“.

Aus theoretischer Sicht ist die Struktur der Energielandschaft,<sup>[13–21]</sup> d.h. der Hyperfläche der potentiellen Energie über dem Raum aller Atomkonfigurationen des Systems (dem so genannten Konfigurationsraum) der Schlüssel zum Verständnis der statischen und dynamischen Eigenschaften einer amorphen Verbindung. Die vollständige Energielandschaft eines chemischen Systems schließt sowohl amorphe als auch kristalline Bereiche ein, die jeweils durch eine große Zahl an Konfigurationen repräsentiert werden. In diesem Aufsatz liegt das Augenmerk auf dem Teil der Landschaft von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ , der die amorphen Zustände enthält.

### 1.2. Das Problem der Strukturbestimmung amorpher Stoffe

Da die Anordnung der Atome im Raum die Eigenschaften eines festen Materials wesentlich bestimmt, ist die Kenntnis seiner mikroskopischen Struktur eine unabdingbare Voraussetzung für alle Versuche, seine Eigenschaften zu verstehen und gezielt zu optimieren. Wir sehen in der Schwierigkeit, die Strukturen amorpher Verbindungen zu

bestimmen, einen wesentlichen Grund, dass diese Stoffklasse nicht immer die ihr gebührende Beachtung gefunden hat.

Zwar liefern Experimente durchaus wertvolle Strukturinformationen; diese bleiben jedoch diffus, weil viele unterschiedliche Atomanordnungen mit diesen Daten innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen in Einklang gebracht werden können. Einen Ausweg böten Strukturmodellierungen mit theoretischen Methoden. Wenn man sich jedoch ausschließlich auf die Theorie stützte, müsste man Modelle entwickeln, die den tatsächlichen Syntheseweg imitieren, z.B. Abkühlung einer Schmelze, druckinduzierte Amorphisierung, Atomstrahl- oder Dampfkondensation oder das Sol-Gel-Verfahren, um nur einige zu nennen. Sieht man von dem unwahrscheinlichen Fall ab, dass all diese verschiedenen Wege zu strukturidentischen amorphen Präparaten führen (d.h., wenn die Details des Herstellungsverfahrens für die Struktur des amorphen Zustands unwichtig sind),

ist man mit der gegenwärtig unlösbaren Aufgabe konfrontiert, den Syntheseweg in der Simulation genau zu reproduzieren.

Es ist also offensichtlich notwendig, das Experiment mit der theoretischen Modellierung der amorphen Verbindung zu kombinieren. Im Prinzip können amorphe Atomkonfigurationen einer Verbindung mithilfe moderner Computertechniken unter Einbeziehung experimenteller Daten (auch ohne dabei auf den tatsächlichen Syntheseweg Bezug zu nehmen) generiert werden. Allerdings werden auf diesem Wege unzählige plausible Lösungen erzeugt, und es gibt keinen direkten Weg, eines der simulierten Strukturmodelle einer realen Probe zuzuordnen. Auch jede experimentelle Methode zur Strukturaufklärung („Struktursonde“) liefert nur eine Teilinformation. Da sich mit den jeweiligen analytischen Verfahren ganz unterschiedliche Aspekte der Struktur aufklären lassen, ist es schwierig, die Ergebnisse zu korrelieren und ein komplettes, konsistentes Strukturmodell zu erzeugen.

Unser Ansatz ist daher, zunächst möglichst viele Strukturdaten eines Materials experimentell zu ermitteln. Diese Befunde werden anschließend mit Ergebnissen theoretischer



Martin Jansen studierte Chemie an der Justus-Liebig-Universität Gießen und promovierte dort 1973. Nach der Habilitation 1978 nahm er 1981 den Ruf auf einen Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Universität Hannover an. 1987 wechselte er an die Universität Bonn. Seit 1998 ist er Mitglied des wissenschaftlichen Rates der Max-Planck-Gesellschaft und Direktor am MPI für Festkörperforschung Stuttgart. Zu seinen Arbeitsgebieten gehören präparative Festkörperchemie, Kristallchemie, Materialforschung und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei Feststoffen. Martin Jansen ist Mitglied des Kuratoriums der Angewandten Chemie.



J. Christian Schön studierte Physik an der Universität Bonn und am MIT, wo er 1982 den MSc in mathematischer Physik und 1988 den PhD in theoretischer Festkörperphysik erhielt. Es folgte ein Postdoc-Aufenthalt bis Ende 1991 an der San Diego State University. Nach einem Gastaufenthalt an der Universität Odense war er Postdoc im Fachbereich Physik an der Universität Kopenhagen. Von 1993 bis 1999 forschte er an der Universität Bonn, wo er 1997 über Energielandschaften von kristallinen und amorphen Festkörpern habilitierte. Seit 1999 arbeitet er als wissenschaftlicher Mitarbeiter am MPI für Festkörperforschung.

Rechnungen vereint, um eine vollständige Struktur einer bestimmten amorphen Verbindung zu erzeugen. Auf der theoretischen Seite muss dazu eine Vielzahl von Strukturen erzeugt werden, aus denen dann durch Abgleich mit den experimentellen Befunden derjenige Teil des Konfigurationsraumes selektiert wird, in dem sich die real untersuchte Verbindung befindet. Der Kreis schließt sich, wenn die Richtigkeit der erhaltenen Struktur dadurch belegt werden kann, dass sich die experimentell ermittelten Eigenschaften reproduzieren lassen.

### 1.3. Die Fallstudie: $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$

Mitte der 1990er Jahre wurde der Sonderforschungsbereich 408 mit der allgemeinen Zielsetzung gegründet, geeignete theoretische und experimentelle Methoden zu entwickeln, die sich zur Aufklärung „amorpher Strukturen“ anorganischer, nichtmetallischer Feststoffe eignen. Eine besonders faszinierende Verbindung, die im Rahmen dieses Langzeitprojekts untersucht wurde, ist das amorphe Silicium-borinitrid  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ , das aus einem neuartigen, ungeordneten Netzwerk von Silicium- und Boratomen besteht, die durch vorwiegend kovalente Bindungen über Stickstoffatome miteinander verbunden sind.<sup>[22–28]</sup> Die Entdeckung dieser Verbindung war grundlegend für die Erschließung einer neuen Familie amorpher Keramiken für Hochtemperaturanwendungen im System Si/B/N/C.<sup>[22–32]</sup> Trotz ihres metastabilen Charakters zeigen solche ungeordneten anorganischen Netzwerke auch unter beachtlicher thermischer und mechanischer Belastung eine hohe Beständigkeit. Gemessen an der Kombination aller Eigenschaften, die für Hochtemperaturanwendungen in Luft relevant sind, übertreffen sie die wohlbekannten kristallinen Keramiken SiC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; beispielsweise zeigen  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  sowie die verwandte kohlenstoffhaltige Keramik  $\text{a-SiBN}_3\text{C}$  bis  $T \approx 1900 \text{ K}$  ( $\approx 1650^\circ\text{C}$ ) bzw. bis  $T \approx 2150 \text{ K}$  ( $\approx 1900^\circ\text{C}$ ) keinen Massenverlust. Die elastischen Konstanten dieser Materialien erreichen beachtliche Werte (z.B. beträgt der Kompressionsmodul  $B$  von  $\text{a-SiBN}_3\text{C}$  200–300 GPa), und trotz ihrer niedrigen Dichte von etwa  $1.8\text{--}1.9 \text{ g cm}^{-3}$  zeigen sie eine hohe Bruchfestigkeit.<sup>[23,26,27]</sup>

Im Unterschied zu vielen anderen technologisch wichtigen amorphen Materialien kann  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  nicht über den

konventionellen Weg der Glasbildung durch Abschrecken aus der Schmelze erzeugt werden, da  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  wie auch seine binären Komponenten BN und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  unter Atmosphärendruck inkongruent schmelzen. Auch gelingt es nicht,  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  aus Gemengen feinteiliger Pulver von BN und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durch Sintern herzustellen. Hingegen bietet die Sol-Gel-Synthese unter Verwendung von Einkomponentenvorstufen wie TADB  $[(\text{SiCl}_3)\text{NH}(\text{BCl}_2)]^{[22]}$  einen vielversprechenden Zugang. Durch Verwendung von Monomeren wie TADB, die Metalloid-Kationen im gewünschten Verhältnis über eine Stickstoffbrücke verknüpft enthalten, vermeidet man Konzentrationsschwankungen im präkeramischen Polymer als Folge der unterschiedlichen Aminolysegeschwindigkeiten zweier unabhängiger Bor- und Siliciumquellen.<sup>[26,27]</sup> Die Peripherie des Moleküls ist vollständig durch Chloratome funktionalisiert, was eine einfache Polymerisation durch Aminolyse und anschließende Polykondensation der als Intermediate auftretenden Amide und Imide ermöglicht (Abbildung 2). Der Herstellungsweg von  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  umfasst also die Stufen Aminolyse von TADB, Polykondensation zu Oligomeren und Polymeren und schließlich Pyrolyse in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre zur eigentlichen Keramik.<sup>[22,23,26,33]</sup>

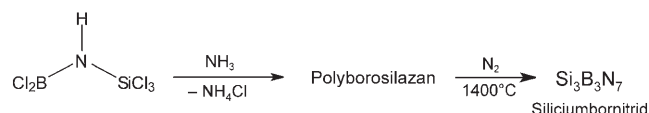


Abbildung 2. Synthese von  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  ausgehend von TADB.

Die resultierende Keramik  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  ist ein luftunempfindliches weißes Pulver, dessen thermische Zersetzung unter Stickstoffentwicklung bei  $1650^\circ\text{C}$  beginnt und bei  $1750^\circ\text{C}$  rasch fortschreitet. In Beugungsexperimenten wurden weder mit Röntgenstrahlung (Synchrotron) noch mit Neutronen oder Elektronen Bragg-Reflexe beobachtet. Die chemische Zusammensetzung stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mehrerer Analysemethoden mit der Formel  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  überein, und es werden keine Schwankungen in der Zusammensetzung bei verschiedenen Syntheschargen beobachtet. Des Weiteren wurden keine lateralen Inhomogenitäten bis hinunter zu Auflösungen von  $1 \mu\text{m}$  (EDX, WDX) bzw.  $1 \text{ nm}$  (EFTEM) beobachtet.<sup>[34]</sup>

Unsere Untersuchungen waren zum Teil durch den Wunsch motiviert, diese neue, vielversprechende Klasse keramischer Stoffe besser zu verstehen. Die stärker treibende Kraft war jedoch,  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  für eine Fallstudie zu nutzen, in der die verfügbaren Methoden für die Analyse der Mikrostrukturen amorpher Stoffe erprobt und verbessert werden sollten. Das System diente uns in diesem Sinne quasi als eine „Drosophila“ für Festkörperforschung. Nur durch die Kombination von Experiment und Theorie war es möglich, ein konsistentes Strukturmodell für  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  zu erarbeiten.



Leo van Wüllen erhielt 1989 das Diplom an der Universität Münster und promovierte dort 1993 bei Prof. Müller-Warmuth. Nach einem Postdoc-Aufenthalt (1994–1996) an der University of California in Santa Barbara bei Prof. Eckert und Prof. Ford setzte er 1996 seine Forschungsarbeiten an der Universität Münster und von 1998 bis 2003 am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart fort. 2002 habilitierte er sich in physikalischer Chemie an der Universität Münster, wo er sich seit 2003 mit neuen Festkörper-NMR-Strategien zur Charakterisierung struktureller und dynamischer Aspekte anorganischer Festkörper befasst.

## 2. Experimentelle Ansätze zur Bestimmung charakteristischer Strukturmerkmale in $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$

### 2.1. Experimentelle Methoden

Wegen der fehlenden translatorischen Periodizität amorpher Festkörper eignen sich die klassischen Beugungsmethoden nicht dazu, die gesamte dreidimensionale Struktur dieser Materialien in einem einzigen Experiment aufzuklären. Daher ist es notwendig, möglichst viele alternative Struktursonden einzubeziehen, will man die unterschiedlichen strukturellen Aspekte der amorphen Materialien erfassen. Eine erfolgreiche Strategie zur Strukturaufklärung amorpher Festkörper beginnt mit der Aufteilung des komplexen Problems in die drei Kategorien kurzreichweitige Ordnung (1–2 Å), mittlereichweitige Ordnung (2–8 Å) und langreichweitige Ordnung (> 8 Å).<sup>[35]</sup> Innerhalb der jeweiligen Kategorie gilt es dann, möglichst viele verschiedene experimentelle Methoden einzusetzen, da die immanente Verteilung von Bindungslängen und -winkeln häufig breite, sich überlagernde Signale zur Folge hat. Diese sind naturgemäß einer Dekonvolution nur schwer zugänglich, weshalb eine eindeutige Interpretation schwierig ist. Nur die Kombination der verschiedenen experimentellen Methoden innerhalb einer gegebenen Kategorie, die überlappende und sich ergänzende Informationen liefern, ebnet den Weg zu einer erfolgreichen Beschreibung der Struktur amorpher Festkörper.

Das Repertoire an mikroskopischen Hilfsmitteln, die zur Charakterisierung amorpher Festkörper zur Verfügung stehen, lässt sich in drei Gruppen aufteilen (siehe Tabelle 1): lokale Sonden, Interferenzmethoden und direkt abbildende Methoden. Zu den häufig eingesetzten Vertretern der lokalen

**Tabelle 1:** Sonden für die Untersuchung struktureller Aspekte amorpher Festkörper.<sup>[a]</sup>

lokale Sonden	Interferenzverfahren	direkte Abbildungsmethoden
IR	Paarkorrelationsfunktionen aus Röntgen-, Neutronen- und Elektronenstreuexperimenten	SEM
Raman		AFM
NMR	EXAFS	TEM
EELS		
XANES		
XPS		

[a] IR (Infrarotspektroskopie); SEM (Rastersondenmikroskopie); AFM (Rasterkraftmikroskopie); NMR (Kern-Resonanzspektroskopie); TEM (Transmissionselektronenmikroskopie); EELS (electron energy loss spectroscopy); EXAFS (extended X-Ray absorption fine structure); XANES (X-ray absorption near edge spectroscopy); XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie).

Sonden zählen IR-Spektroskopie, Raman-Spektroskopie, XPS, XANES, EELS und NMR-Spektroskopie. Interferenzmethoden unter Verwendung von Neutronen, Elektronen oder Photonen (Röntgenstrahlen) können genutzt werden, um Paarkorrelationsfunktionen (pair correlation function, PCF) zu generieren, aus denen sich charakteristische Abstände ermitteln lassen. Direkt abbildende Methoden – zu denen beispielsweise die Rasterkraftmikroskopie,<sup>[36]</sup> die

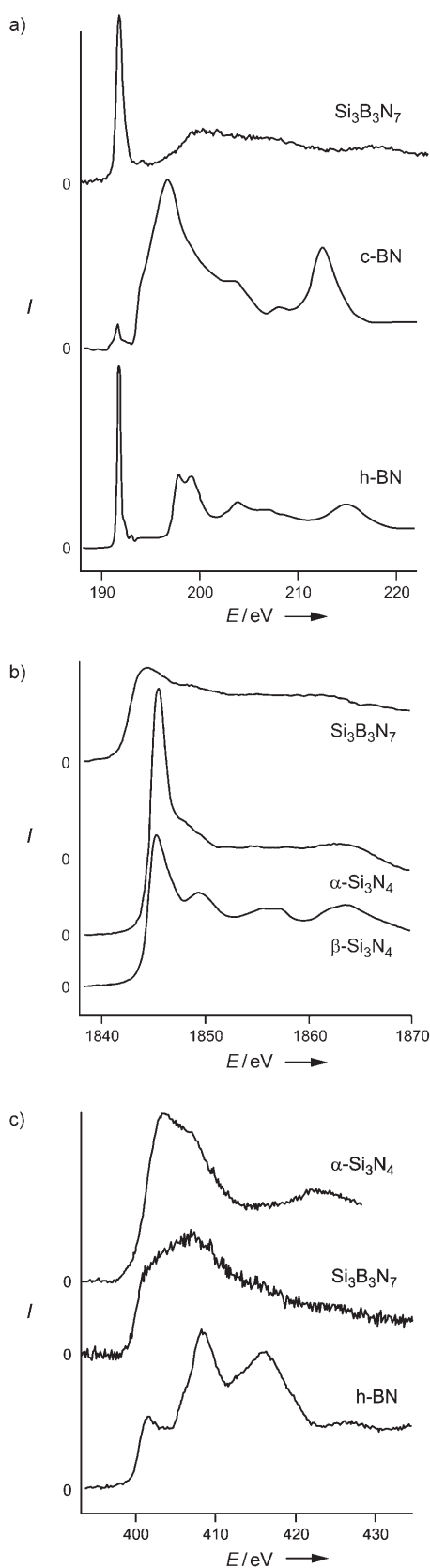
Rasterelektronenmikroskopie oder auch die Transmissionselektronenmikroskopie zählen – haben sich in den letzten Jahren zu vielversprechenden mikroskopischen Hilfsmitteln für die Aufklärung struktureller Aspekte amorpher Festkörper bis hinunter in den Sub-Nanometerbereich oder gar bis zur atomaren Auflösung entwickelt.<sup>[37]</sup> In den folgenden Abschnitten soll nun die Gesamtheit der experimentellen Befunde zu  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  bei Verwendung der in Tabelle 1 aufgeführten experimentellen Sonden dargelegt werden.

### 2.2. Experimentelle Befunde und Strategie

Gemäß der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Vorgehensweise zur strukturellen Charakterisierung amorpher Festkörper besteht der erste Schritt in einer Evaluation der kurzreichweitigen Ordnung (1–2 Å). Für den hier vorgestellten Fall des  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  konnte eine Reihe von komplementären und überlappenden Methoden wie NMR-Spektroskopie, XANES und Streumethoden eingesetzt werden. In einem zweiten Schritt gilt es dann, die mittlereichweitige Ordnung des Materials unter Verwendung von dipolaren Festkörper-NMR-Methoden und Paarkorrelationsfunktionen (aus den diversen Streumethoden) aufzuklären. Die in diesem Schritt zusammengetragenen Informationen beziehen sich auf die Netzwerkkonnektivität, d.h. auf die Verknüpfung der das Netzwerk konstituierenden Polyeder – die im ersten Schritt identifiziert wurden – zum ausgedehnten dreidimensionalen Netzwerk. In einem letzten Schritt steht dann die langreichweitige Ordnung im Vordergrund. Für  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  wurden dabei elektronenmikroskopische Verfahren eingesetzt, um einen Einblick in die Strukturmerkmale auf einer Längenskala > 8 Å zu erhalten, darunter Homogenität und Phasentrennung.

#### 2.2.1. Kurzreichweitige Ordnung

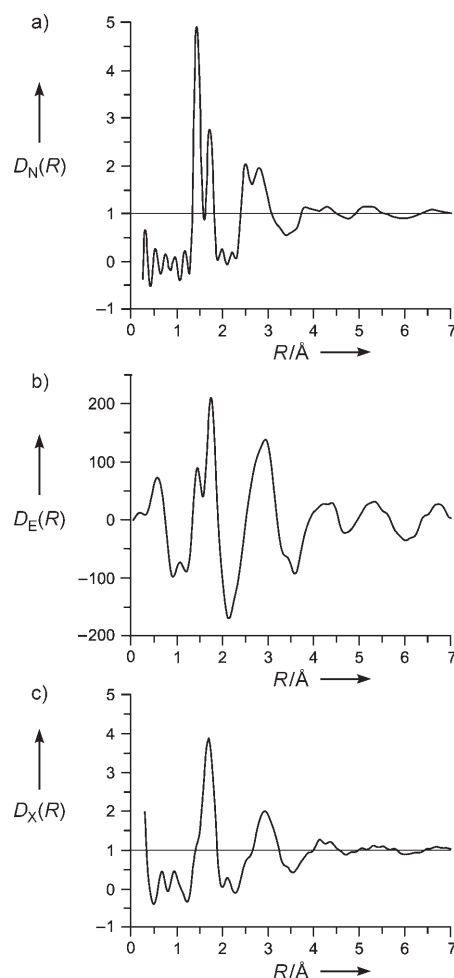
Die Aufklärung der kurzreichweitigen Ordnung in  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  erfolgte unter Verwendung von XANES, Streumethoden und Festkörper-NMR-Spektroskopie. In Abbildung 3a ist das B-K-XANES-Spektrum für die Titelverbindung den entsprechenden Spektren für hexagonales (h-BN) und kubisches Bornitrid (c-BN) gegenübergestellt.<sup>[38,39]</sup> Während das Spektrum von h-BN von einer starken  $1s \rightarrow \pi^*$ -Resonanz bei 191.8 eV und einem Dublett um 198 eV ( $1s \rightarrow \sigma^*$ -Resonanzen) dominiert wird, fehlt die  $1s \rightarrow \pi^*$ -Resonanz im Spektrum von c-BN. Bei c-BN steht dagegen die starke B- $1s \rightarrow \sigma^*$ -Resonanz bei 198 eV im Vordergrund. Ein Vergleich dieser Spektren mit jenem von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ , das sich durch eine starke  $1s \rightarrow \pi^*$ -Resonanz auszeichnet, erlaubt die Schlussfolgerung, dass die Boratome in  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  in planaren  $\text{BN}_3$ -Umgebungen, analog der Borumgebung in h-BN, anzutreffen sind. Das Si-K-XANES-Spektrum von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  findet sich in Abbildung 3b, zusammen mit den entsprechenden Spektren für  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  und  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .<sup>[40]</sup> Das breite Signal um 1844 eV kann dabei dem Si- $1s \rightarrow 3p$ -Übergang zugeordnet werden. Die Ähnlichkeit dieses Spektrums mit den Spektren der Referenzverbindungen  $\alpha$ - und  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (z.B. im Ort des ersten Peaks) legt die Vermutung nahe, dass die Siliciumatome in



**Abbildung 3.** a) B-K-XANES-Spektren von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ , h-BN und c-BN;<sup>[38,39]</sup> b) Si-K-XANES-Spektren von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ ,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  und  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ;<sup>[40]</sup> c) N-K-XANES-Spektrum von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ ,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  und h-BN.

$\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  im Wesentlichen in Form von  $\text{SiN}_4$ -Umgebungen vorliegen. Abbildung 3 c zeigt die N-K-XANES-Spektren von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ , h-BN und  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Das Signal bei 402–404 eV in  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  und h-BN entstammt einem  $1s \rightarrow \pi^*$ -Übergang, während das Signal bei 406 bzw. 408 eV seinen Ursprung in einem  $1s \rightarrow \sigma^*$ -Übergang hat. Das Spektrum von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  lässt sich als Überlagerung der Spektren für  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  und h-BN auffassen und weist somit auf eine Koexistenz unterschiedlicher, annähernd trigonal-planarer  $\text{NB}_{3-x}\text{Si}_x$ -Umgebungen hin ( $0 \leq x \leq 3$ ). Eine wichtige Schlussfolgerung aus den XANES-Untersuchungen ist also das Vorliegen von trigonal-planaren  $\text{BN}_3$ -Umgebungen und tetraedrischen  $\text{SiN}_4$ -Umgebungen als den beiden wesentlichen Konstituenten des anorganischen Netzwerkes in a- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ .

Weitere experimentelle Hinweise auf das Vorliegen dieser Netzwerkpolyeder ergeben sich aus der Analyse der aus Neutronen-,<sup>[41,42]</sup> Elektronen-<sup>[34]</sup> und Röntgenstreuexperimenten (Synchrotron-Strahlung)<sup>[41]</sup> erhaltenen Paarkorrelationsfunktionen. Diese sind in Abbildung 4 zusammengestellt; die Peakmaxima, die für die Analyse der kurzreichweitigen Ordnung maßgeblich sind, finden sich in Tabelle 2.



**Abbildung 4.** Paarkorrelationsfunktionen aus Neutronenstreuung (a),<sup>[41,42]</sup> Elektronenstreuung (b)<sup>[34]</sup> und Röntgenstreuung (c).<sup>[41]</sup> Hierbei ist  $Q_{\text{max}}(\text{Neutronen}) = 50 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $Q_{\text{max}}(\text{Elektronen}) = 30 \text{ \AA}^{-1}$  und  $Q_{\text{max}}(\text{Röntgen}) = 24 \text{ \AA}^{-1}$ .  $Q_{\text{max}}$  ist der maximale Impulsübertrag.



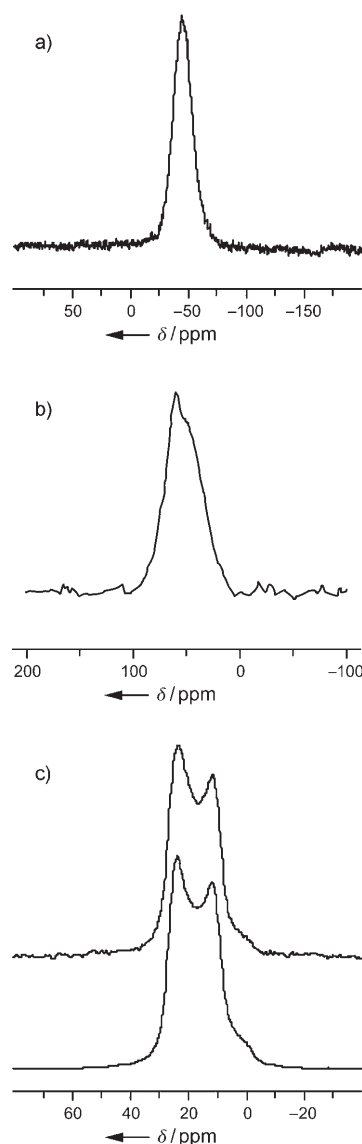
**Tabelle 2:** Positionen der ersten Maxima in den Paarkorrelationsfunktionen, die mit den jeweiligen Streumethoden erhalten wurden.

Streuverfahren	erstes Peakmaximum [Å]	zweites Peakmaximum [Å]
Elektronen	1.44	1.72
Röntgen	1.41	1.71
Röntgen $^{11}\text{B}^{[a]}$	1.40	1.72
Neutronen	1.45	1.72

[a]  $\text{Si}_3^{11}\text{B}_3\text{N}_7$ -Probe.

Zieht man alle möglichen Element-Element-Bindungen in  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  (d. h. Si-Si, Si-B, Si-N, B-B, B-N, N-N) in Betracht, so lässt sich das erste Maximum in der PCF nur mit einer B-N-Bindung in trigonal-planarer  $\text{BN}_3$ -Umgebung vereinbaren. Die B-N-Bindungslänge in h-BN beträgt 1.45 Å, wohingegen in tetraedrischer  $\text{BN}_4$ -Umgebung (c-BN) ein Wert von 1.56 Å beobachtet wird. Entsprechend lässt sich das zweite Peakmaximum der PCF Si-N-Bindungen in tetraedrischen  $\text{SiN}_4$ -Einheiten zuordnen. Aufgrund der eindeutigen Zuordnung lassen sich aus den PCFs über diese einfache Analyse hinausgehend die Koordinationszahlen für Si und B ermitteln. Für die Zahl der Stickstoffnachbarn der Silicium- und Boratome in  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  erhält man so Werte um 3.7–3.8 bzw. 2.8–2.9. Die Streuexperimente stützen somit eindeutig die obige Annahme von  $\text{BN}_3$ - und  $\text{SiN}_4$ -Umgebungen als Grundpolyeder des Netzwerkes in a- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ .

Als weitere unabhängige Sonde wurde hochauflösende MAS-NMR-Spektroskopie (MAS = Magic Angle Spinning) an  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  eingesetzt, um die obigen Befunde zu untermauern und das Vorhandensein weiterer lokaler Spezies zu prüfen. In einem MAS-NMR-Experiment gelingt es, diejenigen internen Wechselwirkungen, deren Orientierungsabhängigkeiten mit dem zweiten Legendre-Polynom ( $P_2(\cos\beta) = 0.5(3\cos^2\beta - 1)$ ) skalieren – dazu zählen die chemische Verschiebung, homo- und heteronucleare Dipolwechselwirkungen und die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung –, durch eine schnelle Probenrotation um den magischen Winkel ( $54.7^\circ$  relativ zum Magnetfeld) auszumitteln. Abbildung 5 zeigt die  $^{11}\text{B}$ -,  $^{15}\text{N}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren für  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Für die Spin- $1/2$ -Kerne  $^{15}\text{N}$  und  $^{29}\text{Si}$  bildet der isotrope Teil des Tensors der chemischen Verschiebung die einzig verbleibende Messgröße. Die beobachtete isotrope chemische Verschiebung für die  $^{29}\text{Si}$ -Kerne in  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  ( $-45.5$  ppm)<sup>[44]</sup> legt das Vorhandensein von ausschließlich tetraedrisch von Stickstoffatomen umgebenen Siliciumatomen nahe (vgl.  $\delta_{\text{iso}}^{29}\text{Si}(\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4) = -46$  und  $-48$  ppm)<sup>[43,44]</sup> und stützt eindeutig die Befunde der oben genannten Experimente. Für den Erhalt eines  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektrums mit akzeptablem Signal-zu-Rausch-Verhältnis erwies sich die Verwendung einer zu 100 % mit dem Isotop  $^{15}\text{N}$  angereicherten Probe als notwendig. Das Spektrum (Abbildung 5) lässt ein leicht asymmetrisches, breites und unstrukturiertes Signal um 59 ppm mit einer Halbwertsbreite von ca. 38 ppm erkennen. Der Bereich der chemischen Verschiebung deckt den typischen Verschiebungsbereich sowohl für  $^{14,15}\text{N}$  in h-BN um 63 ppm<sup>[45,46]</sup> als auch für  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  um 30 ppm<sup>[47]</sup> ab. Dies legt das Auftreten gemischter  $\text{NB}_{3-x}\text{Si}_x$ -Umgebungen nahe; eine Dekonvolution des Signals in die Einzelbeiträge der



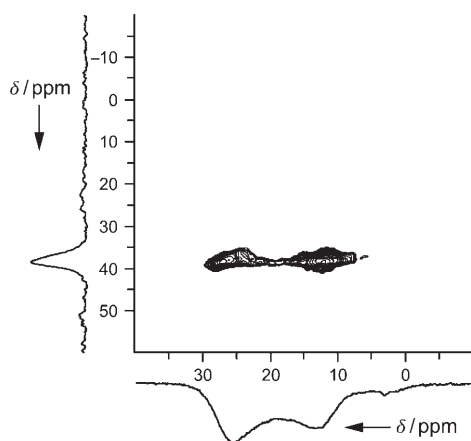
**Abbildung 5.** MAS-NMR-Spektren von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ .<sup>[44]</sup> a)  $^{29}\text{Si}$ ; b)  $^{15}\text{N}$ ; c)  $^{11}\text{B}$ . Das untere Spektrum in (c) ist eine Simulation des  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektrums unter Verwendung der im Text gegebenen Parameter.

verschiedenen Baueinheiten erscheint hingegen wenig sinnvoll.

Sind die Spektren für die Spin- $1/2$ -Kerne  $^{15}\text{N}$  und  $^{29}\text{Si}$  noch allein durch die isotrope chemische Verschiebung geprägt, so findet sich in den MAS-NMR-Spektren des Spin- $3/2$ -Kerns  $^{11}\text{B}$  in  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  eine starke Dominanz der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung, der einzigen Wechselwirkung, die mit dem vierten Legendre-Polynom skaliert und somit durch den MAS-Prozess nicht vollständig ausgemittelt wird. Eine Simulation der erhaltenen MAS-Linienform (unteres Spektrum in Abbildung 5c) liefert eine isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{\text{iso}} = 30.4$  ppm, eine Quadrupolkopplungskonstante  $C_Q = 2.9$  MHz sowie einen Asymmetrieparameter  $\eta_Q = 0.1$ . Auch hier stimmen die erhaltenen Werte exzellent mit den für h-BN publizierten überein ( $\delta_{\text{iso}} = 30.4$  ppm,  $C_Q = 2.9$  MHz,  $\eta_Q = 0$ ).<sup>[46,48]</sup> Allerdings kann die Gegenwart tetraedrisch von Stickstoffatomen koordinierter Boratome ( $\text{BN}_4$ -Umgebun-

gen) nach dem MAS-Experiment nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da das  $^{11}\text{B}$ -Signal einer solchen Spezies (einzelnes Signal um 0–5 ppm) stark mit der quadrupolar verbreiterten Linie der  $\text{BN}_3$ -Umgebungen überlagert und sich so einer eindeutigen Identifizierung entziehen könnte. Dieses Hindernis lässt sich mithilfe von Techniken überwinden, die in der Lage sind, das vierte Legendre-Polynom auszumitteln. Unter den Strategien, die zu diesem Zweck entwickelt wurden – Dynamic Angle Spinning (DAS),<sup>[49,50]</sup> Double Rotation (DOR)<sup>[51,52]</sup> oder Multiquanten-MAS (MQMAS)<sup>[53–57]</sup> –, hat sich die MQMAS-Spektroskopie wegen ihrer einfachen Implementierung und Handhabbarkeit durchgesetzt.

Bei der MQMAS-Spektroskopie wird die Evolution einer Multiquantenkohärenz mit der Evolution einer beobachtbaren Einquantenkohärenz in einem zweidimensionalen NMR-Experiment unter den Bedingungen schneller MAS korreliert. So gelingt die Trennung der isotropen chemischen Verschiebung und der quadrupolar verbreiterten Linienform. Abbildung 6 enthält das so aufgenommene  $^{11}\text{B}$ -MQMAS-



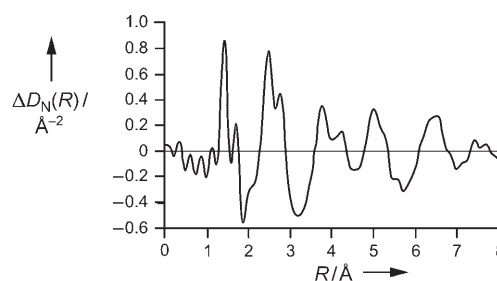
**Abbildung 6.**  $^{11}\text{B}$ -MQMAS-NMR-Spektrum von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . In der isotropen Projektion in  $F_1$  (vertikale Achse) wird nur ein Signal, das der trigonal koordinierten Boratome, beobachtet.

NMR-Spektrum für  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Das untere Spektrum parallel zur  $F_2$ -Achse repräsentiert das konventionelle MAS-NMR-Spektrum, die Projektion auf die  $F_1$ -Achse (senkrechte Achse) das isotrope Spektrum; in dieser Projektion ist die quadrupolare Verbreiterung effektiv eliminiert. Die Tatsache, dass diese Projektion nun lediglich ein Signal erkennen lässt, bestätigt die alleinige Präsenz einer trigonal-planar koordinierten Borspezies in  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Darüber hinaus liefern die kombinierten Ergebnisse der Streuexperimente und der MAS-NMR-Experimente einen tieferen Einblick in die Verteilung lokaler Spannungen innerhalb des amorphen Netzwerkes. Da die Streuexperimente durchweg scharfe Maxima in den jeweiligen Paarkorrelationsfunktionen erkennen lassen, was mit einer relativ engen Verteilung von Bindungslängen innerhalb des amorphen Netzwerkes einhergeht, muss die extrem große Linienbreite der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren ihren Ursprung notwendigerweise in einer weiten Verteilung der N-Si-N-Bindungswinkel haben. Zusammen mit der eher geringen Linienverbreiterung in den  $^{11}\text{B}$ -(MQ)MAS-NMR-Spektren – zurückzuführen auf die Rigi-

dität der  $\text{BN}_3$ -Einheiten – lassen diese Befunde darauf schließen, dass sich ein Großteil der lokalen Deformationen, die einem amorphen Netzwerk zu eigen sind, in den  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern akkumuliert.

### 2.2.2. Mittelreichweitige Ordnung

Die Kombination der Ergebnisse der unterschiedlichen lokalen Struktursonden identifiziert trigonal-planare  $\text{BN}_3$ - und tetraedrische  $\text{SiN}_4$ -Umgebungen als die beiden netzwerkbildenden Polyeder des dreidimensionalen Netzwerkes von  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Der logische nächste Schritt in der strukturellen Charakterisierung ist die Untersuchung der Verknüpfung dieser lokalen Polyeder zu einem ausgedehnten dreidimensionalen Netzwerk. Der Aufklärung dieser mittelreichweitigen Ordnung haben wir uns dabei auf zwei Wegen genähert: Ein Weg basiert auf der Analyse der Paarkorrelationsfunktionen hin zu höheren Abständen (2–5 Å). Wie aus Abbildung 4 ersichtlich, zeigen die Paarkorrelationsfunktionen dezidierte Maxima im Bereich von 2.5–3.0 sowie 4.3 Å. Die Maxima bei 2.49 und 2.9 Å, die sich in der aus Neutronendaten erhaltenen PCF klar unterscheiden lassen, können als typische Signaturen benachbarter Stickstoffatome in  $\text{BN}_3$ - bzw.  $\text{SiN}_4$ -Umgebungen gewertet werden. Weitergehende Informationen sind aus den PCFs jedoch nicht ohne weiteres erhältlich, da der Nachteil der Methode, die fehlende Elementselektivität, eine starke Überlagerung der Signaturen unterschiedlicher partieller Paarkorrelationsfunktionen nach sich zieht. Dies lässt sich jedoch mittlerweile zumindest teilweise umgehen, indem man unter Isotopen-Kontrastvariation arbeitet, einer Technik, die sich die unterschiedlichen Streulängen  $b_1$  zweier Isotope eines Elementes (z. B.  $b_1(^{14}\text{N}) = 9.37 \times 10^{-15} \text{ m}$ ,  $b_1(^{15}\text{N}) = 6.44 \times 10^{-15} \text{ m}$ ) zunutze macht. Befunde für  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  unter Verwendung der Kontrastvariation für Stickstoff sind in Abbildung 7 zusammengestellt. Bildet man die Fourier-Transformierte der Differenzintensitäten zweier Proben mit unterschiedlicher Isotopenkonzentration ( $\text{Si}_3^{11}\text{B}_3\text{N}_7$  und  $\text{Si}_3^{11}\text{B}_3^{15}\text{N}_7$ ), so lassen sich die Paarkorrelationsfunktionen von Atompaaaren ohne Stickstoffbeteiligung herausfiltern.<sup>[41,42]</sup> Die deutlich verringerte Intensität des Maximums um 2.74 Å in der Differenzfunktion (Abbildung 7) liefert somit einen klaren Beleg für den Beitrag eines Atompaares, an dem Stickstoff nicht beteiligt ist. Dies deutet



**Abbildung 7.** Fourier-Transformierte  $\Delta D_N(R)$  der Differenzfunktion erster Ordnung  $\Delta N(Q)$  zwischen den Neutronenmessungen für  $\text{Si}_3^{11}\text{B}_3\text{N}_7$  und  $\text{Si}_3^{11}\text{B}_3^{15}\text{N}_7$ . Indem die Differenz der Intensitäten für  $\text{Si}_3^{11}\text{B}_3\text{N}_7$  und  $\text{Si}_3^{11}\text{B}_3^{15}\text{N}_7$  gebildet wird, führt die Fourier-Transformation zu einer PCF, die nur Abstände unter Beteiligung des substituierten Elements (hier: Stickstoff) enthält.<sup>[41]</sup>



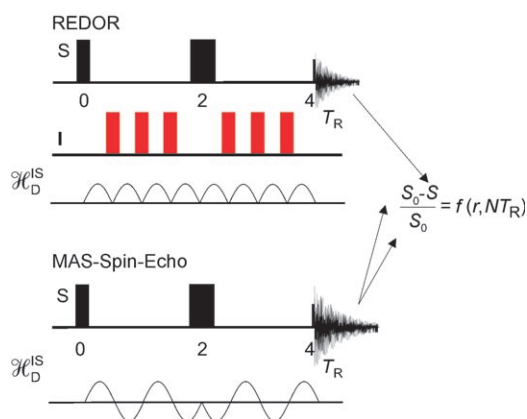
auf eine Si-B-Korrelation hin, was als erster Hinweis auf eine Si-N-B-Verknüpfung gewertet werden kann.

Der Nachweis einer solchen Verknüpfung sowie deren Quantifizierung lässt sich mithilfe der Festkörper(FK)-NMR-Spektroskopie führen. In diesem Längenbereich sind es die magnetischen Dipolwechselwirkungen, charakterisiert durch die Dipolkopplungskonstante [Gl. (1)], die sich zur Analyse

$$D = -\frac{\gamma_I \gamma_S \frac{\mu_0}{4\pi} \hbar}{2\pi r^3} \quad (1)$$

struktureller Aspekte nutzen lassen. Hierbei bezeichnen  $\gamma_I$  und  $\gamma_S$  die gyromagnetischen Verhältnisse für die beiden beteiligten Kernsorten, und  $r$  entspricht deren Abstand. Im Allgemeinen benötigt man die Informationen über die magnetische Dipolkopplung unter den hochauflösenden Bedingungen der MAS-NMR-Spektroskopie. Da diese Informationen im MAS-Experiment jedoch eliminiert sind, ist es notwendig, die heteronucleare Dipolkopplung durch Verwendung moderner Pulstechniken wie Rotational Echo Double Resonance (REDOR)<sup>[58–63]</sup> oder Rotational Echo Adiabatic Passage Double Resonance (REAPDOR)<sup>[64–66]</sup> selektiv wieder einzuführen. All diesen Methoden ist die Manipulation der Dipolwechselwirkungen durch rotorsynchronisierte Radiofrequenzimpulse gemeinsam; das allgemeine Prinzip ist in Abbildung 8 anhand der REDOR-Sequenz näher erläutert. Im Fall eines isolierten Zweispinsystems lässt sich durch Analyse der REDOR-Evolutionskurven gemäß Gleichung (2) der Kernverbindungsabstand  $r$  ermit-

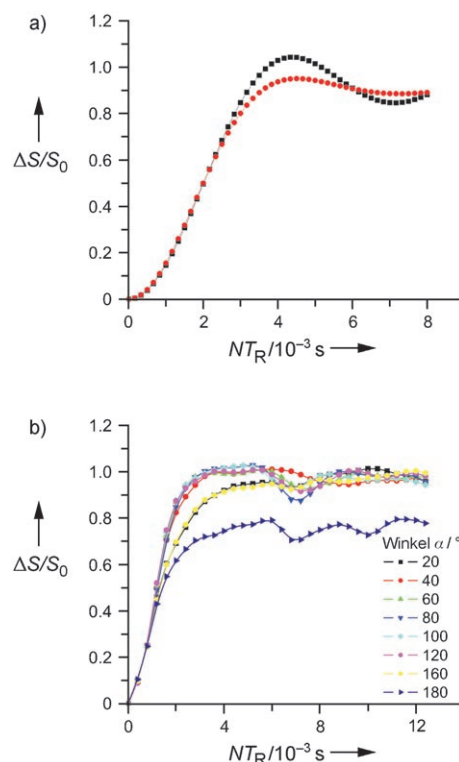
$$\frac{\Delta S}{S_0} = 1 - \frac{1}{4\pi S_0} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos \left[ 2\sqrt{2} N T_R D \sin 2\vartheta \sin \varphi \right] \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (2)$$



**Abbildung 8.** Das Prinzip von REDOR: Die durch den Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_D^{IS}$  beschriebene, über eine Rotorperiode  $T_R$  gemittelte heteronucleare Dipolwechselwirkung zwischen den Kernen S und I wird durch rotorsynchronisierte Pulse für die I-Spin-Spezies wieder eingeführt. Das S-Spin-Signal wird dabei durch eine ebenfalls rotorsynchronisierte Spin-Echo-Sequenz detektiert. Die dipolare Kopplung zwischen I- und S-Spins führt zu einer Abschwächung der S-Spin-Signalintensität (S) relativ zum Referenzsignal, das ohne I-Spin-Pulse ( $S_0$ ) aufgenommen wurde. Indem nun die Evolutionszeit  $NT_R$  variiert wird und das normierte Differenzsignal  $(S_0 - S)/S_0 = \Delta S/S_0$  als Funktion der Evolutionszeit verfolgt wird, erhält man die REDOR-Kurve. Aus dieser können die Abstände  $r$  zwischen den Kernen abgeleitet werden.

eln.<sup>[60]</sup>  $\vartheta$  und  $\varphi$  geben die Polarwinkel an, die die Lage des Hauptachsensystems relativ zum Laborachsensystem festlegen;  $N$  und  $T_R$  bezeichnen die Zahl der Rotorzyklen bzw. die Rotorperiode.

Für die Titelverbindung wird eine solch vereinfachte Analyse allerdings kaum zum Ziel führen. Vielmehr sind hier Verteilungseffekte, mögliche Mehrspinwechselwirkungen und die quadrupolare Natur des  $^{11}\text{B}$ -Kerns zu berücksichtigen. Voraussetzung für eine Analyse der dipolaren Evolutionskurven ist demnach die Kenntnis der Auswirkung solcher Störungen auf diese Experimente.<sup>[67]</sup> So illustriert Abbildung 9a den Einfluss einer Gauß-förmigen Verteilung von



**Abbildung 9.** a) Simulierte  $^{11}\text{B}$ - $\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-Kurven für ein isoliertes B-Si-Zweispinsystem. Für beide Kurven wurde ein Abstand der B-Si-Kerne von 2.74 Å zugrunde gelegt. Für die durch die roten Punkte gebildete Kurve wurde zusätzlich eine Gauß-Verteilung dieses Abstandes mit einer Halbwertsbreite von 0.5 Å angenommen. b) Simulierte REAPDOR-Kurven für ein  $\text{Si-B}_2$ -Dreispinsystem. Der Winkel  $\alpha$ , der von den beiden Dipolvektoren aufgespannt wird, wurde zwischen 20 und 180° variiert.<sup>[67]</sup> Zur Berechnung der Evolutionskurven wurde das Simulationspaket SIMPSON verwendet.<sup>[68]</sup>

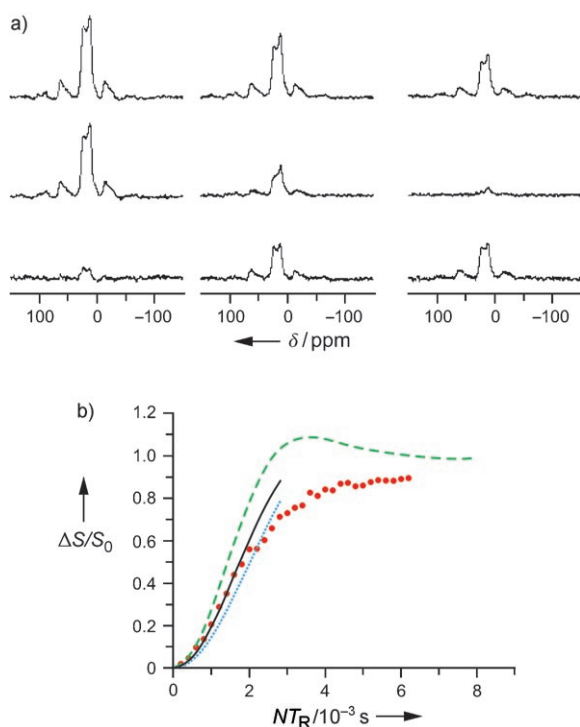
B-Si-Abständen auf eine  $^{11}\text{B}$ - $\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-Kurve. Als wesentliche Erkenntnis lässt sich hier festhalten, dass der Anfangsverlauf der REDOR-Kurve weitgehend unabhängig von einer solchen Verteilung ist. Erst bei langen Evolutionszeiten macht sich die Verteilung durch eine Dämpfung der Oszillationen bemerkbar. Auch eine Variation des Bindungswinkels  $\alpha$ , aufgespannt durch die beiden B-Si-Kernabstandsvektoren in einem  $\text{SiB}_2$ -Dreispinsystem, beeinflusst den Anfangsverlauf nur wenig, wie Abbildung 9b bestätigt.<sup>[67]</sup> Daher lassen sich die dipolaren Evolutionskurven zur Analyse der mittel-

reichweitigen Ordnung auch in Systemen mit Mehrspinwechselwirkungen und Verteilungseffekten heranziehen, wenn man die Datenanalyse auf deren Anfangsverlauf beschränkt. Damit reduziert sich die Bestimmung der mittelreichweitigen Ordnung mit dipolaren NMR-spektroskopischen Methoden auf die Aufklärung der zweiten Koordinationssphäre eines zentralen Silicium- oder Boratoms als Aufatom. Nimmt man den Kernabstand (aus der Analyse der PCFs, siehe Abschnitt 2.2.1) als festen Parameter, ermöglicht die Anwendung der dipolaren NMR-spektroskopischen Methoden die Ermittlung der Zahl der Silicium-/Boratome in der zweiten Koordinationssphäre eines entsprechenden Atoms.

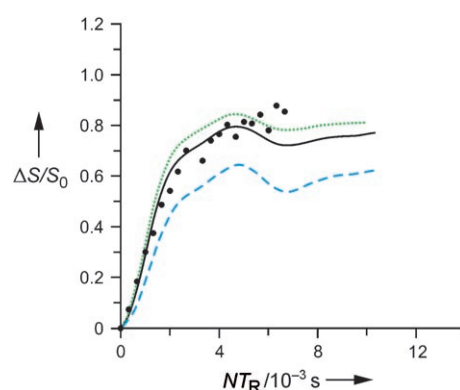
Für die Experimente fand eine zu 100% mit dem  $^{29}\text{Si}$ -Isotop angereicherte  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Probe Verwendung. Abbildung 10 fasst die Ergebnisse der  $^{11}\text{B}$ - $\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-Experimente an dieser Probe zusammen.<sup>[69,70]</sup> Die Spektren zeigen eine sukzessive Reduktion der Intensität des REDOR-Signals relativ zum Referenzsignal mit zunehmender dipolarer Evolutionszeit. Die resultierende REDOR-Kurve (Abbildung 10b) lässt sich nun hinsichtlich der Zahl der Siliciumkerne in der zweiten Koordinationssphäre eines zentralen Boratoms analysieren. Die Annahme einer einzelnen B...Si-Zweispinwechselwirkung mit einem Kernabstand von  $2.74 \text{ \AA}$

liefert die blau gepunktete Kurve in Abbildung 10b, die Simulation eines B-Si<sub>2</sub>-Dreispinsystems ( $r = 2.74 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 60^\circ$ ) führt zu der grün gestrichelten Kurve. Offensichtlich ergibt eine Überlagerung beider Beiträge gemäß  $0.44 (\text{BSi}_2) + 0.56 (\text{BSi})$  eine befriedigende Anpassung des Anfangsverlaufs der REDOR-Daten (durchgezogene Linie in Abbildung 10b). Aus dieser Anpassung lässt sich eine mittlere Zahl von  $1.4 \pm 0.1$  Siliciumatomen pro  $\text{BN}_3$ -Einheit ableiten, d. h., in  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  ist ein Boratom (über die drei Stickstoffatome) mit durchschnittlich 1.4 Siliciumatomen verknüpft. Damit zeigt sich die Zahl der Si-Nachbarn pro  $\text{BN}_3$ -Umgebung deutlich kleiner, als bei Vorliegen einer atomar homogenen Verteilung zu erwarten wäre (d. h. 3.43 Si und 2.57 B pro  $\text{BN}_3$ -Einheit sowie 4.57 Si und 3.43 B pro  $\text{SiN}_4$ -Einheit).

Dieser Befund kann nun durch zwei weitere unabhängige Experimente überprüft werden. Zum einen lässt sich mit einem  $^{29}\text{Si}$ - $\{^{11}\text{B}\}$ -REAPDOR-NMR-Experiment quasi in Umkehrung zum obigen  $^{11}\text{B}$ - $\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-Ansatz die Zahl der Boratome um eine zentrale  $\text{SiN}_4$ -Einheit ermitteln. REAPDOR bezeichnet dabei eine für Quadrupolkerne auf dem Dephasierungskanal optimierte Variante der REDOR-Spektroskopie. Die Ergebnisse dieses Experimentes sind in Abbildung 11 dargestellt.<sup>[67,70]</sup> In diesem Fall liefert die An-



**Abbildung 10.** a)  $^{11}\text{B}$ - $\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-Spektren für  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  als Funktion der Evolutionszeit  $NT_R$ . Oben:  $^{11}\text{B}$ -MAS-Spin-Echo-Spektren; Mitte:  $^{11}\text{B}$ - $\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-Spektren; unten: Differenzspektren. Die mit der Evolutionszeit zunehmende Abschwächung der REDOR-Signalintensität ist offensichtlich.<sup>[69]</sup> b) Resultierende  $^{11}\text{B}$ - $\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-Daten für  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  (●) zusammen mit simulierten REDOR-Dephasierungskurven, die unter der Annahme einer einzigen B-Si-Dipolwechselwirkung (.....) oder einer B-Si<sub>2</sub>-Dreispinwechselwirkung (---) berechnet wurden. In beiden Simulationen wurde ein Kernabstand von  $2.74 \text{ \AA}$  angenommen. Die durchgezogene Linie (—) entspricht einer gewichteten Überlagerung von Zwei- und Dreispinwechselwirkungen gemäß  $0.44 (\text{BSi}_2) + 0.56 (\text{BSi})$ .



**Abbildung 11.**  $^{29}\text{Si}$ - $\{^{11}\text{B}\}$ -REAPDOR-Evolutionskurve (●) für  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  und simulierte REAPDOR-Evolutionskurven.<sup>[67]</sup> Experimentelle Details:  $\nu_{\text{MAS}} = 5 \text{ kHz}$ ,  $\nu_{\text{RF}}(^{11}\text{B}) = 89 \text{ kHz}$ . Die gestrichelte Kurve (---) ergibt sich unter der Annahme einer einzigen Si-B-Dipolwechselwirkung, die gepunktete Kurve (.....) bei Annahme einer Si-B<sub>2</sub>-Dreispinwechselwirkung. Beide Simulationen wurden für einen B-Si-Kernabstand von  $2.74 \text{ \AA}$  durchgeführt.

passung eine mittlere Zahl von  $1.8 \pm 0.2$  Boratomen pro  $\text{SiN}_4$ -Einheit, d. h., ein Siliciumatom ist (über Stickstoffatome) mit durchschnittlich 1.8 Boratomen verknüpft. Auch hier zeigt sich das Resultat nicht mit der Annahme einer atomar homogenen Verteilung verträglich und stützt somit die Ergebnisse des  $^{11}\text{B}$ - $\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-Experimentes.

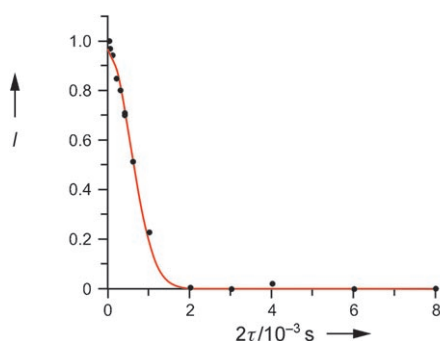
Einen komplementären Zugang zur Aufklärung der mittelreichweitigen Ordnung bietet die Ermittlung der Zahl der homonuclearen übernächsten Nachbarn eines zentralen Bor- oder Siliciumatoms. Dies ist am einfachsten mit der statischen Spin-Echo-Spektroskopie möglich, die für Spin- $1/2$ -Kerne wie  $^{29}\text{Si}$  quantitative Ergebnisse liefert. Der Spin-Echo-Zerfall lässt sich dabei im Allgemeinen mit einer Gauß-Funktion  $I/I_0 = \exp(-(2\tau)^2 M_2/2)$  modellieren.<sup>[71]</sup>  $2\tau$  gibt dabei die Evo-

lutionszeit an,  $M_2$  bezeichnet das zweite Moment, das nach der Van-Vleck-Gleichung<sup>[72]</sup> [Gl. (3)] einen Zugriff auf die

$$M_2 = \frac{3}{5} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_s^4 S(S+1) \hbar^2 \sum_{i \neq j} r_{ij}^{-6} \quad (3)$$

Kernabstände  $r_{ij}$  ermöglicht ( $S$  = Spinquantenzahl). Wegen der  $r^{-6}$ -Abhängigkeit tragen die ersten beiden Koordinations-sphären zu insgesamt 90–95 % zum gesamten zweiten Moment bei. Daher liefert eine Abschätzung von  $M_2$  die Zahl der homonuclearen Nachbarn in der zweiten Koordinations-sphäre und damit eine unabhängige Überprüfung der präsentierten REDOR- und REAPDOR-Ergebnisse.

Die Analyse der  $^{29}\text{Si}$ -Spin-Echo-Daten (Abbildung 12) führt zu einem  $M_2$ -Wert von  $3.1 \times 10^6 \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2}$ . Legt man einen



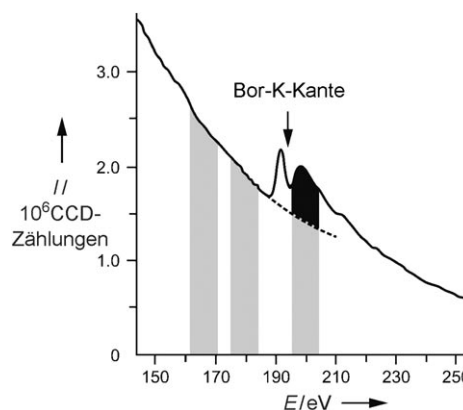
**Abbildung 12.**  $^{29}\text{Si}$ -Spin-Echo-NMR. Die Kreise (●) stellen die Intensität des Spin-Echo-Signals in Abhängigkeit von der Echozeit  $2\tau$  dar.<sup>[67]</sup> Die Linie (—) entspricht einer Anpassung, aus der sich  $M_2 = 3.1 \times 10^6 \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2}$  ergibt.

Si-Si-Abstand von  $2.98 \text{ \AA}$  (aus den PCFs) zugrunde, so trägt jedes Si-Si-Paar in diesem Abstand  $0.56 \times 10^6 \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2}$  zum zweiten Moment bei. Somit ergeben sich nach dieser Rechnung im Mittel 5.5 Siliciumatome in der zweiten Koordinations-sphäre eines zentralen Siliciumatoms. Dieser Befund ist in Einklang mit den Resultaten der REAPDOR-Messungen: Mit ca. zwei Boratomen (nach den REAPDOR-Ergebnissen) und ca. sechs Siliciumatomen (nach den Spin-Echo-Experimenten) sind alle acht freien Positionen der zweiten Koordinations-sphäre eines Siliciumatoms besetzt.

### 2.2.3. Langreichweitige Ordnung

Die Anwendbarkeit aller Interferenz-basierten Methoden zur strukturellen Charakterisierung amorpher Materialien beschränkt sich auf Längenskalen von  $< 8 \text{ \AA}$ , da die diesen Materialien inhärente Verteilung von Bindungswinkeln und -längen einen schnellen Abfall der Paarkorrelationsfunktionen bei größeren Abständen nach sich zieht. Die dipolaren NMR-Methoden sind im Allgemeinen ebenfalls auf diese Längenskala beschränkt, sodass die Anwendung dieser Methoden zur Aufklärung von Strukturdetails jenseits von  $8 \text{ \AA}$  kaum Erfolg verspricht. Gerade in diesem Längenbereich treten jedoch Effekte wie nanokristalline Ausscheidungen und Phasentrennungen in multinären Systemen auf, die die Materialeigenschaften ganz wesentlich beeinflussen. Abhilfe

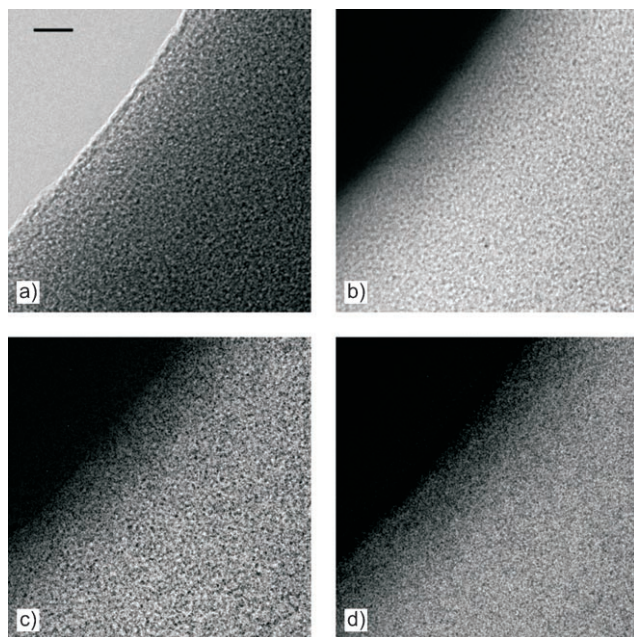
schaffen hier direkt abbildende Methoden wie Rasterelektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie oder Transmissionselektronenmikroskopie unter Verwendung von Energiefilterung (Energy filtered TEM, EFTEM).<sup>[34]</sup> So wurde EFTEM erfolgreich zur Charakterisierung der Titelverbindung eingesetzt. Abgesehen von den auf Elektronenstreuung basierenden Paarkorrelationsfunktionen, die in den vorherigen Abschnitten vorgestellt wurden und zur Aufklärung der kurz- und mittlereichweitigen Ordnung beitrugen, liefern TEM-Untersuchungen Elementverteilungskarten von Si, B und N in einer lateralen Auflösung von  $0.7 \text{ nm}$ . Abbildung 13



**Abbildung 13.** EELS-Spektrum (Intensität  $I$  gegen Energieverlust  $E$ ) von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Gezeigt ist der Bereich um die Bor-K-Kante. Der extrapolierte Hintergrund wird von dem Nachkantenbild abgezogen, um ein Maß für die Bor-Konzentration zu erhalten.<sup>[34]</sup>

zeigt das EELS-Spektrum von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  im Bereich der B-K-Kante. Mithilfe eines abbildenden Energiefilters am TEM kann ein Energiefenster aus dem EELS-Spektrum ausgewählt werden und ein Bild der räumlichen Intensitätsverteilung der in dieses Fenster inelastisch gestreuten Elektronen erzeugt werden. Normalerweise werden drei solcher Bilder generiert: Zwei Bilder für Energien unterhalb der Ionisierungsenergie des ausgewählten Elements (pre-edge images), die zur Berechnung des Hintergrunds dienen, sowie ein Bild oberhalb der Ionisationskante (post-edge image; siehe graue Bereiche in Abbildung 13). Nachdem der Hintergrund Pixel für Pixel vom post-edge image subtrahiert worden ist, rührt die verbleibende Elektronenintensität vom Zielelement her. Somit lässt sich nun die Verteilung dieses Elements qualitativ als eine Karte darstellen, wobei die jeweilige Konzentration des Elements über die einzelnen Pixel dieser Elementkarte quantitativ erschlossen werden kann. Die Elementverteilungskarten (in lateraler Auflösung von  $0.7 \text{ nm}$ ) von Bor, Silicium und Stickstoff für eine  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Probe sind in Abbildung 14 zusammen mit einer Hellfeldaufnahme desselben Probenbereichs wiedergegeben.<sup>[34]</sup> Die Elementverteilungskarten zeigen für alle beteiligten Elemente homogene Verteilungen, insbesondere sind keine Anzeichen für Clusterung oder Phasentrennung zu erkennen. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Probendicke von ca.  $5 \text{ nm}$  Projektionseffekte hervorrufen könnte. Mit einer solchen Probendicke wäre die vertikale Auflösung ungefähr um den Faktor





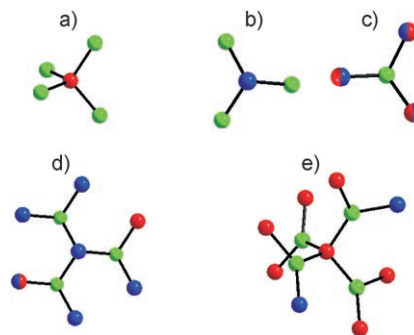
**Abbildung 14.** a) Hellfeld-Bild von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . b)–d) Elementverteilungen von Si (b), B (c) und N (d) für denselben Bereich.<sup>[34]</sup> Die Längenskala ist in allen Abbildungen 5 nm.

sieben geringer als die Lateralauflösung, was die Aufdeckung einer möglichen Phasentrennung durch besagte Projektionseffekte verhindern würde.<sup>[73]</sup>

Die makroskopische Ordnung der Titelverbindung wurde auch über eine Dichtebestimmung mit einem He-Pyknometer charakterisiert, wobei die Dichte zu  $1.899 \text{ g cm}^{-3}$  bestimmt wurde.

### 2.3. Die Struktur von $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ aus experimenteller Sicht

In diesem Abschnitt sollen die experimentellen Befunde für  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  bezüglich der kurz- und mittlereichweitigen Ordnung noch einmal zusammengefasst werden. Mithilfe von XANES, Beugungstechniken und MAS-NMR-Spektroskopie wurden tetraedrische  $\text{SiN}_4$ - und trigonal-planare  $\text{BN}_3$ - sowie  $\text{NB}_{3-x}\text{Si}_x$ -Einheiten als diejenigen Polyeder identifiziert, die die kurzreichweitige Ordnung in der Titelverbindung dominieren (Abbildung 15). Lokale Deformationen scheinen sich in den N-Si-N-Bindungswinkeln zu akkumulieren. Die Verknüpfung dieser Grundbausteine zum ausgedehnten dreidimensionalen Netzwerk ließ sich mithilfe der dipolaren NMR-spektroskopischen Methoden und der Analyse der Paarkorrelationsfunktionen studieren. Die Si-N-B-Verknüpfungen, die sich unter Verwendung von Isotopenkontrasttechniken aus den Neutronen-Paarkorrelationsfunktionen identifizieren ließen, wurden mithilfe der  $^{11}\text{B}$ - $^{29}\text{Si}$ -REDOR-,  $^{29}\text{Si}$ - $^{11}\text{B}$ -REAPDOR- sowie der  $^{29}\text{Si}$ -Spin-Echo-NMR-Spektroskopie bestätigt und quantifiziert. Die Resultate deuten auf eine teilweise Trennung der Bor- und Siliciumatome auf mittleren Längenskalen hin, wie in Abbildung 15 d,e skizziert. Nach den Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen ist ein zentrales Bor-Aufatom von vier bis fünf Bor-<sup>[67]</sup> und



**Abbildung 15.** Experimentell identifizierte Netzwerkfragmente in  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . a)–c) Lokale Netzwerkpolyeder  $\text{SiN}_4$ ,  $\text{BN}_3$  und  $\text{NB}_{3-x}\text{Si}_x$ ; d), e) ausgedehnte Netzwerkfragmente im Einklang mit den dipolaren NMR-Experimenten; Si rot, B blau, N grün.

nur ein bis zwei Siliciumatomen in der zweiten Koordinationssphäre umgeben. Gleichmaßen findet sich ein Siliciumatom (über die vier Stickstoffatome in der ersten Koordinationssphäre) im Mittel mit sechs Silicium- und zwei Boratomen als übernächsten Nachbarn verknüpft. Diese Strukturfragmente auf kurzen und mittleren Längenskalen bilden nun eine Basis und einen Prüfstand für die Modellierungen, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden.

## 3. Theorie

Für sich allein genommen reichen die experimentellen Daten nicht aus, ein komplettes Strukturmodell von  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  abzuleiten. Hierfür ist eine rechnerische Modellierung erforderlich.

### 3.1. Überblick über die Modellierungsverfahren

Da es zu Beginn der Untersuchungen nicht abzusehen war, ob und inwieweit der tatsächliche Syntheseweg Einfluss auf Struktur und Eigenschaften von  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  hat, wurden fünf Klassen von  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Modellen (A–E) auf unterschiedlichen Wegen generiert:<sup>[74]</sup>

- A: Abschrecken aus der Schmelze,
- B: Sintern aus Sub-Nanometer großen Kristalliten,<sup>[75]</sup>
- C: Aufbau von  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Clustern nach einem von Gladden<sup>[76]</sup> entwickelten und von Wefing<sup>[77]</sup> adaptierten Verfahren mit anschließender Sinterung dieser Cluster,
- D: ungeordnete Atomstrahlabscheidung, modelliert mithilfe eines Algorithmus zur Generierung zufälliger dichter Kugelpackungen,<sup>[78]</sup>
- E: der tatsächliche, relativ aufwändige Weg über die Polymerisierung von Einkomponentenvorstufen, ähnlich einem Sol-Gel-Verfahren.<sup>[79,80]</sup>

Alle Modelle der Klassen A–E umfassten 700–1300 Atome. Der Simulations-/Relaxations-Teil der Modellierung wurde im Rahmen sowohl von Moleküldynamik- als auch von Monte-Carlo-Simulationen bei konstantem Volumen bzw. Druck durchgeführt. Bei Modellen der Klasse A bestanden

die Anfangskonfigurationen aus gut äquilibrierten Schmelzen, bei Modellen der Klasse B war der Ausgangspunkt eine Mischung von BN- und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Nanokristalliten, und die zu sinternden Cluster (Klasse C) wurden durch die zitierten „build-up/build-down“-Algorithmen erzeugt. Schließlich wurden die Anfangskonfigurationen der Klasse D durch eine optimale Platzierung der Si- und B-Atome in die Lücken von dichten Zufallspackungen der Stickstoffatome generiert.

Die experimentell untersuchten Proben von  $\alpha\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  waren über die Vorstufenroute synthetisiert worden. Wir beschreiben in der Folge kurz die Schritte, die wir bei der Modellierung (E) dieses Syntheseweges vorgenommen haben – Details können Lit. [79,80] entnommen werden. Zunächst befinden sich die Vorstufenmoleküle mit einem Überschuss  $\text{NH}_3$  in Lösung; die „Reaktionsgeschwindigkeit“ der Moleküle hängt von der Zahl der verfügbaren reaktiven Stellen pro Molekül und ihrer Konzentration in der Lösung ab. Nach der Verknüpfung mehrerer Vorstufenmoleküle zu einem größeren Aggregat wird sich das entstandene Oligomer im Mittel viel langsamer bewegen als die noch verbliebenen Vorstufen- und  $\text{NH}_3$ -Moleküle. Somit können die Oligomere als im Wesentlichen stationär angesehen werden und fungieren damit als Kondensationszentren für die noch mobilen Reaktanten. Dies ermöglicht uns die Modellierung dieser letzten Phase der Polymerisation in Form eines Vielfachkondensationsprozesses individueller Oligomere und Monomere. Am Ende dieses Stadiums werden viele isolierte Oligomere vorliegen, die sich nun langsam zum Polymer vernetzen. Diese Entwicklung wird modelliert, indem man die Oligomere statistisch verteilt auf ein Gitter positioniert und ihren Durchschnittsabstand schrumpfen lässt, bis sie miteinander in Wechselwirkung treten und Bindungen bilden können. Der abschließende Pyrolyseschritt vom Polymer zur Keramik wird durch eine Monte-Carlo-Simulation bei  $T = 1200\text{ K}$  simuliert. Zwar bleibt diese Temperatur weit unterhalb der berechneten Schmelztemperatur des Systems ( $T_{\text{Schmp.}}(\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7^{\text{krist.}}) \approx 2500\text{ K}$  und  $T_{\text{Schmp.}}(\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7^{\text{amorph}}) \approx 2000\text{ K}$ ), unter diesen Bedingungen rekombinieren allerdings die meisten der noch vorhandenen gebrochenen („dangling“) Bindungen des Polymers.

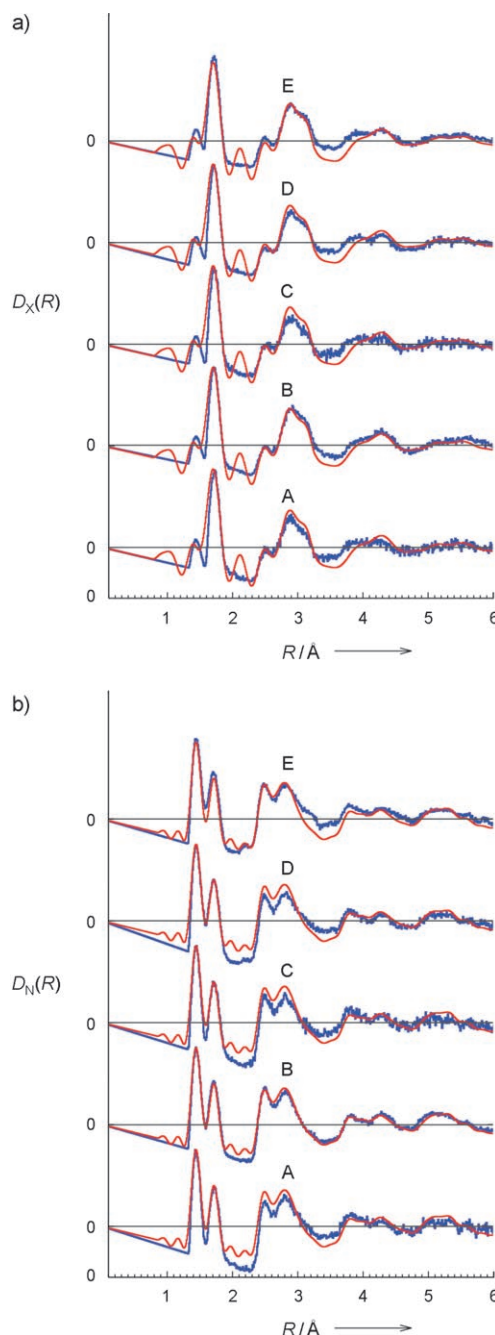
Für jeden der Fälle A–E wurden Rohmodelle erzeugt, die anschließend unter Einsatz von Monte-Carlo- und konjugierten Gradienten-Methoden bei konstantem Volumen bzw. Druck energieminiert wurden. Wir haben hierbei ein empirisches Potential aus der Literatur<sup>[81]</sup> verwendet, das aus Ab-initio-Rechnungen an molekularen Fragmenten sowie aus Struktur- und Elastizitätsdaten der binären Verbindungen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und BN abgeleitet worden war. Schließlich haben wir die erzeugten Strukturen jeweils hinsichtlich der radialen Paar-korrelations- und Winkelverteilungsfunktionen, der mittleren Koordinationszahlen innerhalb der ersten und zweiten Nachbarsphären um die Atome und der Ringstatistik analysiert. Ein direkter Vergleich kann dann mit der gemessenen PCF und den ersten und zweiten Koordinationsphären erfolgen. Aus den experimentellen Daten ist der Zugriff auf die Winkelverteilungen allerdings nur indirekt möglich; gleiches gilt für die dritte Nachbarsphäre sowie für die Ringgrößen und -verteilungen. In Abschnitt 3.2 werden die Struktureigenschaften der Modelle kurz beschrieben sowie ihre Ähn-

lichkeiten und Unterschiede diskutiert, sowohl in Bezug aufeinander als auch bezüglich der experimentellen Daten.

### 3.2. Struktureigenschaften der Modelle der fünf Klassen

#### 3.2.1. Paarkorrelationsfunktionen

Abbildung 16 zeigt einen Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Neutronen(N)- und Röntgen(X)-Paarkorrelationsfunktionen  $D_{\text{N/X}}(R)$ . Alle aus den Modellen



**Abbildung 16.** Vergleich von Röntgen- (a) und Neutronen-PCFs (b) mit den für die fünf Modellklassen A (Schmelze), B (Nanokristallit), C (Molecular Modeling), D (dichte Zufallspackung) und E (Sol-Gel-Verfahren) berechneten PCFs.<sup>[74]</sup> —: experimentelle Daten; —: aus dem jeweiligen Modell abgeleitete Kurve.

bestimmten Funktionen stimmen in ihrem allgemeinen Verlauf mit den experimentellen Funktionen überein. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, können nun den Peaks in den experimentellen PCFs individuelle Atomabstände gemäß den Mo-

**Tabelle 3:** Peaklagen in den experimentellen Paarkorrelationsfunktionen von  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  und die entsprechenden Atomabstände, die sich aus den Modellen ergeben.<sup>[a]</sup>

Peak (Experiment)	Paare/Abstände (Modelle) <sup>[b]</sup>
1.43	B-N (I) 1.43
1.72	Si-N (I) 1.72
2.5	N-N (I) 2.50, B-B (I) 2.50
2.8	N-N (II) 2.71, Si-B (I) 2.75
3.0	B-N (II) 2.90, Si-Si (I) 3.0, Si-N (II) 3.1
3.8	B-N (III) 3.80
4.2	Si-N (III) 4.20, B-B (II) 4.25
5.0–5.5	N-N (III) 5.2, B-B (III) 5.0, B-N (IV) 5.2, Si-Si (II) 5.5

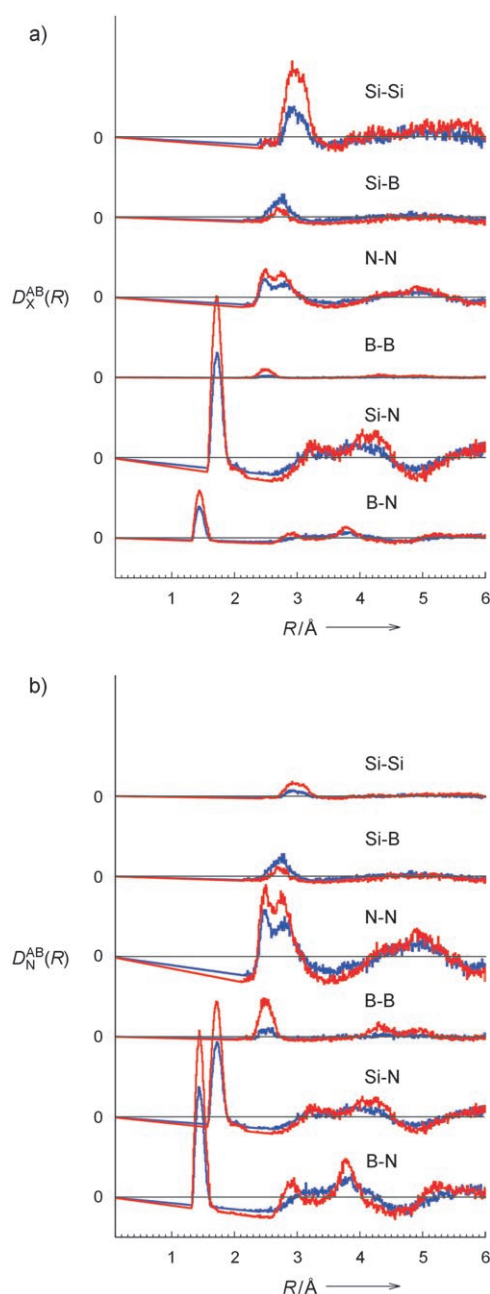
[a] Die angegebenen experimentellen Daten sind die Mittelwerte über die Maxima der Konturen, die in den mit Röntgen-, Neutronen- und Elektronenstreuung bestimmten PCFs sichtbar sind.<sup>[41]</sup> [b] Durchschnitte der interatomaren Abstände der Modelle A–E. Alle Abstände sind in Ångström angegeben. Römische Ziffern werden zur Nummerierung von Atomelementpaaren verwendet, die zu mehr als einem Peak in der experimentellen Paarkorrelationsfunktion beitragen.

dellen zugeordnet werden (siehe auch Abbildung 17). Die beste quantitative Übereinstimmung wurde dabei für das Kristallfragment- (Klasse B) und das Sol-Gel-Modell (Klasse E) erhalten.

Anhand der computergenerierten Strukturmodelle lassen sich Eigenschaften der amorphen Struktur analysieren, die experimentell nicht direkt zugänglich sind. Dies ermöglicht es z. B., die Interpretation der experimentellen PCFs abzusichern und zu erweitern. Die für die Modelle A und B berechneten partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $D_{N/X}^{AB}(R)$  für Neutronen- und Röntgenstreuexperimente sind in Abbildung 17 dargestellt. Die Zuordnung der ersten Peaks und Schultern bis etwa 3.1 Å stimmt mit der in Tabelle 3 überein, die allein nach Abstandskriterien vorgenommen wurde. Die flachen Maxima zwischen etwa 3.8 und 4.2 Å in der experimentellen Paarkorrelationsfunktion (Abbildungen 16 und 17) können jetzt mit den Abständen eines Bor- oder Siliciumatoms zum drittnächsten Nachbarstickstoffatom in Verbindung gebracht werden, desgleichen die Oszillationen bei ca. 5.0–5.5 Å mit N-N- und Si-N-Abständen (Tabelle 3). Weiterhin resultieren kleine Peaks in den B-B-, Si-B-, Si-Si- und N-(Si/B)-N-partiellen Paarkorrelationsfunktionen bei ca. 2.05, 2.2 und 2.6 Å, die auf kantenverknüpfte Polyeder hinweisen. Diese Details sind in den experimentellen Paarkorrelationsfunktionen nur andeutungsweise zu erkennen.

### 3.2.2. Lokale Koordination und Winkelverteilungsfunktionen

Aus der Verteilung der Koordinationszahlen in den optimierten Modellen ergibt sich für Silicium vorwiegend Vier, für Bor und Stickstoff Drei als (bevorzugte) Koordinationszahl. Dabei ist die Streuung um den Mittelwert bei Silicium größer als bei Bor. Dies gilt für alle Modellklassen. Unter-



**Abbildung 17.** Vergleich von Röntgen- (a) und Neutronen-partiellen (b) Paarkorrelationsfunktionen  $D_{N/X}^{AB}(R)$ , die für die Modelle der Klassen A (blau) und B (rot) berechnet wurden.<sup>[74]</sup>

schiede zwischen den Modellen verschiedener Klassen kann man in der Verteilung der Stickstoff-Koordinationssphären  $\text{NB}_{3-x}\text{Si}_x$  erkennen. Diese Verteilung von  $\text{NB}_{3-x}\text{Si}_x$ -Einheiten zeigt für die Modelle der Klassen A, C und D eine Präferenz für  $\text{NB}_1\text{Si}_2$ - und  $\text{NB}_2\text{Si}_1$ -Einheiten, wohingegen die Modelle der Klassen B und E einen höheren Anteil an  $\text{NSi}_3$ - und  $\text{NB}_3$ -Einheiten enthalten.

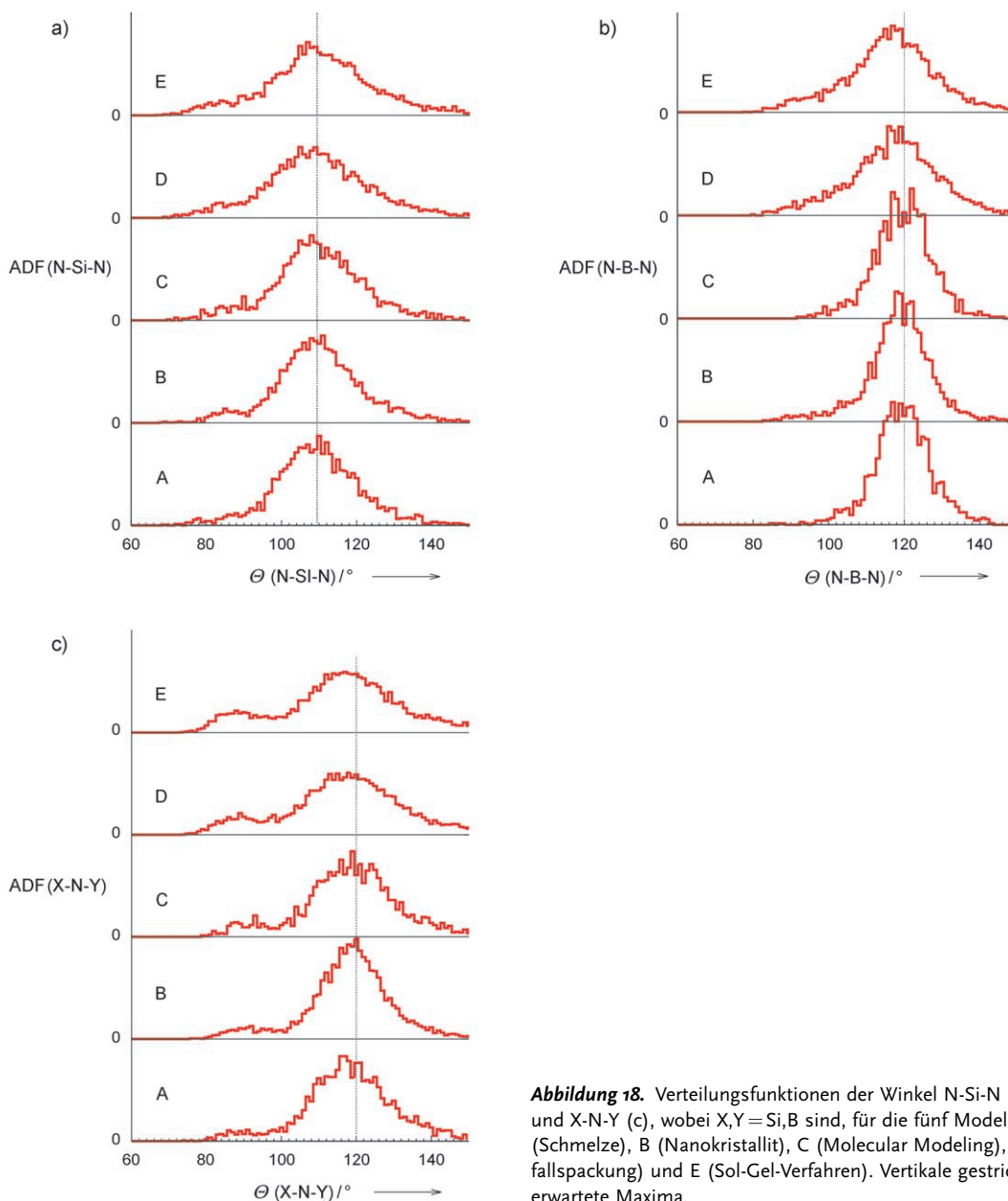
Ähnlich wie die in Abschnitt 3.2.3 diskutierten Ringgrößenverteilungen sind die Winkelverteilungsfunktionen für computergenerierte Modelle einfach zu berechnen, während sie experimentell nicht direkt zugänglich sind. Die Kenntnis dieser Verteilungsfunktionen kann uns demnach bei der In-



terpretation subtilerer Aspekte der experimentellen Daten helfen. Wie aus Abbildung 18 zu ersehen, entsprechen die Maxima der Verteilungsfunktionen für die N-Si-N-, N-B-N- und (B/Si)-N-(B/Si)-Winkel bei allen Modellen den für eine tetraedrische bzw. trigonale Koordination erwarteten. Alle Modelle zeigen in den N-Si-N- und speziell in den (B/Si)-N-(B/Si)-Verteilungen ein kleines Maximum um  $90^\circ$ . Dies stimmt mit der Beobachtung überein, wonach in allen Modellen eine gewisse Menge kantenverknüpfter  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder und  $\text{BN}_3$ -Dreiecke vorkommt. Die interatomaren Abstände  $d_{90}(\text{X}-\text{Y})$ , mit  $\text{X}, \text{Y} = \text{Si}$  oder  $\text{B}$ , die zu diesen  $90^\circ$ -Winkeln gehören, betragen  $d_{90}(\text{B}-\text{B}) \approx 2.02 \text{ \AA}$ ,  $d_{90}(\text{Si}-\text{B}) \approx 2.23 \text{ \AA}$  und  $d_{90}(\text{Si}-\text{Si}) \approx 2.44 \text{ \AA}$ . Da diese Werte nahe bei anderen häufig auftretenden interatomaren Abständen liegen, werden sie sich in den integralen experimentellen Paarkorrelationsfunktionen allenfalls als kleine Schultern größerer Peaks bemerkbar machen.

### 3.2.3. Zweite Koordinationssphären und Ringstatistik

Während alle Modelle in der ersten Koordinationssphäre sowohl für die Abstände als auch für die Winkel jeweils ähnliche Verteilungen aufweisen, unterscheiden sich die Modellklassen deutlich in der zweiten Koordinationssphäre (Kation-Kation). Die Modelle der Klassen B und E enthalten mehr Si-Si- und B-B-Kontakte der übernächsten Nachbarn als alle anderen Modelle und stimmen somit am besten mit dem Experiment überein. Ein Vergleich der Ringgrößenverteilungen der verschiedenen Modelle (Tabelle 4) zeigt, dass ca. 5–7 % Vierringe ( $\text{Si}_2\text{N}_2$ ,  $\text{B}_2\text{N}_2$  und  $\text{SiBN}_2$ ) in Modellen der Klassen A–C und ca. 8–10 % in den Klassen D und E vorliegen. Die Vierringe können mit kleinen Maxima um  $90^\circ$  in den Winkelverteilungsfunktionen sowie Schultern in den partiellen Paarkorrelationsfunktionen in Verbindung gebracht werden. Bei der Zusammensetzung viergliedriger



**Abbildung 18.** Verteilungsfunktionen der Winkel N-Si-N (a), N-B-N (b) und X-N-Y (c), wobei  $\text{X}, \text{Y} = \text{Si}, \text{B}$  sind, für die fünf Modellklassen A (Schmelze), B (Nanokristallit), C (Molecular Modeling), D (dichte Zufallspackung) und E (Sol-Gel-Verfahren). Vertikale gestrichelte Linien: erwartete Maxima.

**Tabelle 4:** Anteil von  $n$ -gliedrigen Ringen in den Modellklassen A–E.<sup>[a]</sup>

	Vierringe	Sechsringe	Achtringe
A	0.05	0.28 [0.01]	0.39
B	0.06	0.41 [0.35]	0.32
C	0.07	0.27 [0.02]	0.37
D	0.10	0.24 [0.06]	0.36
E	0.08	0.28 [0.11]	0.31

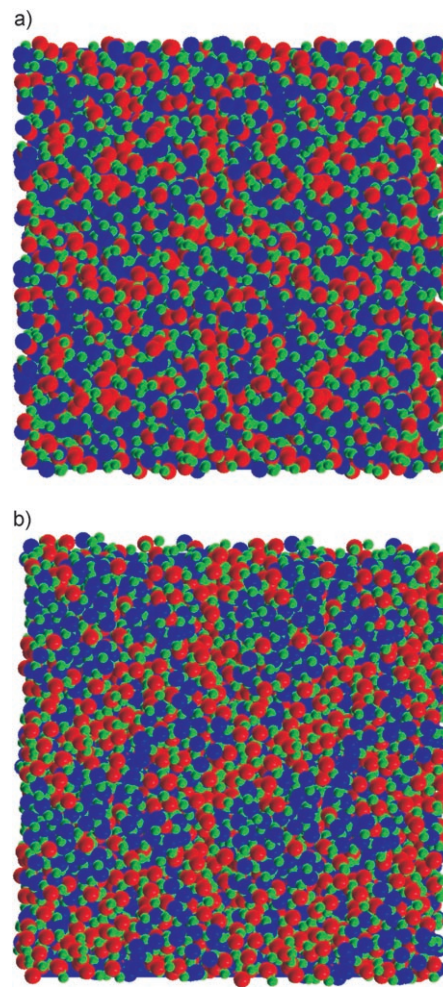
[a] Der relative Anteil von Borazinringen ist in Klammern angegeben.

Ringe kann keine Präferenz für Kantenverknüpfung zwischen zwei  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern gegenüber einer Verknüpfung zwischen einem  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder und einem  $\text{BN}_3$ -Dreieck beobachtet werden. Der höchste Anteil an sechsgliedrigen Ringen kommt in den Kristallfragment-basierten Modellen (B) vor, die anfangs in der Startkonfiguration eine große Zahl an Borazin- ( $\text{B}_3\text{N}_3$ ) und  $\text{Si}_3\text{N}_3$ -Ringen enthalten, und zwar zu je 40 %. Ein wesentlicher Teil der Anfangsstruktur ist also während des „Sinterns“ unverändert geblieben. In den Modellen der Klassen A, C und D dagegen liegen bezogen auf die Kationen vorwiegend gemischte Sechsringe vor; nur die Modelle der Klasse E weisen einen erhöhten Anteil an Borazinringen auf.

### 3.2.4. Strukturunterschiede zwischen den Modellklassen

Die Strukturunterschiede zwischen den Modellklassen treten besonders deutlich in der zweiten Koordinationssphäre (B–B, Si–B und Si–Si in den partiellen Paarkorrelationsfunktionen) zutage (Abbildung 17). Die Modelle der Klasse A (Schmelzmodell, blaue Kurven) enthalten beispielsweise mehr Si–B- und weniger B–B- und Si–Si-Paare bei übernächsten Nachbarn als die Modelle der Klasse B. Eine Häufung von homoatomaren B–B- und Si–Si-Kontakten bei übernächsten Nachbarn entspricht Konzentrationsschwankungen im Sub-Nanometerbereich. Dies ist auch in den Darstellungen kompletter Strukturmodelle der Klassen A und E in Abbildung 19 gut erkennbar. Bezogen auf die zweiten Koordinationssphären ähnelt Klasse E der Klasse B, während die Klassen C und D der Klasse A entsprechen. Diese Aufteilung der Modelle in zwei Gruppen ist auch aufgrund der Ringgrößenverteilung berechtigt, da die Modelle B und E einen erhöhten Anteil an Borazinringen aufweisen. Die alternierende Abfolge der Kationen in den aus der Schmelze erzeugten Strukturmodellen erinnert an die empirische Löwenstein-Regel.<sup>[82]</sup> Danach sollte das real verfügbare, über den Sol-Gel-Prozess hergestellte  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  weniger stabil sein als eine hypothetische, durch Abschrecken einer Schmelze erzeugte Keramik. Im Einklang mit einer solchen Vermutung ist die durchschnittliche Energie von Modellen der Klasse A niedriger als die von Modellen der Klasse E (siehe Abschnitt 3.3 unten).

Die hier erörterten Unterschiede in den Paarverteilungsfunktionen zwischen den jeweiligen Modellklassen sind größer als die Breite der entsprechenden Verteilungen innerhalb einer Klasse (Tabelle 5). Demnach sollte es möglich sein, amorphe Modifikationen von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  zu unterscheiden, wenn erst einmal ihre Synthese auf den jeweiligen, unterschiedlichen Synthesewegen realisiert werden konnte.



**Abbildung 19.** Modelle der Struktur von  $\text{a-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  für die Klassen A (a) und E (b), die durch das Abschrecken einer  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Schmelze bzw. durch Nachstellen der Sol-Gel-Route generiert wurden. Die Kationenverteilung im Modell der Klasse A ist homogen, im Modell der Klasse E heterogen. Die Strukturen sind als Kugelmodelle dargestellt, wobei die roten, blauen und grünen Kugeln den Si-, B- bzw. N-Atomen entsprechen. Die abgebildeten Modelle haben eine Kantenlänge von ca. 4,5 nm.

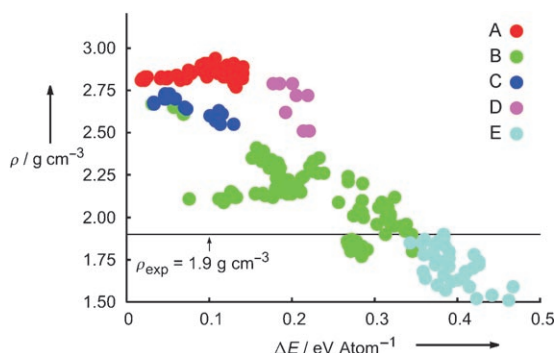
**Tabelle 5:** Breite der Verteilung in den aus Neutronenstreuung gewonnenen Paarkorrelationsfunktionen  $\Delta_{YY}D_N(R)$  und  $\Delta_{YZ}D_N(R)$  der Modelle aus den Klassen Y, Z = A–E.<sup>[a]</sup>

	A	B	C	D	E
A	0.15	0.38	0.32	0.17	0.93
B	0.38	0.09	0.44	0.30	0.60
C	0.32	0.44	0.20	0.25	0.81
D	0.17	0.30	0.25	0.18	0.71
E	0.93	0.60	0.81	0.71	0.13

[a] Die Breite der internen Verteilung in den Paarkorrelationsfunktionen  $\Delta D^Y(R)$  innerhalb einer Klasse Y, die  $n_Y$  Einzelmodelle enthält, ist  $\Delta_{YY}(D^Y(R)) = (1/N_R) \sum_{i=1}^{N_R} \sum_{m=1}^{n_Y} [D^m(R_i) - \langle D^Y(R) \rangle]^2$ . Dabei ist  $\langle D^Y(R) \rangle = (1/n_Y) \sum_{m=1}^{n_Y} D^m(R)$  der Mittelwert der Paarkorrelationsfunktion bei dem Abstand  $R_i$  und  $D^m(R)$  der Wert der Paarkorrelationsfunktion bei  $R_i$  des Modells  $m$  aus der Klasse Y.  $N_R$  ist die Zahl der berücksichtigten Abstände  $R_i$ . Um die Paarkorrelationsfunktionen von Modellen, die zu verschiedenen Klassen Y und Z gehören, zu vergleichen, berechnen wir  $\Delta_{YZ}D(R) = (1/N_R) \sum_{i=1}^{N_R} [\langle D^Y(R) \rangle - \langle D^Z(R) \rangle]^2$ .

### 3.3. Dichte und Stabilität der Hohlräume

Die makroskopische Dichte ist eine weitere Größe, die einen Vergleich der Modellklassen mit dem Experiment ermöglicht. Sie ist eine besondere Herausforderung an die Modellierung, da die Dichte entscheidend von der Gestalt des Netzwerks im Längenbereich von 0.5–2 nm abhängt. Gerade dieser Bereich ist allerdings dem Experiment fast unzugänglich, sieht man von Kleinwinkelröntgenbeugung oder Neutronenbeugung unter sehr günstigen Bedingungen ab. Es fehlen daher für die Modellierung wichtige Informationen, z. B., ob in  $\alpha\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  kleine ( $\varnothing \approx 0.5\text{--}2\text{ nm}$ ) stabile Hohlräume enthalten sind. Die für die verschiedenen Modelle berechneten Dichten sind in Abbildung 20 dargestellt.<sup>[74]</sup> Die



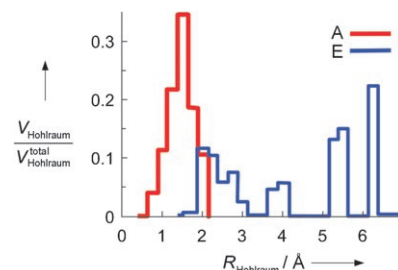
**Abbildung 20.** Auftragung der Dichte  $\rho$  gegen die Energiedifferenz  $\Delta E$  (zwischen dem jeweiligen Modell und der hypothetischen ternären kristallinen Verbindung  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ <sup>[7]</sup>) für Modelle der fünf Klassen A (Schmelze), B (Nanokristallit), C (Molecular Modeling), D (dichte Zufallspackung) und E (Sol-Gel-Verfahren).<sup>[74]</sup>

beste Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen wieder das Kristallfragment-Modell (Klasse B) und insbesondere das Sol-Gel-Modell (Klasse E). Subtrahiert man jedoch das Volumen der Hohlräume vom Gesamtvolumen des jeweiligen Modells, weisen die verbleibenden (hohlraumfreien) Bereiche der Modelle in allen Fällen (Klassen A–E) eine Dichte von  $\rho^{\text{dicht}} \approx 2.5\text{--}2.8\text{ g cm}^{-3}$  auf. Dieser Wert passt sehr gut zu den Dichten der hypothetischen kristallinen ternären Verbindungen ( $\rho^{\text{krist.}} \approx 2.9\text{ g cm}^{-3}$ )<sup>[7,83]</sup> sowie zu dem entsprechend gewichteten Durchschnitt der experimentellen Dichten von kristallinem h-BN und  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ( $\bar{\rho} \approx 2.75\text{ g cm}^{-3}$ ). Diese Betrachtung legt nahe, dass der Grund für die überraschend niedrige Dichte von  $\alpha\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  das Vorhandensein stabiler Hohlräume (Käfige) mit Radien zwischen 3 und 10 Å ist.

Nun wird die Struktur von realem  $\alpha\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  bedingt durch den beschrittenen Syntheseweg viele Fehlstellen und -verknüpfungen aufweisen, was auch die Bildung von Hohlräumen unterschiedlicher Größe erwarten lässt. Die gute Übereinstimmung der Dichte der Sol-Gel-Modelle mit dem Experiment ist daher in sich konsistent und rechtfertigt das Vertrauen in diese Klasse von Modellen. Gemäß der Auftragung der Dichte gegen die potentielle Energie von Modellen aller Klassen (A–E) in Abbildung 20 ist die Energie des Modells jeweils umso niedriger, je höher seine Dichte ist. Dies unterstreicht erneut, wie wichtig es ist, die Details des Syntheseweges bei der Modellierung von  $\alpha\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  zu be-

rücksichtigen – der Ansatz, einfach die Konfiguration des amorphen Stoffes mit der niedrigsten Energie zu suchen, würde das Ziel verfehlen und Strukturen mit viel zu hoher Dichte generieren!

Die Verteilung der Hohlraumgrößen der Modelle der Klassen A und E des  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  ist in Abbildung 21 dargestellt.<sup>[84]</sup> Beide Strukturen weisen kleine Löcher im Bereich



**Abbildung 21.** Verteilung der Hohlraumgrößen für Modelle der Klassen A (Schmelze) und E (Sol-Gel). Die Verteilungen sind auf das Gesamtvolumen der Hohlräume in den Modellen normiert.

unterhalb 2 Å auf, welche die allgemeinen Packungseinschränkungen der  $\text{SiN}_4$ -Polyeder und der  $\text{BN}_3$ -Dreiecke innerhalb des kovalenten Netzwerks widerspiegeln. In dieser Hinsicht ähneln beide der (hypothetischen) kristallinen Verbindung,<sup>[7]</sup> die naturgemäß eine sehr enge Größenverteilung der Lücken zeigt. Zugleich enthalten jedoch die Konfigurationen, die über den Sol-Gel-Weg erzeugt wurden, viele vergleichsweise große Hohlräume mit Radien bis 7 Å. Tempern (in silico) bei niedrigen Temperaturen über einen langen Zeitraum führt sowohl innerhalb der abgeschreckten Schmelze als auch in den Sol-Gel-Modellen zu einer redistributiven Vergrößerung. Allerdings sind die Effekte nicht sehr groß, und man stellt keine maßgebliche Änderung in der Gesamtdichte fest. Wenn dagegen ein Kristallfragment- oder ein Sol-Gel-Modell bei konstantem Druck über die Schmelztemperatur erhitzt wurde, vergrößerte sich seine Dichte wegen der Eliminierung größerer Hohlräume von 2.2 bzw.  $1.9\text{ g cm}^{-3}$  auf  $2.6\text{ g cm}^{-3}$ . Dies zeigt erneut, dass das Abschrecken aus der Schmelze thermodynamisch stabilere Modelle erzeugt als z. B. die Polymerroute. Während der Synthese nach der Polymerroute bleibt das System immer weit unterhalb der Schmelztemperatur. Diese großen Hohlräume sollten daher (bis hinauf zu etwa 1500 K) relativ stabil sein.

Eine Untersuchung der Stabilität von Hohlräumen in einem System aus 5200 Atomen mit einer Anfangsdichte von  $\rho = 1.9\text{ g cm}^{-3}$  bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes ergab eine langsame Verdichtung des Systems.<sup>[84]</sup> Die Dichte wuchs logarithmisch mit der Zeit an, wobei größere Hohlräume stabiler waren als kleinere. Demnach sollten die großen Hohlräume im Innern von  $\alpha\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  bis zu einer Temperatur von etwa 1500 K weitgehend stabil bleiben. Die gleiche Zeitabhängigkeit tritt auch bei der sehr langsamen Absenkung der Energie während des Alterungsprozesses auf, wie im Rahmen von Langzeitsimulationen für  $\alpha\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes beobachtet wurde.<sup>[85]</sup> Das Verhalten des nanoporösen Materials unter



hohem Druck<sup>[84]</sup> könnte bedeutende Auswirkungen auf sein Anwendungspotenzial haben. Simulationen mit konstantem Druck (1–50 GPa) bei 300 K zeigen, dass sich das System stark verdichtet, wobei ein Großteil dieser Verdichtung nicht reversibel ist. Für Maximaldrücke über 15 GPa wird nach Entlastung auf Normaldruck ein Sättigungswert für die Dichte von ca. 2.8–3.0 g cm<sup>-3</sup> beobachtet. Bei einer Temperatur von 1500 K findet eine sehr viel schnellere Verdichtung auf ca. 2.8 g cm<sup>-3</sup> statt, und zwar für alle Drücke oberhalb von 1 GPa.<sup>[86]</sup>

### 3.4. Volumeneigenschaften

Steht ein zuverlässiges Strukturmodell zur Verfügung, so können die physikalischen Eigenschaften der Verbindung berechnet werden. Ein kurzer Überblick über verschiedene Eigenschaften von a-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> wird in diesem Abschnitt präsentiert. Die Berechnung der Phononenzustandsdichte VDOS( $\tilde{\nu}$ )<sup>[74,89]</sup> (Abbildung 22) und der Kompressibilitätsmoduln  $B$  der Modelle<sup>[74]</sup> ( $B$  lag im Bereich von 70 bis 180 GPa) erfolgte mit dem GULP-Programm.<sup>[88]</sup> Die allgemeine Form der VDOS mit Maxima um etwa 1500 und 1000 cm<sup>-1</sup>, die wahrscheinlich den B-N- bzw. Si-N-Streckschwingungen zuzuordnen sind,<sup>[90]</sup> bleibt bei allen Modellen gleich. Die Schallgeschwindigkeit  $v_s$  kann aus der Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Wärmepulses<sup>[92]</sup> abgeschätzt werden; daraus ergibt sich  $v_s \approx 3\text{--}4 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$  für a-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>.<sup>[93]</sup> Dieser Wert liegt im Bereich der Schallgeschwindigkeiten, die man bei Experimenten an kristallinem  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $v_s \approx 1.1 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$ )

und h-BN ( $v_s \approx 7 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$ ) gefunden hat. Die Wärmeleitfähigkeit lässt sich berechnen, indem man in der Simulation einen stationären Wärmefluss durch das System erzeugt;<sup>[92]</sup> wir finden eine Wärmeleitfähigkeit von  $\kappa \approx 4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für a-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>,<sup>[93]</sup> die nur eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweist. Da die aus dem Experiment bestimmte Leitfähigkeit typischerweise um einen Faktor 3–5 größer als diejenige aus den Simulationen ist,<sup>[92,93]</sup> sollte der tatsächliche Wert für a-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> bei  $\kappa \approx 15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  liegen.

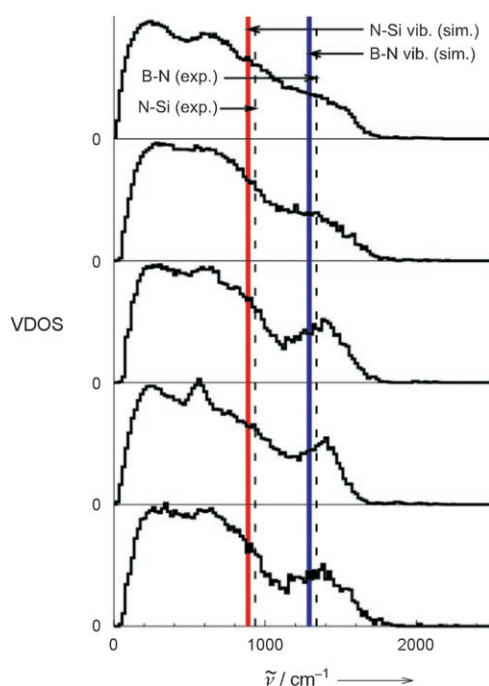
Ein metastabiles Phasendiagramm<sup>[89,94]</sup> für das System Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> wurde aus Monte-Carlo-Simulationsrechnungen über lange Zeitintervalle über einen großen Temperatur- und Volumenbereich eines Ensembles aus 702 Atomen abgeleitet. Wir sprechen von einem „metastabilen Diagramm“, da im festen Zustand die energetisch niedrigste Phase einer gewichteten Mischung von  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und h-BN entspricht, gefolgt von den ternären kristallinen Modifikationen<sup>[7,83]</sup> von Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>. Bei sehr kleinen Kristalliten verliert die polykristalline Mischung aus  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und h-BN natürlich an Stabilität gegenüber der amorphen Phase; der kritische Durchmesser dafür beträgt  $d_{\text{krit.}} \approx 30 \text{ \AA}$ .<sup>[89,94]</sup> Dieses Ergebnis erklärt den Fehlschlag des Versuchs, a-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> durch Sintern einer Mischung aus BN- und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Mikrokristalliten (Durchmesser ca. 500 nm) zu synthetisieren.<sup>[23]</sup> Aus einem Vergleich der entsprechenden freien Energien lässt sich zudem grob der Druck abschätzen, der zur Unterdrückung der Entwicklung von N<sub>2</sub> aus der kondensierten Phase von Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> im Bereich der Schmelztemperatur notwendig wäre:  $p_{\text{Limit}}(2000 \text{ K}) \approx 4 \text{ GPa}$ .

Nicht zuletzt ist es von großem praktischem Interesse, Einblicke in den Alterungsprozess der Nitridkeramik a-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> zu gewinnen. Besonders wertvoll sind Angaben über die Wahrscheinlichkeit, mit der bei typischen Anwendungstemperaturen Strukturänderungen, z.B. Ausscheidungen kristalliner Phasen, auftreten. Solche würden naturgemäß zu einer Schwächung des isotropen ungeordneten Bindungsnetzwerkes führen. Die Simulationen<sup>[85]</sup> deuten auf eine langsame Alterung in logarithmischer Abhängigkeit von der Zeit bei Temperaturen zwischen 1200 und 1700 K für a-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> hin. Ferner sollte aus der Schmelze erzeugtes Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> im Temperaturbereich 1700–2500 K einen Glasübergang aufweisen. Hierbei wird natürlich ein Stickstoffpartialdruck angenommen, der ausreicht, um die Zersetzung der ternären Schmelze zu verhindern.

### 4. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Bisher ist Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> nur als ungeordnetes nichtkristallines Netzwerk zugänglich. Da es keine signifikanten Abweichungen von der Idealzusammensetzung zeigt, gleicht a-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> in dieser Hinsicht Quarzglas und kann als ein ternäres nitridisches Analogon von a-SiO<sub>2</sub> betrachtet werden. Die kompliziertere Zusammensetzung von a-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> erschwert natürlich die Strukturanalyse. Andererseits kann man erwarten, dass die breitere Auswahl an Aufatomen für strukturempfindliche Sonden eine größere Bandbreite an Informationen liefert.

Die Verwendung möglichst vieler unterschiedlicher strukturempfindlicher Sonden hat sehr konsistente Ergeb-



**Abbildung 22.** Berechnete Phononenzustandsdichten VDOS von Modellen der Klassen A–E; im Bild von unten (A) bis oben (E).<sup>[74]</sup> Rote und blaue vertikale Linien entsprechen den Schwingungen, die durch Beiträge von SiN<sub>4</sub>- bzw. BN<sub>3</sub>-Baueinheiten dominiert sind. Gestrichelte Linien deuten die Positionen von Si-N- und B-N-Schwingungen in den experimentellen Infrarotspektren<sup>[91]</sup> von a-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> an.

nisse geliefert. Insbesondere hat der Einsatz von einander überlappenden Sonden, die also auf die gleiche Struktureigenschaft ansprechen, sowie von Kombinationen einander ergänzender Sonden zu eindeutigeren und zuverlässigeren experimentellen Ergebnissen geführt. So ist jetzt gut belegt, dass die ersten Koordinationssphären von Silicium tetraedrisch und diejenigen von Bor und Stickstoff trigonal-planar sind. Interessanterweise zeigen die Linienformen in den NMR-spektroskopischen Experimenten eine recht große Varianz der inhomogenen Linienverbreiterungen. Während der Quadrupolübergang bei Bor eine Linienform ergibt, die genau dem Signal von hexagonalem BN entspricht, ist das Signal von Silicium deutlich breiter als das entsprechende Signal der Referenzverbindung  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Folglich weist Bor eine praktisch ideale trigonal-planare Koordination auf, während sich die meisten der Deformationen, die als Folge der unvermeidbaren mechanischen Spannungen im amorphen Netzwerk auftreten, in den Siliciumumgebungen akkumulieren. Auch die  $^{15}\text{N}$ -Linie ist deutlich verbreitert. Dies ist leicht einsichtig, da vier unterschiedliche, angenähert trigonal-planare Umgebungen  $\text{NB}_{3-x}\text{Si}_x$  zum Signal beitragen. Überraschenderweise wird für die Schalen der übernächsten Nachbarn eine Art Segregation beobachtet: Statt einer zufälligen Verteilung der Kationen findet man eine Präferenz für das Vorliegen von Siliciumatomen als übernächsten Nachbarn von Silicium, und entsprechendes gilt für Bor.

Diese Beobachtungen mit Sonden, die auf die lokale Umgebung ansprechen, wurden durch Messungen der mittelreichweitigen und langreichweitigen räumlichen Korrelationen im System ergänzt. Die für  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  aus Röntgenstreuung (Synchrotron) und Neutronenstreuung ermittelten PCFs zeigen alle erwarteten strukturellen Aspekte. Allerdings ist es nicht möglich, die vollständige Struktur aus diesen bruchstückhaften Informationen zu erzeugen. Ein Grund dafür ist der Mangel an eindeutiger Strukturinformation im Längenbereich zwischen einigen Ångström und einigen Nanometern. Ein weiterer Grund ist, dass alle Sonden auch im besten Fall nur statistische Informationen liefern. Grundsätzlich kann eine Vielzahl von Strukturmodellen erdacht werden, die alle Messdaten reproduzieren können, solange kein weiteres Kriterium herangezogen wird, um zwischen ihnen zu ent- und unterscheiden.

Aus den genannten Gründen ist es daher notwendig, die experimentellen Sonden mit Computersimulationen zu ergänzen. Dazu wurden Strukturmodelle durch rechnerische Verfahren generiert und anschließend durch Abgleich mit den experimentellen Befunden validiert. Da anfangs nicht ersichtlich war, in welchem Umfang der tatsächliche Syntheseweg die Struktureigenschaften der amorphen Keramik bestimmen würde, wurden fünf Klassen von Modellen erzeugt, von denen jede nach einem anderen hypothetischen Syntheseweg gestaltet wurde (Abschrecken aus der Schmelze, Sintern von Nanokristallen, Wachstum und Sintern von Clustern, Filmabscheidung und die Polymerroute). Ein Vergleich dieser Modelle mit den experimentellen Befunden zeigt, dass die kurzreichweitige Ordnung in allen Modellen gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Allerdings wiesen die PCFs der Modelle der verschiedenen Klassen jenseits der Peaks, die den nächsten Nachbarn zugeordnet

sind, signifikante Unterschiede auf. Eine zufrieden stellende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist nur bei zwei Modellen zu finden, nämlich den Nanokristallit- und den Sol-Gel-Modellen. Auch hinsichtlich der experimentell gefundenen, inhomogenen Verteilung der übernächsten Nachbarn zeigen diese Modelle die beste Übereinstimmung. Bemerkenswerterweise haben die Atomkonfigurationen dieser zwei Strukturmodellklassen systematisch eine höhere Energie als diejenigen der anderen drei Klassen. Offensichtlich ist die partielle Separierung der Kationen im Sub-Nanometerbereich auf einer rein thermodynamischen Basis mit der Minimierung der Energie als einzigem Kriterium nicht erklärbar.

Die besten simulierten Modelle stimmen selbst in Details gut mit den experimentellen Resultaten überein. So findet man z. B. die stärksten Abweichungen von der idealen lokalen Umgebung bei Silicium. Diese äußern sich in einer Streuung der lokalen Koordinationszahlen und in einer breiten Verteilung der N-Si-N-Winkel. Sogar die Kantenverknüpfung von Polyedern, wie sie sich aus den Berechnungen ergibt, kann Schultern in der experimentellen PCF zugeordnet werden, die vorher nicht erklärbar waren. Eine derart gute Übereinstimmung sowohl bei globalen als auch lokalen Struktureigenschaften gibt uns die Sicherheit, ein Strukturmodell nahe der Realität generiert zu haben.

Die niedrige im Experiment für  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  gefundene Dichte (nur  $\frac{2}{3}$  des für eine binäre Mischung aus BN und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  erwarteten Wertes) deutet auf eine relativ offene Struktur hin. Eine vergleichbar niedrige Dichte wurde auch im Rahmen der Simulationen der Vorstufenroute gefunden (als der einzigen der fünf Modellklassen). Auch zeigen die Relaxationen von Konfigurationen mit Sub-Nanometer großen Poren jeweils bei konstanter Temperatur eine hohe strukturelle Stabilität bis zu relativ hohen Temperaturen. Weitere Volumeneigenschaften wie die spezifische Wärme, der Kompressionsmodul oder die Wärmeleitfähigkeit konnten bei Kenntnis der Struktur berechnet werden; die zugehörigen Experimente wurden allerdings noch nicht durchgeführt.

Die hier vorgestellten Untersuchungen unterstreichen die Notwendigkeit, bei der Modellierung der Struktur eines amorphen Materials seinen Syntheseweg zu berücksichtigen. Bei  $\alpha\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  bedeutet dies, die Einzelschritte der Polykondensation in Lösung ebenso zu modellieren wie die Alterung des Polymers und schließlich dessen Pyrolyse.

*Die hier vorgestellten Arbeiten wurden großzügig vom Fonds der Chemischen Industrie, der Max-Planck-Gesellschaft und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 408 an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn) gefördert. Die Autoren danken allen Mitarbeitern und Kollegen für ihre wertvolle Unterstützung; ihre Beiträge sind im Literaturverzeichnis aufgeführt. Es ist uns ein besonderes Anliegen, die stets angenehme und effiziente Zusammenarbeit mit allen am SFB 408 beteiligten Kollegen zu würdigen. Schließlich gilt unser Dank Dr. Alexander Hannemann für seine kompetente Hilfe bei der Fertigstellung des Manuskriptes.*

Eingegangen am 24. November 2005

- [1] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3841–3851.
- [2] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, New York, **1983**.
- [3] S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*, Longman Scientific & Technical, Essex, **1990**.
- [4] C. A. Angell, *Science* **1995**, *267*, 1924–1934.
- [5] C. A. Angell, B. E. Richards, V. Velikov, *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, A75–A94.
- [6] D. J. Wales, *Energy Landscapes with Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses*, Cambridge University Press, **2004**.
- [7] J. C. Schön, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1358–1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1286–1304.
- [8] J. C. Schön, M. Jansen, *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 307–325; J. C. Schön, M. Jansen, *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 361–383.
- [9] M. Jansen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3896–3917; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3747–3766.
- [10] O. Mishima, L. D. Calvert, E. Whalley, *Nature* **1985**, *314*, 76–78.
- [11] C. A. Tulk, C. J. Benmore, J. Urquidí, D. D. Klug, J. Neufeind, B. Tomberli, P. A. Egelstaff, *Science* **2002**, *297*, 1320–1323.
- [12] Rein formal bezeichnet man ein System als ergodisch, wenn für alle Observablen das Zeitmittel über (unendlich lange) Trajektorien gleich dem Ensemblemittel ist. Falls dies zutrifft, sind auf das betreffende System die Verfahren der statistischen Mechanik des Gleichgewichts anwendbar, und in der Regel kann ein ergodisches System als im thermodynamischen Gleichgewicht angesehen werden. Merkmale von nichtergodischem Verhalten sind unter anderem Alterungsphänomene, (Zeit-)Ratenabhängigkeit von Observablen oder Verletzungen des Fluktuations-Dissipations-Theorems. Anzumerken ist, dass einige Untersysteme auf der Beobachtungszeitskala näherungsweise ergodisch sein können, auch wenn das System als Ganzes nicht ergodisch ist. Solchen so genannten lokal ergodischen Regionen<sup>[8]</sup> entsprechen z. B. metastabile Verbindungen.
- [13] M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3728–3739.
- [14] F. H. Stillinger, T. A. Weber, *Phys. Rev. A* **1982**, *25*, 978–989.
- [15] F. H. Stillinger, *Science* **1995**, *267*, 1935–1939.
- [16] C. A. Angell, *The Landscape Paradigm* **1996**, 1–30.
- [17] A. Heuer, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4051–4054.
- [18] J. C. Schön, P. Sibani, *J. Phys. A* **1998**, *31*, 8165–8178.
- [19] W. Kob, *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, R85–R115.
- [20] S. Sastry, P. G. Debenedetti, F. H. Stillinger, T. B. Schroder, J. C. Dyre, S. C. Glotzer, *Physica A* **1999**, *270*, 301–308.
- [21] L. Angelani, G. Parisi, R. Ruocco, G. Vilianni, *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 1681–1691.
- [22] H. P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 271 (Hrsg.: M. J. Hampden-Smith, W. G. Klemperer, C. J. Brinker), S. 821–826, MRS, Warrendale, **1992**.
- [23] M. Jansen, P. Baldus, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 338–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 328–344.
- [24] M. Jansen, *Solid State Ionics* **1997**, *101–103*, 1–7.
- [25] M. Jansen, H. Jüngermann, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, *2*, 150–157.
- [26] „Amorphous Multinary Ceramics in the Si-B-N-C System“: M. Jansen, B. Jäschke, T. Jäschke, *Struct. Bonding (Berlin)* **2002**, *101*, 138–191, zit. Lit.
- [27] P. Baldus, M. Jansen, D. Sporn, *Science* **1999**, *285*, 699–703.
- [28] K. Su, E. E. Remsen, G. A. Zank, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 547–556.
- [29] O. Funayama, T. Kato, Y. Tashiro, T. Isoda, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 717–723.
- [30] F. Aldinger, M. Weinmann, J. Bill, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 439–448.
- [31] D. Srivastava, E. N. Duesler, R. T. Painer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *6*, 855–859.
- [32] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, *Nature* **1996**, *382*, 796–798.
- [33] Abhängig von den Details der Synthese (Wahl der Vorstufenmoleküle, Verknüpfungsreagentien, Atmosphäre und Temperaturprogramm während der Pyrolyse etc.) erhält man Keramiken, die sich z. B. in ihrem Kohlenstoffgehalt unterscheiden. Unser Augenmerk liegt auf der prototypischen ternären Nitridkeramik a-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>, da ihre Zusammensetzung im Unterschied zu derjenigen von z. B. SiBN<sub>3</sub>C genau definiert ist.
- [34] D. Heinemann, W. Assenmacher, W. Mader, M. Kroschel, M. Jansen, *J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 3746–3753.
- [35] Zur Definition der mittelreichweitigen Ordnung verwenden wir das Abstandskriterium, das üblicherweise bei NMR-Messungen Anwendung findet. Alternative Definitionen beziehen sich z. B. auf die gegenseitige Orientierung der Koordinationspolyeder und lassen daher den Bereich der mittelreichweitigen Ordnung bei etwa 4 Å beginnen.
- [36] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 178–180.
- [37] W. Raberg, V. Lansmann, M. Jansen, K. Wandelt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2760–2762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2646–2648.
- [38] R. Franke, St. Bender, I. Arzberger, J. Hormes, M. Jansen, H. Jüngermann, J. Löffelholz, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, *354*, 874–878.
- [39] R. Franke, St. Bender, H. Jüngermann, M. Kroschel, M. Jansen, *J. Electron Spectrosc.* **1999**, *101–103*, 641–645.
- [40] R. Franke, J. Hormes, *SFB-408-Arbeits- und Ergebnisbericht 1995–1997*, Bonn, **1998**.
- [41] R. M. Hagemayer, U. Müller, C. J. Benmore, J. Neufeind, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2865–2870.
- [42] R. M. Hagemayer, U. Müller, M. Jansen, *Physica B* **2000**, *276–278*, 423–424.
- [43] K. R. Carduner, C. S. Blackwell, W. B. Hammond, F. Reidinger, G. R. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4676–4679.
- [44] U. Müller, W. Hoffbauer, M. Jansen, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2341–2346.
- [45] G. Jeschke, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1342–1343; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1282–1283.
- [46] G. Jeschke, W. Hoffbauer, M. Jansen, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1998**, *12*, 1–7.
- [47] R. K. Harris, M. J. Leach, D. P. Thompson, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 320–323.
- [48] G. Jeschke, M. Kroschel, M. Jansen, *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *260*, 216–227.
- [49] B. F. Chmelka, K. T. Mueller, A. Pines, J. Stebbins, Y. Wu, J. W. Zwanziger, *Nature* **1989**, *339*, 42–43.
- [50] K. T. Mueller, J. H. Baltisberger, E. W. Wooten, A. Pines, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7001–7004.
- [51] A. Samoson, E. Lippmaa, *J. Magn. Reson.* **1989**, *84*, 410–416.
- [52] K. T. Mueller, Y. Wu, B. F. Chmelka, J. Stebbins, A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 32–38.
- [53] A. Medek, J. S. Harwood, L. Frydman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12779–12787.
- [54] A. Medek, L. Frydman, *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 263–277.
- [55] J.-P. Amoureux, M. Pruski, D. P. Lang, C. Fernandez, *J. Magn. Reson.* **1998**, *131*, 170–175.
- [56] J.-P. Amoureux, C. Fernandez, S. Steuernagel, *J. Magn. Reson. Ser. A* **1996**, *123*, 116–118.
- [57] L. B. Alemany, S. Steuernagel, J.-P. Amoureux, R. L. Callender, A. K. Barron, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1999**, *14*, 1–18.
- [58] T. Gullion, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **1989**, *81*, 196–200.
- [59] Y. Pan, T. Gullion, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **1990**, *90*, 330–340.
- [60] A. E. Bennet, R. G. Griffin, S. Vega, *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 33, Springer, Berlin, **1994**.
- [61] L. van Wüllen, B. Gee, L. Züchner, M. Bertmer, H. Eckert, *Ber. Bunsen-Ges.* **1996**, *100*, 1539–1549.



- [62] L. van Wüllen, L. Züchner, W. Müller-Warmuth, H. Eckert, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1996**, 6, 203–212.
- [63] T. Gullion, *Magn. Reson. Rev.* **1997**, 17, 83–131.
- [64] T. Gullion, *J. Magn. Reson.* **1995**, 117, 326–329.
- [65] T. Gullion, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 246, 325–330.
- [66] L. Chopin, S. Vega, T. Gullion, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4406–4409.
- [67] L. van Wüllen, U. Müller, M. Jansen, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2347–2352.
- [68] M. Baks, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **2000**, 147, 296–330.
- [69] L. van Wüllen, U. Müller and M. Jansen, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2574–2576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2519–2521.
- [70] L. van Wüllen, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 223–229.
- [71] D. Lathrop, D. Franke, R. Maxwell, T. Tepe, R. Flesher, Z. Zhang, H. Eckert, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1992**, 1, 73–83.
- [72] J. H. van Vleck, *Phys. Rev.* **1948**, 74, 1168–1183.
- [73] K. D. Schulmeister, Dissertation, Universität Bonn, **2003**.
- [74] A. Hannemann, J. C. Schön, H. Putz, T. Lengauer, M. Jansen, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 144201.
- [75] A. Hannemann, J. C. Schön, C. Oligschleger, M. Jansen in *Proc. DGK-Workshop on Struktur und Eigenschaften nichtkristalliner Materialien – Meßdaten und Strukturmodelle (Wolfersdorf, September 1999)* (Hrsg.: B. Müller), Universität Jena **1999**; siehe auch: Cond-Mat/0001319.
- [76] L. F. Gladden, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, 119, 318–330.
- [77] S. Wefing, *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, 244, 89–111.
- [78] A. Hannemann, J. C. Schön, M. Jansen, *Comput. Phys. Commun.* **2002**, 144, 284–296.
- [79] J. C. Schön, A. Hannemann, M. Jansen, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 2210–2217.
- [80] A. Hannemann, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1167–1178.
- [81] M. Gastreich, C. M. Marian, J. D. Gale, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 3117–3123.
- [82] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart, **1992**.
- [83] P. Kroll, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2616–2620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2527–2530.
- [84] A. Hannemann, J. C. Schön, M. Jansen, *Philos. Mag.* **2005**, 85, 2621–2639.
- [85] A. Hannemann, J. C. Schön, M. Jansen, P. Sibani, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 11770–11776.
- [86] Erste experimentelle Messungen der Dichte nach Anwendung hoher Drücke<sup>[87]</sup> scheinen eine gute qualitative Übereinstimmung mit unseren Simulationen zu zeigen.
- [87] P. Balog, persönliche Mitteilung, **2003**.
- [88] J. D. Gale, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 629–637.
- [89] A. Hannemann, Dissertation, Universität Bonn, **2003**.
- [90] Der Vergleich mit einem im Anfangsstadium der Pyrolyse experimentell bestimmten IR-Spektrum<sup>[91]</sup> ergibt eine qualitative Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Resultaten.
- [91] O. Wagner, Diplomarbeit, Universität Bonn, **1991**.
- [92] C. Oligschleger, J. C. Schön, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 4125–4133.
- [93] J. C. Schön, A. Hannemann, G. Sethi, M. Jansen, P. Salamon, R. Frost, L. Kjeldgaard in *Proc. XXIII Workshop on structure and kinetics of nucleation and crystallization in non-crystalline materials* (Hrsg.: B. Müller), Jena, September **2002**; siehe auch: cond-mat/0212279.
- [94] A. Hannemann, J. C. Schön, M. Jansen, *Phys. Rev. E*, eingereicht.