

2 Kristallstruktur

2.1 Übersicht über die allotropen Formen des Bors und die borreichen Verbindungen

Bor existiert bei Raumtemperatur in drei verschiedenen allotropen Formen: Zwei von ihnen zeigen eine rhomboedrische Kristallstruktur (α - und β -rhomboedrisches Bor) und die dritte eine tetragonale Kristallstruktur (β -tetragonales Bor). Das sogenannte α -tetragonale Bor wurde lange Zeit auch als allotrope Form angesehen, es ist aber nur in Verbindung mit Verunreinigungen, vorrangig Metallen, aber auch Stickstoff oder Kohlenstoff stabil [1]. Möglicherweise spielen Verunreinigungen im β -tetragonalen Bor ebenfalls eine stabilisierende Rolle. Die rhomboedrischen Modifikationen werden dagegen auch bei hoher Reinheit beobachtet. Während β -rhomboedrisches Bor bis zur Schmelztemperatur von 2350 K stabil ist, wandelt sich α -rhomboedrisches Bor oberhalb ≈ 1470 K irreversibel in β -rhomboedrisches Bor um [2, 3]. β -rhomboedrisches Bor gilt daher als die thermodynamisch stabilste Modifikation.

Neben den allotropen Formen des reinen Bors gibt es eine Fülle von borreichen festen Lösungen und Verbindungen. Einige von ihnen können den Strukturklassen der allotropen Formen des reinen Bors zugeordnet werden, andere bilden völlig neue Kristallstrukturen.

Aus molekularen Borverbindungen ist bekannt, daß Boratome eine starke Neigung zur Bildung von B_{12} -Ikosaedern oder artverwandten Strukturelementen aufweisen. Amorphes Bor besteht im wesentlichen aus einer regellosen Anordnung von B_{12} -Ikosaedern [4]. Neuere Untersuchungen zeigen sogar, daß ionenimplantiertes Bor im Silizium B_{12} -Ikosaeder bildet [5]. Es ist daher nicht verwunderlich, daß auch in kristallinem Bor der B_{12} -Ikosaeder ein wesentliches Strukturelement in allen Modifikationen des reinen Bors und den meisten borreichen Verbindungen ist. Die interikosaedrischen Bindungen sind vergleichbar oder stärker als die intraikosaedrischen Bindungen [6]. Es besteht daher keine Ähnlichkeit zu Molekulkristallen. Die hohe Symmetrie des B_{12} -Ikosaeders wird durch den Einfluß des Jahn-Teller-Effektes [7] und der Kristallfelder reduziert. Häufig beobachtet man D_{3d} -Symmetrie (Abb. 2.1). Die Abweichungen von der regulären Form betragen nur 1...2 %. Man betrachtet daher häufig den verzerrten Ikosaeder als „pseudo-regulär“ und nennt die 5-zählige Drehachse des regulären Ikosaeders „pseudo-5-zählige Achse“ des verzerrten Ikosaeders. Alle Modifikationen des reinen Bors und der meisten borreichen Verbindungen weisen eine geringe Raumfüllung auf. Zwischengitterbesetzungen mit Fremdatomen werden daher oft beobachtet.

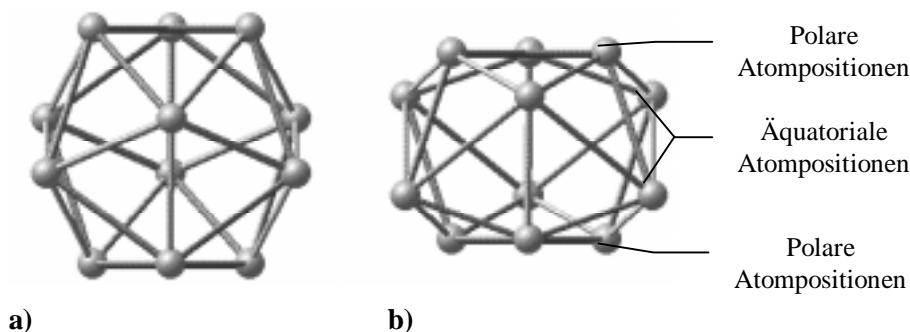


Abb. 2.1: a) Regulärer Ikosaeder und b) durch Jahn-Teller-Effekt auf D_{3d} -Symmetrie verzerrter Ikosaeder. Die dargestellte Verzerrung ist zur Anschauung deutlich überzogen. Durch die Symmetrierniedrigung ist eine Unterteilung in polare und äquatoriale Atompositionen möglich.

Für einen detaillierten Überblick über die Struktur aller Bormodifikationen und borreichen Verbindungen wird auf [8, 9] verwiesen. In den folgenden Kapiteln wird lediglich auf die Struktur der in dieser Arbeit untersuchten Modifikationen und festen Lösungen bzw. Verbindungen näher eingegangen.

2.2 Struktur und Strukturstörungen des α -rhomboedrischen Bors und Borkarbid

Das α -rhomboedrische Bor gehört zur Raumgruppe $R\bar{3}m - D_{3d}^5$. Die hexagonale Einheitszelle des α -rhomboedrischen Bors ist durch die Gitterparameter $a = 4,927 \text{ \AA}$ und $c = 12,564 \text{ \AA}$ gegeben [10]. Die Einheitszelle des α -rhomboedrischen Bors ist ein Rhomboeder, dessen Eckpunkte durch B_{12} -Ikosaeder besetzt sind. Die rhomboedrische Elementarzelle enthält folglich 12 Boratome. Kristallographisch werden im α -rhomboedrischen Bor nur zwei Atompositionen (18h-Positionen in der Wyckoff-Notation) besetzt: Die Position B1 entspricht den äquatorialen Boratomen und die Position B2 den polaren Boratomen in den Eck-Ikosaedern. Die Atompositionen sind im kristallographischen Sinne vollständig besetzt.

Bor bildet mit Kohlenstoff im Konzentrationsbereich von 8,33 at.-% C ([12, 13, 14]) bis 18,9 at.-% C ([15, 16, 17]) das sogenannte Borkarbid. Außerhalb dieses Homogenitätsbereiches entstehen mehrphasige Systeme. Die kohlenstoffreiche Grenze des Homogenitätsbereiches wurde lange bei B_4C (20 at.-% C) angenommen, doch erwies sich Borkarbid dieser Zusammensetzung als zweiphasig, bestehend aus $B_{4,3}C$ und Graphitausscheidungen. Borkarbid gehört zur Strukturgruppe des α -rhomboedrischen Bors. Im Borkarbid bildet sich im Vergleich zum α -rhomboedrischen Bor zusätzlich entlang der hexagonalen c-Achse eine dreiatomige Kette aus (Abb. 2.2). Die Atompositionen an den Kettenenden werden mit C bezeichnet und entsprechen einer 6c-Position (Wyckoff-Notation), und die mittlere Atomposition wird im allgemeinen mit B3 bezeichnet und entspricht einer 3b-Position. Die Atomkette bewirkt eine wesentliche Stabilisierung der Struktur. Während reines α -rhomboedrisches Bor ab 1470 K instabil wird (vergleiche Kapitel 2.1), übersteigt der Schmelzpunkt des Borkarbid mit etwa 2760 K deutlich den des reinen Bors.

Gegenüber dem α -rhomboedrischen Bor schrumpft die Elementarzelle des Borkarbid etwas in Richtung der hexagonalen c-Achse und dehnt sich senkrecht zu ihr aus. Die hexagonalen Gitterparameter für $B_{4,3}C$ lauten: $a = 5,6030 \text{ \AA}$ und $c = 12,0909 \text{ \AA}$. [18]. Die

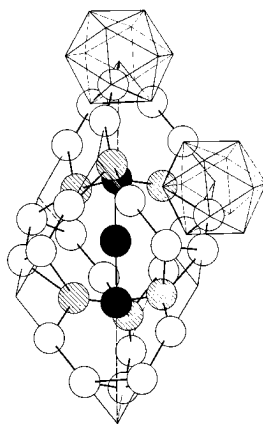


Abb. 2.2: Rhomboedrische Elementarzelle des Borkarbid. Die Struktur des reinen α -rhomboedrischen Bors ergibt sich durch den Wegfall der drei Kettenatome (schwarz) [11].

genaue Position der Kohlenstoffatome in der Struktur ist schwierig zu ermitteln, da röntgenographisch Kohlenstoff- und Boratome mit den derzeit verfügbaren Methoden kaum zu unterscheiden sind. Für die Strukturanalyse müssen daher auch theoretische Berechnungen der freien Energie und die experimentellen Ergebnisse der IR-Schwingungs- und NMR-Spektroskopie sowie der Neutronenbeugung berücksichtigt werden. Die Borkarbidstruktur ist trotz zahlreicher Untersuchungen [10, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30] bis heute nicht widerspruchsfrei geklärt. Es kann als gesichert angesehen werden, daß die Kohlenstoffatome einerseits polare Boratome in den Eck-Ikosaedern substituieren und $B_{11}C$ -Ikosaeder bilden, und zum anderen in der dreiatomigen Kette auftreten, wobei vorrangig die Bildung von C-B-B und C-B-C Ketten erfolgt.

Emin [28] postulierte auf der Grundlage von Energieberechnungen ein Besetzungsmodell, nachdem die Idealstruktur für B_4C die Gestalt $B_{11}C(CBC)$ hat und mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt zunächst nur die C-B-C Ketten durch C-B-B Ketten ersetzt werden, bis die Idealstruktur $B_{11}C(CBB)$ für $B_{13}C_2$ sich bildet. Mit weiter abnehmendem Kohlenstoffgehalt werden auch $B_{11}C$ Ikosaeder durch B_{12} Ikosaeder ersetzt. Dieses Besetzungsmodell steht jedoch im Widerspruch zu anderen theoretischen und experimentellen Untersuchungen: Kleinmann et al. [31] finden in Übereinstimmung mit Röntgenstrukturdaten und theoretischen Berechnungen der freien Energie, daß die Idealstruktur des $B_{13}C_2$ eher $B_{12}(CBC)$ als $B_{11}C(CBB)$ ist. Eine Analyse der IR-Schwingungsmoden der Atomkette durch Werheit et al. [17] ergibt monoton variierende Verteilungen von C-B-B und C-B-C Ketten sowie nicht-monoton variierende Konzentrationen an B_{12} und $B_{11}C$ Ikosaedern über den gesamten Homogenitätbereich. Darüber hinaus wurde aus der Oszillatorstärke der Kettenschwingungen auch auf die Existenz kettenfreier Elementarzellen geschlossen (siehe Abb. 2.3). Dabei blieb ungeklärt, ob in den kettenfreien Elementarzellen nur das zentrale Kettenatom (B3) fehlt, oder alle drei Atompositionen der Kette vakant sind. Die Autoren halten es aber für ausgeschlossen, daß in den kettenfreien Elementarzellen die C-Positionen mit Kohlenstoff besetzt sind, halten jedoch die Einlagerung eines B-Atoms auf den C-Positionen für möglich. Die Existenz kettenfreier Elementarzellen wurde auch durch Neutronen-

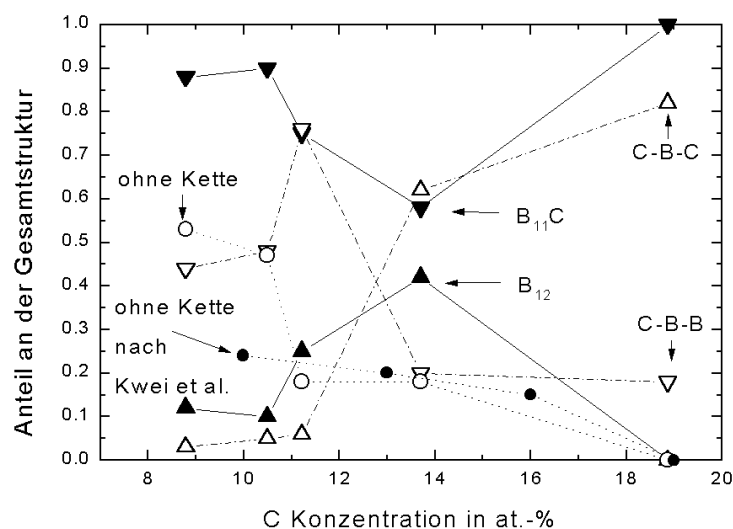


Abb. 2.3: Vorkommenshäufigkeit von C-B-C Ketten, C-B-B Ketten und kettenfreien Elementarzellen, sowie von $B_{11}C$ und B_{12} Ikosaeder im Borkarbid in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration aus der IR-Schwingungsspektroskopie [17] und Neutronenbeugung (Kwei et al. [32]) ermittelt.

beugungsuntersuchungen an mit ^{11}B angereichertem Borkarbid bestätigt [32] (Abb. 2.3). Für die Auswertung der Neutronenbeugungsbilder ist man von einer 100%-igen Besetzung der C-Positionen ausgegangen und konnte eindeutig Vakanz auf der B3-Position nachweisen. Eine Zuordnung der Atomart auf der C-Position ist aber nicht möglich gewesen. Die Untersuchungen zeigen eine Korrelation zum Herstellungsverfahren: In heiß gepreßten Proben variiert die Besetzungswahrscheinlichkeit der B3-Position zwischen 76% und 85% mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt, während ein aus der Kupferschmelze gezüchteter Kristall der nominellen Zusammensetzung B_4C keine Vakanz auf der B3-Position aufwies.

Die Existenz von C–C–C Ketten in geringen Konzentrationen wird auch für möglich gehalten [33], doch sind solche Ketten einerseits energetisch sehr ungünstig [31] und konnten andererseits über Schwingungsspektroskopie weitgehend ausgeschlossen werden [17]. Die verschiedenen Kettenarten sind neben den kettenfreien Elementarzellen im Kristall statistisch verteilt (Abb. 2.3). Borkarbid zeigt damit im Gegensatz zu exakt stöchiometrischen Verbindungen wie BN eine stark gestörte Struktur. Die Strukturstörung ist am kohlenstoffreichen Ende des Homogenitätsbereiches am geringsten und erreicht für 12-14 at.-% C ein Maximum. Würde man an der kohlenstoffreichen Grenze des Homogenitätsbereiches B_{11}C (CBC) als Idealstruktur ansehen, so wären die nachgewiesenen 20% an C–B–B Ketten im realen $\text{B}_{4,3}\text{C}$ Strukturstörungen. Betrachtet man das zusätzliche B-Atom in der C–B–B Kette als Punktdefekt, ergibt sich für $\text{B}_{4,3}\text{C}$ eine Defektkonzentration von etwa 1,3 at.-%. Nimmt man hingegen für B_{13}C_2 eine Idealstruktur von B_{12} (CBC) an, so würden die 60% B_{11}C Ikosaeder, die 20% C–B–B Ketten und die etwa 20% kettenfreie Elementarzellen eine Störstellenkonzentration von 9,3 at.-% ausmachen. Diese Störstellenkonzentrationen überschreiten die bei klassischen kristallinen Halbleitern bekannten Werte um viele Größenordnungen.

Der Einbau von Fremdatomen im Borkarbid ist bisher nur für Silizium [34] und Aluminium [35] untersucht worden. Das Silizium wird in den kettenfreien Elementarzellen eingebaut. Mit hoher Wahrscheinlichkeit wird auch das Aluminium in den kettenfreien Elementarzellen eingelagert [36]. Es ist bisher nicht endgültig geklärt, wie das Aluminium in der Borkarbidstruktur aufgenommen wird. Die einzige vorliegende kristallographische Untersuchung von Neidhard et al. [35] ergibt einen Zwischengitterplatz Z1 (18h-Position) nahe der B3-Position, auf dem das Aluminiumatom gefunden wird (Abb. 2.4). Durch den geringen Abstand der B3-Position zu den Z1-Positionen ($1,19\text{\AA}$) erscheint eine gleichzeitige Besetzung der B3- und Z1-Position unmöglich. Neidhard et al. schließen durch eine kreisförmige Elektronendichteverteilung an den Kettenendatomen eine Al_2 -Kette (zwei gegenüberliegende

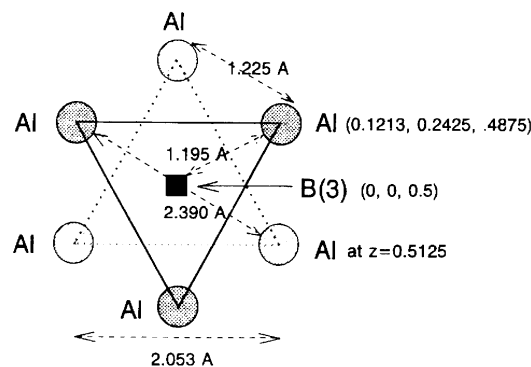


Abb. 2.4: Atompositionen, die von Aluminium im Borkarbid besetzt werden, zusammen mit der Position des zentralen Kettenatoms nach [35]

besetzte Z1-Positionen), wie sie in $B_{12}O_2$, $B_{12}P_2$ und $B_{12}As_{12}$ gefunden wird, aus. Jedoch muß auf die relativ große Ungenauigkeit der Untersuchungen von Neidhard et al. (R-Wert: 11,7%) hingewiesen werden, so daß weiter Strukturuntersuchungen nötig sind, um eine verlässlichere Aussage über die Besetzungsverhältnisse zu bekommen.

2.3 Struktur und Strukturstörungen des β -rhomboedriscen Bors

Das β -rhomboedrische Bor gehört zur Raumgruppe $R\bar{3}m - D_{3d}^5$. Die hexagonale Einheitszelle ist durch die Gitterparameter $a = 10,9251 \text{ \AA}$, $c = 23,8143 \text{ \AA}$ und die rhomboedrische Einheitszelle durch die Parameter $a_0 = 10,139 \text{ \AA}$, $\alpha = 65,20^\circ$ gegeben. Die übliche Bezeichnung der Atomposition mit deren kristallographischer Charakterisierung ist in der Tab. 2.1 angegeben [37]. Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, ist der B_{12} -Ikosaeder ein wesentliches Strukturelement, die interikosaedrischen Bindungsabstände sind aber zum Teil größer als die intraikosaedrischen Bindungsabstände, woraus ein kompliziertes atomares Netzwerk folgt (siehe Abb. 2.5).

Die reguläre rhomboedrische Elementarzelle enthält auf den Eckpunkten einen B_{12} -Ikosaeder. Zusätzlich befinden sich auf den Mittelpunkten der Seitenkanten je ein B_{12} -Ikosaeder. Auf der Hauptdiagonalen (hexagonale c-Achse) befinden sich zwei B_{28} -Einheiten, die durch ein einzelnes B-Atom in der Mitte der Raumdiagonalen verbunden sind (siehe Abb. 2.6). Die Eck-Ikosaeder haben D_{3d} -Symmetrie, während die Ikosaeder auf den Mittelpunkten der Seitenkanten D_{2h} -Symmetrie aufweisen.

Aus kristallographischer Sicht ist auch eine alternative Beschreibung möglich: Die Eck-Ikosaeder der rhomboedrischen Einheitszelle sind das Zentrum einer B_{84} -Einheit mit pseudo-ikosaedrischer Symmetrie. Die verbleibenden Atome bilden eine B_{10} -B- B_{10} Kette, die die B_{84} -Einheiten in einem dreidimensionalen Netzwerk verbinden (Abb. 2.7).

Legt man eine der vorangegangenen Strukturbeschreibungen zugrunde, so sind die Atompositionen B1-B15 (Tab. 2.1) reguläre Gitterplätze und die Positionen B16-B20 Zwischengitterplätze. Die reguläre rhomboedrische Elementarzelle besteht entsprechend aus

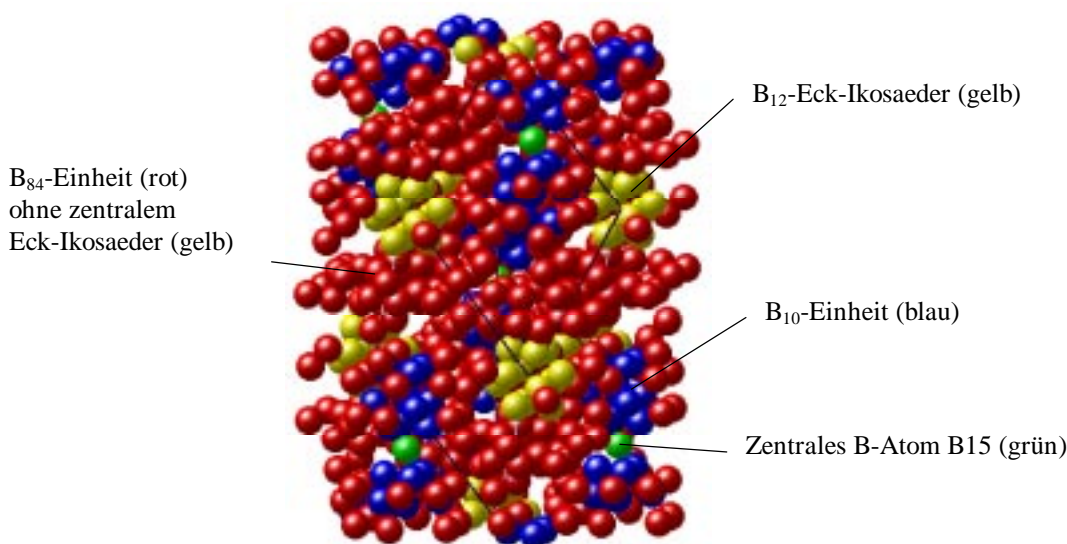


Abb. 2.5: Perspektivische Ansicht von β -rhomboedrischem Bor mit charakteristischen Strukturelementen. Computersimulation auf der Basis der röntgenographischen Daten von [37].

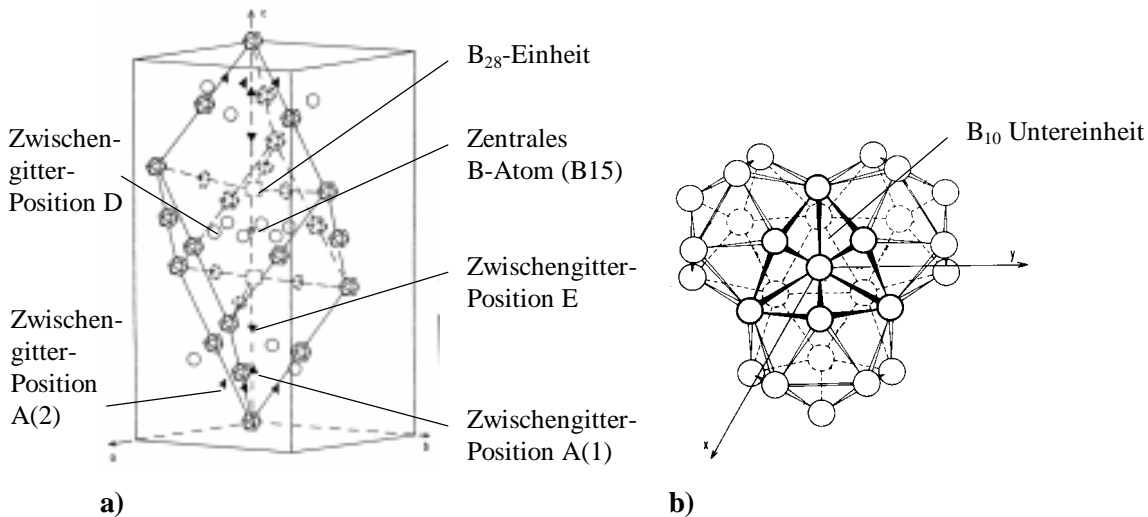


Abb. 2.6: a) Rhomboedrische Einheitszelle des β -rhomboedrischen Bors mit verkleinert dargestellten Strukturelementen und Zwischengitterpositionen [38]; b) B_{28} -Einheit mit integrierter B_{10} -Untereinheit [39].

105 Atomen. Röntgenographisch ergibt sich aber eine Anzahl von 106,7 Atomen pro Elementarzelle, was auf eine statistische Besetzung von Zwischengitterpositionen hindeutet.

Wie der Tab. 2.1 zu entnehmen ist, werden zwar einerseits Zwischengitterpositionen (B16-B20) besetzt, aber andererseits bleibt die reguläre Gitterposition B13 zu 25,5% unbesetzt. Betrachtet man jeden unbesetzten Gitterplatz und jeden besetzten Zwischengitterplatz als Punktdefekt, so ergeben sich im Mittel 4,92 Punktdefekte pro Elementarzelle bzw. eine intrinsische Defektkonzentration von 4,68 at.-%. Dies bedeutet, daß selbst einkristallines β -rhomboedrisches Bor als gestörte Struktur betrachtet werden muß. Diese hohe intrinsische Defektkonzentration des β -rhomboedrischen Bors ist in der Literatur bisher kaum beachtet worden, obwohl Callmer bereits 1977 [40] die nur partielle Besetzung der B13 Position und die Existenz der Zwischengitterposition B16 nachgewiesen hat. Die Defektpositionen sollen daher im folgenden etwas näher vorgestellt werden.

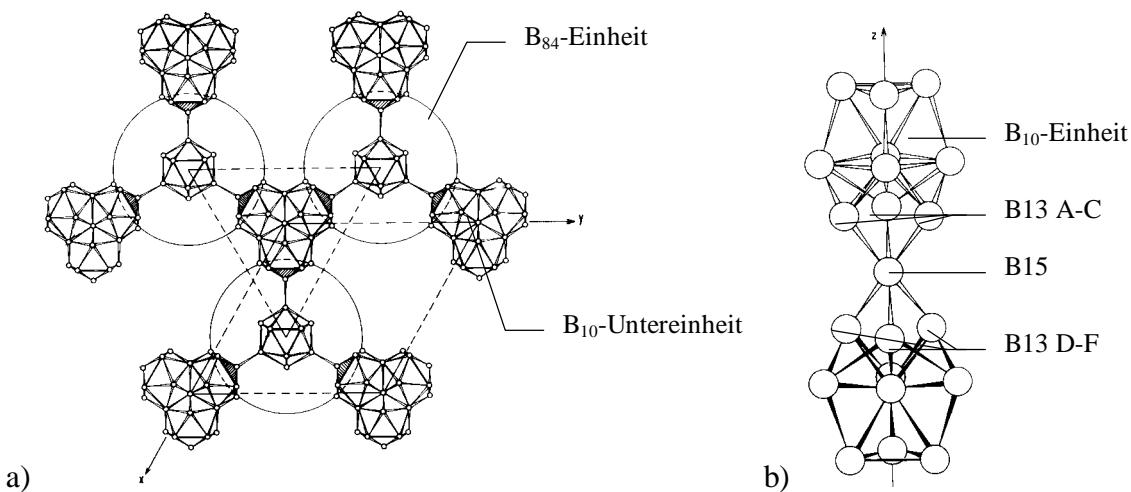
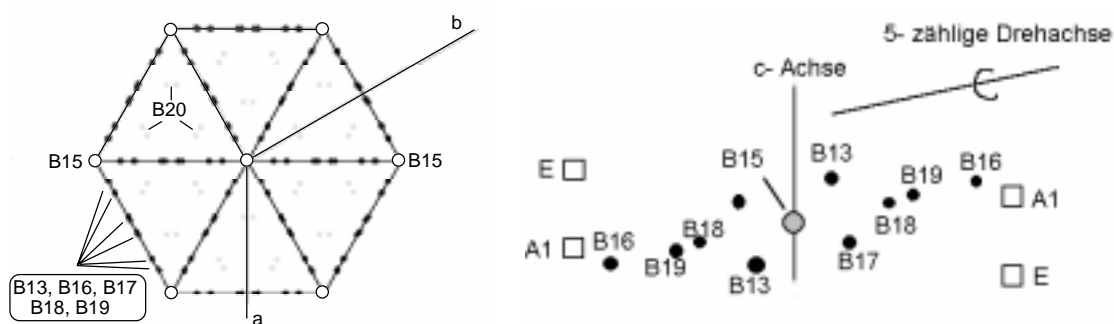


Abb. 2.7: a) Netzwerk aus B_{84} -Einheit und B_{10} -Einheit in der x - y -Ebene. b) Verknüpfung der B_{10} -Einheiten über das zentrale Boratom (B_{15}) parallel zur hexagonalen c -Achse [39].

Tab. 2.1: Atompositionen und deren kristallographische Beschreibung (Zähligkeit/Wyckoff-Symbol) und Besetzungswahrscheinlichkeit mit Bor-Atomen P im β -rhomboedrischen Bor nach [37]. Häufige Zwischengitterpositionen für Fremdatome sind ebenfalls mit aufgenommen. Die Angaben von D und E kommen aus [41].

Atom-position	Kristallographische Beschreibung	P in %	Atom-position	Kristallographische Beschreibung	P in %
B1	36i	100	B13	18h	74,5
B2	36i	100	B14	6c	100
B3	36i	100	B15	3b	100
B4	36i	100	B16	18h	27,2
B5	18h	100	B17	18h	8,5
B6	18h	100	B18	18h	6,6
B7	18h	100	B19	18h	6,8
B8	18h	100	B20	36i	3,7
B9	18h	100	A(1)	6c	0
B10	18h	100	A(2)	18h	0
B11	18h	100	D	18h	0
B12	18h	100	E	6c	0

Wie in Abb. 2.8a) zu erkennen ist, liegen alle nur teilweise besetzten Atompositionen mit Ausnahme der gering besetzten B20-Position in der $(\bar{1}210)$ -Ebene. Die Positionen B15, B16, B18, B19 liegen nahezu auf einer Geraden und die Positionen B13 und B17 nahezu spiegelsymmetrisch zueinander seitlich von dieser Geraden. Die Richtung dieser Geraden fällt mit der Richtung einer der pseudo-5-zähligen Drehachsen der Eck-Ikosaeder zusammen (Abb. 2.8b). Die Besetzung und Nichtbesetzung der verschiedenen Positionen ist vermutlich korreliert. Der Abstand zwischen der B18- und B19-Position beträgt nur $0,72\text{\AA}$. Eine gleichzeitige Besetzung beider Positionen erscheint daher wegen des Radiuses eines Boratoms von $r_B \approx 0,88\text{\AA}$ kaum möglich. Ebenso ist der Abstand der B17-Position zu den Positionen B13D und B13E mit nur $1,57\text{\AA}$ für eine Bor-Bor Bindung zu kurz (siehe Abb. 2.9). Die Position B17 ist daher wahrscheinlich nur besetzt, wenn die Positionen B13D und B13E



a)

b)

Abb. 2.8: a) Projektion der partiell besetzten Atompositionen auf die hexagonale Grundfläche, b) Lage der partiell besetzten Atompositionen in der (1210) Ebene, die Richtung einer (pseudo-) 5-zähligen Drehachse der Eck-Ikosaeder und die Zwischengitterpositionen A(1) und E sind zum Vergleich mit angegeben; nach den Röntgenstrukturdaten von [37].

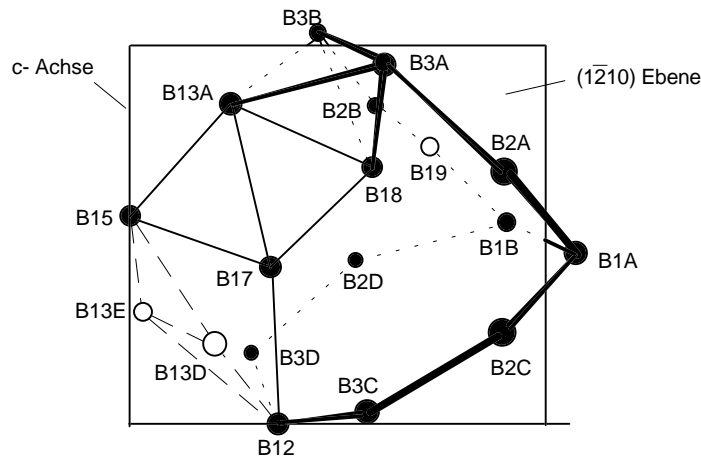


Abb. 2.9: Lokale Umgebung der B17 und B18 Positionen, nach Angaben von [37].

unbesetzt sind.

Slack et al. [37] stellten auf der Basis ihrer Strukturuntersuchungen folgendes Besetzungsmodell auf: Das B15-Atom hat entweder 4 oder 5 B13-Nachbaratome (Abb. 2.7 b). Wenn 5 der B13-Positionen besetzt sind, muß die B17-Position unbesetzt bleiben. Die B18-Position erlaubt dann nur eine instabile Bindungskonfiguration, und ein Atom würde die nahegelegene, günstigere B19-Position einnehmen. Bleiben dagegen 2 B13-Positionen unbesetzt, so treten die Vakanzen paarweise entweder im Ring A-B-C oder D-E-F auf (Abb. 2.7 b). Dies erlaubt die paarweise Besetzung der B17- und B18-Position, was eine neue stabile Konfiguration hervorbringt. Die Positionen B19 und B20 werden ebenfalls paarweise besetzt. Ihre Besetzung setzt aber eine besetzte B16 Position voraus. Das Modell von Slack et al. ist nur postuliert, es ist aber konsistent zu den beobachteten Besetzungswahrscheinlichkeiten.

Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, werden wegen der geringen Raumfüllung Fremdatome leicht auf Zwischengitterpositionen plaziert. Für die Übergangsmetallatome findet man die Positionen A(1), A(2), D und E (siehe Tab. 2.1 und Abb. 2.6). Diese Positionen werden grundsätzlich nicht durch Bor-Atome besetzt. Obwohl die Positionen in der

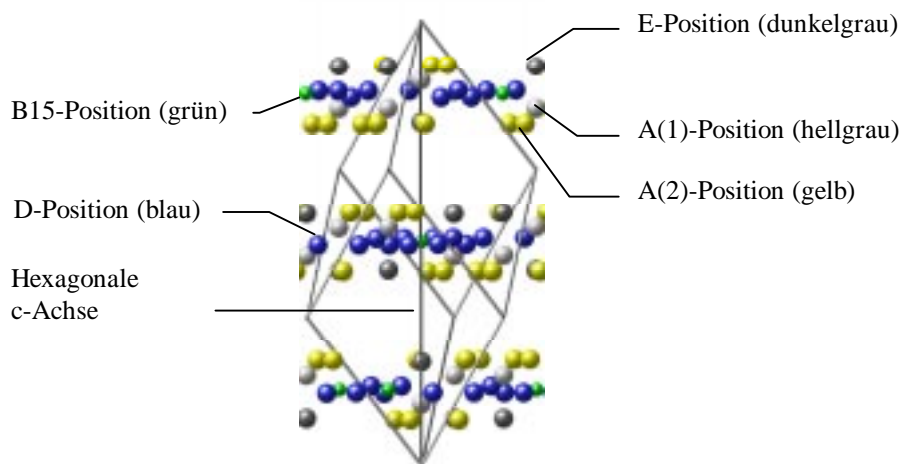


Abb. 2.10: Lage der durch Übergangsmetallatome besetzbaren Zwischengitterpositionen im β -rhomboedrischen Bor. Außer der Position B15 wurden keine Boratome eingetragen. Computersimulation auf der Basis der Röntgenstrukturdaten von [41].

rhomboedrischen Elementarzelle an deutlich verschiedenen Orten liegen, zeigt sich im Kristallverband, daß alle für die Übergangsmetalle üblichen Zwischengitterpositionen Schichten senkrecht zur hexagonalen c-Achse bilden (Abb. 2.10).

2.4 Struktur und Strukturstörungen der Strukturgruppe des YB_{66}

Mit vielen Selten-Erd-Metallen, wie Yttrium, Gadolinium, Samarium u.a. [42] bildet Bor feste borreiche Verbindungen, die alle die gleiche, sehr komplexe Struktur zeigen. Da die Struktur erstmals am YB_{66} bestimmt wurde [43], spricht man heute von der Strukturgruppe des YB_{66} . Die Struktur entspricht keiner der allotropen Borformen. Die Strukturgruppe des YB_{66} zeigt kubische Symmetrie und gehört zur Raumgruppe $Fm\bar{3}c$. Auch in dieser Struktur ist der B_{12} -Ikosaeder ein wesentliches Strukturelement. 13 B_{12} -Ikosaeder bilden eine $(B_{12})_{13}$ -Einheit (Abb. 2.11). Weitere Boratome fügen sich in einen B_{80} -Cluster zusammen, der keine ikosaedrischen Strukturelemente enthält (Abb. 2.12a). Zusammen mit den Metallatomen bilden 8 $(B_{12})_{13}$ -Einheiten und 8 B_{80} -Cluster die kubische Einheitszelle (Abb. 2.12b).

Die Gitterparameter, Atompositionen und deren Besetzungswahrscheinlichkeit für verschiedene Zusammensetzungen des YB_x sind in der Tab. 2.2 zusammengefaßt. Die Atompositionen B1-B9 gehören zu der $(B_{12})_{13}$ -Einheit und sind alle vollständig besetzt. Die Positionen B10-B13 bilden den B_{80} -Cluster. Diese Positionen sind nur mit Wahrscheinlichkeiten zwischen etwa 20% und 70% besetzt. Der B_{80} -Cluster besteht folglich im Mittel nur aus 42 Atomen. Die Positionen der Metallatome sind ebenfalls nur mit etwa 50% - iger Wahrscheinlichkeit besetzt. Die Elementarzelle des YB_{66} enthält somit etwa 1584 Boratome und 24 Yttriumatome. Durch die große Anzahl an Atompositionen, die nur teilweise besetzt sind, sind Verbindungen dieser Strukturgruppe ebenfalls stark gestört. Betrachtet man jeden nicht besetzten regulären Gitterplatz als Punktdefekt (Fehlstelle), so ergibt sich eine intrinsische Defektdichte von etwa 16,9 at.-%!

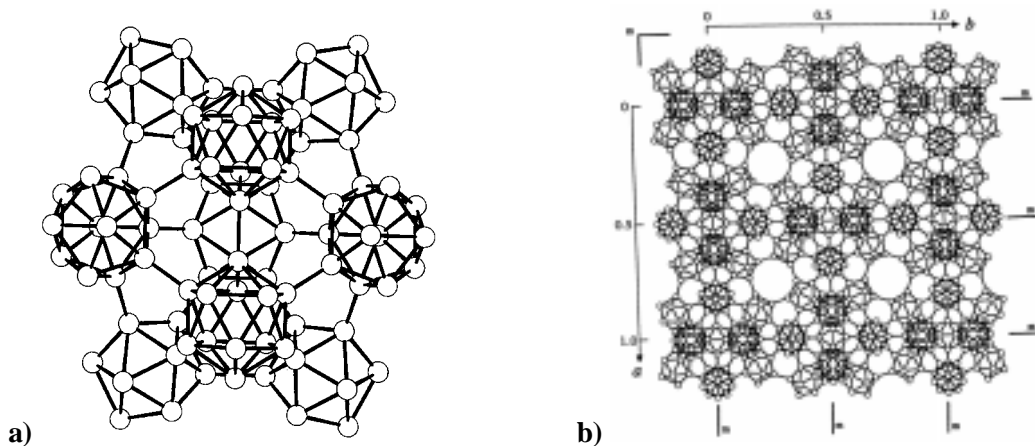


Abb. 2.11: a) $(B_{12})_{13}$ -Einheit, b) Netzwerk aus $(B_{12})_{13}$ -Einheiten entlang der (001) -Ebene [44].

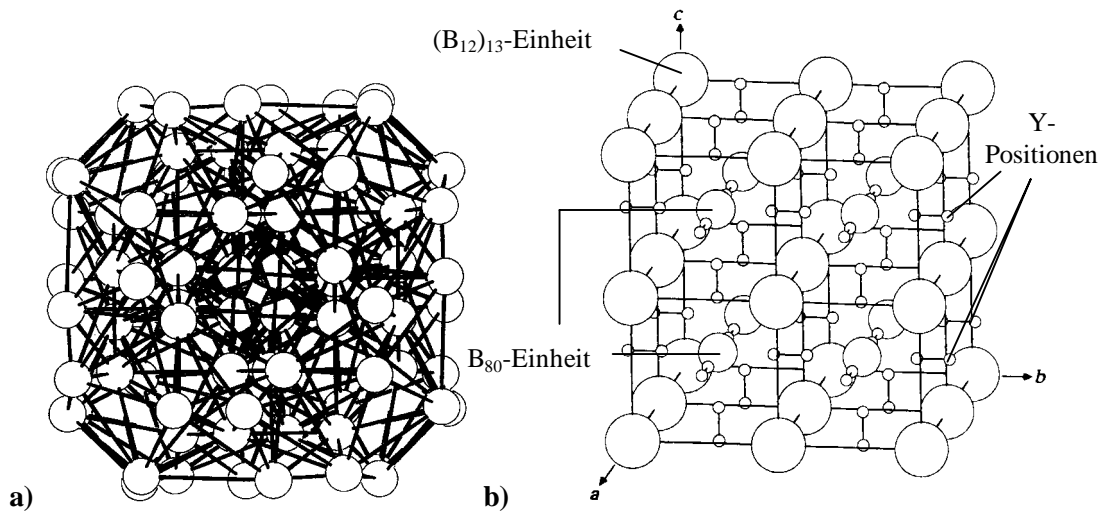


Abb. 2.12: a) B₈₀-Einheit, b) Zusammensetzung der kubischen Elementarzelle der YB₆₆-Struktur aus den einzelnen Strukturelementen. [44].

Tab. 2.2: Atompositionen, kristallographische Beschreibung (Wyckoff-Notation) und Besetzungswahrscheinlichkeiten *P*, sowie Gitterparameter für Verbindungen der YB₆₆-Strukturgruppe mit unterschiedlichem Y-Gehalt (YB₆₆: [43]; YB₆₂, YB₅₆: [44]).

Atomposition	Wyckoff-Symbol	P in % YB ₆₆	P in % YB ₆₂	P in % YB ₅₆
B1	96i	100	100	100
B2	96i	100	100	100
B3	96i	100	100	100
B4	96i	100	100	100
B5	96i	100	100	100
B6	192j	100	100	100
B7	192j	100	100	100
B8	192j	100	100	100
B9	192j	100	100	100
B10	192j	71	72	71
B11	192j	65	66	64
B12	192j	28	30	33
B13	64g	27,9	23	22
Y	48f	50	53,2	57,5
		YB ₆₆	YB ₆₂	YB ₅₆
kubische Gitterkonstante		23,440 Å	23,4364 Å	23,4600 Å