

4 Beschaffenheit der untersuchten Proben

4.1 Borkarbid

Für großtechnische Anwendungen wird Borkarbid in einer Zusammensetzung nahe der kohlenstoffreichen Grenze des Homogenitätsbereiches (nominell B_4C) in einem elektrochemischen Meilerverfahren hergestellt. Die hier untersuchten Proben im Konzentrationsbereich von $B_{4,3}C$ bis $B_{10,37}C$ hingegen wurden im Labor zum Teil aus der Schmelze erstellt und zum Teil durch eine Feststoffreaktion beim Heißpressen erzeugt (siehe Tab. 4.1). Alle Proben sind polykristallin, mit Kristallitgrößen bis über 1 μm bei den geschmolzenen Proben und weniger als 0,1 μm bei den heißgepreßten Proben. Die Proben wurden von den Firmen H.C. Starck und Elektroschmelzwerk Kempton zur Verfügung gestellt.

Besonders an der kohlenstoffreichen Grenze kommt es leicht zu Graphitausscheidungen. Die hier untersuchten Proben vom Elektroschmelzwerk Kempton wurden alle auf freien Kohlenstoff durch naßchemische Verfahren und Mikrosondenanalyse geprüft und können bis auf die Probe ESK (1) weitgehend als frei von ungebundenem Kohlenstoff angesehen werden. Am borreichen Ende des Homogenitätsbereiches kann es zur Ausscheidung anderer Bor-Phasen kommen. Von den untersuchten Proben zeigte lediglich $B_{10,37}C$ Spuren einer zweiten Phase, die vermutlich β -rhomboedrischem Bor oder $B_{50}C_2$ zugeordnet werden muß. Eine genaue Identifizierung ist wegen der nur geringen Menge der Ausscheidungen nicht möglich.

Für optische Messungen wurden die Probenoberflächen mechanisch bis zu einer

Tab. 4.1: Charakterisierung der untersuchten Borkarbidproben (Abkürzung für Hersteller: ESK: Elektroschmelzwerk Kempton, ST: H.C. Starck)

Bezeichnung (Hersteller)	ESK 4	ESK 1	ST 43	ST 35	ST 15	ESK (1)
Zusammensetzung						
Nominell	$B_{4,23}C$	$B_{6,3}C$	$B_{7,91}C$	$B_{8,52}C$	$B_{10,37}C$	B_4C
Tatsächlich (nach Analyse)	$B_{4,3}C$	$B_{6,3}C$	$B_{7,91}C$	$B_{8,52}C$	$B_{10,37}C$	$B_{4,3}C$
Herstellungsverfahren	geschmolzen	geschmolzen	heiß gepreßt	heiß gepreßt	heiß gepreßt und aufgeschmolzen	heiß gepreßt
Verunreinigung (ppm)						
O	700	18200	26800	42000	1100	unbekannt
N	100	5100	9100	7400	13500	unbekannt
Fe	<100	<100	2900	19000	1100	unbekannt
Mg	60 (typisch)	60 (typisch)	1500	1600	10	unbekannt
Al	<100	<100				unbekannt
Ca	<100	<100				unbekannt
Si	<100	<1000				unbekannt
andere Metalle	–	–	2100	3400	2400	unbekannt

Tab. 4.2: Charakterisierung der untersuchten aluminiumdotierten Borkarbidproben. B_4C steht für Borkarbidstruktur Die 3. Phase ist nicht weiter bestimmt.

Probenbezeichnung	1. Phase		2. Phase		3. Phase	Al-Gehalt [at.-%]	
	Bezeichnung	relativer Anteil	Bezeichnung	relativer Anteil	relativer Anteil	total	in B_4C -Phase
G 2801	B_4C	100	–	–	–	0,2	0,2
G 2901	B_4C	100	$Al_8B_4C_7$	6	9	0,75	0,57
G 3401	B_4C	100	$Al_8B_4C_7$	4	2	0,94	0,83
G 3001	B_4C	100	$Al_8B_4C_7$	5	4	1,19	0,99
G 3201	B_4C	100	$Al_8B_4C_7$	10	14	1,68	1,12
G 3101	B_4C	100	$Al_8B_4C_7$	13	18	1,95	1,19
G 2101	B_4C	100	B_4C	4	2	1,43	1,43

minimalen Korngröße von 1 μm poliert. Die über eine Laserinterferenzmethode ermittelte mittlere Rauigkeit der Probenoberfläche liegt bei $R_m = 0,063 \mu\text{m}$. Für Messungen im FIR-Bereich kommt eine derartig geringe Rauigkeit einer idealen planen Oberfläche sehr nahe.

Alle hier untersuchten Borkarbidproben sind identisch mit den von Kuhlmann [104] im IR-Gitterschwingungsbereich untersuchten Proben. Für eine detailliertere Charakterisierung sei daher auf [104] verwiesen.

Neben den reinen Borkarbidproben wurde im Chemischen Institut der Universität Uppsala (Schweden) unter Leitung von Prof. T. Lundström auch mit Aluminium dotiertes Borkarbid hergestellt. Als Ausgangsmaterial diente nominelles B_4C -Pulver (von Cerac, Inc., Milwaukee, USA) der Reinheit $>99,5\%$ (Hauptverunreinigungen sind Ca, Si und Fe) und Aluminium (von Vigelands Bruk, Norwegen) der Reinheit $>99,997\%$. Die Proben wurden im Hochvakuum im Lichtbogen geschmolzen und anschließend 5 Tage bei 1260°C getempert, um eine möglichst homogene Verteilung zu erreichen.

Der Gehalt an Bor und Aluminium in der Probe wurde durch ICP-AES (inductive coupled plasma-atom emission spectroscopy) bestimmt. Der Kohlenstoffgehalt der Proben wurde anschließend unter der Annahme, daß keine Verunreinigungen vorhanden sind, aus der Differenz des (relativen) Bor- und Aluminiumgehalts zu 100% errechnet. Alle Proben sind polykristallin. Die am schwächsten dotierte Probe ist einphasig, alle anderen Proben erwiesen sich als mehrphasig. Eine Probe bestand dabei aus zwei verschiedenen Borkarbidphasen, die unterschiedlich große Elementarzellen aufweisen. Die Tab. 4.2. faßt alle wichtigen Probendaten zusammen.

4.2 β -rhomboedrisches Bor

Für die Untersuchungen standen reines polykristallines und einkristallines β -rhomboedrisches Bor vom Consortium für Elektrochemische Industrie (Wacker-Chemie) München zur Verfügung. Der Kohlenstoffgehalt variiert zwischen 30 ppm und 100 ppm. Die Konzentration aller anderen Verunreinigungen wird mit $<1\text{ppm}$ angegeben.

Metalldotiertes β -rhomboedrisches Bor wurde im Chemischen Institut der Universität Uppsala (Schweden) unter Leitung von Prof. T. Lundström hergestellt. Als Ausgangsmaterial dienten β -rhomboedrisches Bor der Firma Wacker-Chemie München mit einer Reinheit von $> 99,99\%$ sowie die Metalle Eisen mit einer Verunreinigung $< 30\text{ppm}$, Vanadium der Firma Material Research Co. (USA) mit einer Reinheit von $> 99,95\%$ und Cobalt der Firma Johnson and Matthey Co. (England) mit einer Reinheit $>99,99\%$. Die Dotierung bis zu einigen Atomprozent Metallatome erfolgte unter Hochvakuum durch Schmelzen im Lichtbogen. Die dadurch hinzukommenden Verunreinigungen sind in erster Linie Wolfram und Kupfer mit Konzentrationen weniger als 30 ppm . Die Proben wurden anschließend über 40 Stunden in BN-Tiegeln bei 1200°C getempert, um eine homogene Verteilung der Metallatome im Bor zu garantieren. Alle metalldotierten Proben sind polykristallin.

In den hochdotierten Proben sind Spuren von Metallboridausscheidungen nachweisbar. Die weniger hochdotierten Proben hingegen sind einphasig. In der Tab. 4.3 sind die wichtigsten Daten der Proben zusammengefaßt.

Die Oberflächen der undotierten und dotierten Proben des β -rhomboedrischen Bors wurden wie die Borkarbidproben mit Diamant abnehmender Korngröße mechanisch poliert, wobei die kleinste verwendete Korngröße $1\ \mu\text{m}$ betrug. Die einkristallinen Proben des reinen

Tab. 4.3: Charakterisierung der Proben des metalldotierten β -rhomboedrischen Bors. Die angegebenen Besetzungswahrscheinlichkeiten wurden aus der Literatur für Proben vergleichbarer Zusammensetzung entnommen (Fe:[105]; V, Co:[106]). ?:Geringe Besetzung vermutet, aber nicht nachgewiesen.

Nominelle Zusammensetzung	nachgewiesene Ausscheidung	Besetzungswahrscheinlichkeit [%] der Zwischengitterposition durch Metallatome			
		A(1) (6c)	A(2) (18h)	E (6c)	D (18h)
FeB ₁₀₈₀	–	wird besetzt	0	0	wird besetzt
FeB _{29,3}	FeB	85	0	0	30
FeB _{24,3}	FeB	wird besetzt	0	0	wird besetzt
VB ₁₉₀	–	31,7	$< 0,17$	0	0
VB ₁₀₃	–	wird besetzt	?	0	?
VB ₆₄	–	66,3	0,8	0	4,9
VB ₄₃	VB ₂	wird besetzt	wird besetzt	0	wird besetzt
VB ₃₂	VB ₂	wird besetzt	wird besetzt	0	wird besetzt
CoB ₁₇₆	–	wird besetzt	0	0	wird besetzt
CoB ₉₅	–	wird besetzt	0	0	wird besetzt
CoB ₆₆	CoB	33,5	0	0	15,5
CoB ₄₉	CoB	wird besetzt	0	0	wird besetzt

β -rhomboedrischen Bors wurden zusätzlich chemisch geätzt, um die Beilby-Schicht abzutragen. Einzelheiten über das chemische Ätzverfahren sind in [107] gegeben.

4.3 Verbindungen der Strukturgruppe YB_{66}

Aus der Strukturgruppe des YB_{66} standen YB_{66} , YB_{56} und GdB_{62} zur Verfügung. Die Proben wurden im National Institute for Research in Inorganic Materials (Japan) unter Leitung von Dr. Tanaka hergestellt. Alle Proben waren einkristallin. Sie gelten bezüglich Reinheit und Strukturfehler als die mit Abstand besten bisher hergestellten Kristalle. Ihre hohe Qualität erlaubt ihren Einsatz als Monochromatoren für langwellige Röntgenstrahlung [108]. Genaue Angaben über das Ausgangsmaterial und die chemische Reinheit liegen nicht vor.

Da alle Proben über Spaltflächen hoher Qualität verfügten, waren weitere Oberflächenpräparationen nicht nötig.