

# Experimentelle und quantenchemische Untersuchungen von Boriden des $\text{Ti}_3\text{Co}_5\text{B}_2$ - und des Perowskit-Typs

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

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Martin Hermus

aus

Düsseldorf

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

Tag der mündlichen Prüfung: 15. August 2014

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.



Berichte aus der Chemie

**Martin Hermus**

**Experimentelle und quantenchemische Untersuchungen  
von Boriden des  $\text{Ti}_3\text{Co}_5\text{B}_2$ - und des Perowskit-Typs**

Shaker Verlag  
Aachen 2015

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2014)

Copyright Shaker Verlag 2015

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-3964-1

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

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



Meinen Eltern





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

Justus von Liebig



**Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert:**

B. P. T. Fokwa, M. Hermus

Complete Titanium Substitution by Boron in a Tetragonal Prism: Exploring the Complex Boride Series  $\text{Ti}_{3-x}\text{Ru}_{5-y}\text{Ir}_y\text{B}_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 1$  and  $1 < y < 3$ ) by Experiment and Theory

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

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

$\text{Nb}_3\text{Ru}_5\text{B}_2$  – The First Fully Characterized Ternary Phase in the Nb-Ru-B System: Synthesis, Crystal Structure, and Bonding Analysis

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

M. Hermus, B. P. T. Fokwa

The First Hard Magnetic Boride of Transition Metals: Synthesis, Crystal Chemistry and Magnetism of the New Series  $\text{Sc}_2\text{FeRu}_{5-x}\text{Ir}_x\text{B}_2$

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

M. Hermus, B. P. T. Fokwa

Competing Electronic and Size Effects When Substituting 3d Elements for Nb in  $\text{Nb}_3\text{Ru}_5\text{B}_2$  En Route to the Quaternary Phases  $(\text{Nb}_{2-x}\text{Sc}_x)^{4g}\text{Nb}^{2a}\text{Ru}_5\text{B}_2$  ( $1 \leq x < 2$ ),  $\text{Nb}_{3-x}\text{M}_x\text{Ru}_5\text{B}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}; x \approx 1$ ), and  $\text{Nb}_{2+x}\text{M}_{1-x}\text{Ru}_5\text{B}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}; 0 < x \leq 0.5$ )

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

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

Drastic Change of Magnetic Interactions and Hysteresis through Site-Preferential Ru/Ir Substitution in  $\text{Sc}_2\text{FeRu}_{5-x}\text{Ir}_x\text{B}_2$

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

Fortsetzung nächste Seite

M. Hermus, B. P. T. Fokwa  
Experimental and First-Principles Studies of the Ternary Borides  $\text{Ta}_3\text{Ru}_5\text{B}_2$  and  
 $\text{M}_{3-x}\text{Ru}_{5+x}\text{B}_2$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ )  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3085–3094.

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

### Sonstige während der Promotionszeit publizierte Beiträge:

M. Hermus, B. P. T. Fokwa  
Ru/Ir Site Preference in New Complex Borides with  $\text{Ti}_3\text{Co}_5\text{B}_2$ -Type Structure  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2047.

M. Hermus, B. P. T. Fokwa  
 $\text{Zr}_2\text{Ir}_6\text{B}$  with an eightfold superstructure of the cubic perovskite-like boride  $\text{ZrIr}_3\text{B}_{0.5}$ :  
Synthesis, crystal structure and bonding analysis  
*J. Solid State Chem.* **2010**, 183, 784–788.

M. Hermus, B. P. T. Fokwa  
Synthesis, Crystal Structure, and Ru/Ir Site Preference in the Complex Boride Series  
 $\text{Ti}_2\text{FeRu}_{5-x}\text{Ir}_x\text{B}_2$  and  $\text{Zr}_2\text{Fe}_{1-\delta}\text{Ru}_{5-x+\delta}\text{Ir}_x\text{B}_2$  ( $x = 1\text{--}4$ ,  $\delta < 0.15$ )  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 947–954.

B. P. T. Fokwa, M. Hermus  
All-Boron Planar  $\text{B}_6$  Ring in the Solid State Phase  $\text{Ti}_7\text{Rh}_4\text{Ir}_2\text{B}_8$   
*Angew. Chem.* **2012**, 124, 1734–1737;  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1702–1705.

# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                                             |           |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                                           | <b>1</b>  |
| 1.1      | Der $\text{Ti}_3\text{Co}_5\text{B}_2$ -Strukturtyp . . . . .               | 2         |
| 1.2      | Boride mit perowskitähnlicher Struktur . . . . .                            | 6         |
| 1.2.1    | Der $\text{Ti}_2\text{Rh}_6\text{B}$ -Strukturtyp . . . . .                 | 8         |
| 1.3      | Motivation und Zielsetzung . . . . .                                        | 11        |
| 1.3.1    | Untersuchungen am $\text{Ti}_3\text{Co}_5\text{B}_2$ -Strukturtyp . . . . . | 11        |
| 1.3.2    | Untersuchungen am $\text{Ti}_2\text{Rh}_6\text{B}$ -Strukturtyp . . . . .   | 12        |
| <b>2</b> | <b>Arbeitsmethoden und Analytik</b>                                         | <b>13</b> |
| 2.1      | Präparative Methoden . . . . .                                              | 13        |
| 2.1.1    | Allgemeine Versuchsvorschrift . . . . .                                     | 13        |
| 2.1.2    | Der Lichtbogenofen . . . . .                                                | 14        |
| 2.2      | Analytische Methoden . . . . .                                              | 15        |
| 2.2.1    | Pulverdiffraktometrie . . . . .                                             | 15        |
| 2.2.2    | Einkristalldiffraktometrie . . . . .                                        | 16        |
| 2.2.3    | Energie- und Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie . . . .            | 17        |
| 2.2.4    | SQUID-Magnetometrie . . . . .                                               | 18        |
| 2.3      | Quantenchemische Methoden . . . . .                                         | 18        |
| 2.3.1    | VASP . . . . .                                                              | 18        |
| 2.3.2    | LMTO . . . . .                                                              | 18        |
| 2.3.3    | PHONOPY . . . . .                                                           | 19        |
| 2.3.4    | Hilfsprogramme . . . . .                                                    | 20        |

|          |                                                                                                      |            |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>I</b> | <b>Boride im <math>\text{Ti}_3\text{Co}_5\text{B}_2</math>-Strukturtyp</b>                           | <b>21</b>  |
| <b>3</b> | <b>Ternäre Phasen im <math>\text{Ti}_3\text{Co}_5\text{B}_2</math>-Typ</b>                           | <b>23</b>  |
| 3.1      | Die Phasen $\text{Nb}_3\text{Ru}_5\text{B}_2$ und $\text{Ta}_3\text{Ru}_5\text{B}_2$ . . . . .       | 25         |
| 3.1.1    | Phasenanalyse . . . . .                                                                              | 25         |
| 3.1.2    | Einkristallstrukturanalyse . . . . .                                                                 | 26         |
| 3.1.3    | Strukturbeschreibung . . . . .                                                                       | 28         |
| 3.1.4    | Theoretische Untersuchung . . . . .                                                                  | 29         |
| 3.2      | Die Phasen $\text{A}_{3-x}\text{Ru}_{5+x}\text{B}_2$ mit $\text{A} = \text{Zr}, \text{Hf}$ . . . . . | 37         |
| 3.2.1    | Phasenanalyse . . . . .                                                                              | 37         |
| 3.2.2    | Einkristallstrukturanalyse . . . . .                                                                 | 38         |
| 3.2.3    | Strukturbeschreibung . . . . .                                                                       | 39         |
| 3.2.4    | Theoretische Untersuchung . . . . .                                                                  | 40         |
| 3.3      | Phononen-Untersuchungen an ternären Phasen des $\text{Ti}_3\text{Co}_5\text{B}_2$ -Typs . . .        | 47         |
| 3.3.1    | Validierung der Methodik . . . . .                                                                   | 48         |
| 3.3.2    | Die Phase $\text{Hf}_3\text{Ir}_5\text{B}_2$ . . . . .                                               | 52         |
| 3.3.3    | Vorhersage von Boriden des $\text{Ti}_3\text{Co}_5\text{B}_2$ -Typs . . . . .                        | 55         |
| <b>4</b> | <b>Quaternäre Phasen im <math>\text{Ti}_3\text{Co}_5\text{B}_2</math>-Typ</b>                        | <b>61</b>  |
| 4.1      | Die quaternären Substitutionsvarianten der Phase $\text{Nb}_3\text{Ru}_5\text{B}_2$ . . . . .        | 63         |
| 4.1.1    | Theoretische Vorüberlegungen . . . . .                                                               | 63         |
| 4.1.2    | Phasenanalyse . . . . .                                                                              | 63         |
| 4.1.3    | Einkristallstrukturanalyse . . . . .                                                                 | 66         |
| 4.1.4    | Strukturbeschreibung und Diskussion . . . . .                                                        | 69         |
| 4.1.5    | Elektronische Einflüsse auf die Phasenzusammensetzung . . . . .                                      | 74         |
| 4.2      | Die $\text{Ti}_{3-x}\text{Ru}_{5-y}\text{Ir}_y\text{B}_{2+x}$ -Reihe . . . . .                       | 79         |
| 4.2.1    | Phasenanalyse . . . . .                                                                              | 79         |
| 4.2.2    | Einkristallstrukturanalyse . . . . .                                                                 | 81         |
| 4.2.3    | Strukturbeschreibung und Diskussion . . . . .                                                        | 83         |
| 4.2.4    | Theoretische Untersuchung . . . . .                                                                  | 88         |
| <b>5</b> | <b>Quinäre Phasen im <math>\text{Ti}_3\text{Co}_5\text{B}_2</math>-Typ</b>                           | <b>101</b> |
| 5.1      | Die quinäre $\text{Sc}_2\text{FeRu}_{5-x}\text{Ir}_x\text{B}_2$ -Reihe . . . . .                     | 103        |
| 5.1.1    | Phasenanalyse und Metallographische Untersuchung . . . . .                                           | 103        |

|           |                                                                                                           |            |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.1.2     | Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung . . . . .                                             | 106        |
| 5.1.3     | Magnetische Untersuchung . . . . .                                                                        | 109        |
| <b>II</b> | <b>Boride im Perowskit-Typ</b>                                                                            | <b>121</b> |
| <b>6</b>  | <b>Ternäre und quaternäre Phasen des <math>\text{Ti}_2\text{Rh}_6\text{B}</math>-Strukturtyps</b>         | <b>123</b> |
| 6.1       | Theoretische Vorüberlegungen . . . . .                                                                    | 125        |
| 6.2       | Die $\text{Zr}_2\text{Ir}_{6-x}\text{Pd}_x\text{B}$ -Reihe . . . . .                                      | 127        |
| 6.2.1     | Phasenanalyse . . . . .                                                                                   | 127        |
| 6.2.2     | Einkristallstrukturanalyse . . . . .                                                                      | 129        |
| 6.2.3     | Strukturbeschreibung und Diskussion . . . . .                                                             | 130        |
| 6.3       | Die Phase $\text{Zr}_2\text{Ir}_4\text{Ni}_2\text{B}$ und ihr magnetisches Verhalten . . . . .            | 131        |
| 6.4       | $\text{Sc}_2\text{Ir}_6\text{B}$ und die $\text{Sc}_2\text{Ir}_{6-x}\text{Pd}_x\text{B}$ -Reihe . . . . . | 134        |
| 6.5       | Die $\text{Sc}_2\text{Ir}_{6-x}\text{Ni}_x\text{B}$ -Reihe . . . . .                                      | 138        |
| 6.6       | Einflüsse auf die Bildung des $\text{Ti}_2\text{Rh}_6\text{B}$ -Strukturtyps . . . . .                    | 141        |
| <b>7</b>  | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>                                                                       | <b>145</b> |
|           | <b>Anhang</b>                                                                                             | <b>149</b> |
| <b>A</b>  | <b>Literaturverzeichnis</b>                                                                               | <b>151</b> |
| <b>B</b>  | <b>Verwendete Chemikalien</b>                                                                             | <b>159</b> |
| <b>C</b>  | <b>Verwendete Computerprogramme</b>                                                                       | <b>161</b> |
| <b>D</b>  | <b>Daten der Rietveldverfeinerungen</b>                                                                   | <b>163</b> |
| <b>E</b>  | <b>Daten der Einkristallstrukturanalysen</b>                                                              | <b>173</b> |
| E.1       | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Nb}_3\text{Ru}_5\text{B}_2$ . . . . .                               | 174        |
| E.2       | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ta}_3\text{Ru}_5\text{B}_2$ . . . . .                               | 176        |
| E.3       | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Zr}_{2.86(5)}\text{Ru}_{5.14(5)}\text{B}_2$ . . . . .               | 178        |
| E.4       | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Hf}_{2.83(2)}\text{Ru}_{5.17(2)}\text{B}_2$ . . . . .               | 180        |

|      |                                                                                                                      |     |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| E.5  | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Hf}_3\text{Ir}_5\text{B}_2$ . . . . .                                          | 182 |
| E.6  | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Nb}_{2.00(3)}\text{Sc}_{1.00(3)}\text{Ru}_5\text{B}_2$ . . . . .               | 184 |
| E.7  | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Nb}_{1.47(2)}\text{Sc}_{1.53(2)}\text{Ru}_5\text{B}_2$ . . . . .               | 186 |
| E.8  | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Nb}_{2.01(4)}\text{Ti}_{0.99(4)}\text{Ru}_5\text{B}_2$ . . . . .               | 188 |
| E.9  | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Nb}_{1.96(7)}\text{V}_{1.04(7)}\text{Ru}_5\text{B}_2$ . . . . .                | 190 |
| E.10 | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Nb}_{2.41(2)}\text{Cr}_{0.59(2)}\text{Ru}_5\text{B}_2$ . . . . .               | 192 |
| E.11 | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Nb}_{2.47(3)}\text{Mn}_{0.53(3)}\text{Ru}_5\text{B}_2$ . . . . .               | 194 |
| E.12 | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Nb}_{2.17(3)}\text{Fe}_{0.83(3)}\text{Ru}_5\text{B}_2$ . . . . .               | 196 |
| E.13 | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Nb}_{2.43(4)}\text{Co}_{0.57(4)}\text{Ru}_5\text{B}_2$ . . . . .               | 198 |
| E.14 | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Nb}_{2.49(3)}\text{Ni}_{0.51(3)}\text{Ru}_5\text{B}_2$ . . . . .               | 200 |
| E.15 | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ti}_3\text{Ru}_{2.9(2)}\text{Ir}_{2.1(2)}\text{B}_2$ . . . . .                 | 202 |
| E.16 | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ti}_2\text{Ru}_{2.8(2)}\text{Ir}_{2.2(2)}\text{B}_3$ . . . . .                 | 204 |
| E.17 | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ti}_{2.63(4)}\text{Ru}_{3.4(2)}\text{Ir}_{1.6(2)}\text{B}_{2.37(4)}$ . . . . . | 206 |
| E.18 | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ti}_{2.27(6)}\text{Ru}_{2.5(2)}\text{Ir}_{2.5(2)}\text{B}_{2.73(6)}$ . . . . . | 208 |
| E.19 | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sc}_2\text{FeRu}_{4.05(8)}\text{Ir}_{0.95(8)}\text{B}_2$ . . . . .             | 210 |
| E.20 | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sc}_2\text{FeRu}_{3.2(1)}\text{Ir}_{1.8(1)}\text{B}_2$ . . . . .               | 212 |
| E.21 | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sc}_2\text{FeRu}_{2.04(7)}\text{Ir}_{2.96(7)}\text{B}_2$ . . . . .             | 214 |
| E.22 | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sc}_2\text{FeRu}_{1.2(1)}\text{Ir}_{3.8(1)}\text{B}_2$ . . . . .               | 216 |
| E.23 | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Zr}_2\text{Ir}_{4.1(3)}\text{Pd}_{1.9(3)}\text{B}$ . . . . .                   | 218 |
| E.24 | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Zr}_2\text{Ir}_{4.11(7)}\text{Ni}_{1.89(7)}\text{B}$ . . . . .                 | 220 |
| E.25 | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sc}_2\text{Ir}_{4.3(6)}\text{Pd}_{1.7(6)}\text{B}$ . . . . .                   | 222 |
| E.26 | Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sc}_2\text{Ir}_{2.1(3)}\text{Pd}_{3.9(3)}\text{B}$ . . . . .                   | 224 |