

Ausgewählte chemische Reaktionen mit plasmachemisch angeregtem Stickstoff

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
von
Dipl.-Chem. Kai Köhler
geboren am 22.11.1977 in Hildesheim

2007

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. P. Behrens

Tag der Promotion: 22.03.2007

Inhaltsübersicht

Die vorliegende Arbeit behandelt ausgewählte chemische Reaktionen unter Verwendung von plasmachemisch angeregtem Stickstoff. Zur Erzeugung des Plasmas wird dabei ein hochfrequentes elektromagnetisches Wechselfeld verwendet ($f = 2,45$ GHz).

Als Produkte der Reaktionen von plasmachemisch angeregtem Stickstoff mit Phosphortrichlorid, Phosphan, Bortrichlorid und Bortribromid konnten massenspektrometrisch bzw. IR-spektroskopisch Poly(dichlorphosphazen) ($\text{PCl}_3 + \text{N}_2$), amorphes Phosphornitrid ($\text{PH}_3 + \text{N}_2$) und hexagonales Bornitrid ($\text{BCl}_3/\text{BBr}_3 + \text{N}_2$) nachgewiesen werden.

Zusätzlich wurden massenspektrometrisch offenkettige und zyklische Phosphazen- und Halogenborazinderivate als molekulare Reaktionsprodukte der plasmachemisch angeregten Reaktion von Stickstoff mit Phosphortrichlorid, Bortrichlorid und Bortribromid nachgewiesen. Es wurde gezeigt, dass ein Teil dieser Verbindungen als molekulare Intermediate beim Übergang vom Molekül zum nitridischen Feststoff aufgefasst werden können.

Auf Basis quantenchemischer *ab initio* Rechnungen mit Hilfe des Programmpakets TURBOMOLE erfolgte eine strukturelle und thermodynamische Beschreibung der massenspektrometrisch nachgewiesenen Halogenborazinderivate.

Gegenstand des zweiten Teils der Arbeit bildeten Untersuchungen zur Wirkung einer Stickstoffgasentladung auf oxidische und sulfidische Feststoffe. Mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden konnte gezeigt werden, dass nitridische Feststoffe plasmachemisch aus oxidischen und sulfidischen Precursorverbindungen zugänglich sind. Im Einzelnen konnte die Nitridierung von GeO_2 , Al_2S_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , MoO_2 , WS_2 , NbS_3 , TiO_2 , TiS_2 und ZrS_3 nachgewiesen werden. Neben einer Nitridierung konnten zusätzlich vier weitere Effekte als Folge des Einwirkens der Stickstoffgasentladung beobachtet werden (oxidierende und reduzierende Wirkung; Bildung röntgenamorpher Produkte; Phasenumwandlung der Eduktsubstanzen). Dabei ist davon auszugehen, dass es sich nicht um direkt plasma-induzierte, sondern um vorwiegend thermisch induzierte Effekte handelt.

Schlagwörter: Plasmachemie, PACVD, Borazine, Feststoffnitridierung

Abstract

This thesis deals with selected reactions of plasma-chemically activated nitrogen. The plasma generation was performed using a high frequency electromagnetic field ($f = 2,45$ GHz).

By means of mass spectrometrical and infra-red spectroscopical analyses poly-(dichlorophosphazene), amorphous phosphorus nitride and hexagonal boron nitride were detected as products of the reaction between activated nitrogen and phosphorus trichloride, phosphine and boron trichloride. Further on open-chained and cyclic phosphazene derivatives and halogenborazine derivatives were detected as products formed by the reaction between activated nitrogen and phosphorus trichloride, boron trichloride and boron tribromide. As shown these compounds can be regarded as molecular intermediates in the course of the formation of nitridic solid bodies.

Furthermore these halogenborazin derivatives were characterised structurally and thermodynamically via quantum chemical calculations using the program package TURBOMOLE. In the second part of this thesis the effects of activated nitrogen on selected oxidic and sulfured solid bodies were investigated. By means of X-Ray analysis it was shown that nitridic solid bodies are plasma-chemically accessible from oxidic and sulfured solid bodies. In particular the nitridation of GeO_2 , Al_2S_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , MoO_2 , WS_2 , NbS_3 , TiO_2 , TiS_2 and ZrS_3 was observed. Besides the nitridation four effects were observed as a consequence of the plasma treatment. In some cases either a reduction or oxidation took place. Whereas in other cases the plasma treatment led to the formation of amorphous products and to phase transitions. It was assumed that these effects were mainly thermally induced.

Keywords: Plasma Chemistry, PACVD, Borazines, Solid Body Nitridation

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2004 bis Januar 2007 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter Leitung von Prof. Dr. Michael Binnewies angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung und für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit.

Für die Übernahme des Korreferats bedanke ich mich bei Prof. Dr. P. Behrens.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitgliedern der Arbeitskreise Prof. Dr. Binnewies und Prof. Dr. Umland für die äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre. Speziell Frau Lena Müller sei für die kritische Durchsicht des Manuskripts gedankt. Herrn Dr. Ralf Köppe (Universität Karlsruhe) danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der quantenchemischen Rechnungen.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meinen Eltern, die mir das Anfertigen dieser Arbeit durch ihre Unterstützung während der letzten Jahre erst ermöglichten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Aufgabenstellung	9
2	Theoretische Einführung	10
2.1	Physikalisch chemische Grundlagen der Plasmachemie	10
2.1.1	Grundlegende Plasmaparameter	10
2.1.2	Energieeinkopplung und Temperatur eines Plasmas	11
2.1.3	Erzeugung von Niederdruckplasmen durch elektrische Entladungen .	13
2.1.4	Mechanismen der Bildung von Ladungsträgern und aktiven Spezies in einem Plasma	15
2.1.5	Dissoziation und Nachleuchten in einem Stickstoffplasma	17
2.2	Chemische Einordnung	21
2.2.1	Die Anwendung plasmachemischer Verfahren in der Technik	21
2.2.2	Plasmachemisch aktivierte Reaktionen zwischen Elementhalogeniden, PH ₃ und Stickstoff	22
2.2.3	Nitridierung von Feststoffen im Stickstoffplasma	25
2.3	Analytik	26
2.3.1	Gaschromatographie	27
2.3.2	Massenspektrometrie	28
2.3.3	IR-Spektroskopie	29
2.3.4	Pulverdiffraktometrie; XRD	29
3	Versuchsaufbau und Durchführung	31
3.1	Versuchsaufbau	31
3.2	Durchführung der plasmachemischen Umsetzungen	33
3.2.1	Durchführung der plasmachemisch aktivierten Reaktionen zwischen Elementhalogeniden/Phosphan und Stickstoff	33
3.2.2	Durchführung der Nitridierungsreaktionen	33
3.2.3	Durchführung der massenspektrometrischen Analysen	33
4	Ergebnisse	35
4.1	Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Stickstoff	35
4.2	Reaktion zwischen plasmachemisch angeregtem Stickstoff und Phosphortrichlorid	36
4.3	Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Phosphan und Stickstoff . . .	39
4.4	Reaktion zwischen plasmachemisch angeregtem Stickstoff und Phosphan . .	40

4.5	Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Stickstoff und Bortrichlorid	42
4.5.1	Analyse des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr	42
4.5.2	Analyse des Inhalts der Produktkühlfalle	43
4.5.3	Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen	49
4.6	Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Stickstoff und Bortribromid	56
4.6.1	Analyse des Feststoffes aus dem Reaktionsrohr	56
4.6.2	Analyse des Inhalts der Produktkühlfalle	57
4.6.3	Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen	61
4.7	Ergebnisse der plasmachemisch aktivierten Nitridierungsreaktionen	63
4.8	Computerprogramm zur Auswertung von Massenspektren	69
5	Diskussion	70
5.1	Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Stickstoff	70
5.2	Reaktion zwischen plasmachemisch angeregtem Stickstoff und Phosphortrichlorid	71
5.3	Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Phosphan und Stickstoff	72
5.4	Reaktion zwischen plasmachemisch angeregtem Stickstoff und Phosphan	74
5.5	Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Stickstoff und Bortrichlorid	75
5.5.1	$B_6N_3Cl_9$	77
5.5.2	$B_8N_5Cl_{11}$	79
5.5.3	$B_5N_5Cl_8$ und $B_5N_3Cl_8$	82
5.5.4	$B_3N_3Cl_6$	84
5.5.5	$B_4N_3Cl_7$ und B_3NCl_6	85
5.5.6	$B_4N_2Cl_6$ und $B_3N_2Cl_5$	87
5.6	Fazit	89
5.7	Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Stickstoff und Bortribromid	90
5.7.1	$B_6N_3Br_9$	91
5.7.2	$B_5N_3Br_8$ und B_3NBr_6	93
5.7.3	B_4NBr_7O	94
5.8	Fazit	95
5.9	Plasmachemisch aktivierte Nitridierungsreaktionen	97
6	Zusammenfassung	99
A	Plasmachemisch aktivierte Reaktionen zwischen Elementhalogeniden / PH_3 und Stickstoff	102
A.1	Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Stickstoff	102
A.2	Reaktion zwischen plasmachemisch angeregtem Stickstoff und Phosphortrichlorid	103
A.3	Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Stickstoff und Bortrichlorid	104
A.3.1	Berechnete Daten der in Abschnitt 4.5 besprochenen Verbindungen	107
A.3.2	Strukturdaten der quantenchemisch berechneten Chlorborazinderivate	110
A.4	Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Stickstoff und Bortribromid	119
A.4.1	Berechnete Daten der in Abschnitt 4.6 besprochenen Verbindungen	122

A.4.2 Strukturdaten der quantenchemisch berechneten Bormborazinderivate 123

B Programm zur Auswertung von Massenspektren 128

C Verwendete Geräte 142

C.1 Massenspektrometer 142

C.2 **DIP**-Messungen 142

C.3 Gaschromatograph 142

C.4 Hochfrequenzapparatur 143

C.5 IR-Spektrometer 143

C.6 Pulverdiffraktometer 143

Kapitel 1

Einführung und Aufgabenstellung

Seit Mitte des 19. Jahrhunderts kommen ionisierte Gase zur Durchführung chemischer Reaktionen zum Einsatz. Die industrielle Anwendung dieser Prozesse ist im Gegensatz dazu erst seit ca. 30 Jahren von Interesse. Inzwischen stellen plasmachemische Verfahren wie z.B. das Plasmaätzen zur Herstellung integrierter Schaltungen, die Plasmazerstäubung (Sputtering), die plasmachemische Modifikation von Kunststoffoberflächen oder die plasmaunterstützte Abscheidung von Feststoffen aus der Gasphase (**PACVD**; **Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition**) industriell etablierte Anwendungen dar. Obwohl diese Verfahren in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen genutzt werden, sind die den einzelnen Reaktionen zugrundeliegenden Mechanismen häufig noch nicht geklärt. Die Kenntnis dieser Mechanismen und der auftretenden Spezies ist im Hinblick auf die Steuerung und Modellierung der Prozesse von grundlegender Bedeutung.

Seit langem ist bekannt, dass die Reaktivität des chemisch weitgehend inerten Stickstoffs plasmachemisch stark erhöht werden kann. Im Rahmen des ersten Teils dieser Arbeit werden Untersuchungen zur plasmachemisch aktivierten Reaktion zwischen Stickstoff und ausgewählten Elementhalogenid- bzw. Elementwasserstoffverbindungen durchgeführt, die zur Bildung nitridischer Feststoffe führen. Im Fokus der Untersuchungen stehen dabei molekulare Intermediate, die beim Übergang vom Molekül zum Festkörper auftretenden. Es soll geklärt werden, inwieweit solche Intermediate durch eine geeignete Wahl der Versuchsparameter zugänglich sind. Aufgrund der zu erwartenden geringen Produktmengen bieten sich vor allem massenspektrometrische Verfahren zur Substanzcharakterisierung an. Auf Basis quantenchemischer *ab initio* Rechnungen wird zusätzlich eine thermodynamische sowie strukturelle Beschreibung der nachgewiesenen Verbindungen erfolgen.

Nitridische Feststoffe sind aufgrund ihrer physikalischen bzw. physikalisch-chemischen Eigenschaften von besonderem anwendungsorientiertem Interesse. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang vor allem Härte, chemische Inertheit und die elektrischen bzw. dielektrischen Eigenschaften einer Reihe nitridischer Feststoffe.

Gegenstand des zweiten Teils der Arbeit werden Untersuchungen zur Wirkung einer Stickstoffgasentladung auf oxidische und sulfidische Feststoffe bilden. Dabei soll als zentrale Fragestellung geklärt werden, inwieweit nitridische Feststoffe mit Hilfe plasmachemischer Verfahren aus oxidischen und sulfidischen Precursorverbindungen zugänglich sind. Die Substanzcharakterisierungen werden in diesem Teil der Arbeit mit Hilfe von Röntgenbeugungsverfahren stattfinden.

Kapitel 2

Theoretische Einführung

2.1 Physikalisch chemische Grundlagen der Plasmachemie

Gegenstand dieses Kapitels ist die Einführung in die theoretischen und physikalisch chemischen Grundlagen der Plasmachemie.

Nach einer Einführung grundlegender Plasmaparameter in Abschnitt 2.1.1 folgt in Abschnitt 2.1.2 die Beschreibung möglicher Verfahren zur Einkopplung von Energie in ein Plasma. Weiterhin wird im Rahmen dieses Abschnitts der aus der kinetischen Gastheorie entlehnte Temperaturbegriff auf ein Plasma angewandt, wodurch eine grundlegende Einteilung von Plasmen auf Basis der Energien der Plasmabestandteile ermöglicht wird.

In Abschnitt 2.1.3 erfolgt dann eine Beschreibung der technisch wichtigen Möglichkeit einer Plasmaerzeugung mit Hilfe elektrischer Entladungen. Abschließend werden molekulare Mechanismen in einem Entladungsplasma dargestellt, mit Hilfe derer sich phänomenologische Plasmaeigenschaften erklären lassen (erhöhte Reaktivität, Stickstoffdissoziation, Stickstoffnachleuchten).

2.1.1 Grundlegende Plasmaparameter

Als Plasma wird ein ionisiertes Gas bezeichnet, das aus Elektronen, Ionen und Neutralteilchen (Atome, Radikale, Moleküle) besteht [1]. Das Vorhandensein freier Ladungsträger in der Gasphase verleiht dem Plasma veränderte Eigenschaften gegenüber dem Zustand des neutralen Gases; hierbei sei vor allem die elektrische Leitfähigkeit genannt. Der Übergang zwischen Gas und Plasma ist dabei jedoch fließend und nicht durch eine spezifische Übergangswärme gekennzeichnet. So existieren Plasmen mit einem relativ geringen Anteil an geladenen Spezies, bis hin zu vollständig ionisierten Plasmen. Zur quantitativen Beschreibung der Ionisierung wird der Ionisationsgrad α_I nach

$$\alpha_I = \frac{n_e}{n_N + n_e} \quad (2.1)$$

(n_e Teilchenzahldichte der Elektronen; n_N Teilchenzahldichte der Neutralteilchen) verwendet. Definitionsgemäß handelt es sich bei einem Ionisationsgrad von $\alpha_I < 10^{-4}$ um ein schwach-, bei einem Ionisationsgrad von $\alpha_I \geq 10^{-4}$ um ein stark- und bei einem Ionisationsgrad von $\alpha_I \approx 1$ um ein vollständig ionisiertes Plasma [2].

Makroskopisch erscheinen Plasmen als elektrisch neutral, da bei einer Ionisation eines Gasteilchens aufgrund der Elektroneutralität gleich viele positive und negative Ladungsträger gebildet werden. Diese Eigenschaft, also

$$n_e + \sum z_i^- n_i^- - \sum z_i^+ n_i^+ = 0 \quad (2.2)$$

(mit z_i^-/z_i^+ Ladungszahl der negativen bzw. positiven Spezies; n_i^-/n_i^+ Teilchenzahldichte der negativen bzw. der positiven Spezies) wird als Quasineutralität eines Plasmas bezeichnet. Die für ein Plasma essentielle Forderung nach Quasineutralität ist aber nur dann gegeben, wenn die Ausdehnung des Plasmas signifikant größer ist als die *Debye*-Länge λ_D ¹

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T_e}{e^2 n_e}} \quad (2.3)$$

(mit ε_0 = elektrische Feldkonstante, k = Boltzmann-Konstante, T_e = Elektronentemperatur, e = Elementarladung). Die *Debye*-Länge gibt an, über welche Distanz die Ladung e eines Teilchens durch ein Gegenion in seiner Umgebung abgeschirmt wird. Typische *Debye*-Längen liegen für ein Plasma im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-3} m [4].

Weiterhin zählt die mittlere freie Weglänge eines Elektrons λ_e nach

$$\lambda_e = \frac{1}{\pi n_g r_i^2} \quad (2.4)$$

(mit n_g = Teilchenzahldichte des Stoßpartners; r_i = Radius des Stoßpartners) zu den wichtigsten Kenngrößen eines Plasmas, da sich hierdurch Aussagen bezüglich des Energieeintrags und der Plasmaeigenschaften treffen lassen.

In der Natur und Technik sind eine Vielzahl verschiedener Plasmatypes bekannt. Zur Klassifizierung werden neben dem Gastyp die Abmessungen L , die Neutralteilchendichte n_N , die Ionen- bzw. Elektronendichte $n_{e/i}$ und die Temperaturen der Plasmabestandteile (siehe hierzu Abschnitt 2.1.2) T_N , T_e , T_i (mit T_N = Neutralgastemperatur; T_e = Elektronentemperatur; T_i = Ionentemperatur) verwendet. Eine Klassifizierung unter Verwendung der Elektronentemperatur und der Elektronendichte ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

2.1.2 Energieeinkopplung und Temperatur eines Plasmas

Für die Aufrechterhaltung des Plasmazustands essentiell ist eine kontinuierliche Energieübertragung an die Plasmabestandteile, die schließlich zur Bildung von Ladungsträgern führt. Die Einkopplung von Energie in ein Gasvolumen kann auf unterschiedliche Weise realisiert werden. Möglich ist einerseits die Verwendung ionisierender Strahlung (α , β , γ), oder andererseits die Anwendung hoher Temperaturen. Für den speziellen Fall eines Stickstoffplasmas findet eine merkliche Bildung reaktiver Stickstoffspezies (siehe hierzu Abschnitt 2.1.4) jedoch erst oberhalb einer Temperatur von ≈ 2500 °C statt [5, 6].

Erfolgt die Energieeinkopplung thermisch, stehen die Plasmabestandteile nahezu im thermischen Gleichgewicht untereinander. Plasmen dieses Typs werden aus diesem Grund auch

¹Genauer gesagt, wenn das Plasmavolumen signifikant größer ist, als das Volumen V_{Deb} das durch die sog. *Debye*-Kugel mit $V_{Deb} = \frac{4}{3}\pi\lambda_D^3$ gegeben ist [3].

Plasmen dieses Typs werden als *anisotherme Plasmen* bezeichnet.

Das Fehlen eines thermischen Gleichgewichts und das Vorhandensein energiereicher Elektronen ist dafür verantwortlich, dass bei niedrigen Gastemperaturen plasmachemisch aktiviert Hochtemperaturprozesse durchgeführt werden können (in diesem Zusammenhang wird auch von *nicht-thermisch aktivierter Chemie* gesprochen [1,8]).

Wie in Abbildung 2.2 dargestellt, nähern sich die Temperaturen der Plasmaspezies unter den Bedingungen einer Glimmentladung (siehe hierzu Abschnitt 2.1.3) einander oberhalb einem Gasdruck von ≈ 130 mbar an. Es erfolgt also druckabhängig ein Übergang von einem *anisothermen* Plasma hin zu einem *isothermen* Plasma. D.h. in diesem speziellen Fall, erfolgt der Übergang von einer Glimmentladung hin zu einer Bogenentladung.

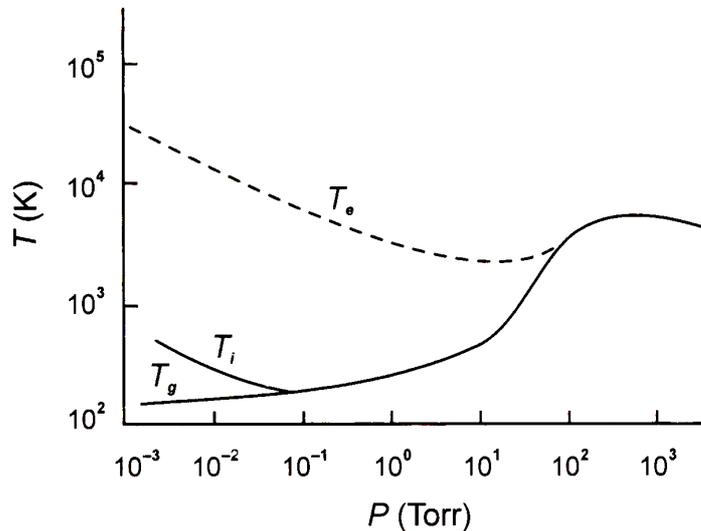


Abb. 2.2: Temperatur der Elektronen T_e , der Ionen T_i und des Neutrgases T_g in Abhängigkeit des Drucks bei konstanter Spannung für den Fall einer Gleichstromentladung. Es ist zu beobachten, dass ab einem Druck von ca. 130 mbar der Übergang hin zu einem isothermen Plasma stattfindet. [9].

2.1.3 Erzeugung von Niederdruckplasmen durch elektrische Entladungen

Der elektrische Stromfluß durch ein Gas wird als elektrische Entladung bezeichnet. Hierfür sind eine Spannungsquelle, freie Ladungsträger und ein elektrisches Feld notwendig [10]. Für die präparative Plasmachemie sind elektrische Entladungen von besonderer Bedeutung, da sie einen Zugang zur nicht-thermischen Erzeugung von Plasmen bieten. Grundsätzlich wird zwischen *selbständiger* und *unselbständiger* Entladung unterschieden, je nachdem, ob die für den Ladungstransport notwendigen Ladungsträger durch die Entladung selbst oder auf anderem Wege (z.B. durch Licht oder radioaktive Strahlung) erzeugt werden. Im folgenden soll kurz auf die beiden wichtigsten Entladungstypen, die Glimm-

entladung und die Hochfrequenzentladung, eingegangen werden.

Glimmentladung

Dieser Entladungstyp stellt den Grundtyp einer elektrischen Entladung dar und ist im täglichen Leben in Form der Leuchtstoffröhre verwirklicht [10]. Eine Glimmentladung entsteht, wenn eine Spannung von einigen kV an eine unter vermindertem Druck (0,1–1 mbar) stehende Gasstrecke angelegt wird. Die wesentlichen Prozesse dieses Entladungstyps laufen im Bereich der Kathode ab, da in diesem Bereich das stärkste Potentialgefälle innerhalb des Entladungsvolumens auftritt (sog. Kathodenfall). Die Kationen werden im Bereich des Kathodenfalls stark zur Kathode hin beschleunigt. Bei ihrem Auftreffen werden aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie Elektronen aus der Kathodenoberfläche freigesetzt (sog. *Sekundärelektronen*). Diese werden ihrerseits entlang des Feldgradienten stark beschleunigt, und erzeugen durch Stoßionisation neue Ladungsträger (Kationen und *Primärelektronen*; für detailliertere Ausführungen sein hier auf [2, 3] verwiesen).

Bei Glimmentladungsplasmen handelt es sich mit einem Ionisationsgrad von $\alpha_I \approx 10^{-6}$ um ein schwach ionisierte Plasmen. Diese Plasmen zeichnen sich durch eine geringe Gas- und hohe Elektronentemperatur aus (bis zu 10^4 K).

Hochfrequenz(HF)entladung

Eine selbständige, plasmachemisch nutzbare elektrische Entladung läßt sich auch dann erreichen, wenn anstatt einer Gleichspannungsquelle eine Wechselfeldspannungsquelle im Frequenzbereich der Hoch- oder Höchsthochfrequenzen verwendet wird (Frequenzbereich 10^5 – 10^{12} Hz). Hierbei unterscheiden sich jedoch die Ladungsträgerbildungsmechanismen grundsätzlich von denen der Gleichstromentladung. Selbst bei Anwesenheit von Elektroden im Entladungsraum tragen die aus der Kathodenoberfläche heraus gelösten Elektronen nicht zur Ladungsträgerbildung bei, sondern lediglich die sog. *Volumenelektronen* [8].

Mit der periodischen Änderung des elektrischen Feldes ändert sich ebenfalls die auf die Elektronen und Ionen wirkende beschleunigende Kraft periodisch. Die Elektronen werden, im Vergleich mit den um Größenordnungen schwereren Ionen, sehr viel stärker beschleunigt und stoßen dabei mit Neutralgasteilchen und Ionen zusammen. Den Ionen ist es nur bis zu einer Anregungsfrequenz von ca. 10 MHz möglich, dem elektrischen Feld effektiv zu folgen. Wird diese Frequenz überschritten, so erfolgt die Energieeinkopplung ausschließlich über die Elektronen [10].

Nach [10] reicht die Energie, die die Elektronen dabei aus dem HF-Feld gewinnen können, alleine nicht zur Ladungsträgerbildung und Dissoziation aus. Die restliche zur Ionisation (und Dissoziation) erforderliche Energie stammt aus Stoßprozessen mit anderen Plasmabestandteilen (siehe hierzu auch Abschnitt 2.1.4 und 2.1.5).

Die Mikrowellen(MW)entladung ist ein Spezialfall der HF-Entladung. Als Mikrowellen werden Hochfrequenzen im Bereich zwischen 10^9 – 10^{12} Hz bezeichnet. Das besondere Merkmal einer MW-Entladung ist ihr *anisothermer* Charakter, d.h., sie zeichnet sich durch unterschiedliche Elektronen- und Iontemperaturen aus, wobei die Elektronentemperaturen Werte von mehreren 10000 K erreichen können [8]. Nach [8] eignen sich MW-Plasmen besonders zur Erzeugung von Radikalen, da hierfür möglichst niedrige Neutralgas- und möglichst hohe Elektronentemperaturen benötigt werden.

Das hochfrequente Wechselfeld kann kapazitativ (über Elektroden), induktiv (über Spulen) oder bei Verwendung von Mikrowellen mit Hilfe eines Hohlleiters in das Entladungsvolumen eingekoppelt werden. Wie bereits eingangs dargestellt, spielen Elektrodenprozesse bei der Ladungsträgerbildung im Falle einer Hochfrequenzentladung keine Rolle. Aus diesem Grund ist es möglich, Hochfrequenzentladungen elektrodenlos, d.h. ohne das Vorhandensein von Elektroden oder Induktivitäten im Entladungsvolumen zu betreiben.

Die elektrodenlose Feldeinkopplung hat gegenüber der Verwendung interner Elektroden zwei wesentliche Vorteile. Zum Einen ist aufgrund der räumlichen Trennung von Entladungsvolumen und Elektrode eine Verunreinigung des Produkts mit Elektrodenmaterial ausgeschlossen. Zum Anderen ist es durch eine Erhöhung des Gasdrucks und des Leistungseintrags möglich, Plasmen mit einer hohen Dichte an aktiven Spezies zu erzeugen (typische Teilchendichten für eine MW-Entladung liegen im Bereich von $n = 10^{11} - 10^{12} \text{cm}^{-3}$ [9]). Wie in Abschnitt 2.1.2 und Abbildung 2.2 dargestellt, erfolgt unter den Bedingungen einer Glimmentladung druckabhängig der Übergang von einem anisothermen zu einem isothermen Plasma. Findet dagegen die Feldeinkopplung unter den Bedingungen einer Hochfrequenzentladung elektrodenlos statt, bewahrt das Plasma auch bei erhöhtem Druck über weitere Grenzen seinen anisothermen Charakter.

2.1.4 Mechanismen der Bildung von Ladungsträgern und aktiven Spezies in einem Plasma

Wie bereits in Abschnitt 2.1.3 angedeutet, findet die Energieeinkopplung in ein Gasentladungsplasma nahezu ausschließlich über die im elektrischen Feld beschleunigten Elektronen statt. Wird als anregendes Feld ein hochfrequentes Wechselfeld (in dieser Arbeit Mikrowellen der Frequenz $f = 2,45 \text{GHz}$) verwendet, ist es den positiven Ionen nur noch ungenügend möglich, dem elektrischen Feld zu folgen. Der Energieeintrag erfolgt somit ausschließlich über die Elektronen. Durch unelastische Teilchenwechselwirkungen erfolgt dann die Übertragung der Elektronenenergie auf die weiteren Plasmabestandteile. Hierbei kommt es einerseits zu einer Erhöhung der kinetischen Energie der wechselwirkenden Teilchen. Andererseits führen die Wechselwirkungen zu einer für die Ladungsträgerbildung essentiellen Erhöhung der inneren Energie. Der Energieeintrag, der zu einer Erhöhung der inneren Energie beiträgt, induziert im Wesentlichen zwei Prozesse:

Bildung aktiver und metastabiler Spezies: Die Bildung aktiver Spezies in der Gasphase ist für die chemische Reaktivität von Plasmen von grundlegender Bedeutung. Durch die oben erwähnte Erhöhung der inneren Energie aufgrund unelastischer Teilchenwechselwirkungen kommt es zu einer Anregung elektronischer, vibratorischer und rotatorischer Zustände die schließlich zur Bildung aktiver Plasmaspezies führen. Die Lebensdauer dieser angeregten Zustände liegt nach [9] im Allgemeinen in einer Größenordnung von 10^{-8}s . Als Folge quantenmechanischer Auswahlregeln kann es aber auch zur Bildung sogenannter metastabiler Zustände und Spezies kommen, die eine deutlich erhöhte Lebensdauer aufweisen. Im speziellen Fall eines Stickstoffplasmas sind mit Hilfe einer elektrischen Entladung relativ langlebige, hochreaktive Stickstoffatome zugänglich.

Ionisation: Übersteigt die innere Energie eines Teilchens einen bestimmten Wert, kommt

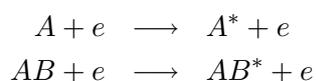
es zur Ionisation. Wie bereits angedeutet (siehe Abschnitt 2.1.2), ist dieser Prozess von essentieller Bedeutung für die Aufrechterhaltung des Plasmazustandes, da hierdurch erst die Energieeinkopplung über ein externes elektrisches Feld ermöglicht wird.

Nach [9] lassen sich die Mechanismen, die zur Anregung und Ionisation führen, im Wesentlichen auf vier Prozesse zurückführen:

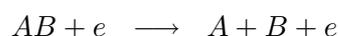
1. Anregung und Ionisation durch Elektronenstoß,
2. Anregung und Ionisation durch Ionenstoß,
3. Anregung und Ionisation durch Stoß mit einem Neutralteilchen,
4. Anregung und Ionisation durch Strahlung.

Da in einem Entladungsplasma die Anregung und Ionisation durch Elektronenstoß die wichtigsten Prozesse darstellen, soll sich im folgenden darauf beschränkt werden. Nach [9] sind in einem Plasma folgende durch Elektronenstoß induzierte Prozesse bekannt:

(1) Anregung:



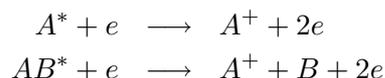
(2) Dissoziation:



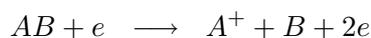
(3) Direkte Ionisation:



(4) Kummulative Ionisation; Ionisation aus bereits angeregtem Zustand



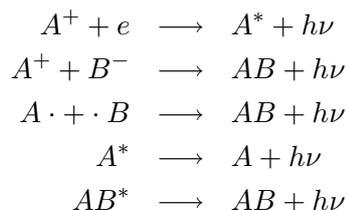
(5) Dissoziative Ionisation



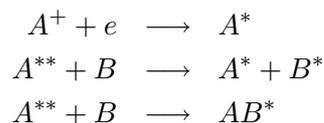
(6) Pennig Ionisation



(7) Prozesse unter Aussendung von Strahlung



(8) strahlenlose Prozesse



(hierbei bedeutet: e = Elektron; A , B und AB = Atome oder Moleküle; A^* und AB^* = angeregte Atome oder Moleküle).

Diesen Elementarprozessen zur Bildung von Ladungsträgern und aktiven Spezies stehen

inverse Elementarprozesse zur Rekombination und Relaxation gegenüber. Im Folgenden sollen die wichtigsten Elementarreaktionen der Relaxation und Rekombination genannt werden.

2.1.5 Dissoziation und Nachleuchten in einem Stickstoffplasma

In diesem Abschnitt soll eine kurze Übersicht über die auf atomarer Ebene ablaufenden Prozesse gegeben werden, die zu den makroskopisch wahrnehmbaren Phänomenen führen. Hierbei handelt es sich einerseits um die Bildung reaktiver Spezies, die schließlich zur Stickstoffdissoziation führen, und andererseits um das als Stickstoffleuchten wahrnehmbare Emittieren elektromagnetischer Strahlung im Verlaufe von Rekombinations- und Relaxationsprozessen.

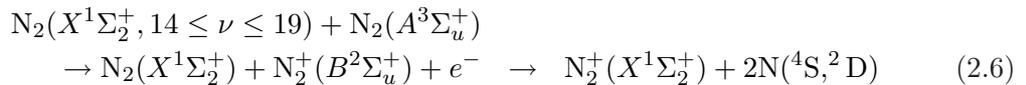
Das Stickstoffmolekül und das einfach positiv geladene Stickstoffatom können in einer Vielzahl elektronisch und vibratorisch angeregter Zustände vorliegen. Die Potentialkurven beider Stickstoffspezies sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Im Gegensatz zu den meisten Gasen bildet Stickstoff weder einfach negativ geladene Molekülonen N_2^- , noch einfach negativ geladene Stickstoffatome N^- [11].

In einem Mikrowellenplasma liegen Stickstoffspezies in einer Vielzahl angeregter Zustände vor. Nach [12] nimmt dabei die im elektronischen Grundzustand vibratorisch angeregte Stickstoffspezies $N_2(X^1\Sigma_2^+, \nu)^1$ eine zentrale Position bei der Erklärung und Modellierung vieler Plasmaprozesse ein. Weiterhin lassen sich mit Hilfe der elektronisch angeregten Spezies $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$, $N_2(B^3\Pi_g)$ und $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ wichtige Eigenschaften und Vorgänge in einem Plasma, wie die Dissoziation, die hohe Reaktivität und das Nachleuchten erklären.

Dissoziation

Ältere Modelle nach *Polak* [13] gehen davon aus, daß die Stickstoffdissoziation in einer Gasentladung aufgrund sukzessiver Schwingungsanregungen im elektronischen Grundzustand stattfindet. Neuere Modelle nach [12, 14] legen jedoch nahe, daß eine reine Schwingungsanregung als alleinige Ursache der Dissoziation nicht die experimentell bestimmten hohen Stickstoffkonzentrationen im Plasma erklären kann. Auch spielte die direkte Elektronenstoßdissoziation bei Drücken von größer als 1 mbar keine Rolle. Mit Hilfe theoretischer und experimenteller Untersuchungen konnten GUERRA ET. AL. [14] einerseits den unter [13] postulierten Mechanismus widerlegen und kamen andererseits zu dem Ergebnis, daß im Wesentlichen zwei Mechanismen wirken.

Bei der Reaktion zwischen einer rein schwingungs- und einer elektronisch angeregten Stickstoffmolekülspezies nach 2.6 kann es zur Bildung von Ladungsträgern und Stickstoffdissoziation kommen.



Nach [14] handelt es sich dabei um einen der Hauptmechanismen zur Ladungsträgererzeugung und zur Bildung von atomarem Stickstoff in einer Stickstoffgasentladung. Daneben

¹ ν hinter dem Termsymbol soll andeuten, daß es sich um einen vibratorisch angeregten Zustand handelt

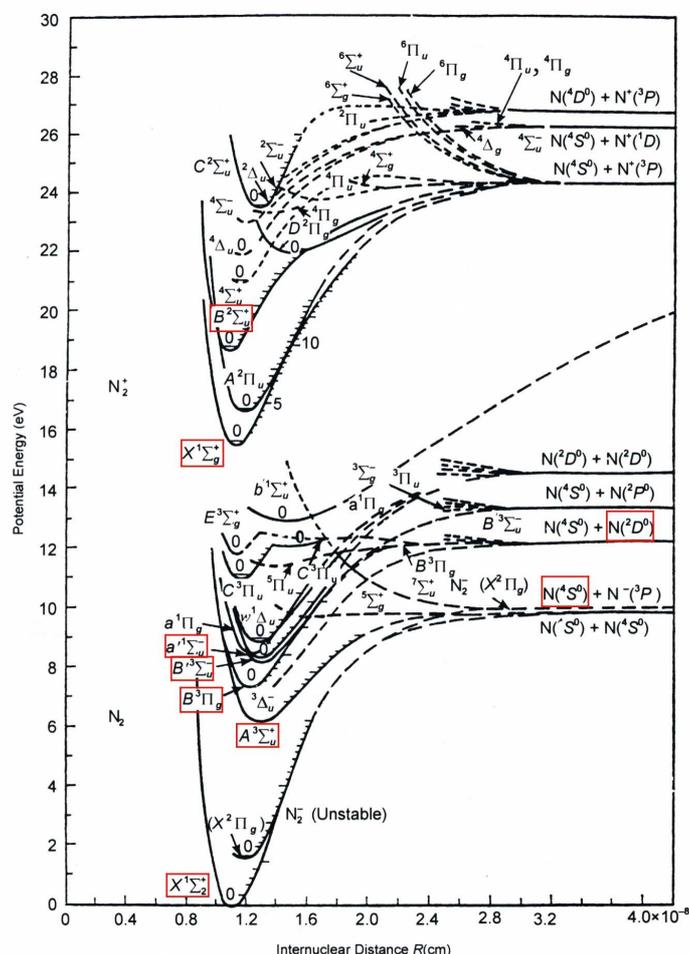
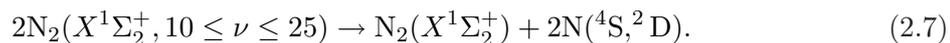


Abb. 2.3: Potentialkurven des elektrisch neutralen und des einfach positiv geladenen Stickstoffmoleküls. Die wichtigsten der im Text erwähnten elektronischen Zustände wurden kenntlich gemacht. Entnommen aus [9].

existiert ein weiterer Mechanismus, der gerade bei niedrigen Ionisationsgraden wirksam ist und auf der Reaktion zweier schwingungsangeregter Stickstoffmoleküle im elektronischen Grundzustand beruht



Die in Gleichung 2.6 und 2.7 wiedergegebenen Mechanismen sind nach [12, 14] in der Lage, die hohen Konzentrationen an atomarem Stickstoff in einem Stickstoffplasma zu erklären. Experimentell konnten Stickstoffatomkonzentrationen ($\Rightarrow N(^4S, ^2D)$) zwischen $\approx 10^{14}$ und 10^{15} Teilchen \cdot cm^{-3} bestimmt werden [15, 16].

Rekombination und Stickstoffleuchten

Als Folge der Stickstoffanregung kommt es zur Relaxation elektronisch und vibratorisch angeregter Zustände, zur Stickstoff–Stickstoff Rekombination und zur N_x^+ –Elektronenrekombination (mit $x = 1,2,4$) [12]. Die Energie der elektronischen Übergänge liegen zu Teil im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes und können somit optisch als Stickstoffleuchten wahrgenommen werden.

In einem strömenden Stickstoffentladungsmedium können zwei Arten von Stickstoffleuchterscheinungen auftreten. Direkt hinter der Entladungszone tritt das sogenannte PINKKE STICKSTOFFLEUCHTEN auf, das durch elektronische Übergänge der ionischen Spezies $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_2^+)$ hervorgerufen wird [17]. Das Emissionsspektrum des PINKEN STICKSTOFFLEUCHTENS entspricht dem Emissionsspektrum des ersten negativen Systems (siehe hierzu [3]) einer Stickstoff Gleichstromentladung [18]. Als zweite, weiter von der Entladungszone entfernte Nachleuchterscheinung tritt das klassische LEWIS–RAYLEIGH–Leuchten (LR) auf [6], daß durch den elektronischen Übergang $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$ hervorgerufen wird. Das Emissionsspektrum dieses Nachleuchtens entspricht dem Spektrum des ersten positiven Systems einer Stickstoffgleichstromentladung [19]. In Abb. (2.4) ist das Stickstoffnachleuchten eines strömenden Stickstoffmikrowellenplasmas abgebildet.

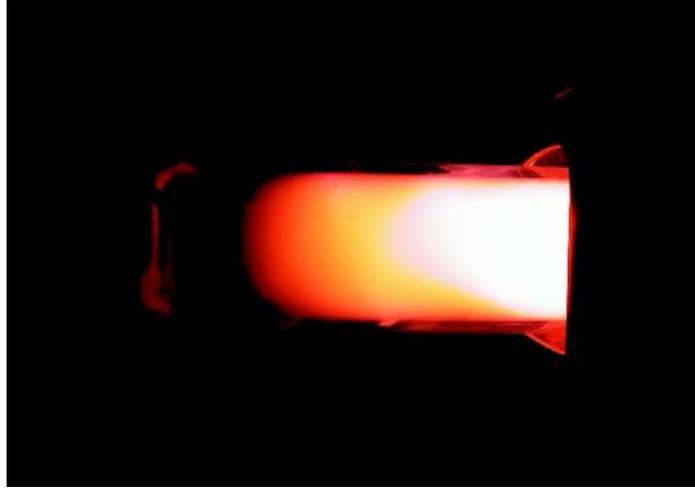
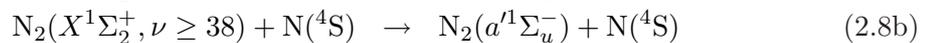
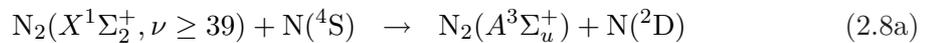


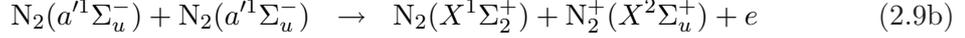
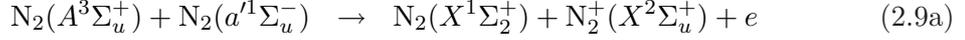
Abb. 2.4: Stickstoffnachleuchten eines durch Mikrowellen induzierten Plasmas. Deutlich sind die unterschiedlichen räumlichen Bereiche des PINKEN und des LEWIS–RAYLEIGH–Leuchtens zu erkennen.

Natur des pinken Stickstoffleuchtens

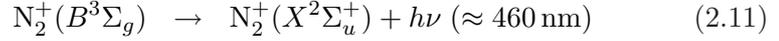
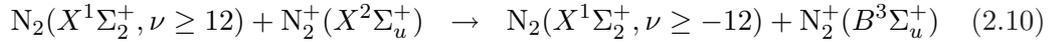
Bei der Wechselwirkung eines stark schwingungsangeregten Stickstoffmoleküls im elektronischen Grundzustand mit einem Stickstoffatom im elektronischen Grundzustand kann es zur Bildung der elektronisch angeregten Stickstoffmolekülspezies $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ und $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ kommen [19]



Diese Spezies können durch einen *Penning*-Ionisationsprozess in den elektronischen Grundzustand des einfach ionisierten Stickstoffmoleküls $N_2^+(X^2\Sigma_u^+)$ übergehen.

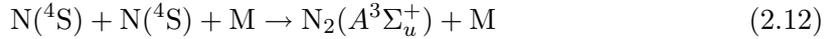


Durch den Stoß mit einem schwingungsangeregten Stickstoffmolekül im elektronischen Grundzustand kann die Stickstoffionenspezies $N_2^+(B^3\Sigma_g)$ gebildet werden (Gleichung 2.10), die unter Aussendung von Strahlung im optischen Spektralbereich in den elektronischen Grundzustand relaxiert (Gleichung 2.11) [17]. Die Energiedifferenz dieses Übergangs beträgt ca. 2,7 eV [9], und die emittierte Strahlung besitzt somit eine Wellenlänge von ca. 460 nm (blau/violett).



Natur des *Lewis–Rayleigh* Nachleuchtens

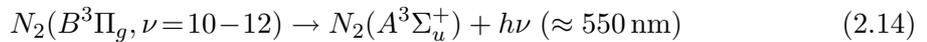
Die Entstehung des LR-Nachleuchtens wird durch eine Dreierstoßreaktion zwischen zwei Stickstoffatomen im elektronischen Grundzustand und einem Stoßpartner M eingeleitet. Hierdurch kann es zur Bildung eines elektronisch und vibratorisch angeregten Stickstoffmoleküls kommen [12].



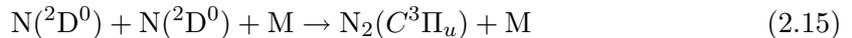
Da Stickstoff jedoch nur über einen Schwingungsfreiheitsgrad verfügt, wird der größte Teil der Moleküle nach einer Schwingungsperiode wieder dissoziieren [6]. Ein Bruchteil der Stickstoffmoleküle im Zustand $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ kann durch *Intersystemal Crossing* in den elektronisch angeregten Zustand $N_2(B^3\Pi_g)$ übergehen



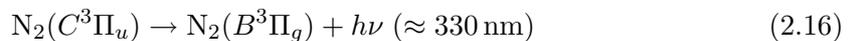
Aus dessen oberem Schwingungsniveau ($\nu = 10 - 12$) in der Nähe der Dissoziationsenergie (9,76 eV) kann das System in den elektronisch angeregten $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ Zustand relaxieren [17]. Die Energiedifferenz dieses Übergangs beträgt ca. 1,15 eV und liegt somit im Bereich der optischen Frequenzen (ca. 600–520 nm $\hat{=}$ gelb).



Eine Dreistoßreaktion kann ebenfalls zwischen einem Stickstoffatom im elektronischen Grundzustand und einem Stickstoffatom in einem elektronisch angeregten Zustand stattfinden [12] und hierdurch die Bildung eines elektronisch angeregten Stickstoffmoleküls im $N_2(C^3\Pi_u)$ Zustand initiieren.



Durch Relaxation in den elektronisch angeregten Zustand $N_2(B^3\Pi_g)$ wird eine Energie von ca. 3,7 eV frei. Es handelt sich somit um einen Übergang im ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums.



2.2 Chemische Einordnung

Zunächst werden in Abschnitt 2.2.1 wichtige technische Anwendungen plasmachemischer Verfahren vorgestellt. Am Beispiel der plasmachemisch aktivierten Abscheidung von Bornitrid werden nachfolgend in Abschnitt 2.2.2 die Besonderheiten dieses Verfahrens erläutert. Im folgenden Abschnitt werden die bekannten Verbindungen im System Bor/Stickstoff/X (mit $X = \text{Chlor}$ oder Brom) dargestellt.

In Abschnitt 2.2.3 wird anhand ausgewählter Beispiele eine kurze Übersicht bekannter Verfahren zur Nitridierung von Feststoffen gegeben.

2.2.1 Die Anwendung plasmachemischer Verfahren in der Technik

Eine Vielzahl z.T. großtechnischer Prozesse lassen sich in ihrer heutigen Form und Effizienz erst durch die gezielte Anwendung plasmachemischer Verfahren realisieren. Exemplarisch sollen nachfolgend einige der wichtigsten bzw. historisch bedeutsamsten plasmachemischen Anwendungen aufgelistet werden:

- Ozonolyse nach Siemens unter Verwendung einer dielektrischen Barrieren-Entladung (1857) [3]
- Industrielle Herstellung von Stickstoffmonoxid aus Luft (Birkeland-Eyde-Prozess 1905) [20]
- C_2H_2 -Synthese aus Methan (Hüls-Prozess 1940) [21]
- Anwendung als Strahlungsquelle in Leuchtstoffröhren, Excimerlampen und Displays [22, 23]
- Veränderung von Oberflächeneigenschaften, z.B. zur Hydrophobisierung von Textilien [22]
- Abfallentsorgung mit Hilfe thermischer Plasmen, z.B. zur Entfernung organischer Verbindungen oder zur Reduktion von NO_x in (Ab-)Gasen [24, 25]
- Plasmaätzen zur Bearbeitung und Reinigung von Oberflächen sowie zur Erzeugung integrierter Schaltungen [26, 27]

Ein weiteres großes und wichtiges Gebiet plasmachemischer Anwendungen ist die plasmaunterstützte Abscheidung von Feststoffen aus der Gasphase (**P**lasma **A**ssisted **C**hemical **V**apour **D**eposition). Ziel eines PACVD-Prozesses ist dabei jedoch selten die Abscheidung großer Mengen an Bulk-Material. Vielmehr lassen sich mit Hilfe von PACVD-Prozessen auf einer großen Bandbreite an Materialien eine Vielzahl verschiedener dünner Feststoffschichten abscheiden [28–34]. Als Beispiele sei die plasmagestützte Beschichtung von Bauteilen zur Verschleißminderung, Reibungsreduktion und zum Korrosionsschutz, sowie die Herstellung integrierter Schaltungen genannt. Der entscheidende Vorteil des PACVD-Verfahrens gegenüber konventionellen CVD-Verfahren besteht in der Möglichkeit der Anwendung niedrigerer Prozesstemperaturen und somit einer schonenderen Behandlung des Substratmaterials (vgl. hierzu auch: *nicht thermisch aktivierte Chemie*, Abschnitt 2.1.2

auf Seite 11) [8].

Aufgrund ihrer Härte, chemischen Inertheit, elektrischen bzw. dielektrischen Eigenschaften sind neben reinen Metallen vor allem oxidische, nitridische, silicidische und carbidische Materialien als Zielverbindungen von besonderem anwendungsorientiertem Interesse [29–31, 34].

2.2.2 Plasmachemisch aktivierte Reaktionen zwischen Elementhalogeniden, PH_3 und Stickstoff

Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Borhalogeniden und Stickstoff

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird sich unter anderem mit der plasmachemisch aktivierten Reaktion zwischen Bortrichlorid bzw. Bortribromid und elementarem Stickstoff befaßt, die letztlich zu Bornitrid führt.



(Daten nach [35]) Beide Reaktionen werden unter Standardbedingungen nicht freiwillig ablaufen. Die Aktivierung beider Reaktionen kann plasmachemisch erfolgen. Wie in Abschnitt 2.1 dargestellt, ist es hierdurch möglich, hoch reaktiven atomaren Stickstoff zu erzeugen¹. Die Reaktionsgleichungen nach 2.17 können somit folgendermaßen formuliert werden:



Diese Reaktionen werden freiwillig ablaufen, da einerseits die freien Reaktionsenthalpien negative Zahlenwerte aufweisen und andererseits die kinetische Hemmung aufgrund der hohen Bindungsenergie des Stickstoffs entfällt.

Wie NÖTH ET. AL. unter [39] anmerken, verlaufen die Reaktionen vom einkernigen Borhalogenid hin zum hochpolymeren Bornitrid nach Gleichung 2.17 und 2.18 über eine Vielzahl molekularer Zwischenstufen. Die Reaktionen können also ebenfalls folgendermaßen formuliert werden:



(mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Ein Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Isolierung und Charakterisierung der bei der plasmachemisch aktivierten Abscheidung von Bornitrid (siehe Abschnitt 4), auftretenden molekularen Zwischenstufen. Es ist zu erwarten, dass es sich bei diesen molekularen Zwischenstufen um Verbindungen im System Bor/Stickstoff/Chlor bzw. Bor/Stickstoff/Brom, also vor allem um Halogenborylamin- und Borazinderivate handeln.

¹Zur vereinfachten Beschreibung der Reaktionen soll hier lediglich die Aktivierung des Stickstoffs in Betracht gezogen werden, obwohl SCHAFFNIT ET. AL. unter [36–38] darauf hinweisen, daß es in einem BCl_3/N_2 Gasentladungsplasma ebenfalls zu einer Aktivierung der Borhalogenkomponente (Bildung von Bor-Halogen Radikalen) kommt.

Hinsichtlich Informationen über das umfassende Gebiet der Bor–Stickstoff–Verbindungen sei an dieser Stelle auf [40–50] verwiesen. Eine Übersicht der aus der Literatur bekannten Bor/Stickstoff/Chlor bzw. Bor/Stickstoff/Brom Verbindungen ist im Anschluß an diesen Abschnitt gegeben.

Aufgrund der besonderen physikalisch–chemischen Eigenschaften des β -Bornitrids (siehe hierzu unter anderem [51–53]) und den daraus resultierenden technischen Anwendungsmöglichkeiten ist die Darstellung von Bornitrid Gegenstand umfangreicher Forschungsarbeiten. Diese befassen sich allerdings zu einem Großteil mit dem Vergleich verschiedener Eduktmaterialien und den verfahrenstechnischen Aspekten des Reaktionsablaufes (vgl. hierzu unter anderem [27, 28, 30, 31, 33, 34, 52, 54–63]). Arbeiten, die sich mit der Untersuchung molekularer Zwischenstufen oder den im Plasma gebildeten reaktiven Spezies befassen, sind dagegen selten oder fehlen vollständig [36–39].

Molekulare Verbindungen im System B/N/Cl und B/N/Br

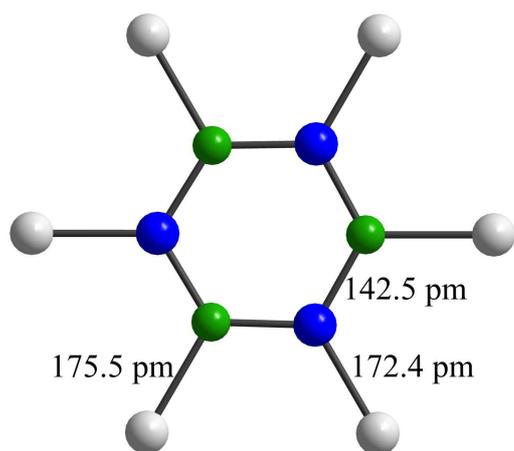


Abb. 2.5: Röntgenographisch ermittelte Struktur des Hexachlorborazins. Darstellung erstellt unter Verwendung von Daten nach [64].

tris(dichlorboryl)borazin) als Produkt mit Hilfe kernresonanzspektroskopischer Verfahren nachgewiesen werden.

Hexachlorborazin $B_3N_3Cl_6$ wurde erstmals von PAETZOLD durch Zersetzung von trimerelem Dichloroazidoboran dargestellt [65]. Nach HASSNOOT und GROENEVELD [66] kann Hexachlorborazin jedoch einfacher durch direkte Umsetzung von NCl_3 mit BCl_3 dargestellt werden. Schließlich beschreibt WIBERG [67] eine Darstellungsvariante durch Umsetzung von BCl_3 mit N-Chlor-Hexamethyldisilazan ($N(SiMe_3)_2Cl$). Die Struktur des Hexachlorborazins konnte röntgenographisch ermittelt werden und ist in Abbildung 2.5 dargestellt [68, 69]. Die zum B, B', B'' -Trichlor- N, N', N'' -tris(dichlorboryl)borazin analoge Bromverbindung ($N_3B_6Br_9$) konnte von DEHNICKE und FERNÁNDEZ [70] durch Einwirken von Bortribromid auf N-Chlorvanadinitridchlorid dargestellt werden. Die

In diesem Abschnitt soll kurz auf die in der Literatur beschriebenen und für diese Arbeit wichtigen Halogenborylamin- und Borazinderivate eingegangen werden.

Über die Darstellung der Verbindungen $N(BCl_2)_3$ und $N(BBr_2)_3$, also des Tris(dichlorboryl)amins und des Tris(dibromboryl)amins, wurde erstmals von NÖTH und STORCH berichtet [39]. $N(BCl_2)_3$ konnte durch Stanazanspaltung von $N(SnMe_3)_3$ mit einem Überschuß an BCl_3 dargestellt werden. Die analoge Bromverbindung $N(BBr_2)_3$ wurde durch eine Umhalogenierungsreaktion in einem großen Überschuß von BBr_3 erhalten werden. Desweiteren konnte in dem Produktgemisch der Reaktion zwischen $N(SnMe_3)_3$ und BCl_3 $N_3B_6Cl_9$ (B, B', B'' -Trichlor- N, N', N'' -

Charakterisierung erfolgte hier kernresonanz- und massenspektroskopisch.

Bornitrid

Die Reaktionen nach Gleichung 2.17 und 2.18 führen schließlich zu Bornitrid. In diesem Kapitel soll kurz auf die beiden wichtigsten Modifikationen des Bornitrids eingegangen werden. Für weiterführende Informationen sei auf die Literatur verwiesen ([48–50, 71, 72]). Analog zum isoelektronischen Kohlenstoff bildet Bornitrid im Wesentlichen eine sp^2 -gebundene graphitähnliche Phase (α -Bornitrid) und eine sp^3 -gebundene diamantanaloge Phase (β -Bornitrid) aus¹. Die Kristallstrukturen beider Modifikationen sind in Abb. (2.6) dargestellt.

α -**Bornitrid**, meist als hexagonales oder *h*-Bornitrid bezeichnet, kristallisiert in einer graphitähnlichen Schichtstruktur. Im Gegensatz zum Graphit liegen die Sechsringe zweier aufeinander folgender Bornitridschichten in der Weise übereinander, daß direkt ober- bzw. unterhalb jedes Boratoms ein Stickstoffatom zu liegen kommt (und umgekehrt). Die Schichtfolge kann somit als (...AA'AA'AA'...) beschrieben werden [51]. Längs der hexagonalen Ebenen sind die Bornitridschichten analog zum Graphit leicht gegeneinander verschiebbar. Als Folge der Struktur und der hohen Oxidationsbeständigkeit gegenüber Luft, wird *h*-Bornitrid als Hochtemperaturschmiermittel verwendet.

β -**Bornitrid**, meist als kubisches oder *c*-Bornitrid bezeichnet, kristallisiert analog zum kubischen Diamant in der Zinkblende-Struktur. Bor und Stickstoff liegen dabei sp^3 -hybridisiert vor, wodurch sich ein Raumgitter ergibt, in dem jede Atomsorte tetraedrisch von der anderen umgeben ist. Kubisches Bornitrid ist wie Diamant extrem hart (nach Diamant das zwei härteste bekannte Material [52]), zeichnet sich jedoch durch eine sehr viel höhere Oxidationsbeständigkeit gegenüber Luft bei erhöhten Temperaturen aus. Aus der Härte und der Oxidationsbeständigkeit ergibt sich unter anderem die Anwendung als Hochtemperaturschleifmittel (für weitere Anwendungen siehe [52–54, 73]).

Da kubisches Bornitrid schlecht zu bearbeiten, spröde und teuer ist, dient es im allgemeinen nicht zur Herstellung kompletter Bauteile. Vielmehr wird das Ziel verfolgt, fest haftende β -Bornitridschichten mit Hilfe von CVD oder PACVD-Verfahren auf Bauteilen abzuscheiden (vgl. hierzu [28, 29, 31, 34, 52, 53, 56]) und so deren Oxidationsbeständigkeit zu erhöhen und eine Verschleißminderung zu erzielen.

Die plasmachemisch aktivierten Reaktionen zwischen PCl_3 , PH_3 und Stickstoff

Analog zu den Reaktionen zwischen Borhalogeniden und Stickstoff wurden Phosphortrichlorid und Phosphan mit Stickstoff plasmachemisch zur Reaktion gebracht (siehe Abschnitt 4 ab Seite 35). Dabei konnten als Reaktionsprodukte Phosphazene und Phosphornitrid nachgewiesen werden. Die für diese Arbeit wichtigen Verbindungen werden im Rahmen der Diskussion der Messergebnisse in Abschnitt 5 vorgestellt. Hinsichtlich weiterer Informationen sei an dieser Stelle auf [76–85] verwiesen.

¹Daneben existiert noch eine *r*-Bornitrid (\Rightarrow strukturanalog zum rhomboedrischen Graphit) und eine *w*-Bornitrid (strukturanalog zum hexagonalen Diamanten)

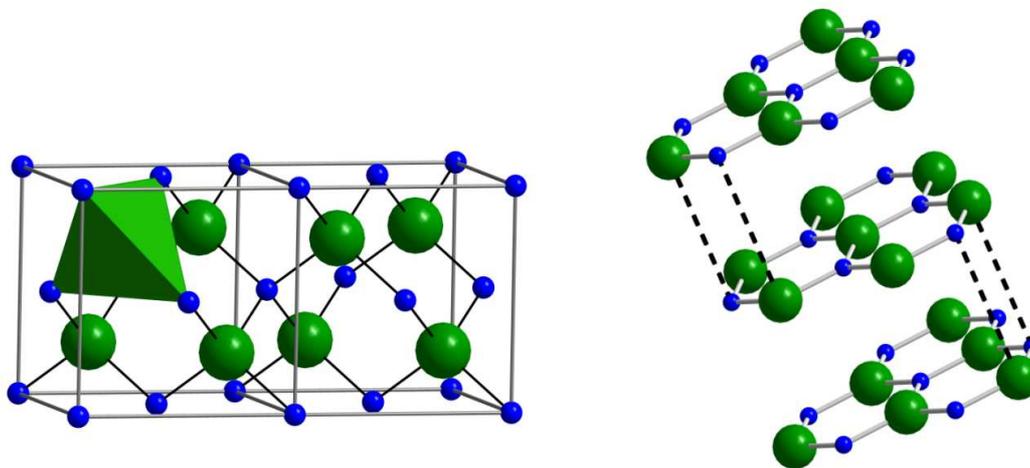


Abb. 2.6: Kristallstrukturen des kubischen und des hexagonalen Bornitrids. Die Strukturen wurden unter Verwendung von Daten nach [74] (*c*-BN) und [75] (*h*-BN) erstellt.

2.2.3 Nitridierung von Feststoffen im Stickstoffplasma

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen zur Nitridierung oxidischer und sulfidischer Feststoffe im Stickstoffplasma.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, besitzen zahlreiche Nitride technologisch bedeutsame Eigenschaften. Exemplarisch sollen hier die halbleitenden Eigenschaften der Gruppe-III Nitride (III-V-Verbindungshalbleiter; hier vor allem Galliumnitrid), die bereits erwähnte Härte und die häufig zu beobachtende chemische Inertheit genannt werden. Für weiterführende Informationen sei auf die Literatur verwiesen [9, 56, 73, 86–93].

Nitridierungen unter Verwendung von Feststoff-Gas Reaktionen müssen aus thermodynamischen und kinetischen Gründen im Allgemeinen bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden. Dabei wird der Feststoff in elementarer Form oder als Verbindung bei einer bestimmten Temperatur vorgelegt und dann mit dem gasförmigen Reaktanden zur Reaktion gebracht. Zur Nitridierung von Feststoffen wird vor allem Ammoniak, aber auch Ammoniumchlorid und vereinzelt elementarer Stickstoff verwendet. In Tabelle 2.1 sind exemplarisch einige Literaturbeispiele zusammengestellt. Aus dieser Tabelle ist zu erkennen, daß ein Großteil dieser Reaktionen z.T. sehr hohe Reaktionstemperaturen benötigt. Zur Minderung der thermischen Belastung besteht wiederum die Möglichkeit der nicht thermischen Aktivierung dieser Reaktionen unter Verwendung plasmachemischer Verfahren. In der Literatur findet sich eine Reihe von Arbeiten, die plasmachemische aktivierte Nitridierungen von Eisen(legierungen) und Stählen [97–102], sowie die Nitridierung einer Vielzahl weiterer Metalle beschreiben [103–111].

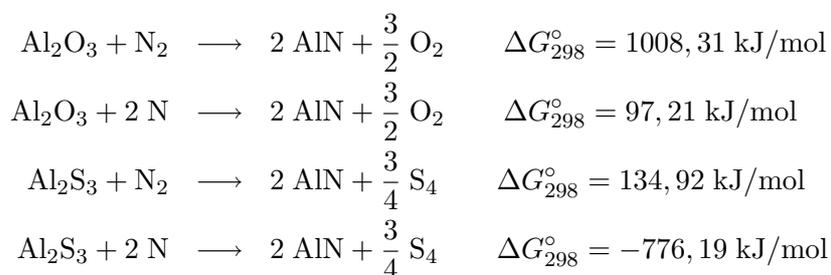
Demgegenüber existiert bisher lediglich eine Arbeit, die sich mit der Möglichkeit der Nitridierung von oxidischer Feststoffe unter Verwendung eines Stickstoffplasmas behandelt. So gelang HOUMES und LOYE mit Hilfe eines Wasserstoff/Stickstoff Gasgemisches ($\text{H}_2/\text{N}_2 \cong 0,05:0,95$) die plasmachemisch aktivierte Nitridierung von Aluminiumoxid, Titanoxid und Galliumoxid [112].

Im zweiten Teil dieser Arbeit erfolgt die systematische Untersuchung der Nitridierbarkeit

Tab. 2.1: Zusammenstellung einiger Feststoff–Gas Nitridierungsreaktionen

Produkt	Reaktion	Temperatur [°C]	Quelle
BN	$B_2O_3 + N_2$ oder NH_3	970	[94]
AlN	$Al + N_2$	1470	[94]
AlN	$Al_2O_3 + NH_3$	1200	[95]
Si_3N_4	$Si + N_2$	1310	[94]
Si_3N_4	$SiS_2 + NH_3$	1070	[96]
GaN	$Ga + NH_3$	1050	[71]
TiN	$Ti + NH_3$	850	[87]
Fe_4N	$Fe + NH_3$	600	[9]
InN	$In_2O_3 + NH_4Cl$	650	[71]

weiterer oxidischer und sulfidischer Feststoffe mit Hilfe eines Stickstoffplasmas. Hierbei ist auf Basis thermodynamischer Rechnungen eine allgemein höhere Nitridierungstendenz sulfidischer Feststoffe zu erwarten. Die thermochemischen Verhältnisse sollen beispielhaft anhand der Reaktion zwischen Aluminiumoxid und Aluminiumsulfid mit molekularem und atomarem Stickstoff dargestellt werden (thermochemischen Daten entnommen aus [35, 113, 114]).



Zwar werden die hier durchgeführten Umsetzungen im Stickstoffplasma nicht bei Temperaturen von 298 K stattfinden, dennoch läßt sich anhand dieser Rechnungen aus thermodynamischer Sicht eine erhöhte Nitridierungstendenz sulfidischer Verbindungen erwarten.

2.3 Analytik

Im Rahmen dieses Abschnitts erfolgt die Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten analytischen Methoden, die sich direkt aus den Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen ergeben.

Als Produkte der plasmachemisch aktivierten Reaktion zwischen Elementhalogeniden/-Phosphan und Stickstoff konnten zwei Arten von Verbindungen erhalten werden (siehe Abschnitt 4 ab Seite 35). Zum einen handelte es sich um Gemische molekularer Verbindungen im System Phosphor/Stickstoff/Chlor (Abschnitt 4.1 und 4.1) und im System B/N/X (mit X = Chlor oder Brom; Abschnitt 4.5 und 4.6), die jeweils nur in sehr geringen

Mengen dargestellt werden konnten. Zum anderen wurden im Rahmen dieser Reaktionen amorphe nitridische Feststoffe erhalten.

Eine Möglichkeit zur Analyse von Gemischen molekularer Verbindungen bieten massenspektrometrische Methoden (**MS**). Zwar kann hier eine Trennung der Gemische allenfalls thermisch, d.h. aufgrund unterschiedlicher Dampfdrücke der einzelnen Verbindungen realisiert werden. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit dieses Verfahrens, verbunden mit den geringen Mengen an benötigtem Analytenmaterial, lassen sich häufig Rückschlüsse über die Zusammensetzung solcher Gemische ziehen. Die Aussagekraft massenspektrometrischer Messungen läßt sich durch Ankopplung eines Gaschromatographen (\Rightarrow **GC/MS**-Messungen) enorm steigern. Im Unterschied zum oben beschriebenen Verfahren erfolgt bei einer GC/MS-Messung zuerst eine gaschromatographische Trennung des Produktgemisches, und anschließend die massenspektrometrische Charakterisierung der so getrennten reinen Verbindungen.

Als Folge der geringen Dampfdrücke der hier erhaltenen amorphe nitridische Feststoffe (auch bei erhöhten Temperaturen), war eine massenspektrometrische Analyse dieser Substanzen nicht möglich. Auch ließen sich aufgrund ihres amorphen Charakters keine Röntgenbeugungsmethoden anwenden. Als einfache und schnelle Charakterisierungsmethode wurde schließlich die Infrarot(**IR**)spektroskopie verwendet. Zwar zeichnen sich Feststoff-IR-Spektren im Allgemeinen durch relativ großer Bandenbreite aus, dennoch kann eine Charakterisierung in vielen Fällen relativ einfach durch Vergleich mit Referenzdaten erfolgen.

Weiterhin wurden bei der Umsetzung oxidischer und sulfidischer Feststoffe im Stickstoffplasma kristalline Feststoffe erhalten, die mit Hilfe von Röntgenbeugungsverfahren (\Rightarrow Pulverdiffraktometrie; **X-Ray-Diffraction**) analysiert werden konnten. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte durch Vergleich der erhaltenen Messdaten mit Referenzdaten. Zusätzlich zu einer reinen Substanzcharakterisierung, sind mit Hilfe von **XRD**-Messungen Gitterparameter der untersuchten Verbindungen zugänglich.

2.3.1 Gaschromatographie

Notwendigerweise müssen die gaschromatographisch zu trennenden Substanzen eine ausreichend hohe Flüchtigkeit bei den verfügbaren Arbeitstemperaturen aufweisen. Weiterhin ist es erforderlich, dass sich die zu untersuchenden Substanzen weder beim Verdampfen, noch durch Wechselwirkungen mit der verwendeten Kapillarsäule, d.h. bei der Trennung, zersetzen.

Zur Analyse wurden einige μL einer Probelösung direkt nach dem Einspritzen in das Injektorsystem des Gaschromatographen verdampft. Die Eluation erfolgte dann durch den Fluß eines Gases (hier He-Gas) als mobile Phase. Die so getrennten Substanzen wurden direkt in die Ionenquelle des MS geleitet, ionisiert und nach ihrem Masse/Ladungs Verhältnis (m/z) getrennt (siehe Abschnitt 2.3.2).

Nach KOVATS [115] besteht für Alkane eine lineare Abhängigkeit zwischen Retentionszeit und Anzahl der Kohlenstoffatome. Eine analoge Abhängigkeit (Anzahl der Si-Atome/Retentionszeit) konnte ebenfalls für Perchlorsiloxane [116], für Methylchlorsiloxane [117, 118] und für Chlorsilazane [119] nachgewiesen werden. Allgemein kann hieraus abgeleitet werden, dass Substanzen einer Verbindungsgruppe gaschromatographisch nach

steigender Masse getrennt werden.

2.3.2 Massenspektrometrie

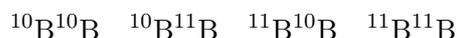
Das Prinzip der Massenspektrometrie beruht darauf, dass beim Zerfall eines ionisierten Moleküls eine Reihe strukturspezifischer Fragmente gebildet und diese entsprechend ihres Masse/Ladungsverhältnisses m/z getrennt werden. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Ionisation ausschließlich durch Elektronenstoß (**EI**). Der Massentrennungsprozess muß im Hochvakuum stattfinden, damit die gebildeten Ionen eine hinreichend große freie Weglänge besitzen. Die wesentlichen Elemente eines Massenspektrometers sind [120]:

1. **Probeneinlaß:** Neben der GC als Probeneinlaß bestand zusätzlich die Möglichkeit, die Probe direkt vor der Ionenquelle in einem Aluminium- oder Quarztiegel zu verdampfen (siehe hierzu Abschnitt 3.2.3 auf Seite 33 und im Anhang C.2 auf Seite 142).
2. **Ionenquelle:** Hier findet die Ionisation der Probe z.B. durch Elektronenstoß (**EI**-Bedingung) statt.
3. **Massentrennung:** Der Massenfilter eines Quadrupol-Massenspektrometers besteht aus vier parallel angeordneten Stäben, an die ein elektromagnetisches Feld, bestehend aus einem Gleich- (DC) und einem Wechselspannungsanteil (AC), angelegt wird. Stabile Ionenbahnen bezüglich der Symmetrieachse der Quadrupole ergeben sich bei einem gegebenem DC/AC-Verhältniss nur für ein bestimmtes m/z -Verhältnis. Die übrigen Ionen werden abgelenkt und an den Elektroden entladen.
4. **Elektronenvervielfacher:** Die Ionen lösen beim Auftreffen auf die Vervielfacheroberfläche Elektronen aus, die dann verstärkt werden und als elektrischer Strom messbar sind.

Isotopenmusteranalyse

Wie im letzten Abschnitt dargestellt, erfolgt die Massentrennung in einem Massenspektrometer aufgrund des Verhältnisses von Masse zu Ladung (m/z) der untersuchten Substanzen. Da bei einer Ionisation durch Ionenstoß nahezu ausschließlich Ionen mit $z = 1$ gebildet werden, ergeben sich aus einem Massenspektrum direkt Informationen über die molekularen Massen der nachgewiesenen Verbindungen bzw. Verbindungsfragmente. Neben einer Analyse der Verbindungsmassen bieten Isotopenmusteranalysen wichtige Informationen zur massenspektrometrischen Substanzcharakterisierung. Dementsprechend beruht ein Großteil der hier durchgeführten Verbindungscharakterisierungen auf einer Analyse der erhaltenen Isotopenmuster. Aufgrund der grundlegenden Bedeutung dieses Verfahrens für diese Arbeit soll anhand einiger Beispiele die theoretische Berechnung von Isotopenmustern erläutert werden.

Bor kommt in der Natur in Form zweier stabiler Isotope, ^{10}B (19,8%), und ^{11}B (80,2%) vor. Werden diese beiden Isotope in einer Verbindung B_2 kombiniert, ergeben sich folgende Möglichkeiten der Isotopenkombination



was sich zu

$$({}^{10}\text{B}^{10}\text{B}) + 2 \cdot ({}^{10}\text{B}^{11}\text{B}) + ({}^{11}\text{B}^{11}\text{B}) \quad (2.20)$$

zusammenfassen läßt. Die Kombinationsmöglichkeiten der Isotope in einer Verbindung B_3 ergibt sich analog zu

$$({}^{10}\text{B}_3) + 3 \cdot ({}^{10}\text{B}_2^{11}\text{B}) + 3 \cdot ({}^{10}\text{B}^{11}\text{B}_2) + ({}^{11}\text{B}_3).$$

Wird ${}^{10}\text{B}$ durch a und ${}^{11}\text{B}$ durch b ersetzt, lassen sich die möglichen Isotopenkombinationen mit Hilfe eines binomischen Ausdrucks $(a + b)^n$ (oder allgemein eines polynomischen Ausdrucks der Form $(a + b + \dots + m)^n$, wobei m die Anzahl der stabilen Isotope des Elements darstellt) ermitteln. n entspricht hierbei der Anzahl gleicher Elemente (hier entspricht n also der Anzahl der Bor-Atome; also 2 für den ersten und 3 für den 2. Fall) in einer Verbindung.

Bei mehreren Atomsorten in einer Verbindung, z.B. für BCl_2 , ergibt sich als algebraischer Ausdruck (mit $a = {}^{10}\text{B}$, $b = {}^{11}\text{B}$, $c = {}^{35}\text{Cl}$ und $d = {}^{37}\text{Cl}$)

$$(a + b)(c + d)^2 = ac^2 + 2acd + ad^2 + bc^2 + 2bcd + bd^2. \quad (2.21)$$

Zur Beschreibung des Isotopenmusters müssen neben den Isotopenmassen die natürlichen Isotopenhäufigkeiten miteinbezogen werden. Es ergeben sich hiermit:

algebraischer Ausdruck	Isotopenkombination	Masse	Häufigkeit
ab^2	${}^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_2$	79,95	$0,198 \times 0,7577^2 = 0,1136$
$2acd$	${}^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	81,95	$2 \times 0,198 \times 0,7577 \times 0,2423 = 0,0727$
ad^2	${}^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}_2$	83,94	$0,198 \times 0,2423^2 = 0,0116$
bc^2	${}^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2$	80,94	$0,802 \times 0,7577^2 = 0,4604$
$2bcd$	${}^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	82,94	$2 \times 0,802 \times 0,7577 \times 0,2423 = 0,2944$
bd^2	${}^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_2$	84,94	$0,802 \times 0,2423^2 = 0,0472$

Auf diesem Verfahren beruht auch das in Abschnitt 4.8 beschriebene Programm zur Spektrenanalyse.

2.3.3 IR-Spektroskopie

Da IR-spektroskopische Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nur in sehr geringem Umfang verwendet wurden, soll hier eine Diskussion dieser Analysenmethode ausbleiben. Es sei hier wiederum auf gängige Literatur verwiesen [121, 122].

2.3.4 Pulverdiffraktometrie; XRD

Wie bereits eingangs erwähnt, dienen **XRD**-Messungen neben einer reinen Probencharakterisierung auch zur Ermittlung von Gitterparametern.

Die Netzebenenabstände d der *Braggschen* Gleichung (siehe hierzu z.B. [123]) lassen sich mit Hilfe der *Millerschen*–Indizes h, k, l ausdrücken. Exemplarisch ergibt sich für die Netzebenenabstände d_{hkl} eines tetragonalen Kristallsystems (für weitere Kristallsysteme siehe z.B. [124, 125])

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.22)$$

($a, c =$ Gitterparameter). Wird dieser Ausdruck in die *Braggschen* Gleichung in quadrierter Form eingesetzt,

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (2.23)$$

($\theta =$ Beugungswinkel, $\lambda =$ Wellenlänge der Röntgenstrahlung) lassen sich die Gitterkonstanten mit Hilfe von Röntgenbeugungsmessungen bestimmen.

Kapitel 3

Versuchsaufbau und Durchführung

Der Versuchsaufbau und die Versuchsparameter ergeben sich einerseits aus den apparativen Möglichkeiten und andererseits aus den Eigenschaften der eingesetzten und dargestellten Substanzen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.1 abgebildet.

Wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, erfolgt oberhalb eines Drucks von ca. 100 mbar der Verlust des anisothermen Charakters einer Gleichstromgasentladung. Dieser Effekt kommt im Falle einer elektrodenlos betriebenen Hochfrequenzentladung erst bei höheren Drücken zum Tragen. Dennoch erfordert eine Erhöhung des Gasdrucks im Allgemeinen einen erhöhten Leistungseintrag, der seinerseits relativ stark zum Verlust des anisothermen Charakters beiträgt. Aus diesem Grund wurden die plasmachemischen Umsetzungen bei Drücken zwischen 10 und 20 mbar durchgeführt (siehe Abschnitt 4).

Im Fall der plasmachemisch aktivierten Umsetzung von Elementhalogeniden/Phosphan mit Stickstoff handelte es sich bei den verwendeten bzw. dargestellten Substanzen um (teilweise) stark hydrolyseempfindliche Verbindungen (siehe Abschnitt 4). Als essentielle Forderung ergab sich somit der Ausschluß von Feuchtigkeit aus der Versuchsanlage. Die verwendeten Glasgeräte wurden aus diesem Grund für mindestens 24 Stunden im Trockenschrank bei 100 °C aufbewahrt. Anschließend wurde die Versuchsanlage für mindestens 12 Stunden einem Unterdruck von $\approx 10^{-2}$ mbar ausgesetzt.

Diese Forderung nach Ausschluß von Feuchtigkeit ergab sich für den Fall der plasmaaktivierten Nitridierungsreaktionen aufgrund der Hydrolysebeständigkeit (abgesehen von zwei Ausnahmen) der Edukt- und Produktverbindungen nicht.

3.1 Versuchsaufbau

Der hier verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Diese Apparatur wurde im dynamischen Vakuum betrieben. Mit Hilfe einer Vakuumpumpe (in der Darstellung links) wurde hierzu permanent das, über ein Feinventil (rechts) eingeleitete Arbeitsgas (hier Stickstoff) aus der Apparatur entfernt. Hierdurch konnte ein konstanter Stickstoffdruck in der Anlage eingestellt werden. Dem Arbeitsgas konnte über ein zweites Ventil (in Abbildung 3.1 als Eduktzuleitung **VA1** bezeichnet) eine weitere gasförmige Verbindung zudosiert werden. Dieser Versuchsaufbau wird im Folgenden als **VA1** bezeichnet (siehe weiter unten). An die Gaszuleitung schloss sich das Quarzglasreaktionsrohr an, das durch einen Hohlleiter verlief. Über diesen Hohlleiter erfolgte die Einkopplung des elektrischen

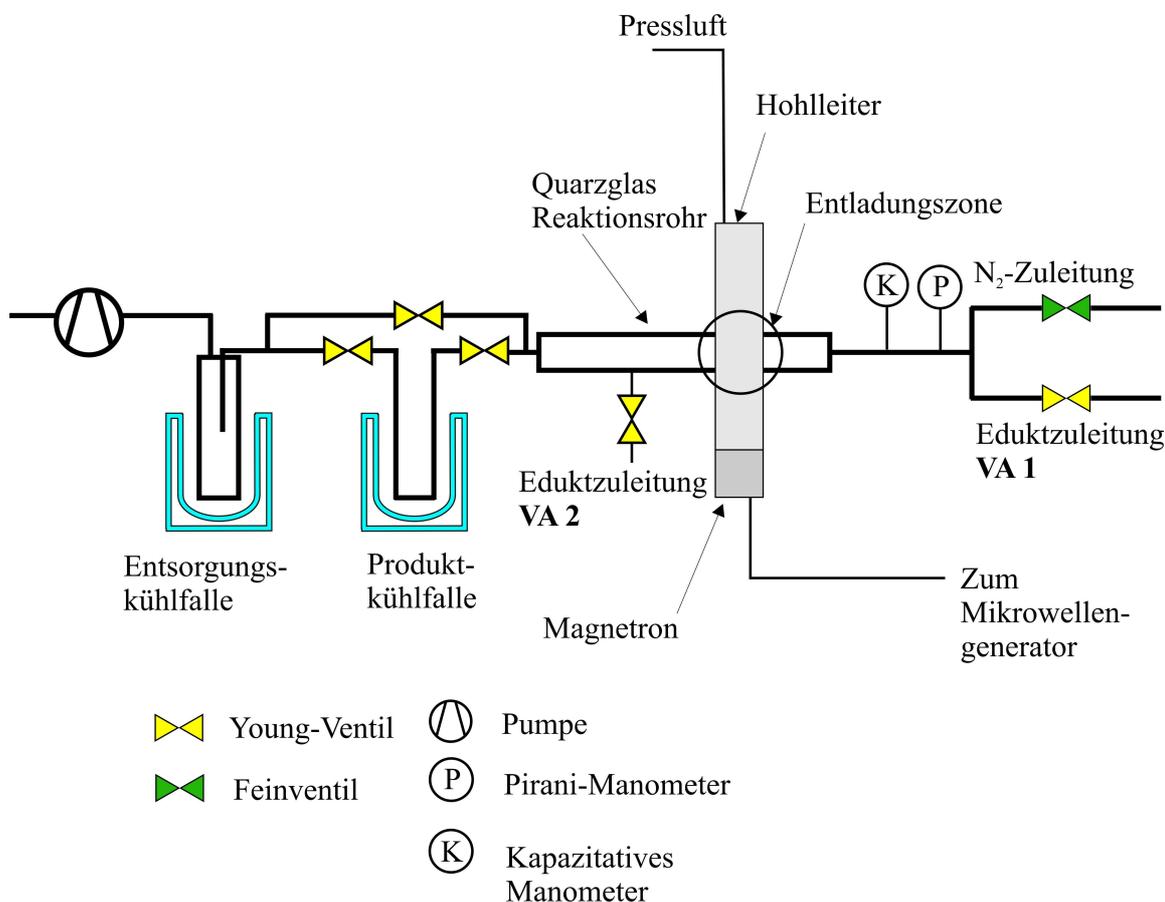


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. Der Hohlleiter der zur Einkopplung des hochfrequenten Wechselfeldes diente, konnte mit Hilfe von Pressluft gekühlt werden. Als Material des Reaktionsrohres wurde Quarzglas gewählt, da es sich einerseits durch eine hohe Durchlässigkeit gegenüber Mikrowellenstrahlung und andererseits durch eine hohe thermische Beständigkeit auszeichnet [126].

Feldes in das Gasvolumen. Der Bereich in dem das Reaktionsrohr durch den Hohlleiter verläuft wird im Weiteren als Entladungszone bezeichnet. Hinter der Entladungszone bestand die Möglichkeit dem Arbeitsgas über ein weiteres Ventil ein gasförmiges Edukt hinzu zu dosieren (in Abbildung 3.1 als Eduktzuleitung **VA2** bezeichnet). Dieser Aufbau wird im Folgenden als **VA2** bezeichnet (siehe weiter unten). An das Reaktionsrohr schlossen sich zwei Kühlfallen an. Die erste Kühlfalle (in Abbildung 3.1 als Produktkühlfalle bezeichnet) diente zum Auffangen möglicher Reaktionsprodukte, und wurde je nach Versuchsbedingungen mit Hilfe von Ethanol/Stickstoff-Kältemischungen oder flüssigem Stickstoff temperiert (siehe hierzu Abschnitt 4).

3.2 Durchführung der plasmachemischen Umsetzungen

3.2.1 Durchführung der plasmachemisch aktivierten Reaktionen zwischen Elementhalogeniden/Phosphan und Stickstoff

Wie bereits beschrieben, wurden die verwendeten Glasgeräte zur Entfernung von Feuchtigkeit vor Versuchsbeginn für 24 Stunden im Trockenschrank bei 100 °C aufbewahrt und anschließend weitere 12 Stunden einem Unterdruck von $\approx 10^{-2}$ mbar ausgesetzt. Danach wurde die Produktkühlfalle (siehe Abbildung 3.1) mit Hilfe einer Ethanol/Stickstoff Kältemischung bzw. flüssigem Stickstoff eingekühlt (die Temperaturen sind jeweils bei der Besprechung der Ergebnisse in Kapitel 4 mit aufgeführt). Zur Zündung des Plasmas wurde im dynamischen Vakuum über das Feinventil ein Stickstoffdruck von ca. 2 mbar in der Apparatur eingestellt und die Leistung des Mikrowellengenerators auf 240 W eingeregelt. Als Zündhilfe wurde ein Hochfrequenzvakuumprüfer verwendet. Nach der Zündung des Plasmas wurde der Stickstoffdruck auf den jeweils benötigten Wert erhöht (für Details diesbezüglich siehe Kapitel 4). Wie in Abbildung 3.1 dargestellt, konnten die Edukte über zwei Ventile an zwei verschiedenen Stellen der Apparatur zugegeben werden.

1. Beim Versuchsaufbau 1 (**VA1**) erfolgte die Zudosierung des Eduktes vor der Hochfrequenzanregung, d.h. beide Substanzen wurden der Gasentladung ausgesetzt.
2. In Versuchsaufbau 2 (**VA2**) erfuhr im Gegensatz dazu lediglich der Stickstoff die Hochfrequenzanregung. Das Elementhalogenid/Phosphan wurde hier hinter der Entladungszone zudosiert und reagierte somit ohne eigene Aktivierung mit dem plasmachemisch angeregten Stickstoff.

Der Partialdruck dieser zweiten Komponente wurde so gewählt, dass sich eine Verdünnungsverhältnis von 10:1 bezüglich des Stickstoffs ergab. Nach Beendigung der Reaktionen befanden sich die Reaktionsprodukte entweder in der gekühlten Produktkühlfalle oder als Abscheidungsprodukt im Bereich der Entladungszone.

3.2.2 Durchführung der Nitridierungsreaktionen

Die zu nitridierenden Substanzen (ca. 0,5 g) wurden in einem Quarzschiffchen im Bereich der Entladungszone plaziert¹. Anschließend wurde die Apparatur für ca. eine Stunde einem Unterdruck von $\approx 10^{-2}$ mbar ausgesetzt. Zur Zündung des Plasmas wurde im dynamischen Vakuum zuerst ein Stickstoffdruck von 2 mbar eingeregelt, am Mikrowellengenerator eine Leistung von 240 W eingestellt und anschließend das Plasma mit Hilfe eines Hochfrequenzvakuumprüfers gezündet. Die Nitridierungsversuche wurden bei vier verschiedenen Leistungen des Mikrowellengenerators (240 W, 480 W, 720 W und 960 W), einem Stickstoffdruck von 20 mbar und einer Dauer von 2 Stunden durchgeführt.

3.2.3 Durchführung der massenspektrometrischen Analysen

Zur Analyse mittels GC/MS wurden die dargestellten Verbindungen zuerst in möglichst wenig Lösungsmittel gelöst. Von diesen Lösungen wurden mit Hilfe einer EPPENDORF-Pipette 30 μL entnommen und in 1,5 mL des jeweiligen Lösungsmittels gelöst. 1 bis 1,5

¹Für SiS_2 und Al_2S_3 wurde das Befüllen im Inertgasgegenstrom durchgeführt.

μL dieser Lösungen wurden mit Hilfe einer Mikroliterspritze in das Injektorsystem des Gaschromatographen gegeben.

Alternativ dazu bestand die Möglichkeit, die Probe direkt vor der Ionenquelle zu verdampfen¹. Hierzu wurde eine geringe Menge der zu untersuchenden Substanz in einen Probenriegel von 1 mm Durchmesser gegeben und mit Hilfe eines Deckels (mit einer 0,1 mm großen Bohrung) verschlossen. Aufgrund der oben erwähnten Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse der untersuchten Substanzen wurden hierbei alle Arbeiten im Argon-Handschuhkasten durchgeführt. Zur Messung wurde der Probenriegel an der Spitze einer beheizbaren Probenhalterung befestigt und direkt vor der Ionenquelle des Massenspektrometers plaziert. Die apparativen Details sowie die verwendeten Temperaturprogramme sind im Anhang C.2 aufgeführt.

¹Diese Methode wird im Folgenden als **DIP**-Messung (**D**irect **I**nsertation **P**robe) bezeichnet

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Stickstoff

In diesem Versuch wurden Phosphortrichlorid und Stickstoff gemeinsam der Hochfrequenzanregung in **VA1** ausgesetzt (vgl. Abschnitt 3.2.1 auf Seite 33). Der Stickstoffpartialdruck wurde im dynamischen Vakuum auf 10 mbar und der Partialdruck des Phosphortrichlorids auf 1 mbar eingeregelt. Kurz nach Beginn der Reaktion bildete sich im Bereich der Entladungszone ein farbloser, gummiartiger Feststoff. In der auf -196 °C temperierten Produktkühlfalle (vergl. Abbildung 3.1) konnten keine Substanzen aufgefangen werden. Der in der Entladungszone abgeschiedene Feststoff war zwar luftstabil, setzte aber ein nach Halogenwasserstoffsäuren riechendes Gas frei. Aus diesem Grund wurde er bei Folgeversuchen unter Inertgas aus dem Reaktionsrohr entnommen und unter Luftausschluß gelagert. Durch Lösungsversuche in Pentan, Dichlormethan, Acetonitril und Benzol (Lösungsmittel absolutiert und Durchführung unter Inertgasatmosphäre) wurde versucht, einerseits den Feststoff selbst und andererseits mögliche molekulare Verbindungen auf der Oberfläche des gummiartigen Feststoffs zu lösen und hiermit einer **GC/MS**-Analytik zugänglich zu machen. Die Analysen führten jedoch in keinem Fall zu Ergebnissen (auch unter Verwendung unterschiedlicher gaschromatographischer Kapillarsäulen und GC-Temperaturparametern; siehe hierzu Anhang C.3). Demgegenüber lieferten **DIP**-Messungen in den Temperaturbereichen zwischen $50\text{--}300$ und $50\text{--}800\text{ °C}$ die im Folgenden dargestellten Ergebnisse.

Temperaturbereich $50\text{--}300\text{ °C}$ (Messung 1): In Abbildung 4.1 ist ein über einen Temperaturbereich von $100\text{--}110\text{ °C}$ gemittelttes Massenspektrum des in **VA1** erhaltenen Feststoffs dargestellt. Durch Isotopenmuster- und Massenanalyse konnte eine Zuordnung der detektierten Signale vorgenommen werden. Wie in Abbildung 4.1 dargestellt, handelt es sich hierbei ausschließlich um zyklische Chlorphosphazene der allgemeinen Summenformel $(\text{PNCl}_2)_n$ (es konnten hier Homologe mit $n = 3$ bis $n = 8$ nachgewiesen werden) bzw. um deren Fragmente, aus denen ein Chloratom abgespalten wurde. Eine ausführliche Zusammenstellung der nachgewiesenen Verbindungen ist in Tabelle 4.1 gegeben. Die theoretisch berechneten Isotopenmuster dieser Verbindungen sind in Abbildung A.1 im Anhang A.1 auf Seite 102 abgebildet.

Temperaturbereich $50\text{--}800\text{ °C}$ (Messung 2): In diesem Temperaturbereich wurden

ebenfalls alle in **Messung 1** beschriebenen Chlorphosphazene massenspektroskopisch nachgewiesen. Zusätzlich konnten ab einer Temperatur von ca. 500 °C weitere zyklische Chlorphosphazene mit $n = 9, 10$ und 11 detektiert werden. Exemplarisch ist in Abbildung 4.2 das Massenspektrum bei einer **DIP**-Temperatur von 520 °C dargestellt. Die theoretisch berechneten Isotopenmuster aller hier nachgewiesenen Verbindungen sind in den Abbildungen A.1 und A.2 im Anhang A.1 auf Seite 102 dargestellt. Bei beiden Messungen konnte zudem beobachtet werden, dass ab einer Ringgröße von $n = 8$ lediglich das Signal der unfragmentierten Verbindung (M^+), ungewöhnlicher Weise jedoch nicht die um ein Chloratom verminderte Verbindung im Massenspektrum nachzuweisen war. Zwei Signalen (Isotopenmuster bei $m/z = 1103,8$ und $1183,9$) dieser Messung konnten keinen Verbindungen im System Phosphor/Stickstoff/Chlor bzw. Phosphor/Stickstoff/Chlor/Sauerstoff zugeordnet werden.

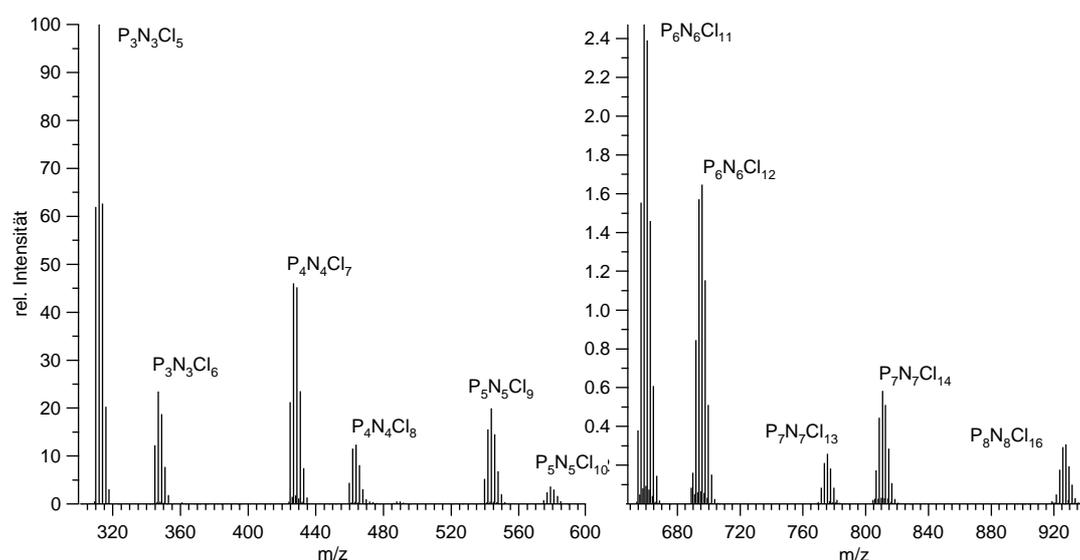


Abb. 4.1: Massenspektrum des durch die plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen PCl_3 und N_2 in **VA1** erhaltenen gummiartigen Feststoffs (Messung 1). Exemplarisch ist hier ein im Temperaturbereich zwischen 100 und 110 °C gemitteltes Spektrum abgebildet. Wie dem Spektrum entnommen werden kann, handelt es sich bei den nachgewiesenen Verbindungen um Homologe zyklischer Chlorphosphazene der allgemeinen Summenformel $(PNCl_2)_n$, bzw. um deren um ein Chloratom verminderte Fragmente. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung beider Ausschnitte des Massenspektrums.

4.2 Reaktion zwischen plasmachemisch angeregtem Stickstoff und Phosphortrichlorid

In diesem Versuch wurde Phosphortrichlorid mit plasmachemisch aktiviertem Stickstoff in **VA2** zur Reaktion gebracht (vgl. Abschnitt 3.2 auf Seite 33). Analog zu der in Ab-

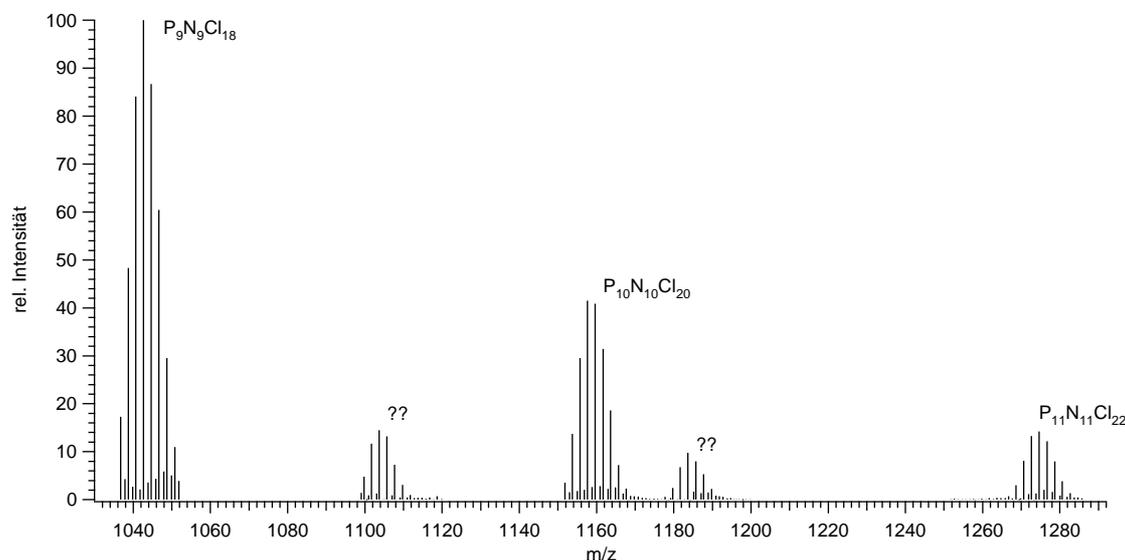


Abb. 4.2: Massenspektrum des durch plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen PCl_3 und N_2 in **VA1** erhaltenen gummiartigen Feststoffs (Messung 2) bei einer Temperatur von $520\text{ }^\circ\text{C}$. Wie dem Spektrum entnommen werden kann, konnten hier zyklische Chlorphosphazene der allgemeinen Summenformel $(\text{PNCl}_2)_n$ mit $n = 9, 10$ und 11 nachgewiesen werden (vgl. auch Tabelle 4.1). Den Signalen bei $m/z = 1103,7$ und $1183,9$ konnten keine Verbindungen im System P/N/Cl oder P/N/Cl/O zugeordnet werden.

schnitt 4.1 beschriebenen Vorgehensweise wurde der Stickstoffpartialdruck auf 10 mbar und der Partialdruck des Phosphortrichlorids auf 1 mbar eingestellt. In der auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ temperierten Produktkühlfalle konnte eine farblose Flüssigkeit aufgefangen werden. In der Gasphase konnten massen- und IR-spektrometrischen lediglich unumgesetztes Phosphortrichlorid und elementares Chlor nachgewiesen werden. Weiterhin wurde mit Hilfe von **GC/MS**-Messungen Phosphortrichlorid als einziger Bestandteil des Flüssigkeit detektiert. Zur Abtrennung des nicht umgesetzten Phosphortrichlorids wurde die Produktkühlfalle auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert und der Inhalt anschließend im Vakuum in eine auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Vorlage einkondensiert. In der Produktkühlfalle blieb hiernach eine geringe Menge einer öligen Flüssigkeit zurück. Dieses Öl löste sich in Dichlormethan und konnte mit Hilfe der **GC/MS** analysiert werden (vgl. Abschnitt 3.2.3 auf Seite 33). Wie in Abbildung 4.3 dargestellt, konnten so fünf Verbindungen gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch charakterisiert werden (das Signal größter relativer Intensität ist dem Lösungsmittel Dichlormethan zuzuordnen). Zwei der so nachgewiesenen Verbindungen wurden bereits im Rahmen der **DIP**-Analyse des gummiartigen Feststoffs aus Abschnitt 4.1 erhalten. Wie in Tabelle 4.2 dargestellt, handelt es sich bei den weiteren Verbindungen um zwei Chlorphosphazene und ein Oxichlorphosphazene. Die zugehörigen Massenspektren sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im Anhang A.3 auf Seite 103 dargestellt.

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der in **VA1** durch Reaktion zwischen PCl_3 und N_2 dargestellten zyklischen Chlorphosphazene (vgl. auch Abbildung 4.1 und 4.2). Die Massenwerte beziehen sich jeweils auf den Peak der größten Intensität des Isotopenmusters.

n	Fragment	Masse (Hauptpeak)	Messung	rel. Intensität [%]
3	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5$	311,9	1, 2	100
	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$	346,7		23,4
4	$\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_7$	426,7	1, 2	46,2
	$\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_8$	463,9		12,7
5	$\text{P}_5\text{N}_5\text{Cl}_9$	543,8	1, 2	19,9
	$\text{P}_5\text{N}_5\text{Cl}_{10}$	578,8		3,6
6	$\text{P}_6\text{N}_6\text{Cl}_{11}$	658,7	1, 2	2,5
	$\text{P}_6\text{N}_6\text{Cl}_{12}$	695,7		1,6
7	$\text{P}_7\text{N}_7\text{Cl}_{13}$	775,6	1, 2	0,3
	$\text{P}_7\text{N}_7\text{Cl}_{14}$	810,6		0,6
8	$\text{P}_8\text{N}_8\text{Cl}_{16}$	927,6	1, 2	0,3
9	$\text{P}_9\text{N}_9\text{Cl}_{18}$	1042,7	2	100
10	$\text{P}_{10}\text{N}_{10}\text{Cl}_{20}$	1159,6	2	40,8
11	$\text{P}_{11}\text{N}_{11}\text{Cl}_{22}$	1274,6	2	14,2

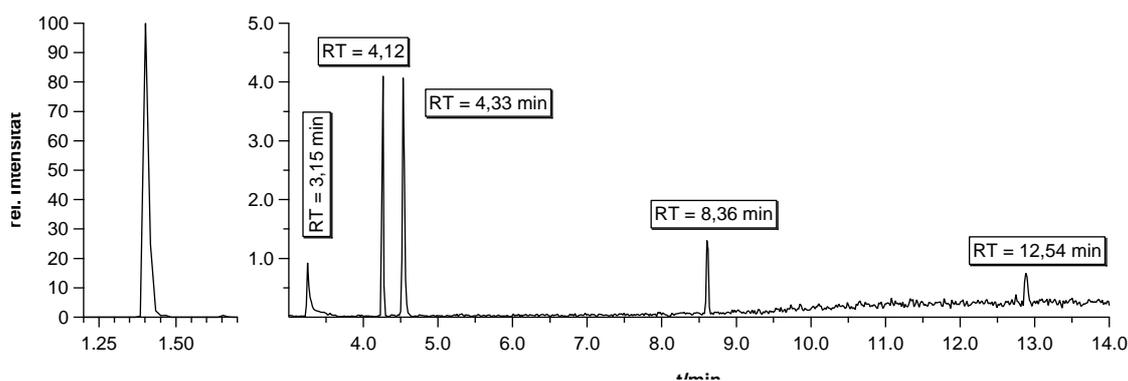


Abb. 4.3: Gaschromatogramm des farblosen öligen Produkts der Reaktion zwischen plasmachemisch angeregtem Stickstoff und Phosphortrichlorid in **VA2** (**RT** = Retentionszeit). Wie in Tabelle 4.2 dargestellt, handelt es sich hierbei um Chlorphosphazene bzw. Oxichlorphosphazene. Die zugehörigen Massenspektren sind im Anhang A.3 auf Seite 103 dargestellt.

Tabelle 4.2: Zusammenstellung der gaschromatographisch getrennten und massenspektrometrisch charakterisierten Verbindungen der Reaktion zwischen plasmachemisch aktiviertem Stickstoff und Phosphortrichlorid in **VA2**.

RT/min.	Masse (Hauptpeak)	Zuordnung
3,15	253,0	P ₂ NCl ₅
	218,1	P ₂ NCl ₄
4,12	347,0	P ₃ N ₃ Cl ₆
	312,1	P ₃ N ₃ Cl ₅
4,33	269,0	P ₂ NOCl ₅
	234,1	P ₂ NOCl ₄
8,36	463,9	P ₄ N ₄ Cl ₈
	427,0	P ₄ N ₄ Cl ₇
12,54	578,6	P ₅ N ₅ Cl ₁₀
	543,8	P ₅ N ₅ Cl ₉
	428,7	nicht zugeordnet
	310–380	Säulenmaterial

4.3 Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Phosphan und Stickstoff

In diesem Versuch wurden Phosphan und Stickstoff gemeinsam der Hochfrequenzanregung in **VA1** ausgesetzt (siehe Abschnitt 3.2 auf Seite 33). Im dynamischen Vakuum wurde der Stickstoffpartialdruck auf 4 mbar und der der Partialdruck des Phosphans auf 0,4 mbar eingeregelt. Die Produktkühlfalle wurde auf -196 °C gekühlt. Im Laufe der Reaktion schied sich im Bereich der Entladungszone ein leicht rötlich schimmernder, spröder Feststoff ab. In der Produktkühlfalle konnte IR-spektroskopisch lediglich nicht umgesetztes Phosphan nachgewiesen werden. Der Feststoff wurde im Inertgasstrom aus dem Reaktionsrohr entnommen und unter Luftausschluß gelagert.

Lösungsversuche in Pentan, Dichlormethan, Acetonitril und Ethanol schlugen fehl, weshalb eine Analyse mittels GC/MS nicht möglich war. Auch lieferten **DIP**-Messungen des Feststoffs in den Temperaturbereichen 50–300 °C bzw. 50–800 °C keine Ergebnisse. Ebenfalls lieferten **XRD**-Messungen keine Beugungsbilder, sondern lediglich amorphe Halos. Unter Verwendung der IR-Spektroskopie und durch Vergleich der gemessenen Spektren mit Referenzdaten gelang schließlich die Charakterisierung des dargestellten Feststoffs. Das gemessene IR-Spektrum ist zusammen mit einem Referenzspektrum in Abbildung 4.4 dargestellt.

Wie Abbildungen 4.4(b) zu entnehmen ist, handelt es sich bei dem dargestellten Feststoff

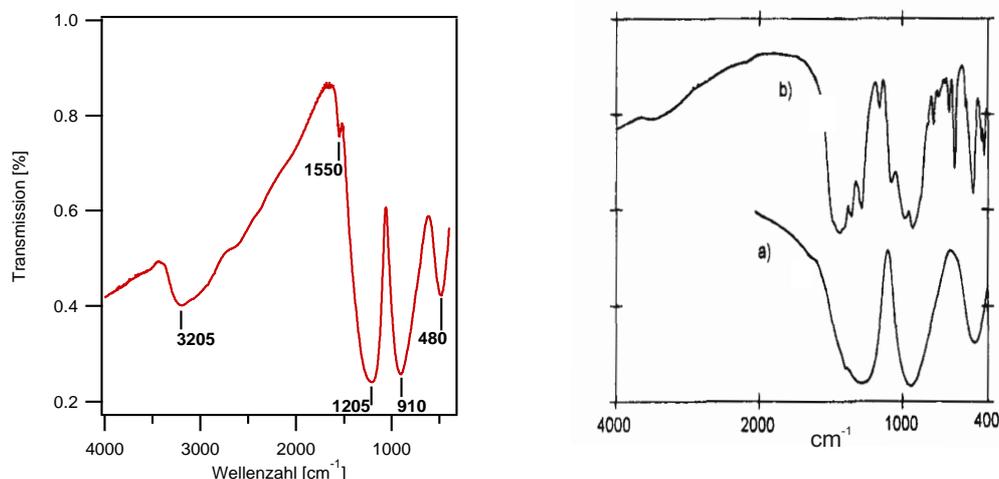


Abb. 4.4: Links: IR-Spektrum des Feststoffs der plasmachemisch aktivierten Reaktion zwischen Phosphan und Stickstoff in **VA1**. Rechts: IR-Spektren einer kristallinen (oben) und einer amorphen Phosphornitridprobe. Entnommen aus [80].

um amorphes Phosphornitrid. Die Auswertung des IR-Spektrums erfolgt im nächsten Kapitel. Eine tabellarische Auflistung der zugeordneten Signale ist in Tabelle 4.3 auf Seite 41 gegeben.

4.4 Reaktion zwischen plasmachemisch angeregtem Stickstoff und Phosphan

In diesem Versuch wurde Phosphan mit plasmachemisch aktiviertem Stickstoff in **VA2** zur Reaktion gebracht. Analog zur Versuchsdurchführung in **VA1** (siehe Abschnitt 4.3) wurde der Stickstoffpartialdruck auf 4 mbar und der Partialdruck des Phosphans auf 0,4 mbar eingeregelt. Die Produktkühlfalle (siehe Abbildung 3.1 auf Seite 32) wurde auch in diesem Fall auf -196 °C temperiert.

Im Verlauf der Reaktion schied sich im Bereich der Phosphanzuleitung ein transparenter, folienartiger Feststoff ab. In der angeschlossenen Produktkühlfalle konnte IR-spektroskopisch lediglich nicht umgesetztes Phosphan nachgewiesen werden. Der gebildete Feststoff wurde im Inertgasgegenstrom aus dem Reaktionsrohr entfernt und unter Ausschluss von Luft gelagert.

Lösungsversuche in Pentan, Dichlormethan, Acetonitril und Ethanol, **DIP**-Messungen des Feststoffs in den Temperaturbereichen $50\text{--}300\text{ °C}$ und $50\text{--}800\text{ °C}$ und **XRD**-Messungen führten wiederum zu keinen Ergebnissen (vgl. Abschnitt 4.3). IR-spektroskopische Untersuchungen ergaben schließlich, dass es sich bei dem Feststoff um amorphes Phosphornitrid handelt. Wie den Abbildungen 4.4 und 4.5 zu entnehmen ist, entsprechen sich die IR-Spektren der Feststoffe aus **VA1** und **VA2** im Wesentlichen. Beide Spektren weisen vier breite Hauptabsorptionsbanden bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} \approx 480\text{ cm}^{-1}$, 910 cm^{-1} , 1205 cm^{-1} und bei $2500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ auf. Nach [79] lassen sich die Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu} \approx 910\text{ cm}^{-1}$ und 1205 cm^{-1} durch vorwiegend streckschwingungsartige Phosphornitrid-

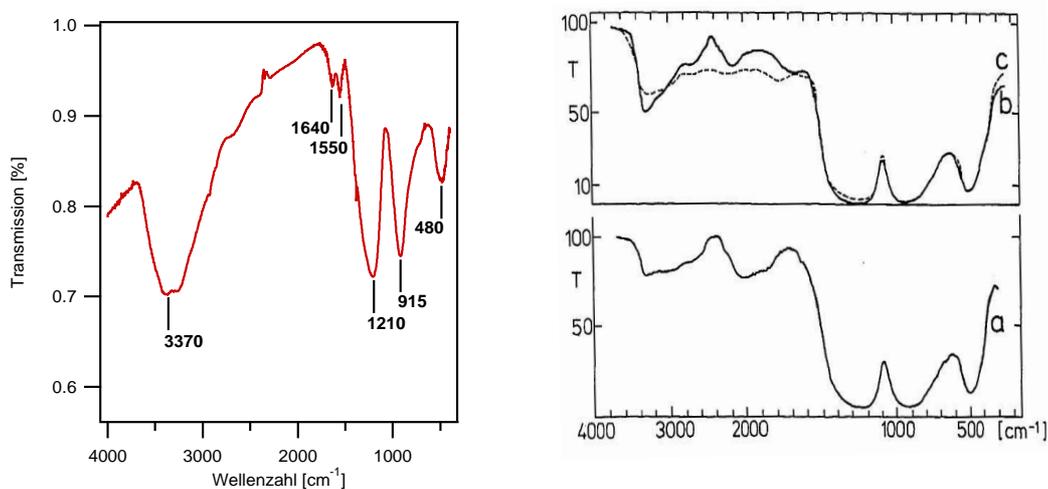


Abb. 4.5: Links: IR-Spektrum des durch Reaktion zwischen plasmachemisch aktivierten Stickstoff und Phosphan in **VA2** dargestellten Feststoffs. Rechts: IR-Spektren einer Probe amorphen Phosphornitrids (P_3N_5). Entnommen aus [79].

Gitterschwingungen erklären, wohingegen die Absorptionsbande bei 480 cm^{-1} deformationsartiger Phosphornitrid-Gitterschwingungen zuzuordnen ist. Die sehr breiten Absorptionsbanden bei Wellenzahlen zwischen $\tilde{\nu} \approx 2500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ lassen sich durch Streckerschwingungen hydroxyliischer ($-\text{OH}$) und aminischer Gruppen ($-\text{NH}_x$) erklären [121]. Nach [79] weisen diese Absorptionsbanden weiterhin auf in den Feststoff eingebauten Wasserstoff hin (in aminischer oder hydroxyliischer Form oder in Form von Wasser). Hinweise auf phosphinische ($-\text{PH}_x$) Gruppen ergaben sich aus den Spektren nicht¹.

Zusätzlich zu den breiten und intensitätsstarken Hauptbanden treten in den IR-Spektren intensitätsschwächere Nebenbanden bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} \approx 1550\text{ cm}^{-1}$ (vergl. Abbildung 4.4) bzw. $\tilde{\nu} \approx 1560\text{ cm}^{-1}$ und 1640 cm^{-1} (vgl. Abbildung 4.5) auf. Diese Nebenbanden lassen sich Deformationsschwingungen primärer aminischer Gruppen ($-\text{NH}$) zuordnen [121, 127]. Eine tabellarische Zusammenfassung ist in Tabelle 4.3 gegeben.

Tab. 4.3: Zusammenstellung der zugeordneten Absorptionsbanden der IR-Spektren aus Abbildung 4.4 und 4.5

Bandenlage [cm^{-1}]	Zuordnung
3300–2500	$-\text{OH}$ und $-\text{NH}_x$ Valenzschwingungen
1640	$-\text{NH}$ Deformationsschwingung
1550	$-\text{NH}$ Deformationsschwingung
1205	Valenzschwingungen des Phosphornitrid-Netzwerkes
910	Valenzschwingungen des Phosphornitrid-Netzwerkes
480	Deformationsschwingungen des Phosphornitrid-Netzwerkes

¹nach [79] würden PH_x Streckerschwingungen bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} \approx 2100\text{ cm}^{-1}$ auftreten.

4.5 Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Stickstoff und Bortrichlorid

In diesem Versuch wurden Bortrichlorid und Stickstoff in **VA1** plasmachemisch aktiviert zur Reaktion gebracht. Im dynamischen Vakuum wurde der Stickstoffpartialdruck auf 10 mbar und der Partialdruck des Bortrichlorids auf 1 mbar eingeregelt. Die Produktkühlfalle (siehe Abbildung 3.1 auf Seite 32) wurde auf -110 °C temperiert. Im Laufe der Reaktion schied sich im Bereich der Entladungszone ein teils farbloser, teils leicht bräunlich gefärbter Feststoff ab. In der Produktkühlfalle wurde ein gelblicher Feststoff aufgefangen, der sich bei Erwärmen auf Raumtemperatur verflüssigte. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Feststoff im Bereich der Entladungszone im Inertgasgegenstrom aus dem Reaktionsrohr entnommen und unter Luftausschluß gelagert.

4.5.1 Analyse des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr

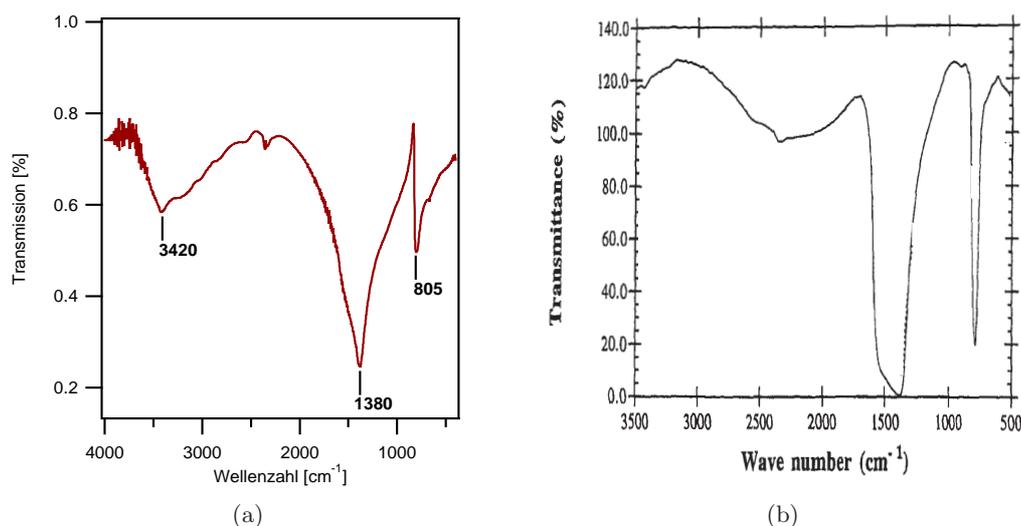


Abb. 4.6: Links: IR-Spektrum des Feststoffs aus dem Reaktionsrohr. Rechts: IR-Spektrum einer Probe hexagonalen Bornitrids, die durch plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Bortrichlorid und Stickstoff dargestellt wurde. [37].

Durch Lösungsversuche in Pentan, Benzol, Dichlormethan und Acetonitril wurde versucht, einerseits den Feststoff selbst und andererseits möglicherweise auf der Festkörperoberfläche vorhandene molekulare Verbindungen zu lösen und sie hierdurch einer GC/MS-Analytik zugänglich zu machen. Die Analysen führten jedoch in keinem Fall (auch unter Verwendung verschiedener gaschromatographischer Säulen und GC-Temperaturprogramme; siehe hierzu Anhang C.3) zu Ergebnissen.

Auch bei **DIP**-Messungen des Feststoffs in den Temperaturbereichen zwischen $50\text{--}300\text{ °C}$ und $50\text{--}800\text{ °C}$ konnten keine molekularen Verbindungen nachgewiesen werden.

XRD-Messungen des Feststoffs lieferten, in Analogie zu dem in den Abschnitten 4.3 und 4.4 beschrieben keine Beugungsbilder, sondern lediglich amorphe Halos.

Mit Hilfe einer IR-spektroskopischen Analyse und anschließendem Vergleich mit Referenzdaten gelang hier wiederum eine Charakterisierung des Feststoffs. Es konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei dem dargestellten Feststoff um hexagonales Bornitrid (*h*-BN) handelt. Das IR-Spektrum ist zusammen mit einem aus [37] entnommenen Spektrum in Abbildung 4.6 dargestellt. In Abbildung 4.14(b) auf Seite 56 ist weiterhin das IR-Spektrum eines Gemisches aus hexagonalem und kubischem Bornitrid dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die kubische und die hexagonale Phase deutlich voneinander getrennte Absorptionsbanden im infraroten Bereich bei $\tilde{\nu} = 1390 \text{ cm}^{-1}$ und 785 cm^{-1} für die hexagonale, und bei $\tilde{\nu} = 1080 \text{ cm}^{-1}$ für die kubische Phase besitzen. Mit Hilfe dieser Absorptionsbanden lassen sich somit qualitative Aussagen bezüglich der Phasenzusammensetzung des gebildeten Bornitrids treffen¹. Durch Vergleich des hier abgebildeten IR-Spektrums (Abbildung 4.6(a)) mit Abbildung 4.14(b) auf Seite 56 ist zu erkennen, dass ausschließlich phasenreines hexagonales Bornitrid dargestellt wurde. Die Zuordnung der Absorptionsbanden erfolgt in Tabelle 4.4.

Tabelle 4.4: Zugeordnete Absorptionsbanden der IR-Spektren aus Abbildung 4.6(a) und 4.14(a). Vergleichsdaten entnommen aus [128].

Bandenlage [cm^{-1}]	Zuordnung
≈ 3400	OH Valenzschwingung
≈ 1390	BN Streckschwingung
≈ 800	BNB Bendingschwingung

4.5.2 Analyse des Inhalts der Produktkühlfalle

Zur Untersuchung des Inhalts der Produktkühlfalle wurde zuerst eine IR-spektroskopische und anschließend eine massenspektrometrische Analyse der Gasphasenzusammensetzung der Produktkühlfalle durchgeführt. Hierdurch konnte neben nicht umgesetztem Bortrichlorid lediglich elementares Chlor nachgewiesen werden. Zum Entfernen des Chlors und des nicht umgesetzten Bortrichlorids wurde die Produktkühlfalle auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert und der Inhalt anschließend im Vakuum in eine auf $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Vorlage einkondensiert. Anschließend wurde die Gasphasenzusammensetzung in der Produktkühlfalle erneut IR-spektroskopisch untersucht. Es konnte wiederum lediglich Bortrichlorid (in diesem Fall jedoch in sehr viel geringeren Mengen) nachgewiesen werden.

Nach Entfernen des nicht umgesetzten Bortrichlorids blieb eine geringe Menge einer öli- gen, farblosen Flüssigkeit in der Produktkühlfalle zurück. Obwohl sich die Substanz gut in Dichlormethan löste, gelang eine gaschromatographische Substanztrennung hier nicht (auch unter Verwendung verschiedener Kapillarsäulen und GC-Temperaturprogramme; siehe hierzu im Anhang C.3).

Mit Hilfe von **DIP**-Messungen im Temperaturbereich zwischen $50\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte schließlich eine Reihe molekularer Verbindungen im System Bor/Stickstoff/Chlor nachgewiesen werden. Diese Verbindungen sind in Tabelle 4.5 aufgelistet.

¹Wie unter [59] beschrieben ist, lassen sich durch Analysen der Bandenintensitäten zusätzlich quantitative Aussagen bezüglich der Phasenzusammensetzung treffen

Der wesentliche Nachteil massenspektrometrischer Analysen mit Hilfe des **DIP**-Verfahrens gegenüber GC/MS-Messungen besteht in der stark eingeschränkten Trennleistung der **DIP**-Methode. Lassen sich bei GC/MS-Messungen durch Variation der Temperatur und der stationären Phase auch bei Gemischen chemisch ähnlichen Substanzen häufig gute Trennergebnisse erzielen, so gelingt eine saubere Stofftrennung derartiger Gemische mit Hilfe des **DIP**-Verfahrens eher selten.

Wie aus den dargestellten Massenspektren ersichtlich ist (siehe Abbildung 4.7, 4.8, 4.10 und 4.9), konnte lediglich die Verbindung $B_8N_5Cl_{11}$ als Reinsubstanz nachgewiesen werden. Das zugehörige Massenspektrum (**DIP**-Temperatur 210–220 °C) ist in Abbildung 4.7 auf Seite 46 dargestellt.

Alle weiteren Verbindungen bzw. deren Fragmente ließen sich dagegen lediglich in einem relativ schmalen Temperaturbereich in Form von Substanzgemischen nachweisen. Wie in Abbildung 4.8 auf Seite 47 dargestellt ist, konnte der Hauptteil der Verbindungen bei einer **DIP**-Temperatur zwischen 50–60 °C detektiert werden.

Zusätzlich zu den in Abbildung 4.7 und 4.8 dargestellten Verbindungen, konnten in einer weiteren Messung die Verbindungen $B_5N_5Cl_8$ und $B_5N_5Cl_7$ massenspektroskopisch identifiziert werden. In Abbildung 4.10 ist ein Ausschnitt des entsprechenden Massenspektrums bei einer **DIP**-Temperatur von 80 °C dargestellt. Schließlich konnte im Rahmen einer **DIP**-Messung bei einer Temperatur von 50 °C eine Verbindung der Zusammensetzung B_3NCl_6 nachgewiesen werden. Das zugehörige Massenspektrum ist in Abbildung 4.9(b) dargestellt.

Tab. 4.5: Durch **DIP**-Messungen im Temperaturbereich zwischen 50–300 °C massenspektrometrisch nachgewiesene Ionen im System Bor/Stickstoff/Chlor. Die Massen beziehen sich dabei in allen Fällen auf den Peak größter relativer Intensität eines Isotopenmusters.

Ion	Masse (Hauptpeak)	abgebildet im Massenspektrum
$B_8N_5Cl_{11}^+$	545,9	4.7
$B_8N_5Cl_{10}^+$	511,7	4.7
$B_7N_5Cl_9^+$	465,1	4.7
$B_6N_3Cl_9^+$	424,9	4.8
$B_5N_5Cl_8^+$	406,9	4.10
$B_6N_3Cl_8^+$	389,9	4.8
$B_5N_3Cl_8^+$	378,9	4.8
$B_5N_5Cl_7^+$	371,9	4.10
$B_5N_3Cl_7^+$	343,9	4.8
$B_4N_3Cl_7^+$	333,0	4.8
$B_4N_3Cl_6^+$	298,0	4.8
$B_3N_3Cl_6^+$	287,1	4.8/4.9(a)
$B_5N_3Cl_5^+$	274,0	4.8
$B_3NCl_6^+$	259,8	4.8

weiter auf nächster Seite

<i>Fortsetzung</i>		
Ion	Masse (Hauptpeak)	abgebildet im Massenspektrum
$B_4N_2Cl_5^+$	249,0	4.9(b)
$B_3N_2Cl_5^+$	237,8	4.9/
$B_3N_2Cl_4^+$	203,0	4.8
$B_4N_3Cl_2^+$	156,1	4.7
$B_3N_2Cl_2^+$	131,1	4.7
$B_3N_2Cl_2^+$	96,2	4.7
BCl_2^+	81,1	4.7

Da der überwiegende Teil der hier nachgewiesenen Verbindungen bzw. Verbindungsfragmente nicht als Reinsubstanz, sondern als Substanzgemisch erhalten wurde, ist eine eindeutige Zuordnung der Fragmente zu bestimmten Verbindungen nicht möglich. Dennoch lassen sie sich in chemisch sinnvoller Weise zu Verbindungsgruppen zusammenfassen. Eine solche Zusammenfassung ist in Tabelle 4.6 dargestellt. Auf diese Weise konnten neun Verbindungen im System Bor/Stickstoff/Chlor identifiziert werden.

Tab. 4.6: Zusammenfassung der massenspektrometrisch nachgewiesenen Verbindungen im System Bor/Stickstoff/Chlor zu chemisch sinnvollen Gruppen. Fragmente mit Massen kleiner als 200 amu wurden dabei nicht berücksichtigt (siehe Tabelle 4.5 und Abbildung 4.7), da diese Fragmente bei sämtlichen Messungen auftraten.

	Ion	Masse (Hauptpeak)	mögliche Zuordnung
I	$B_8N_5Cl_{11}^+$	545,9	M^+
	$B_8N_5Cl_{10}^+$	511,7	$M^+ - Cl$
	$B_7N_5Cl_9^+$	465,1	$M^+ - BCl_2$
II	$B_6N_3Cl_9^+$	424,9	M^+
	$B_6N_3Cl_8^+$	389,9	$M^+ - Cl$
	$B_5N_3Cl_7^+$	343,9	$M^+ - BCl_2$
	$B_5N_3Cl_5^+$	274,0	$M^+ - BCl_4$
III	$B_5N_5Cl_8^+$	406,9	M^+
	$B_5N_5Cl_7^+$	371,9	$M^+ - Cl$
IV	$B_5N_3Cl_8^+$	378,9	M^+
	$B_5N_3Cl_7^+$	343,9	$M^+ - Cl$
	$B_4N_3Cl_6^+$	298,0	$M^+ - BCl_2$
	$B_5N_3Cl_5^+$	274,0	$M^+ - 3 Cl$
V	$B_4N_3Cl_7^+$	333,0	M^+
	$B_4N_3Cl_6^+$	298,0	$M^+ - Cl$
VI	$B_3N_3Cl_6^+$	287,1	M^+

weiter auf nächster Seite

<i>Fortsetzung</i>			
	Ion	Masse (Hauptpeak)	mögliche Zuordnung
VII	$B_3NCl_6^+$	259,8	M^+
VIII	$B_4N_2Cl_5^+$	249,0	$M^+ - Cl$
	$B_3N_2Cl_4^+$	203,0	$M^+ - BCl_2$
IX	$B_3N_2Cl_5^+$	237,8	M^+
	$B_3N_2Cl_4^+$	203,0	$M^+ - Cl$

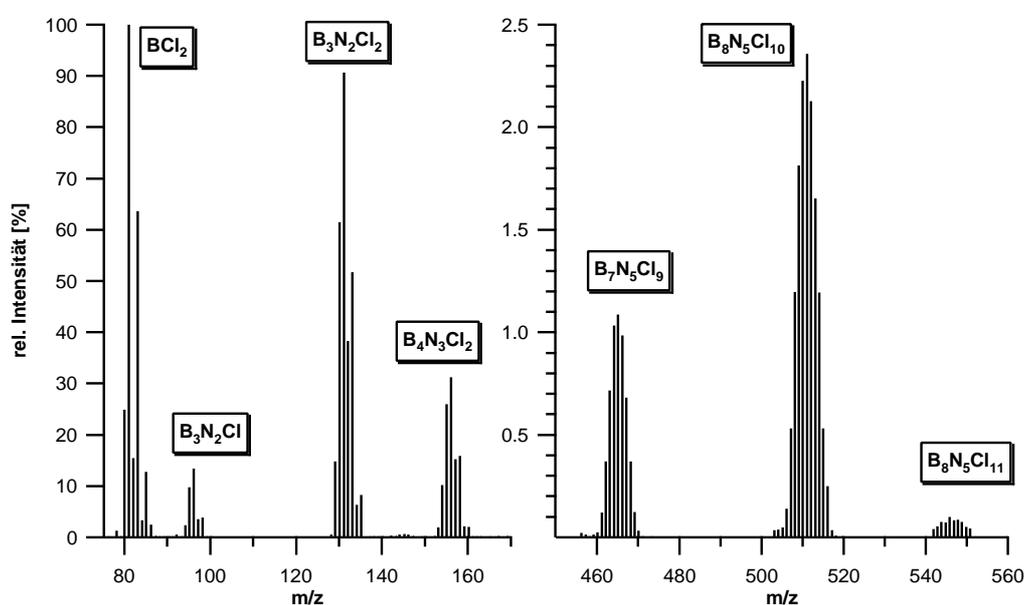


Abb. 4.7: Massenspektrum der öligen Substanz unter **EI**-Bedingungen bei einer **DIP**-Temperatur zwischen 210–220 °C. Mit Hilfe dieser Messung konnten drei Verbindungen bzw. Verbindungsfragmente nachgewiesen werden. Bei den Verbindungen mit Massen kleiner als 200 amu handelt es sich um Fragmente, die bei sämtlichen Messungen auftraten.

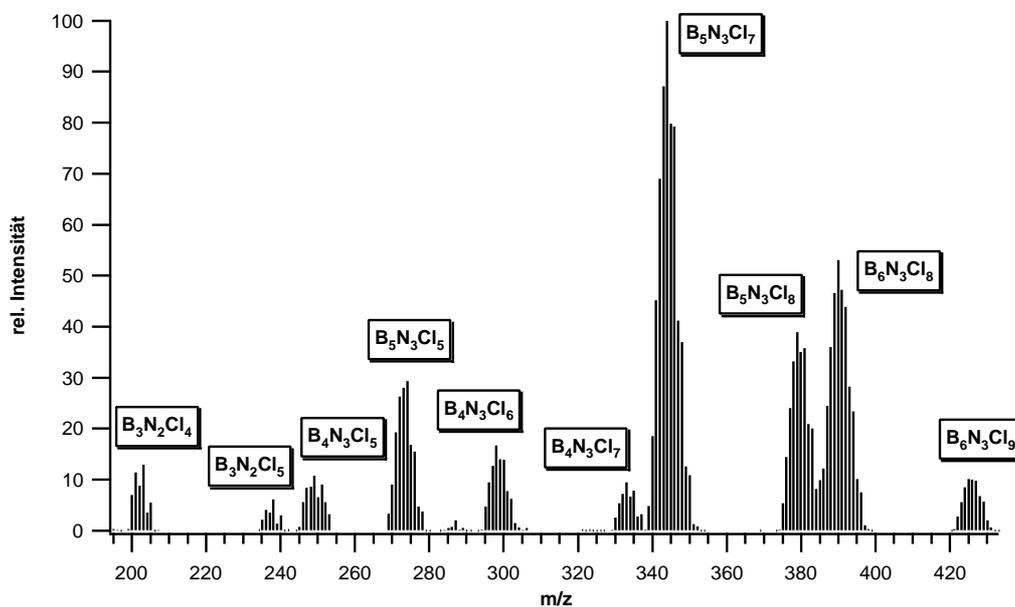


Abb. 4.8: Massenspektrum, aufgenommen unter EI-Bedingungen bei einer DIP-Temperatur zwischen 50–60 °C. Der Massenbereich $m/z = 285 - 292$ ist in Abbildung 4.9(a) vergrößert dargestellt.

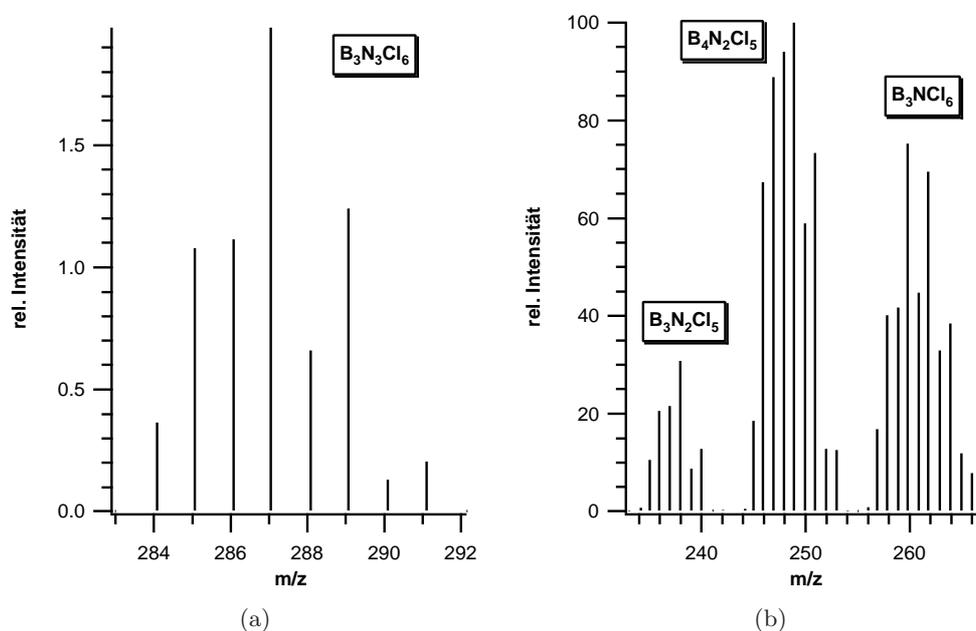


Abb. 4.9: Links: Vergrößerung des Massenbereichs $m/z = 285 - 292$ des Massenspektrums aus Abbildung 4.8. Rechts: Ausschnitt eines Massenspektrums, aufgenommen unter EI-Bedingungen bei einer DIP-Temperatur von ca. 50 °C. Es konnte zusätzlich eine Verbindung der Zusammensetzung $B_3N_5Cl_6$ nachgewiesen werden.

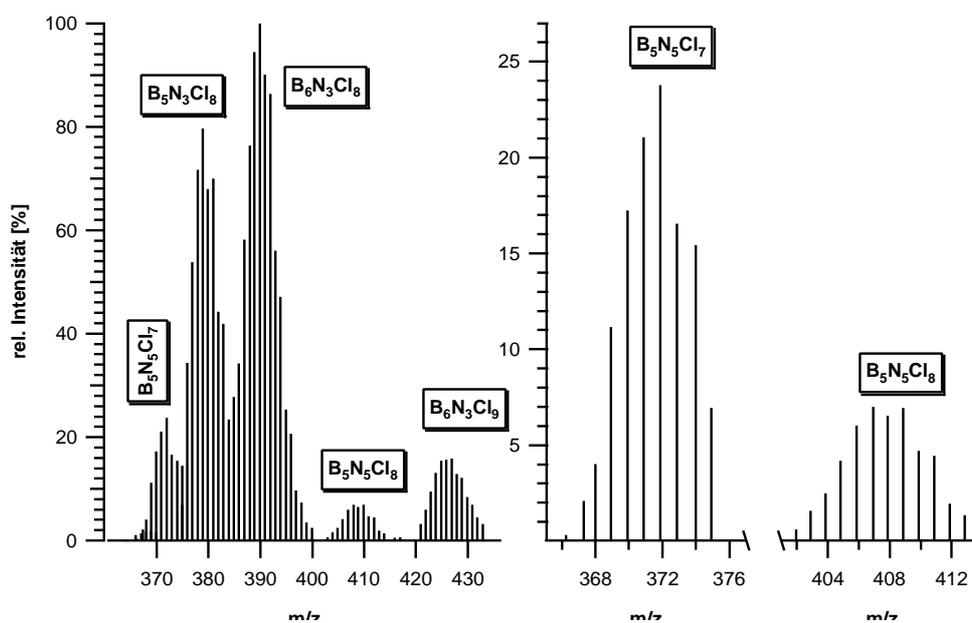


Abb. 4.10: Links: Ausschnitt eines Massenspektrums, aufgenommen unter EI-Bedingungen bei einer DIP-Temperatur von 80 °C. Rechts: Es konnten zwei Verbindungen charakterisiert werden, die noch nicht im Massenspektrum aus Abbildung 4.8 nachgewiesen wurden.

4.5.3 Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen

Mit Hilfe massenspektroskopischer Analysen ist es möglich, die elementare Zusammensetzung einer Verbindung bzw. eines Verbindungsfragmentes in Form einer Summenformel zu ermitteln. Aussagen bezüglich der molekularen Konstitution lassen sich, falls überhaupt, nur sehr eingeschränkt treffen.

Zur weiterführenden Beschreibung der in Abschnitt 4.5.2 nachgewiesenen Verbindungen wurden quantenchemische *ab initio* Rechnungen mit Hilfe des Programmpakets TURBOMOLE [129] durchgeführt. Hierbei wurde im Wesentlichen folgendes Ziele verfolgt:

- Wie einführend besprochen, ist es mit Hilfe massenspektrometrischer Methoden nur sehr eingeschränkt möglich, Aussagen bezüglich der Konnektivität (Konstitution) einer Verbindung zu treffen. Aus diesem Grund wurde nach einer Möglichkeit zur quantitativen Beurteilung der relativen Stabilitäten verschiedener Konstitutionsisomere gesucht. Hiermit wären Aussagen bezüglich einer bevorzugten Bildung bestimmter Isomere möglich. Zwar existieren in der Literatur Inkrementenregeln zur Abschätzung der Bindungsenergien von Bor–Stickstoff Verbindungen [130, 131]. Allerdings hängen die aufgeführten energetischen Daten dabei aber stark vom Aufbau der jeweiligen Verbindung ab. Energetische Betrachtungen auf der Grundlage solcher Daten dienen daher eher zur qualitativen Abschätzung.

Demgegenüber bieten quantenchemische *ab initio*–Verfahren eine Möglichkeit zur quantitativen energetischen Beschreibung verschiedener Konstitutionsisomere. Als Beurteilungskriterium wurden hier neben den Gesamtenergien der Isomere (E_{0K} ; siehe hierzu weiter unten) thermochemische Daten wie $\Delta_f H_0^\circ$, $\Delta_f H_{298,15}^\circ$ und $\Delta_f G_{298,15}^\circ$ berechnet (Standardbildungsenthalpie bei 0 und bei 298,15 K; freie Standardbildungsenthalpie).

Vorbemerkung

Die Berechnungen der Gesamtenergien¹ (SCF–Energien²) wurden auf RI–DFT–Niveau³ [129, 132–134] mit TZVPP–Basissätzen [135] durchgeführt. Die Berechnung der SCF–Schwingungsfrequenzen erfolgte mit TZVP–Basissätzen. Mit Hilfe des Moduls FREEH des Programmpakets **Turbomole** konnten Entropien, Wärmekapazitäten und Nullpunktschwingungsenergien berechnet werden.

Berechnung der thermodynamischen Daten

Wie oben beschrieben, können quantenchemisch berechnete Gesamtenergien zur Bewertung relativer Stabilitäten verschiedener Konstitutionsisomere verwendet werden. Für einen Vergleich mit Energien ähnlicher in der Literatur beschriebenen Verbindungen sind diese absoluten Energien jedoch ungeeignet. Als geeignete Vergleichsgrößen lassen sich jedoch Standardbildungsenthalpien und freie Standardbildungsenthalpien verwenden. Das

¹Die berechneten Energien stellen die Energien dar, die frei würden, wenn Kerne und Elektronen aus unendlicher Entfernung bis zum Gleichgewichtsabstand angenähert würden. Siehe auch Tabelle A.1 auf Seite 107.

²Self Consistent Field

³Resolution of Identity

Vorgehen bei der Berechnung dieser Daten soll exemplarisch am Beispiel der Isomere der Verbindung mit der Zusammensetzung $B_6N_3Cl_9$ erläutert werden. Es wurden die in Abbildung 4.11 dargestellten Konstitutionsisomere quantenchemisch berechnet.

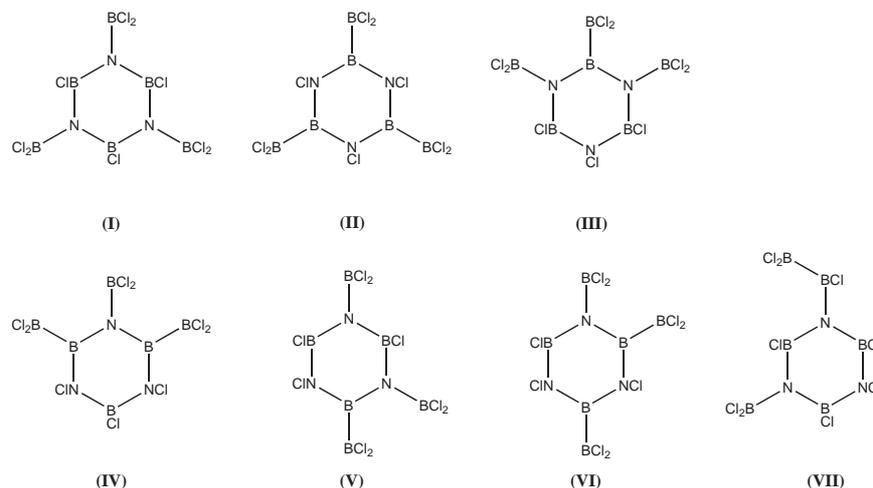
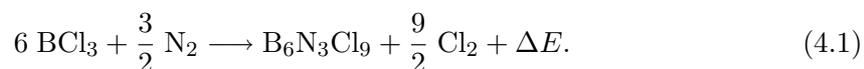


Abb. 4.11: Berechnete Konstitutionsisomere der Verbindung $B_6N_3Cl_9$.

Allgemein ergeben quantenchemische Rechnungen die Gesamtenergie einer Verbindung in HARTREE¹ bei einer Temperatur von 0 K unter Vernachlässigung der Nullpunktsschwingungsenergie ($\Rightarrow E_{0K}$) [136]. Außerdem wird angenommen, dass es sich bei den betrachteten Substanzen um ideale Gase handelt. Die berechneten Energien müssen somit zuerst um die Nullpunktsschwingungsenergie ($ZPE \Rightarrow$ Zero Point Energy) korrigiert werden

$$E_{0K} + ZPE = E_{tot.}$$

(mit $E_{tot.}$ = Gesamtenergie plus Nullpunktsschwingungsenergie). Zur Berechnung der thermodynamischen Daten wird folgende Bildungsreaktion betrachtet:



Die Energiedifferenz ΔE mit

$$\Delta E = E_{tot.}(\text{ B}_6\text{N}_3\text{Cl}_9) + \frac{9}{2} E_{tot.}(\text{ Cl}_2) - 6 E_{tot.}(\text{ BCl}_3) - \frac{3}{2} E_{tot.}(\text{ N}_2)$$

wird dann mit der Änderung der inneren Energie bei 0 K gleichgesetzt

$$\Delta E \approx \Delta_R U_0^\circ.$$

Die Änderung der inneren Energie $\Delta_R U_0^\circ$ und die Änderung der Enthalpie $\Delta_R H_0^\circ$ unterscheiden sich durch die geleistete Volumenarbeit $p\Delta V$

$$\Delta_R H_0^\circ = \Delta_R U_0^\circ + p\Delta V.$$

¹ 1 HARTREE = 2625,4997 kJ·mol⁻¹

Vereinfachend wird hier jedoch angenommen, dass

$$\Delta_R H_0^\circ \approx \Delta_R U_0^\circ,$$

da die Energiebeträge der geleisteten Volumenarbeit, verglichen mit den berechneten Enthalpien (siehe Tabelle 4.7) vernachlässigbar sind¹.

Zur Ermittlung der Bildungsenthalpien bei 0 K, wird die Gleichung

$$\Delta_R H_0^\circ = \frac{9}{2} \Delta_f H_0^\circ(\text{Cl}_2) + \Delta_f H_0^\circ(\text{B}_6\text{N}_3\text{Cl}_9) - \frac{3}{2} \Delta_f H_0^\circ(\text{N}_2) - 6 \Delta_f H_0^\circ(\text{BCl}_3)$$

betrachtet und nach $\Delta_f H_0^\circ(\text{B}_6\text{N}_3\text{Cl}_9)$ umgeformt. Nach Einsetzen thermochemischer Daten für 0 K [113, 114] ist die Standardbildungsenthalpie des jeweiligen Isomers bei 0 K zugänglich

$$\Delta_f H_0^\circ(\text{B}_6\text{N}_3\text{Cl}_9) = \Delta_R H_0^\circ + 6 \Delta_f H_0^\circ(\text{BCl}_3).$$

Da sich thermodynamische Daten im Allgemeinen auf eine Temperatur von 298,15 K beziehen, wurden die erhaltenen Daten mit Hilfe des *Kirchhoff'schen* Gesetzes

$$\Delta_f H_{298,15}^\circ = \Delta_f H_0^\circ + \int_{T=0}^{T=298,15} c_p(T) dT \quad (4.2)$$

auf eine Temperatur von 298,15 K umgerechnet. Das Integral aus Gleichung 4.2 wurde dabei durch numerische Integration der mit Hilfe des Moduls FREEH theoretisch berechneten $c_p(T)$ -Werte gelöst. Die wesentlichen thermodynamischen Daten sind in Tabelle 4.7 zusammengefaßt. Weitere Daten sind in Tabelle A.1 im Anhang A.3.1 ab Seite 107 zusammengestellt.

Zur mathematischen Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der theoretisch berechneten Wärmekapazitäten $c_p(T)$, wurde eine Polynomfunktion nach

$$c_p(T) = \sum_0^6 a_i T^i \quad (4.3)$$

an die Daten angepasst. Die Koeffizienten der Polynomfunktion sind in Tabelle A.2 im Anhang A.3.1 auf Seite 108 zusammengestellt.

Die Berechnungen der thermodynamischen Daten der verbleibenden Verbindungen wurde auf analoge Weise durchgeführt. Die *Lewis*-Formeln der Strukturisomere sind in den Abbildungen 4.12 und 4.13 dargestellt.

¹Bei 298,15 K $\approx 2,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Tab. 4.7: Berechnete thermodynamische Daten der im System Bor/Stickstoff/Chlor nachgewiesenen Verbindungen.

Verbindung	$\Delta_R H_0^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta_f H_0^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta_f H_{298,15}^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta_f G_{298,15}^\circ$ [kJ/mol]
BCl ₃ [113, 114]		-401,997		
B ₆ N ₃ Cl ₉ (I)	579,74	-1832,23	-1775,38	-1979,83
B ₆ N ₃ Cl ₉ (II)	1486,52	-925,45	-866,32	-1076,50
B ₆ N ₃ Cl ₉ (III)	1189,93	-1222,04	-1165,07	-1365,62
B ₆ N ₃ Cl ₉ (IV)	903,11	-1508,86	-1452,05	-1653,57
B ₆ N ₃ Cl ₉ (V)	891,56	-1520,41	-1463,39	-1666,23
B ₆ N ₃ Cl ₉ (VI)	1194,30	-1217,67	-1159,82	-1365,43
B ₆ N ₃ Cl ₉ (VII)	897,05	-1514,92	-1457,95	-1661,51
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (I)	967,72	-2248,26	-2176,04	-2414,75
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (II)	991,24	-2224,74	-2152,84	-2391,60
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (III)	1288,77	-1927,20	-1854,68	-2092,55
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (IV)	1595,74	-1620,24	-1547,25	-1784,99
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (V)	1877,80	-1338,18	-1263,55	-1508,32
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (VI)	1900,47	-1315,50	-1241,02	-1483,76
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (VII)	1272,75	-1943,23	-1870,17	-2111,77
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (VIII)	1260,56	-1955,42	-1882,78	-2121,06
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (IX)	1289,84	-1926,14	-1853,90	-2092,05
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (X)	1566,24	-1649,74	-1576,65	-1814,86
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (XI)	1273,38	-1942,59	-1869,99	-2108,43
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (XII)	1588,91	-1627,07	-1555,57	-1792,37
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (XIII)	1567,35	-1648,62	-1575,47	-1814,11
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (XIV)	1275,77	-1940,21	-1867,74	-2105,36
B ₅ N ₅ Cl ₈ (I)	963,53	-1046,45	-994,41	-1178,97
B ₅ N ₅ Cl ₈ (II)	1071,67	-938,31	-883,85	-1078,96
B ₅ N ₃ Cl ₈ (I)	571,20	-1438,78	-1388,86	-1573,24
B ₅ N ₃ Cl ₈ (II)	884,09	-1125,89	-1077,68	-1256,14
B ₅ N ₃ Cl ₈ (III)	872,29	-1137,69	-1086,99	-1273,23
B ₅ N ₃ Cl ₈ (IV)	1175,99	-834,00	-782,51	-971,11
B ₄ N ₃ Cl ₇ (I)	563,84	-1044,15	-1001,10	-1166,23
B ₄ N ₃ Cl ₇ (II)	866,48	-741,51	-697,65	-865,09
B ₃ N ₃ Cl ₆	559,30	-646,69	-610,43	-752,82
B ₃ NCl ₆ (I)	223,55	-982,44	-953,47	-1083,04
B ₃ NCl ₆ (II)	516,29	-689,70	-655,18	-803,61
B ₄ N ₂ Cl ₆ (I)	438,33	-1169,65	-1131,93	-1287,97
B ₄ N ₂ Cl ₆ (II)	786,96	-821,03	-781,91	-942,49

Fortsetzung auf der nächsten Seite

<i>Fortsetzung</i>				
Verbindung	$\Delta_R H_0^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta_f H_0^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta_f H_{298,15}^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta_f G_{298,15}^\circ$ [kJ/mol]
B ₄ N ₂ Cl ₆ (III)	1156,08	-451,91	-413,75	-574,04
B ₄ N ₂ Cl ₆ (IV)	555,56	-1052,43	-1012,78	-1173,45
B ₃ N ₂ Cl ₅ (I)	469,46	-736,54	-704,86	-843,91
B ₃ N ₂ Cl ₅ (II)	828,58	-377,41	-344,59	-489,53

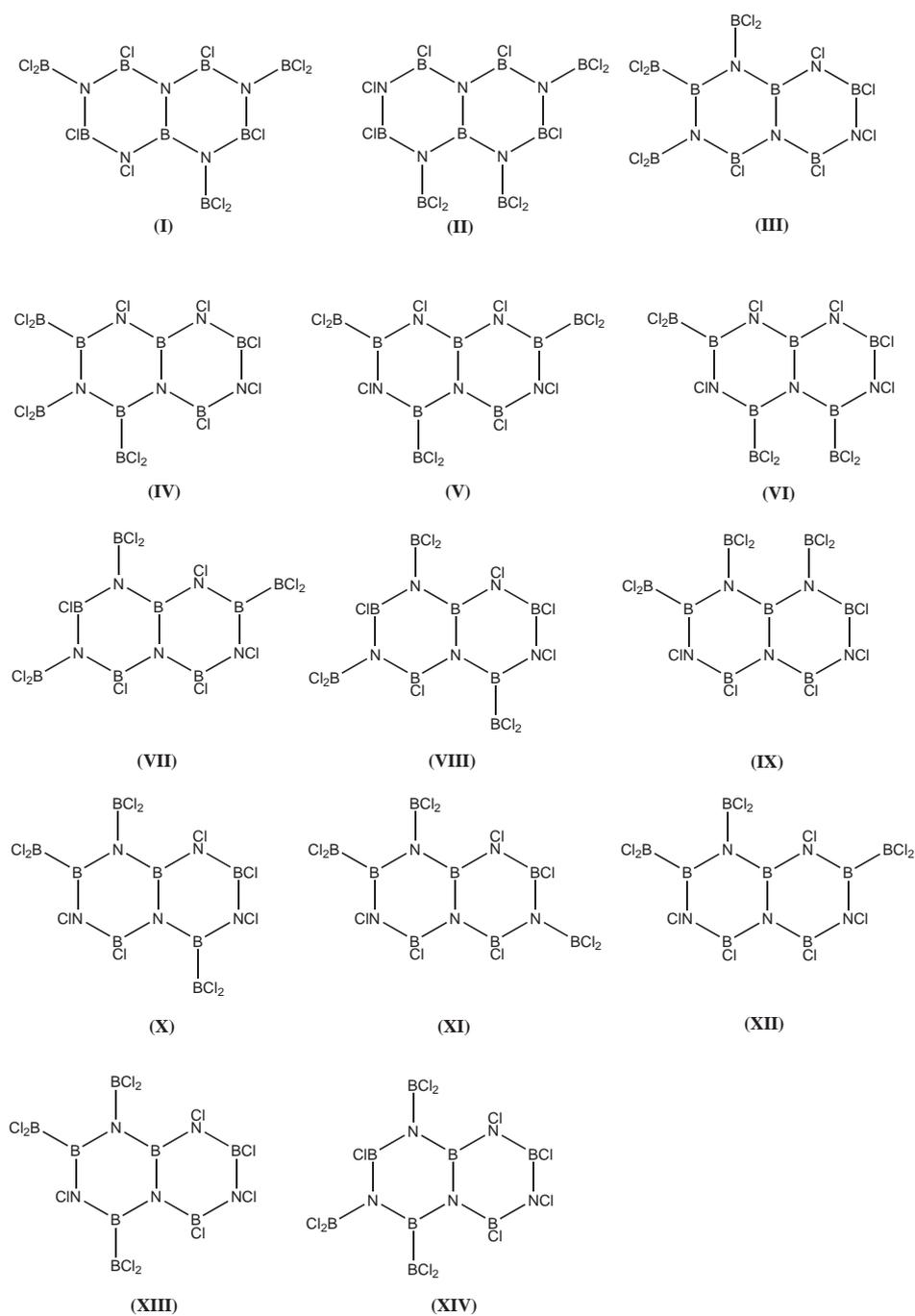


Abb. 4.12: Quantenchemisch berechnete Strukturisomere der Verbindung der Summenformel $B_8N_5Cl_{11}$.

KAPITEL 4. ERGEBNISSE

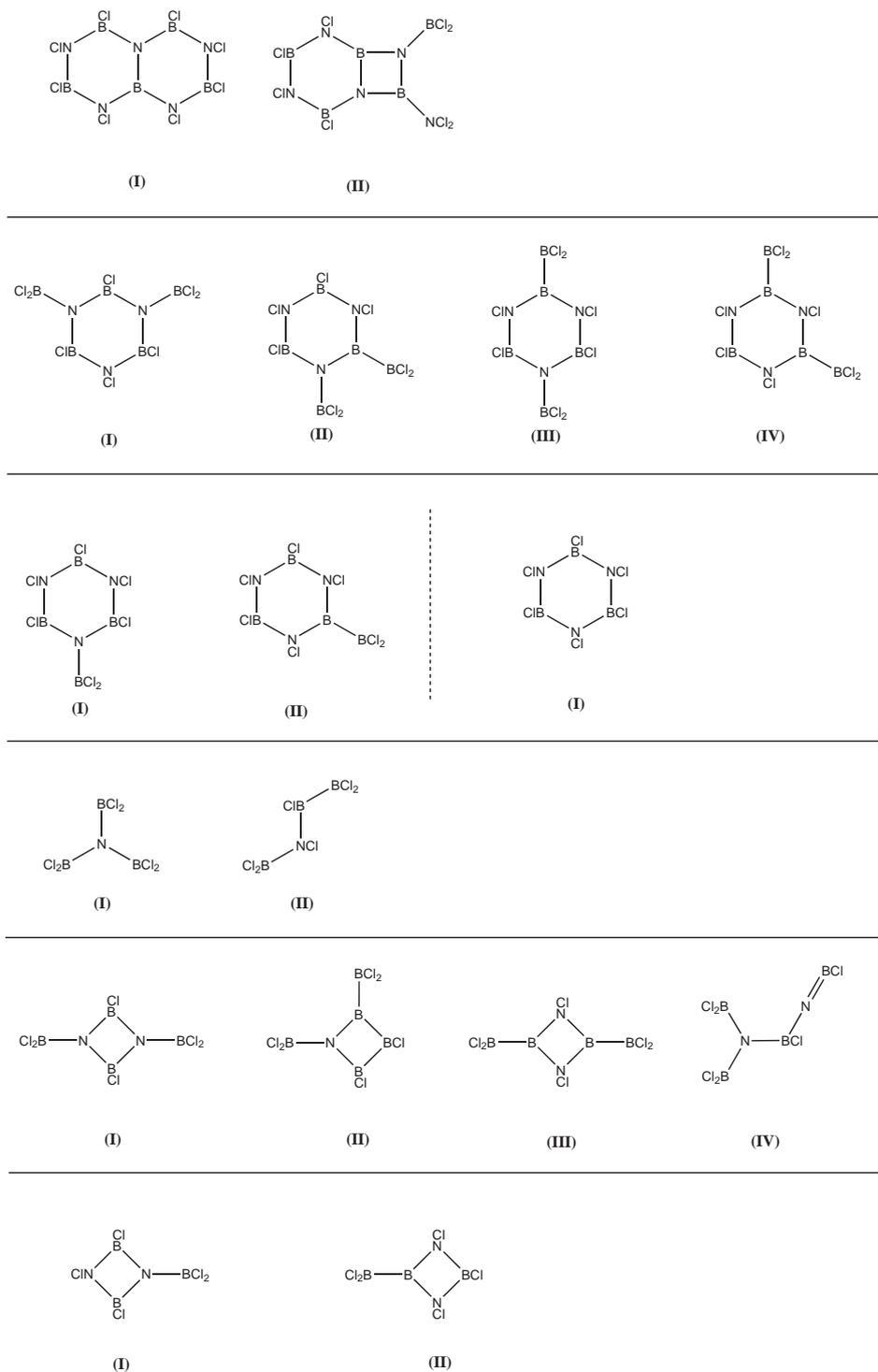


Abb. 4.13: Quantenchemisch berechnete Strukturisomere der Verbindungen der Summenformel (von oben nach unten): $B_5N_5Cl_8$, $B_5N_3Cl_8$, $B_4N_3Cl_7$, $B_3N_3Cl_6$, B_3NCl_6 , $B_4N_2Cl_6$, $B_3N_2Cl_5$.

4.6 Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Stickstoff und Bortribromid

Die plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Bortribromid und Stickstoff in **VA1** wurde analog zu der in Abschnitt 4.5 erläuterten Reaktion zwischen Bortrichlorid und Stickstoff durchgeführt (Partialdrücke im dynamischen Vakuum: $p(\text{BBr}_3) = 1$ mbar; $p(\text{N}_2) = 10$ mbar). Die Produktkühlfalle wurde hier jedoch auf -50 °C temperiert. Im Verlauf der Reaktion schied sich im Bereich der Entladungszone (siehe Abbildung 3.1) ein teils farbloser, teils leicht bräunlich gefärbter Feststoff ab. In der Produktkühlfalle wurde ein leicht bräunlicher Feststoff aufgefangen, der sich bei Erwärmen auf Raumtemperatur schmolz.

4.6.1 Analyse des Feststoffes aus dem Reaktionsrohr

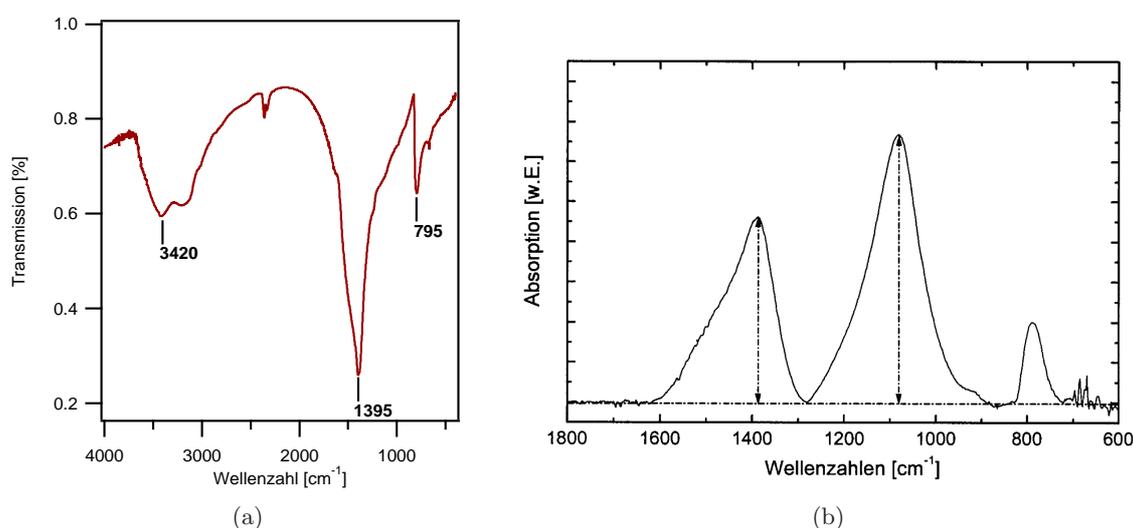


Abb. 4.14: Links: IR-Spektrum des Feststoffes der plasmachemisch aktivierten Reaktion zwischen Stickstoff und Bortribromid. **Rechts:** IR-Spektrum eines Gemisches aus hexagonalem und kubischem Bornitrid. Anhand der Lage charakteristischer Absorptionsbanden beider Bornitridphasen ($\tilde{\nu} = 1390$ cm^{-1} und 785 $\text{cm}^{-1} \Rightarrow$ hexagonal; $\tilde{\nu} = 1080$ $\text{cm}^{-1} \Rightarrow$ kubisch) lassen sich qualitative Aussagen bezüglich der Phasenzusammensetzung treffen.

Lösungsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln (Pentan, Benzol, Dichlormethan, Acetonitril), **DIP**-Messungen in den Temperaturbereichen 50 – 300 °C sowie 50 – 800 °C und **XRD**-Messungen des Feststoffes ermöglichten keine Substanzcharakterisierung (vgl. Abschnitt 4.5.1). Wiederum gelang hier die Substanzcharakterisierung durch Aufnahme eines IR-Spektrums und anschließendem Vergleich mit Referenzdaten. Das erhaltene IR-Spektrum ist in Abbildung 4.14(a) dargestellt. Aus dem Vergleich mit den Abbildungen 4.6(b) und 4.14(b) ist ersichtlich, dass es sich bei dem dargestellten Feststoff wiederum um phasenreines hexagonales Bornitrid handelt. Hinsichtlich der Zuordnung der Absorptionsbanden sei auf Tabelle 4.4 auf Seite 43 verwiesen.

4.6.2 Analyse des Inhalts der Produktkühlfalle

Die Vorgehensweise entsprach hier dem in Abschnitt 4.5.2 ab Seite 43 beschriebenen Vorgehensweise Verfahren.

Mit Hilfe massenspektrometrischer und IR-spektroskopischer Methoden erfolgte zuerst eine Analyse der Gasphasenzusammensetzung. Es konnte neben nicht umgesetztem Bortribromid lediglich elementares Brom nachgewiesen werden.

Nach Entfernen des Bortribromids und des Broms blieb in der Kühlfalle eine geringe Menge einer leicht bräunlichen, öligen Flüssigkeit zurück. Die Flüssigkeit löste sich gut in Dichlormethan, konnte aber mit Hilfe des hier verwendeten gaschromatographischen Aufbaus nicht untersucht werden. Die Charakterisierung des Öls konnte schließlich massenspektrometrisch mit Hilfe von **DIP**-Messungen im Temperaturbereich zwischen 50–300 °C durchgeführt werden. Wie in Tabelle 4.8 dargestellt, konnten so eine Reihe molekularer Verbindungen im System Bor/Stickstoff/Brom und Bor/Stickstoff/Brom/Sauerstoff als Bestandteile des Öls nachgewiesen werden. Die zugehörigen Massenspektren sind in den Abbildungen 4.15 ($T_{DIP} = 50\text{--}60\text{ °C}$), 4.16 ($T_{DIP} = 110\text{--}115\text{ °C}$) und 4.17 ($T_{DIP} = 160\text{--}170\text{ °C}$) dargestellt.

Wie bereits für den Fall der Bor/Stickstoff/Chlor Verbindungen diskutiert (siehe Abschnitt 4.5.2 auf Seite 43), ergab sich hier aufgrund der Analysemethode wiederum das Problem einer mangelnden Eindeutigkeit in der Zuordnung der massenspektrometrisch nachgewiesenen Verbindungen. Aus diesem Grund wurden in Tabelle 4.9 die hier charakterisierten Verbindungen zu chemisch sinnvollen Verbindungsgruppen zusammengefaßt. Auf diese Weise konnten vier Verbindungsgruppen identifiziert werden.

Ein Vergleich der hier gefundenen Isotopenmuster mit theoretisch berechneten ist im Anhang A.4 ab Seite 119 zusammengestellt. Die Peakgruppe bei $m/z = 407,0$ konnte keiner Verbindung im System Bor/Stickstoff/Brom bzw. Bor/Stickstoff/Brom/Sauerstoff zugeordnet werden.

Tabelle 4.8: Massenspektrometrisch nachgewiesene Ionen im System Bor/Stickstoff/Brom und Bor/Stickstoff/Brom/Sauerstoff im Temperaturbereich zwischen 50–300 °C. Die Massenangaben beziehen sich auf die Massen des Peaks der größten relativen Intensität einer Peakgruppe.

Summenformel	Masse (Hauptpeak)	abgebildet im Massenspektrum
$B_6N_3Br_9^+$	826,5	4.17
$B_6N_3Br_8^+$	745,8	4.17
$B_5N_3Br_7^+$	655,5	4.16, 4.17
$B_4NBr_7O^+$	632,7	4.16, 4.17
$B_5N_3Br_6^+$	576,7	4.16, 4.17
$B_4NBr_6O^+$	553,7	4.16
$B_3NBr_6^+$	526,7	4.15, 4.16, 4.17
$B_5N_3Br_5^+$	495,9	4.16, 4.17
$B_4NBr_5O^+$	472,7	4.16, 4.17
$B_3NBr_5^+$	445,8	4.15, 4.16, 4.17

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.8 – Fortsetzung

Summenformel	Masse (Hauptpeak)	abgebildet im Massenspektrum
$B_3NBr_3^+$	285,9	4.15
BBr_3^+	249,6	4.15
$B_3N_2Br_2^+$	220,9	4.15
$B_2NBr_2^+$	195,9	4.15
BBr_2^+	170,7	4.15
Br_2^+	159,8	4.15

Tabelle 4.9: Zusammenfassung der im System Bor/Stickstoff/Brom nachgewiesenen Verbindungen zu chemisch sinnvollen Gruppen. Der Massenbereich kleiner $m/z = 280$ wurde nicht berücksichtigt.

Verbindung	Ion	Masse (Hauptpeak)	mögliche Zuordnung
I	$B_6N_3Br_9^+$	826,5	M^+
	$B_6N_3Br_8^+$	745,8	$M^+ - Br$
	$B_5N_3Br_7^+$	655,5	$M^+ - BBr_2$
	$B_5N_3Br_6^+$	576,7	$M^+ - BBr_3$
II	$B_5N_3Br_7^+$	655,5	$M^+ - Br$
	$B_5N_3Br_6^+$	576,7	$M^+ - Br_2$
	$B_5N_3Br_5^+$	495,9	$M^+ - 3 Br$
III	$B_4NBr_7O^+$	632,7	M^+
	$B_4NBr_6O^+$	553,7	$M^+ - Br$
	$B_4NBr_5O^+$	472,7	$M^+ - Br_2$
IV	$B_3NBr_6^+$	526,7	M^+
	$B_3NBr_5^+$	445,8	$M^+ - Br$
	$B_3NBr_3^+$	285,9	$M^+ - 3 Br$

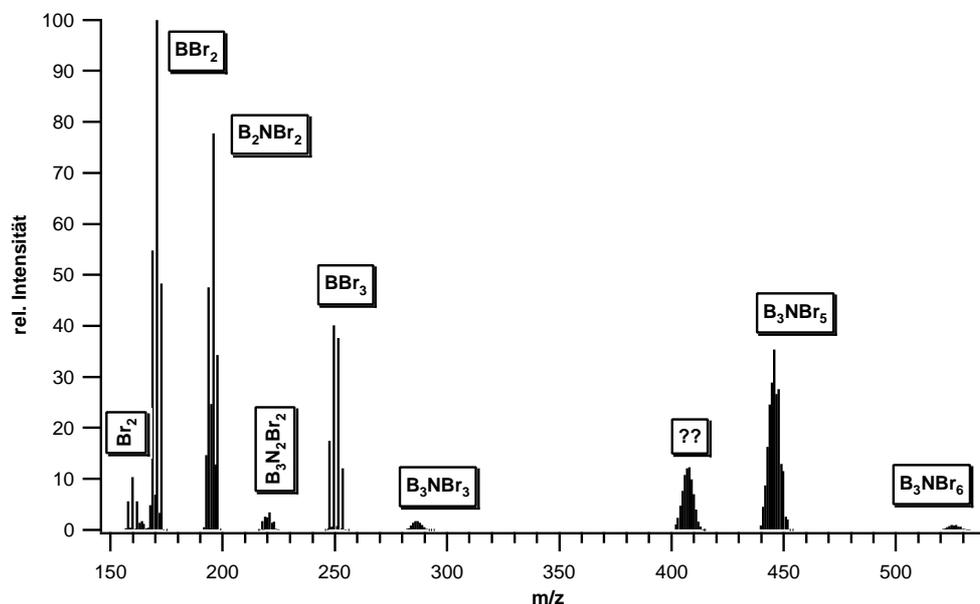


Abb. 4.15: Massenspektrum der öligen Flüssigkeit bei $T_{DIP} = 50 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$. Aufgenommen unter EI-Bedingungen.

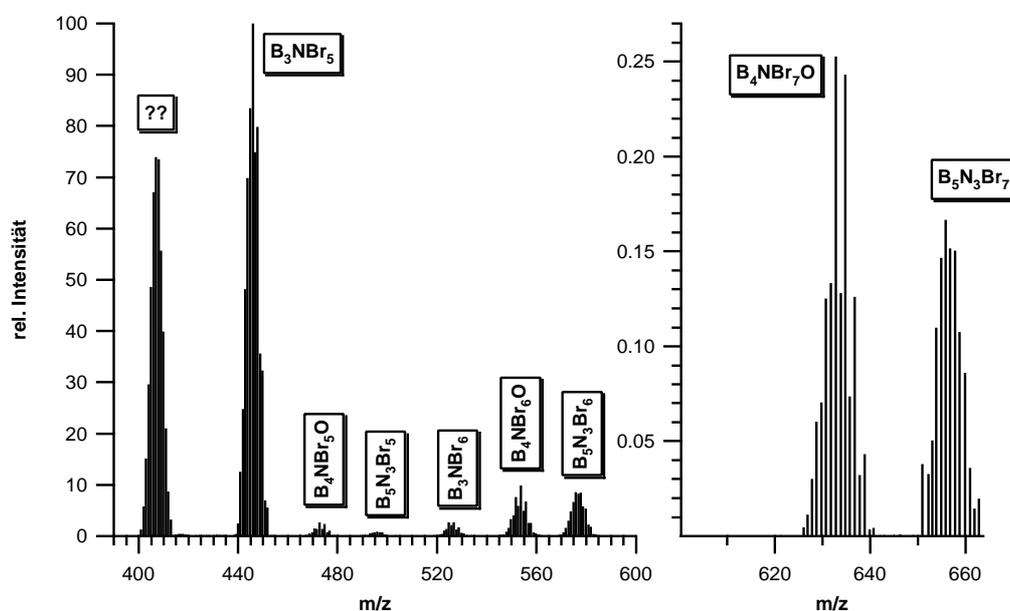


Abb. 4.16: **Links:** Massenspektrum der öligen Flüssigkeit bei $T_{DIP} = 110 - 115 \text{ }^\circ\text{C}$, aufgenommen unter EI-Bedingungen. **Rechts:** Darstellung des Massenbereichs zwischen $m/z = 600$ bis $m/z = 670$ im vergrößerten Maßstab. Der Massenbereich kleiner $m/z = 400$ entspricht dem des Massenspektrums aus Abbildung 4.15.

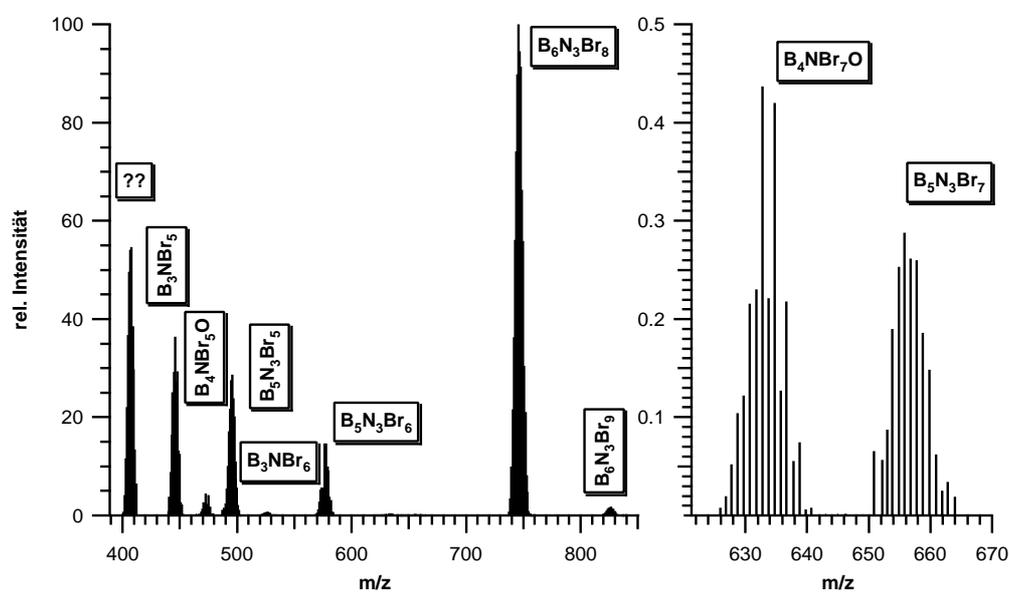


Abb. 4.17: Massenspektrum der öligen Flüssigkeit bei $T_{DIP} = 160 - 170$ °C, aufgenommen unter EI-Bedingungen. **Rechts:** Darstellung des Massenbereichs zwischen $m/z = 622$ bis $m/z = 670$ im vergrößerten Maßstab. Der Massenbereich kleiner $m/z = 400$ entspricht dem des Massenspektrums aus Abbildung 4.15.

4.6.3 Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen

Wie bereits im Zusammenhang mit den molekularen Verbindungen im System Bor/Stickstoff/Chlor beschrieben (siehe Abschnitt 4.5.3), wurden an den hier nachgewiesenen Verbindungen im System Bor/Stickstoff/Brom quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Die Rechnungen wurden zur Grundlage einer Bewertung der energetischen Verhältnisse der in Abbildung 4.18 gezeigten Strukturisomere herangezogen.

Neben SCF-Energien (siehe hierzu Seite 49) wurden als thermodynamischen Daten zusätzlich $\Delta_R H_0^\circ$, $\Delta_f H_0^\circ$, $\Delta_f H_{298,15}^\circ$ und $\Delta_f G_{298,15}^\circ$ berechnet. Die Rechnungen wurden analog zu den in Abschnitt 4.5.3 beschriebenen Berechnungen durchgeführt. Tabelle 4.18 zeigt eine Zusammenstellung der hierdurch erhaltenen thermodynamischen Daten. Weitere Resultate der theoretischen Berechnungen sind in Tabelle A.12 im Anhang A.4 auf Seite 122 zusammengestellt.

Tab. 4.10: Theoretisch berechnete thermodynamische Daten der betrachteten Strukturisomere.

Verbindung	$\Delta_R H_0^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta_f H_0^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta_f H_{298,15}^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta_f G_{298,15}^\circ$ [kJ/mol]
BBr ₃ [113, 114]		-401,997		
B ₆ N ₃ Br ₉ (I)	245,59	-845,90	-783,20	-1018,83
B ₆ N ₃ Br ₉ (II)	925,83	-165,67	-100,45	-339,78
B ₆ N ₃ Br ₉ (III)	434,46	-657,05	-595,95	-821,04
B ₆ N ₃ Br ₉ (IV)	417,16	-674,35	-610,64	-846,70
B ₆ N ₃ Br ₉ (V)	684,26	-407,25	-343,35	-577,26
B ₆ N ₃ Br ₉ (VI)	677,66	-413,84	-349,45	-587,22
B ₅ N ₃ Br ₈ (I)	262,71	-646,88	-591,52	-805,02
B ₅ N ₃ Br ₈ (II)	472,38	-437,21	-381,01	-595,80
B ₅ N ₃ Br ₈ (III)	455,51	-454,08	-397,78	-609,51
B ₅ N ₃ Br ₈ (IV)	717,93	-191,66	-134,66	-349,16
B ₃ NBr ₆ (I)	85,78	-459,96	-426,75	-575,25
B ₃ NBr ₆ (II)	330,71	-245,04	-176,38	-346,45
B ₄ NBr ₇ O(I)	-135,39	-863,06	-817,19	-1004,32
B ₄ NBr ₇ O(II)	113,06	-614,60	-565,56	-763,96
B ₄ NBr ₇ O(III)	107,653	-620,02	-571,18	-775,37
B ₄ NBr ₇ O(IV)	132,84	-594,82	-545,60	-749,78
B ₄ NBr ₇ O(V)	404,47	-323,20	-272,64	-480,81

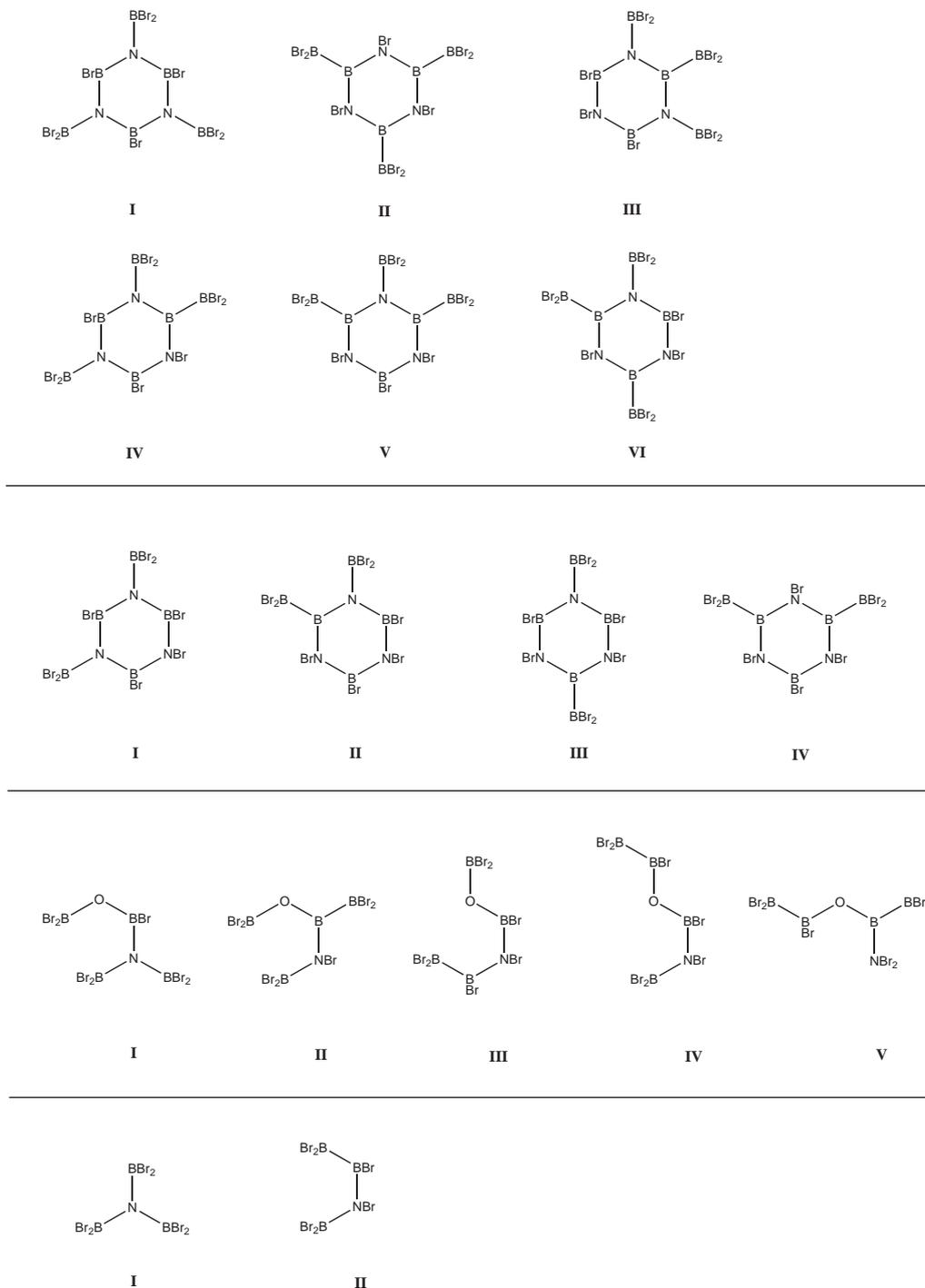


Abbildung 4.18: Quantenchemisch berechnete Strukturisomere der Verbindungen im System Bor/Stickstoff/Brom bzw. Bor/Stickstoff/Brom/Sauerstoff (vgl. Tabelle 4.8). Von oben nach unten: B₆N₃Br₉, B₅N₃Br₈, B₃NBr₆, B₄NBr₇O.

4.7 Ergebnisse der plasmachemisch aktivierten Nitridierungsreaktionen

Der zweite Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung plasmachemisch aktivierter Nitridierungsreaktionen oxidischer und sulfidischer Feststoffe (siehe auch Abschnitt 2.2.3 auf Seite 25). Alle hier beschriebenen Nitridierungsreaktionen wurden mit Hilfe der in Abbildung 3.1 auf Seite 32 dargestellten Versuchsanordnung durchgeführt.

0,5 g des eingesetzten Eduktes wurden dazu in einem Quarzschiffchen im Bereich der Entladungszone plaziert und für zwei Stunden der Stickstoffgasentladung ausgesetzt. Die Reaktionen wurden für jedes Substrat bei vier verschiedenen Leistungen des Hochfrequenzgenerators durchgeführt (240 W, 480 W, 720 W und 960 W; für weitere Details der Versuchsdurchführung siehe Abschnitt 3.2.2).

Wie in Abschnitt 3 beschrieben wurde, kann eine Erhöhung des Leistungseintrags ins Gasvolumen zu einem (teilweisen) Verlust des anisothermen Plasmacharakters führen. Dementsprechend wurden bei Leistungen ab 480 W an der Außenwand des Reaktionsrohrs Temperaturen von ca. 200–350 °C gemessen. Bei Leistungen von 960 W war die Temperaturerhöhung bereits so stark, daß sie zu einer Rotglut des Quarzschiffchens in der Entladungszone führte.

Im Verlauf der Reaktionen schied sich bei einer Vielzahl der Edukte (vor allem bei Leistungen größer als 720 W) ein dunkler Belag im Bereich der Entladungszone des Reaktionsrohrs ab. Daneben konnte bei nahezu allen sulfidischen Verbindungen eine bläuliche Verfärbung des Reaktionsrohrs hinter der Entladungszone beobachtet werden.

Wie in Abschnitt 2.3.4 beschrieben, erfolgte die Produktcharakterisierung hier ausschließlich mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden (**XRD**). Konnte röntgenographisch eine Nitridierung festgestellt werden, wurden zusätzlich die Gitterparameter dieser Substanzen berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 4.11 zusammengestellt (siehe hierzu Abschnitt 5.9).

Im Rahmen dieses Abschnitts wurde die Nitridierbarkeit oxidischer und sulfidischer Feststoffe mit Hilfe eines Stickstoffplasmas untersucht. Neben einer Nitridierung konnten zusätzlich vier weitere durch das Plasma induzierte Effekte nachgewiesen werden. Unerwartet häufig konnte eine reduzierende Wirkung des Plasmas beobachtet werden (siehe Tabelle 4.12 auf Seite 67), wohingegen eine oxidierende Wirkung in lediglich einem Fall (SnO) auftrat. Weiterhin kam es bei einigen Verbindungen zu einer Phasenumwandlung der Eduktverbindungen (z.B. TiO₂, PbO, ZnS) oder zur Bildung röntgenamorpher Produkte (z.B. SiO₂). Eine Übersicht der untersuchten Systeme ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Eine ausführliche Zusammenstellung der Versuchsergebnisse ist in Tabelle 4.12 auf Seite 67 gegeben.

Tabelle 4.11: Übersicht der Systeme bei denen eine Nitridierung nachgewiesen werden konnte. Der Aufbau der Tabelle sei exemplarisch anhand des Systems GeO_2 erklärt. Als Ausgangssubstanz wurde hier ein Phasengemisch des hexagonalen und des tetragonalen Germaniumoxids verwendet (erste und zweite Zeile der Tabelle). Nach der plasmachemisch aktivierten Nitridierung bei einer Leistung von 240 W konnte neben Germaniumnitrid zusätzlich unumgesetztes Germaniumoxid röntgenographisch nachgewiesen werden (dritte, vierte und fünfte Zeile). Das analoge Ergebnis wurde bei einer Leistung von 480 W erhalten. Oberhalb einer Leistung von 480 W konnte keine Nitridierung nachgewiesen werden.

Verbindung	Bravais Gittertyp	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	Volumen [Å ³]	Leistung [W]
GeO_2 (I)	Hexagonal	4,9862		5,6488				121,621	Edukt
GeO_2 (II)	Tetragonal	4,4005		2,8616				55,423	Edukt
GeO_2 (I)	Hexagonal	4,9890		5,6451				121,682	240
GeO_2 (II)	Tetragonal	4,3991		2,8619				55,384	240
Ge_3N_4	Hexagonal	8,0410		3,0710				171,954	240
GeO_2 (I)	Hexagonal	4,9936		5,6470				121,947	480
GeO_2 (II)	Tetragonal	4,4030		2,8642				55,527	480
Ge_3N_4	Hexagonal	8,0513		3,0655				172,09	480
Al_2S_3	Tetragonal	7,0354		29,8446				1477,207	Edukt
AlN	Tetragonal	3,110		4,978				41,689	480
AlN	Tetragonal	3,108		4,974				41,604	720
AlN	Tetragonal	3,108		4,976				41,630	960
Ga_2O_3	Monoklin	12,237	3,039	5,813		103,817		209,911	Edukt
Ga_2O_3	Monoklin	12,238	3,045	5,792		103,447		209,936	480
GaN	Hexagonal	3,172		5,178				45,300	480
Ga_2O_3	Monoklin	12,231	3,041	5,810				209,866	960
GaN	Hexagonal	3,191		5,178				45,658	960
Ga_2O_3	Monoklin	12,229	3,040	5,810		103,820		209,719	720
GaN	Hexagonal	3,188		5,183				45,630	720
In_2O_3	Kubisch	10,111						516,800	Edukt
In_2O_3	Kubisch	10,110						516,800	720
InN	Hexagonal	3,537		5,705				61,814	720
In_2O_3	Kubisch	10,110						516,800	960
InN	Hexagonal	3,535		5,706				61,760	960
MoS_2	Hexagonal	3,779		12,006				148,474	Edukt
MoS_2	Hexagonal	3,776		12,015				148,345	240
Mo_2N	Kubisch	4,155						71,717	240
MoN	Hexagonal	5,735		5,613				159,887	240
MoS_2	Hexagonal	3,158		12,274				105,994	480
MoN	Hexagonal	5,734		5,616				159,901	480
MoS_2	Hexagonal	3,157		12,280				106,018	720
Mo_2N	Kubisch	4,156						71,767	720
MoS_2	Hexagonal	3,159		12,275				106,073	960
Mo_2N	Kubisch	4,150						71,471	960
WS_2	Hexagonal	3,154		12,354				106,416	Edukt
WS_2	Hexagonal	3,156		12,300				106,092	480

weiter auf nächster Seite

KAPITEL 4. ERGEBNISSE

Tabelle 4.11 – Fortsetzung

Verbindung	Bravais Gittertyp	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	Volumen [Å ³]	Leistung [W]
W ₂ N	Kubisch	4,126						70,244	480
WS ₂	Hexagonal	3,156		12,318				106,266	720
W ₂ N	Kubisch	4,126						70,216	720
NbS ₃	Triklin	4,981	6,737	9,146	90,030	96,984	89,599	304,635	Edukt
NbS ₃	Triklin	4,985	6,692	9,252	89,931	96,406	89,654	306,693	480
NbN	Kubisch	4,381						84,089	480
NbS ₃	Triklin	4,976	6,745	9,128	90,005	97,153	89,750	303,991	720
Nb ₄ N ₃	Tetragonal	4,381		4,324				82,984	720
NbS ₃	Triklin	4,975	6,767	9,112	90,041	90,041	90,347	304,074	960
Nb ₄ N ₃	Tetragonal	4,386		4,327				83,243	960
TiO ₂ (Anatas)	Tetragonal	3,785		9,513				136,31	Edukt
TiO ₂ (Rutil)	Tetragonal	4,593		2,9592				62,43	720
TiO _{0,34} N _{0,74}	Monoklin	9,961	3,796	9,802		91,01		185,1	720
TiS ₂	Hexagonal	3,405		5,697				57,193	Edukt
TiS ₂	Hexagonal	3,407		5,705				57,350	480
TiN	Kubisch	4,240						76,249	480
TiS ₂	Hexagonal	3,406		5,705				57,313	720
TiN	Kubisch	4,239						76,156	720
TiS ₂	Hexagonal	3,405		5,702				57,255	960
TiN	Kubisch	4,237						76,076	960
ZrS ₃	Monoklin	7,024	3,660	8,919		81,084		226,511	Edukt
ZrN	Kubisch	5,202						140,797	480
ZrS ₃	Monoklin	5,084	3,628	9,029		99,292		164,341	720
ZrN	Kubisch	5,202						140,747	720

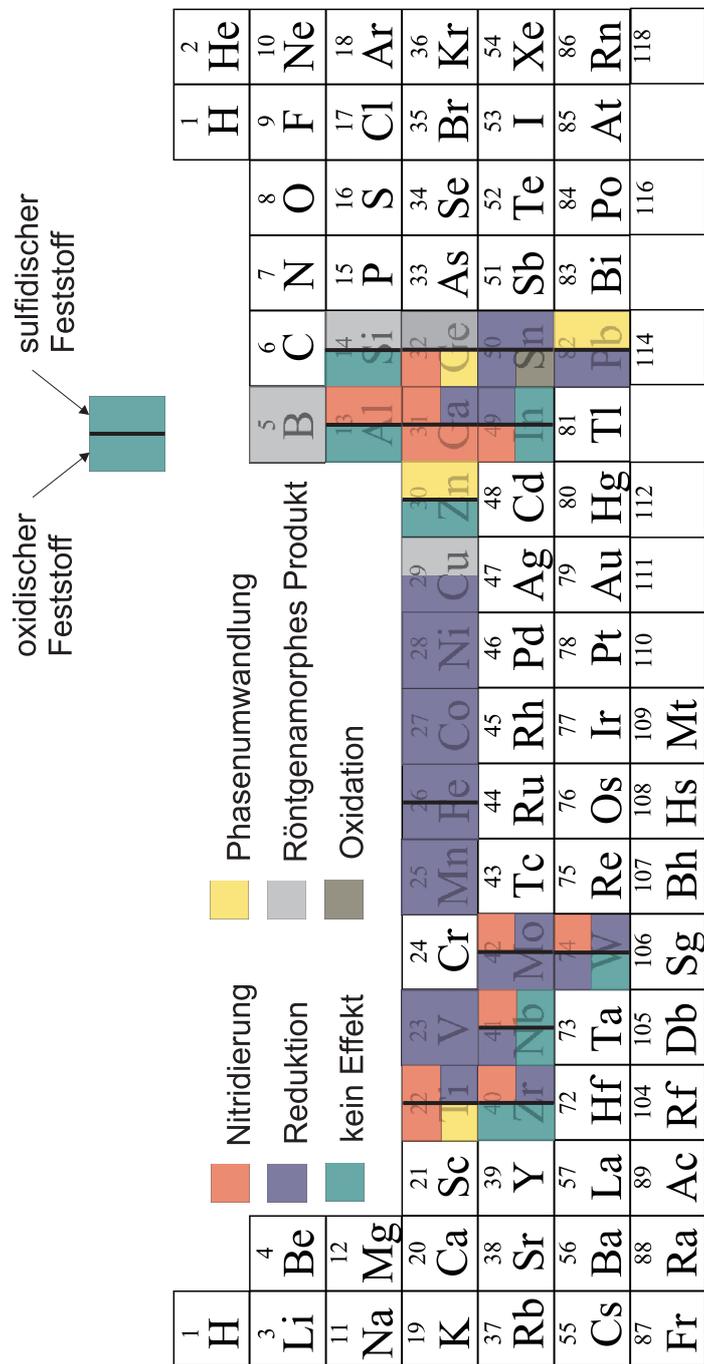


Abb. 4.19: Übersicht der untersuchten Systeme. Die plasma-induzierten Effekte lassen sich in sechs Gruppen eingeteilt, die im dargestellten Periodensystem farblich gekennzeichnet sind. Wurde der oxidische und der sulfidische Feststoff verwendet, ist dies durch einen Balken in der Mitte des jeweiligen Kästchens kenntlich gemacht. Fehlt dieser Balken, wurde lediglich die oxidische Verbindung untersucht (Ausnahme Kupfer; Untersuchung des sulfidischen Feststoffs). Weitere Informationen sind Tabelle 4.11 und 4.12 zu entnehmen.

Tabelle 4.12: Ausführliche Zusammenstellung der im Rahmen der plasmachemisch aktivierten Nitridierungsreaktionen erhaltenen Ergebnisse. Es konnten sechs durchs Plasma induzierte Effekte beobachtet werden. [1] = Nitridierung, [2] = Reduktion, [3] = kein Effekt, [4] = Phasenumwandlung, [5] = Bildung eines röntgenamorphen Produkts, [6] = Oxidation.

Edukt	Leistung [W]	Beobachtung	Reaktionsprodukte
SiO ₂ (Cristobalit)	240, 480, 720, 960	[5]	
SiS ₂	240, 480, 720, 960	[5]	
GeO ₂	240	[1], [4]	GeO ₂ (Arguite), Ge ₃ N ₄ β -Phase
GeO ₂	480	[1], [4]	GeO ₂ (Arguite), Ge ₃ N ₄ β -Phase
GeO ₂	720	[4]	GeO ₂ (Arguite)
GeO ₂	960	[4]	GeO ₂ (Arguite)
GeS ₂	240, 480, 720, 960	[5]	
SnO (Romarchit)	240, 480	[2], [6]	Sn ₂ O ₃ , SnO ₂ (Cassiterit), Sn
	720	[2], [6]	Sn ₂ O ₃ , SnO ₂ (Cassiterit), Sn Sn ₃ O ₄
	960	[2], [6]	SnO ₂ (Cassiterit), Sn, Sn ₂ O ₃
SnS ₂ (Berndit)	240, 480, 720, 960	[2]	Sn ₂ S ₃ , Sn ₃ S ₄ , SnS, Sn
PbO (Massicot)	240, 480, 720, 960	[2], [4]	PbO (Litharge), Pb
B ₂ O ₃	240, 480	[5]	
Al ₂ O ₃ (Korund)	240, 480, 720, 960	[3]	
Al ₂ S ₃	240	[3]	
	480, 720, 960	[1]	Al ₂ O ₃
Ga ₂ O ₃	240, 480, 720, 960	[1]	GaN
α -Ga ₂ S ₃	240	[3]	
	480	[1]	GaN
	720, 960	[1],[2]	GaN, GaS
In ₂ O ₃	240, 480	[3]	
	720, 960	[1]	InN
In ₂ S ₃	240, 480	[3]	
	720, 960	[2]	In ₆ S ₇
ZnO (Zinkit)	240, 480, 720, 960	[3]	
ZnS (Wurtzit)	240, 480, 720, 960	[4]	ZnS (Sphalerit)
Cu ₂ S	240, 480	[2]	Cu
	720, 960	[5]	
NiO	240, 480, 720, 960	[2]	Ni
PtO ₂	240, 480, 720, 960	[2]	Pt
CoS ₂ (Cattierite)	240	[2]	Co _{1-x} S, Co ₆ S ₅
	480	[2]	Co ₆ S ₅

weiter auf nächster Seite

KAPITEL 4. ERGEBNISSE

Tabelle 4.12 – Fortsetzung

Edukt	Leistung [W]	Beobachtung	Reaktionsprodukte
	720	[2]	Co ₆ S ₅ , Co ₄ S ₃
	960	[2]	Co _{1-x} S, Co ₉ S ₈
Fe ₂ O ₃ (Hämatit)	240, 480	[2]	Fe ₃ O ₄ (Magnetit), FeO (Wüstit)
	720, 960	[2]	Fe ₃ O ₄ (Magnetit)
FeS ₂	240	[2]	FeS, Fe _{1-x} S (Pyrrhotite)
	480	[2]	Fe ₇ S ₈
	720, 960	[2]	FeS (Troilite), Fe _{1-x} S (Pyrrhotite)
Mn ₂ O ₃	240, 480	[2]	Mn ₃ O ₄ (Hausmannite), MnO (Manganosite)
	720, 960	[2]	MnO (Manganosite)
MoO ₃ (Molybdite)	240	[2]	Mo ₉ O ₂₆ , MoO ₂ (Tugarnovite)
	480, 720, 960	[2]	MoO ₂ (Tugarnovite)
MoS ₂	240	[1], [2]	Mo ₂ N, MoN, Mo ₂ S ₃ , Mo
	480	[1], [2]	MoN, Mo ₂ S ₃ , Mo
	720, 960	[1], [2]	Mo ₂ N, Mo ₂ S ₃ , Mo
WO ₃	240, 480, 720	[3]	
	960	[2]	W ₁₈ O ₄₉
WS ₂ (Tungstenit)	240	[2]	W
	480, 720, 960	[1], [2]	W, W ₂ N
V ₂ O ₅ (Shcherbinate)	240	[2]	V ₆ O ₁₃ , VO ₂
	480	[2]	V ₂ O ₃ , VO ₂
	720, 960	[2]	V ₃ O ₇
Nb ₂ O ₅	240	[3]	
	480, 720	[2]	Nb ₁₂ O ₂₉
	960	[2]	NbO _{1,929}
NbS ₃	240	[2]	NbS ₂
	480	[1], [2]	NbN, NbS ₂ , Nb ₃ S ₄
	720, 960	[1], [2]	Nb ₄ N ₃ , NbS ₂ ,
TiO ₂ (Anatas)	240, 480	[4]	TiO ₂ (Rutil), TiO ₂ (Anatas)
	720	[1], [4]	TiO _{0,34} N _{0,74} , TiO ₂ (Rutil)
	960	[4]	TiO ₂ (Rutil)
TiS ₂	240	[2]	Ti _{32,88} S ₄₈
	480	[1], [2]	TiN (Osbornite), Ti _{0,77} S
	720	[1], [2]	TiN (Osbornite), Ti _{32,88} S ₄₈
	960	[1]	TiN (Osbornite)
ZrO ₂	240, 480, 720, 960	[3]	
ZrS ₃	240	[2]	ZrS ₂ , Zr ₃ S ₄
	480, 720	[1], [2]	ZrN, ZrS ₂ , Zr ₃ S ₄
	960	[2]	ZrS ₂ , Zr ₃ S ₄

4.8 Computerprogramm zur Auswertung von Massenspektren

Bei der Auswertung massenspektroskopischer Daten treten häufig ähnliche Probleme auf. Die Auswertung der Daten, das heißt das Zuordnen der erhaltenen Massendaten und Isotopenmuster zu Verbindungen gestaltet sich oft schwierig und zeitraubend. Zwar ist einerseits bekannt welche Elemente in einer Verbindung enthalten sein können, (z.B. werden sich bei der Reaktion zwischen BCl_3 und N_2 Verbindungen des Typs $\text{B}_x\text{N}_y\text{Cl}_z$ mit $x, y, z \geq 0$ bilden), dennoch erfordern solche Analysen viel Zeit.

Zur Interpretation massenspektrometrischer Daten wurde aus diesem Grund ein Computerprogramm in der Programmiersprache PERL entworfen. Das Programm benötigt lediglich folgende Informationen:

1. Welche Elemente beinhaltet die gesuchte Verbindung?
2. In welcher Anzahl sind die Elemente in der Verbindung enthalten?
3. Die Masse der gesuchten Verbindung (genauer gesagt, den m/z -Wert des Signals mit der relativ gesehen größten Intensität einer Peakgruppe).

Das Programm errechnet die Isotopenmuster für alle möglichen Summenformeln und vergleicht die Masse des Peaks mit der größten relativen Intensität mit der gesuchten Masse. Die Ausgabe des Programms erfolgt in eine Textdatei die im Folgenden beispielhaft dargestellt ist.

Gesuchte Masse [u]	gefundene Masse [u]	Abweichung [u]	Doppelbindungsäquivalente	Zusammensetzung
424.80				
	424.79	0.01	1.0	B6N3C19
	424.75	0.05	0.5	B2N6C19
	424.86	0.06	4.5	B6N8C17
	424.92	0.12	6.5	B8N9C16
	424.67	0.13	-3.0	B2N1C111
	424.97	0.17	8.5	B10N10C15
	425.73	0.93	-1.0	B4N2C110
	423.81	0.99	2.5	B4N7C18
	425.85	1.05	3.0	B8N4C18
	425.90	1.10	5.0	B10N5C17

Gesucht wurde hier eine Bor/Stickstoff/Chlor-Verbindung der Masse $m/z = 428,8$. Das Programm ordnete die errechneten Verbindungen nach steigender Abweichung zur vorgegebenen Masse. Zusätzlich erfolgt die Berechnung der Doppelbindungsäquivalente. Der Quellcode des Programms ist im Anhang B ab Seite 128 abgebildet.

Kapitel 5

Diskussion

5.1 Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Stickstoff

Als Produkt der plasmachemisch aktivierten Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Stickstoff wurde ein farbloser gummiartiger Feststoff als Abscheidungsprodukt im Bereich der Entladungszone des Reaktionsrohrs erhalten. In einer an das Reaktionsrohr angeschlossenen und auf -196 °C temperierten Kühlfalle (vgl. Abbildung 3.1 auf Seite 32) konnten keine Substanzen aufgefangen werden. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass es zu einer vollständigen, plasmachemisch aktivierten Umsetzung des eingesetzten Phosphortrichlorids im Verlauf der Reaktion kam. Durch Lösungsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln (siehe hierzu Abschnitt 4.1), wurde einerseits versucht den Feststoff selbst und andererseits mögliche molekulare Verbindungen auf der Feststoffoberfläche zu lösen, und sie damit einer **GC/MS**-Analyse zugänglich zu machen. Es ließen sich hierbei jedoch keine Verbindungen nachgewiesen. Im Rahmen von **DIP**-Messungen in den Temperaturbereichen zwischen $50\text{--}300\text{ °C}$ und $50\text{--}800\text{ °C}$ konnten demgegenüber molekulare Verbindungen im System Phosphor/Stickstoff/Chlor nachgewiesen werden. Isotopenmusteranalysen und Analysen der Verbindungsmassen zeigten, dass es sich bei diesen Verbindungen ausschließlich um Homologe zyklischer Chlorphosphazene der Zusammensetzung $(\text{PNC}_2)_n$ mit $n = 3$ bis $n = 11$ handelt (siehe Tabelle 4.1). Die erhaltenen Massenspektren sind in den Abbildungen 4.1 und 4.2 dargestellt. Im Rahmen der Hochtemperaturmessungen konnten weiterhin zwei Signale erhalten werden, denen keine Verbindungen im System Phosphor/Stickstoff/Chlor bzw. Phosphor/Stickstoff/Chlor/Sauerstoff zugeordnet werden konnten.

Wie gezeigt werden konnte, ließen sich mit Hilfe von **GC/MS**-Messungen keine molekularen Verbindungen nachweisen, wohingegen über **DIP**-Messungen Homologe zyklischer Phosphazene detektierbar waren. Die Messergebnisse lassen drei Möglichkeiten der Interpretation zu:

1. Der Feststoff ist den verwendeten Lösungsmitteln unlöslich. Die zyklischen Chlorphosphazene sind in den verwendeten Lösungsmitteln ebenfalls unlöslich und können aus diesem Grund lediglich mit Hilfe von **DIP**-Messungen nachgewiesen werden.
2. Der Feststoff und/oder mögliche molekulare Verbindungen sind in den verwendeten

Lösungsmittel zwar löslich, lassen sich aber mit Hilfe des hier verwendeten gaschromatographischen Aufbaus nicht trennen, bzw. zersetzen sich im Verlauf der Trennung.

3. Der Feststoff ist in den verwendeten Lösungsmitteln unlöslich und auf seiner Oberfläche sind keine molekularen Verbindungen vorhanden. Die Bildung der zyklischen Chlorphosphazene erfolgt auf anderem Wege im Verlauf der Messung.

Für eine Unlöslichkeit des Feststoffs spricht, dass es im Verlauf der durchgeführten Lösungsversuche in keinem Fall zu einer wahrnehmbaren Substanzveränderung kam (auch bei Verwendung eines großen Lösungsmittelüberschusses und unter Refluxion des Lösungsmittels). Weiterhin zeigt ein Vergleich mit den in Abschnitt 4.2 und 5.2 dargestellten Ergebnissen, dass eine Trennung zyklischer Phosphazene mit Hilfe des hier verwendeten gaschromatographischen Aufbaus prinzipiell möglich ist. Hieraus läßt sich folgern, dass es sich bei den mit Hilfe von **DIP**-Messungen nachgewiesenen Verbindungen nicht um direkte Reaktionsprodukte der plasmachemisch aktivierten Reaktion zwischen Stickstoff und Phosphortrichlorid handeln kann.

Wie unter [83, 84, 137] beschrieben wird, handelt es sich bei Poly(dichlorphosphazenen) um gummiartige, unlösliche und farblose Substanzen. Diese Polymere bauen sich durch kettenartige Verknüpfung von $[-N = P(Cl)_2-]_n$ (mit $15000 \leq n \leq 30000$) Einheiten auf. Nach [83] neigen diese Polymere bei erhöhten Temperaturen im Vakuum zur Depolymerisation unter Bildung zyklischer Phosphazene. Diese Bedingungen liegen exakt im Fall massenspektrometrischer **DIP**-Messungen vor (vgl. Abschnitt 2.3.2 auf Seite 28). Hieraus kann gefolgert werden, dass es sich bei den nachgewiesenen Chlorphosphazenen nicht um primäre Reaktionsprodukte handelt. Vielmehr ist davon auszugehen, dass sie erst im Verlauf der massenspektrometrischen **DIP**-Messungen als Folge von Depolymerisationsprozessen des Poly(dichlorphosphazenes) gebildet wurden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, dass durch die plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Stickstoff Poly(dichlorphosphazene) dargestellt werden konnte. Molekulare Verbindungen im Sinne von Intermediaten der Feststoffbildung konnten nicht nachgewiesen werden.

5.2 Reaktion zwischen plasmachemisch angeregtem Stickstoff und Phosphortrichlorid

Als Produkt der Reaktion zwischen plasmachemisch aktiviertem Stickstoff und Phosphortrichlorid wurde in einer auf -80 °C temperierten Kühlfalle neben nicht umgesetztem Phosphortrichlorid eine geringe Menge einer farblosen öligen Flüssigkeit erhalten (siehe Abschnitt 4.2). Das Öl konnte mit Hilfe von **GC/MS**-Messungen analysiert werden. Wie in Tabelle 4.2 auf Seite 39 dargestellt ist, ließen sich fünf Verbindungen im System Phosphor/Stickstoff/Chlor bzw. Phosphor/Stickstoff/Chlor/Sauerstoff nachweisen. Bei den Verbindungen P_2NCl_5 (Trichlorphosphazophosphordichlorid) und P_2NCl_5O (N-dichlorphosphoryl-P-trichloromonophosphazene) handelt es sich um kurz-kettige, lineare Phosphazene. Diese Verbindungen wurden bereits in einer Reihe von Arbeiten beschrieben, von denen an dieser Stelle exemplarisch [84, 138–144] genannt werden sollen. Es kann davon ausgegangen werden, dass P_2NCl_5O durch Hydrolyse von P_2NCl_5 gebildet wurde.

Daneben konnten drei Homologe zyklischer Chlorphosphazene der Zusammensetzung $(\text{PNC}_2)_n$ mit $n = 3, 4, 5$ nachgewiesen werden. Diese Verbindungen wurden bereits im Rahmen der Analysen des Poly(chlorphosphazens) erhalten (siehe Abschnitt 4.1 und 5.1). Bezugnehmend auf Abschnitt 5.1 konnte hierdurch gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist Phosphazene mit Hilfe des verwendeten gaschromatographischen Aufbaus und Dichlormethan als Lösungsmittel zu analysieren.

Wie bereits an mehreren Stellen beschrieben (siehe z.B. Abschnitt 2.2.2), wurde in dem ersten Teil der Arbeit das Ziel verfolgt, plasmachemisch Verbindungen darzustellen, die als molekulare Intermediate der Bildung von Feststoffen angesehen werden können. In Abschnitt 5.1 wurde gezeigt, dass die plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Stickstoff Poly(dichlorphosphazene) als Reaktionsprodukt liefert. Im Folgenden soll untersucht werden, inwiefern die hier nachgewiesenen Verbindungen als molekulare Intermediate der Bildung dieses Feststoffs angesehen werden können.

Wie unter [84, 139, 144, 145] beschrieben wird, neigen Trichlorphosphazophosphordichlorid und N-dichlorophosphoryl-P-trichloromonophosphazene bei erhöhten Temperaturen (oberhalb 200 °C) zur Polykondensation unter Freisetzung von Phosphortrichlorid bzw. Phosphorylchlorid. Hierbei kommt es einerseits zur Bildung von Poly(dichlorphosphazene) und andererseits zur Bildung zyklischer Chlorphosphazene der Zusammensetzung $(\text{PNC}_2)_n$. Die unter [84, 144, 145] postulierten Reaktionsmechanismen sind in Abbildung 5.1 gezeigt. P_2NCl_5 und $\text{P}_2\text{NCl}_5\text{O}$ können somit als molekulare Intermediate der Bildung zyklischer Chlorphosphazene und des polymeren Dichlorpolyphosphazens angesehen werden.

Unter [84, 144, 145] wird weiterhin beschrieben, dass zyklische Chlorphosphazene bei erhöhten Temperaturen (oberhalb von ca. 250 °C) unter Ringöffnung zur Polymerisation neigen. Dieser Mechanismus ist ebenfalls in Abbildung 5.1 gezeigt. Zyklische Chlorphosphazene können somit ebenfalls als molekulare Intermediate bei der Bildung von Poly(dichlorphosphazenen) angesehen werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die hier plasmachemisch dargestellten und mit Hilfe der **GC/MS** charakterisierten Verbindungen als molekulare Intermediate der plasmachemisch aktivierten Abscheidung von Poly(dichlorphosphazene) angesehen werden können. Es ist hier somit durch eine Variation der Versuchsbedingungen gelungen eine Feststoffabscheidung zu unterdrücken. Hierdurch wurden Verbindungen zugänglich, die als Intermediate der Bildung von polymerem Dichlorphosphazene angesehen werden können.

5.3 Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Phosphan und Stickstoff

Als Produkt der plasmachemisch aktivierten Reaktion zwischen Phosphan und Stickstoff wurde im Bereich der Entladungszone ein leicht rötlich schimmernder spröder Feststoff im Reaktionsrohr abgeschieden. In einer auf -196 °C temperierten Kühlfalle konnte IR-spektroskopisch lediglich nicht umgesetztes Phosphan nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 4.3).

Mit Hilfe IR-spektroskopischer Methoden und durch Vergleich mit Referenzdaten konnte der Feststoff charakterisiert werden. Abbildung 4.4 (links) zeigt das gemessene

IR-Spektrum. Den vier Hauptbanden bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 3200 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 1210 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 910 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 480 \text{ cm}^{-1}$ konnten Gitterschwingungen eines Phosphor/Stickstoff Netzwerks und Valenzschwingungen hydroxyliischer bzw. aminischer Gruppen zugeordnet werden. Den beiden Nebenbanden bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 1640 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1550 \text{ cm}^{-1}$ ließen sich Deformationsschwingungen primärer und sekundärer aminischer Gruppen zuordnen (vgl. Tabelle 4.3).

Vor dem Hintergrund der IR-spektroskopischen Ergebnisse läßt sich folgern, dass sich der hier dargestellte Feststoff aus einem Phosphor/Stickstoff-Netzwerk aufbaut. Zusätzlich ist Wasserstoff in Form hydroxyliischer (-OH) oder (wahrscheinlicher) aminischer (-NH_x) Gruppen in das Netzwerk eingebaut.

Hieraus ließe sich schließen, dass es sich bei dem Feststoff um Phospham der idealisierten Zusammensetzung (PN₂H)_n handelt [71]. Tatsächlich ergibt ein Vergleich IR-spektroskopischer Daten des Phosphams [127, 146] und des Phosphornitrids [79, 80], dass sich beide Verbindungen nur ungenügend auf Basis ihrer Schwingungsspektren unterscheiden lassen. Unter [79] beschreiben Vepřek et. al. die Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen an amorphem Phosphornitrid. Die dort untersuchten Proben wurden ebenfalls durch eine plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Phosphan und Stickstoff dargestellt. Mit Hilfe ihrer Ergebnisse folgern die Autoren, dass sich die Produktzusammensetzung durch die Formel P₃N₅H_x beschreiben läßt. Es handelt sich demnach nicht um Phospham, sondern eher um Phosphornitrid, das einen geringen Anteil Wasserstoff enthält. Dieser Argumentation soll hier aufgrund der analogen Darstellungsweise und vor allem aufgrund der Ähnlichkeit der erhaltenen IR-Spektren (vgl. Abbildung 4.4 und 4.5) gefolgt werden.

Wie unter [80] beschrieben und in Abbildung 4.4(b) dargestellt ist, lassen sich amorphes und kristallines Phosphornitrid anhand IR-spektroskopischer Messungen unterscheiden. Ein Vergleich des hier erhalten IR-Spektrums aus Abbildung 4.4 (links) mit einem aus [80] entnommenen (Abbildung 4.5 (rechts)) ergibt, dass es sich bei der hier dargestellten Probe um amorphes Phosphornitrid handelt.

Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass es sich bei dem durch plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Phosphan und Stickstoff dargestellten Feststoff um amorphes Phosphornitrid handelt. In den Feststoff ist Wasserstoff in Form hydroxyliischer bzw. aminischer Gruppen eingebaut. In Analogie zu [79] wird die Zusammensetzung des Feststoffs durch die Summenformel P₃N₅H_x beschrieben. Hinweise auf molekulare Verbindungen als Intermediate bei der Feststoffabscheidung konnten nicht erhalten werden.

5.4 Reaktion zwischen plasmachemisch angeregtem Stickstoff und Phosphan

Als Produkt der Reaktion zwischen plasmachemisch aktiviertem Stickstoff und Phosphan in **VA2** (siehe Abschnitt 4.4) wurde im Bereich der Phosphanzuleitung (vgl. Abbildung 3.1) ein transparenter, spröder Feststoff abgeschieden. Die Ergebnisse der Analysen sind den aus Abschnitt 4.3 nahezu identisch. Es kann somit gefolgert werden, dass hier ebenfalls amorphes Phosphornitrid dargestellt wurde dessen Zusammensetzung als P₃N₅H_x beschrieben werden kann. Molekulare Verbindungen als Intermediate der Feststoffabschei-

ung konnten nicht nachgewiesen werden. Im Gegensatz zur plasmachemisch aktivierten Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Stickstoff konnte hier durch eine Variation der Versuchsparameter nicht die Bildung des Feststoff zu Gunsten molekularer Verbindungen unterdrückt werden.

5.5 Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Stickstoff und Bortrichlorid

Als Produkt der plasmachemisch aktivierten Reaktion zwischen Bortrichlorid und Stickstoff wurde im Bereich der Entladungszone des Reaktionsrohrs ein teils farbloser, teils leicht bräunlicher Feststoff erhalten. Die Charakterisierung konnte IR-spektroskopisch durchgeführt werden (vgl. Abbildung 4.6). Den drei deutlich voneinander getrennten Absorptionsbanden bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} \approx 800 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} \approx 1380 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} \approx 3420 \text{ cm}^{-1}$ konnten Bending- und Streckschwingungen eines hexagonalen Bornitrid-Netzwerks und Streckschwingungen hydroxyliischer (-OH) Gruppen zugeordnet werden (vgl. Tabelle 4.4). Hinweise auf aminische (-NH_x) Gruppen konnten mit Hilfe der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen nicht erhalten werden. Es wurde somit gezeigt, dass es sich bei dem dargestellten Feststoff um hexagonales Bornitrid handelt (vgl. auch Abbildung 4.6(a), 4.6(b) und 4.14(b)). Weitere, insbesondere molekulare Verbindungen, konnten mit Hilfe der hier verwendeten analytischen Methoden nicht nachgewiesen werden.

In einer auf -110 °C temperierten Kühlfalle wurde nach Entfernen des nicht umgesetzten Bortrichlorids eine geringe Menge einer öligen Flüssigkeit erhalten. Obgleich dieses Öl in Dichlormethan gelöst werden konnte, konnte es nicht mit Hilfe von GC/MS-Messungen analysiert werden. Für diesen Sachverhalt können folgende Erklärungen angeführt werden:

1. Im Verlauf der gaschromatographischen Trennung findet eine Reaktion zwischen den zu trennenden Verbindungen und der stationären Phase der verwendeten Kapillarsäulen statt.
2. Die Dampfdrücke der zu trennenden Substanzen sind für eine Analyse unter den hier verwendeten Bedingungen zu gering.
3. Im Verlauf der gaschromatographischen Trennungen kommt es zu einer thermischen Zersetzung der zu trennenden Verbindungen.

Wie in Abschnitt 4.5.2 beschrieben wurde, konnten als Bestandteile des Öls eine Reihe von Chlorborazinderivaten nachgewiesen werden. Diese Verbindungen weisen eine hohe Affinität zu Sauerstoff auf. Aus diesem Grund wäre eine Zersetzung der zu trennenden Substanzen als Folge einer Reaktion mit den stationären Phasen der verwendeten Kapillarsäulen denkbar¹. Wie jedoch in Abschnitt 4.2 und 5.2 erläutert wurde, eignen sich diese stationären Phasen zur gaschromatographischen Trennung von Verbindungen dieser Art. Zudem wurden in diversen Arbeiten [116–119, 147, 148] unter analogen apparativen Bedingungen Chlorsilazan- und Chlorsiloxangemische erfolgreich getrennt und massenspektrometrisch charakterisiert. Aus diesem Grund wird eine Zersetzung der untersuchten

¹Als stationäre Phasen wurden Phenyl-Polysilphenylen-Siloxane und Polyethylenglykole verwendet.

Verbindungen als Folge einer Reaktion mit der stationären Phase als unwahrscheinlich erachtet.

Weiterhin ist es unwahrscheinlich, dass eine Trennung aufgrund zu geringer Dampfdrücke der untersuchten Verbindungen fehlschlug. Wiederum sein hier auf Abschnitt 4.2 und 5.2 und auf [116–119, 147, 148] verwiesen. Im Rahmen dieser Arbeiten konnten Verbindungen gaschromatographisch getrennt werden, die ähnliche molare Massen wie die hier untersuchten Chlorborazinderivate aufwiesen. Hieraus läßt sich abschätzen, dass auch die Dampfdrücke dieser Verbindungen zumindest in einer ähnlichen Größenordnung liegen.

Wie unter [65] beschrieben wird, neigt Hexachlorborazin nahe seines Siedepunkts bei ca. 250 °C zur Zersetzung. Aufgrund dieses Sachverhalts und nach Ausschluß der im Vorfeld diskutierten Erklärungen kann davon ausgegangen werden, dass es im Verlauf der gaschromatographischen Trennung zu einer thermischen Zersetzung der untersuchten Chlorborazine kam.

Mit Hilfe von **DIP**-Messungen im Temperaturbereich zwischen 50–300 °C konnte eine Reihe von Ionen nachgewiesen werden (siehe Tabelle 4.5), die sich auf neun Verbindungen im System Bor/Stickstoff/Chlor zurückführen lassen. Im Einzelnen konnten folgende Verbindungen nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 4.6):

Verbindung		Verbindung	
(1)	B ₈ N ₅ Cl ₁₁	(6)	B ₃ N ₃ Cl ₆
(2)	B ₆ N ₃ Cl ₉	(7)	B ₃ NCl ₆
(3)	B ₅ N ₅ Cl ₈	(8)	B ₄ N ₂ Cl ₆
(4)	B ₅ N ₃ Cl ₈	(9)	B ₃ N ₂ Cl ₅
(5)	B ₄ N ₃ Cl ₇		

Ein Vergleich mit Abschnitt 2.2.2 auf Seite 22 zeigt, dass lediglich drei dieser neun Verbindungen bisher beschrieben wurden (Verbindung **(2)** [39]; Verbindung **(6)** [65]; Verbindung **(7)** [39]).

Wie in Abschnitt 4.5.3 dargestellt, läßt sich mit Hilfe massenspektrometrischer Messungen lediglich die Zusammensetzung eines Moleküls in Form einer Summenformel bestimmen. Aussagen bezüglich der molekularen Konstitution können dagegen nicht getroffen werden. Zur Bewertung relativer energetischer Stabilitäten einer Reihe möglicher Konstitutionsisomere der nachgewiesenen Borazinderivate wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Zur energetischen Beschreibung der betrachteten Konstitutionsisomere wurden neben **SCF**-Gesamtenergie (siehe Abschnitt 4.5.3) zusätzlich thermodynamische Daten dieser Verbindungen ($\Delta_f H_0^\circ$, $\Delta_f H_{298,15}^\circ$, $\Delta_f G_{298,15}^\circ$) berechnet.

Bevor mit der Diskussion der Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen fortgefahren wird, soll an dieser Stelle zuerst eine Bewertung der Güte der theoretisch berechneten thermochemischen Daten erfolgen.

Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, wurden bisher nur relativ wenige ausschließlich chlor- bzw. bromsubstituierte Borazinderivate beschrieben. Weiterhin wurde keine dieser Verbindungen thermochemisch untersucht. Ein direkter Vergleich zwischen theoretisch berechneten und experimentell ermittelten thermodynamischen Daten dieser Verbindungsklasse ist deshalb nicht möglich. Es wurde somit nach Verbindungen gesucht deren thermochemische Daten einerseits experimentell bestimmt wurden, und die andererseits ähnliche

Tab. 5.1: Gegenüberstellung theoretisch berechneter und experimentell ermittelter thermodynamischer Daten der Verbindungen $B_3N_3H_6$, BCl_3 und BBr_3 . Die Berechnung der theoretischen Daten wurde entsprechend Abschnitt 4.5.3 durchgeführt. Experimentelle Daten nach [35].

	$\Delta_f H_{298,15}^\circ$ [kJ/mol]		$S_{298,15}^\circ$ [J/K·mol]		$\Delta_f G_{298,15}^\circ$ [kJ/mol]	
	theor.	exper.	theor.	exper.	theor.	exper.
$B_3N_3H_6$	-478	-510	303,8	288,7	-568,6	-577,6
BCl_3	-385	-403	305,8	290,2	-476,1	-489,5
BBr_3	-236	-204	340,6	324,3	-337,5	-300,6

Strukturelemente wie die hier untersuchten Borazinderivate besitzen. Aus diesem Grund wird hier ein Vergleich thermodynamischer Daten exemplarisch anhand theoretischer und experimenteller Daten der Verbindungen $B_3N_3H_6$, BCl_3 und BBr_3 durchgeführt.

Wie Tabelle 5.1 zu entnehmen ist, weichen die theoretisch berechneten Daten zwar in allen Fällen von den experimentell ermittelten ab; dennoch liegen diese Abweichungen stets in einer akzeptablen Größenordnung. Hieraus kann gefolgert werden, dass die auf Basis der **SCF**-Gesamtenergien berechneten thermochemischen Größen einerseits sinnvolle thermodynamische Ergebnisse liefern, und somit andererseits als energetisches Vergleichskriterium verwendet werden können. Die Diskussionen werden im Folgenden auf Basis der berechneten Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H_{298,15}^\circ$ durchgeführt¹.

5.5.1 $B_6N_3Cl_9$

Das in Abbildung 5.2 dargestellte Diagramm veranschaulicht die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen der Verbindung $B_6N_3Cl_9$. Der Vergleich relativer energetischer Stabilitäten wurde hier auf Basis der berechneten Standardbildungsenthalpien durchgeführt. Die quantenchemischen Rechnungen zeigen, dass es sich bei der Verbindung **(I)** um das thermodynamisch bevorzugte Strukturisomer handelt (siehe Abbildung 5.2).

Durch einen Vergleich der Strukturen und Standardbildungsenthalpien der verbleibenden Isomere folgt, dass die relative Lage der berechneten Energien nicht durch sterische Wechselwirkungen der Substituenten am Borazinring erklärt werden können. Besonders deutlich wird dies bei einem Vergleich der Isomere **(II)** und **(III)**. Zwar weist **(II)** ein sterisch weitaus weniger anspruchsvolles Substitutionsmuster als **(III)** auf, dennoch ist die Standardbildungsenthalpie von **(II)** gegenüber der von **(III)** um ca. 600 kJ/mol erhöht. Auch unterscheiden sich die Energien der Isomere **(III)**, **(V)** und **(VII)** trotz abweichender Substitutionsmuster nur relativ wenig voneinander.

Weiterhin zeigt ein Vergleich der Standardbildungsenthalpien der Isomere **(III)** und **(VII)** (gleiches gilt für **(V)** und **(VII)**), dass auch die Art der Bor-Bor Bindung (d.h. B-B-Bindung in Form einer direkten Bindung einer BCl_2 -Gruppe an ein Boratom des Borazingerüsts, oder innerhalb einer B_2Cl_3 -Gruppe) nahezu keinen Einfluß auf die Größe der Standardbildungsenthalpien ausübt.

Wie aus Tabelle 4.7 hervorgeht, führt das Ersetzen einer N- BCl_2 - durch eine N-Cl-Gruppe

¹Die getroffenen Aussagen würden auch bei Verwendung der **SCF**-Gesamtenergien oder der freien Standardreaktionsenthalpien $\Delta_f G_{298,15}^\circ$ weiterhin zutreffen.

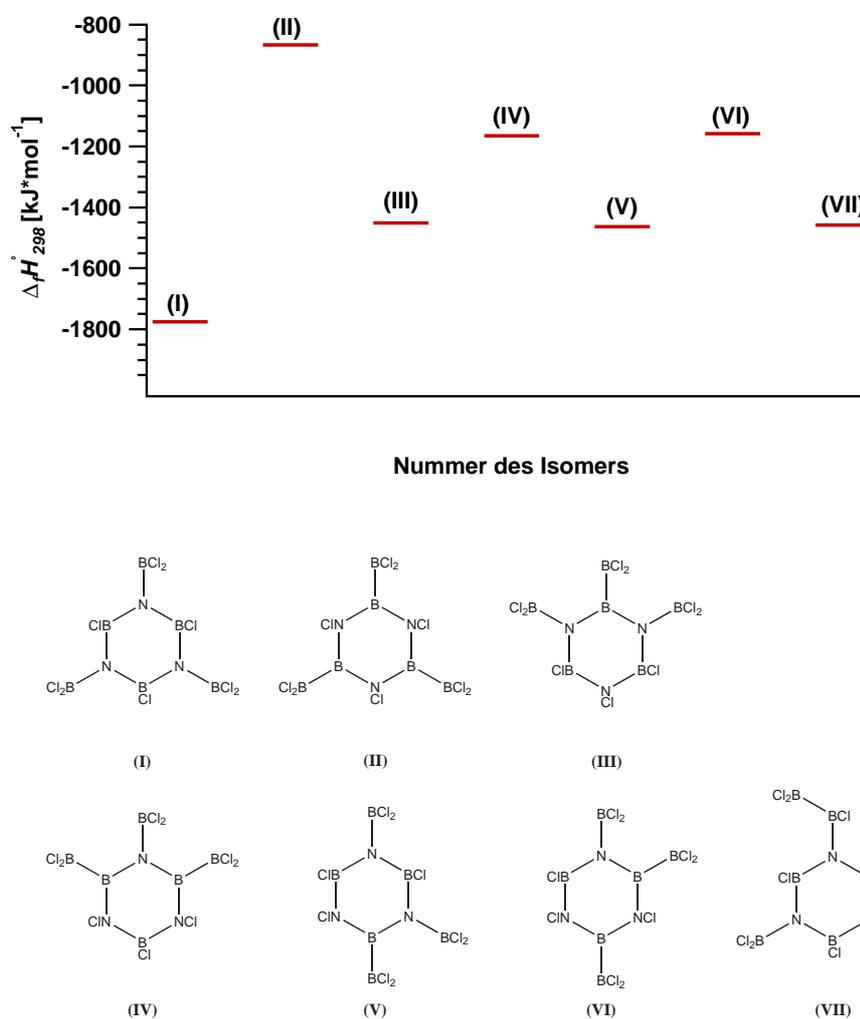


Abb. 5.2: Oben: Vergleich der Energien der betrachteten Konstitutionsisomere der Verbindung $\text{B}_6\text{N}_3\text{Cl}_9$. **Unten:** Lewis-Formeln der berechneten Konstitutionsisomere.

und einer $\text{B}-\text{Cl}$ - durch eine $\text{B}-\text{BCl}_2$ -Gruppe (das heißt, eine Veränderung des Substitutionsmusters des Borazintrings) zu einer Erhöhung der berechneten Standardbildungsenthalpien von jeweils etwa 300 kJ/mol (vgl. z.B. Verbindung (I) und (V) bzw. Verbindung (III) und (IV)). Hieraus läßt sich folgern, dass vor allem die Art und Anzahl der chemischen Bindungen einen entscheidenden Einfluss auf den Energieinhalt der Strukturisomere ausübt. Zur Verdeutlichung sind in Tabelle 5.2 die mittleren molaren Bindungsenergien der hier auftretenden Bindungen aufgelistet. Auch unter Verwendung dieser Daten folgt, dass die Substitution einer $\text{N}-\text{BCl}_2$ - durch eine $\text{N}-\text{Cl}$ -Gruppe, und einer $\text{B}-\text{Cl}$ - durch eine $\text{B}-\text{BCl}_2$ -Gruppe zu einer Energieerhöhung von ungefähr 300 kJ/mol führen muss.

$$\begin{aligned}
 & (E(\text{N}-\text{B}) + E(\text{B}-\text{Cl})) - (E(\text{B}-\text{B}) + E(\text{N}-\text{Cl})) = \\
 & 379 \text{ kJ/mol} + 444 \text{ kJ/mol} - 332 \text{ kJ/mol} - 193 \text{ kJ/mol} = \underline{298 \text{ kJ/mol}}
 \end{aligned}$$

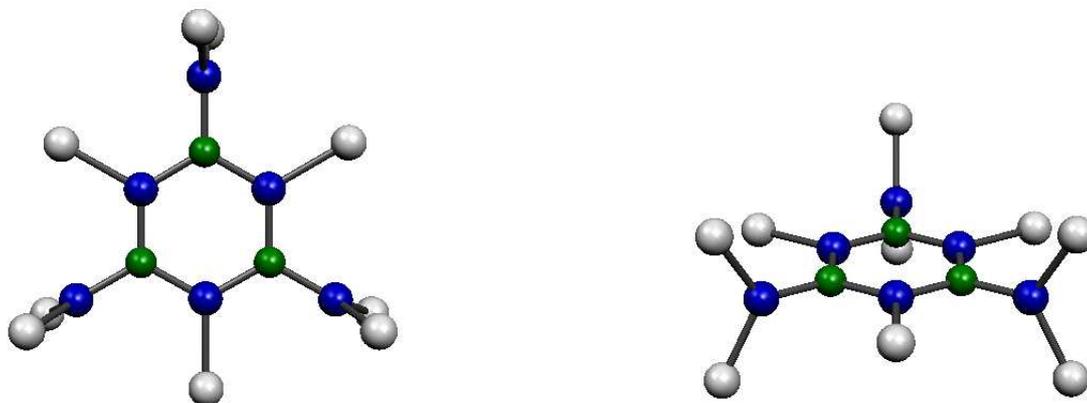


Abb. 5.3: Quantenchemisch berechnete Struktur des thermodynamisch bevorzugten Isomers der Verbindung $B_6N_3Cl_9$.

Tab. 5.2: Mittlere molare Bindungsenergien. Daten nach [71, 130].

	mittlere molare Bindungs- energie [kJ/mol]
B–B	332
B–Cl	444
N–Cl	193
N–B	379
N=B	447

In Abbildung 5.3 ist die quantenchemisch berechnete Struktur des thermodynamisch bevorzugten Isomers der Verbindung $B_6N_3Cl_9$ dargestellt. Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A.3.2 auf Seite 110 zusammengestellt.

Wie gezeigt ist, baut sich die Struktur aus einem planaren Borazin–Sechsringerüst auf. Die Planarität des Borazin–Sechsrings weist auf eine Elektronendelokalisation innerhalb des Rings hin. Die drei an die Stickstoffatome des Borazingerüsts gebundenen BCl_2 –Gruppen sind um jeweils 90° aus der Ringebene herausgedreht. Alternativ wäre hier ebenfalls eine parallele Anordnung der $-BCl_2$ Substituenten zum Borazinring denkbar, da hierdurch eine teilweise Delokalisation der freien Elektronenpaare am Stickstoff ermöglicht würde. Die tatsächlich berechnete Lage läßt den Schluss zu, dass die Konformation zum überwiegenden Teil auf sterisch Effekte zurückzuführen ist.

5.5.2 $B_8N_5Cl_{11}$

Das in Abbildung 5.4 dargestellte Diagramm veranschaulicht die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen der Verbindung $B_8N_5Cl_{11}$. Die Rechnungen zeigen, dass es sich bei Verbindung (**I**) um das thermodynamisch bevorzugte Strukturisomer handelt.

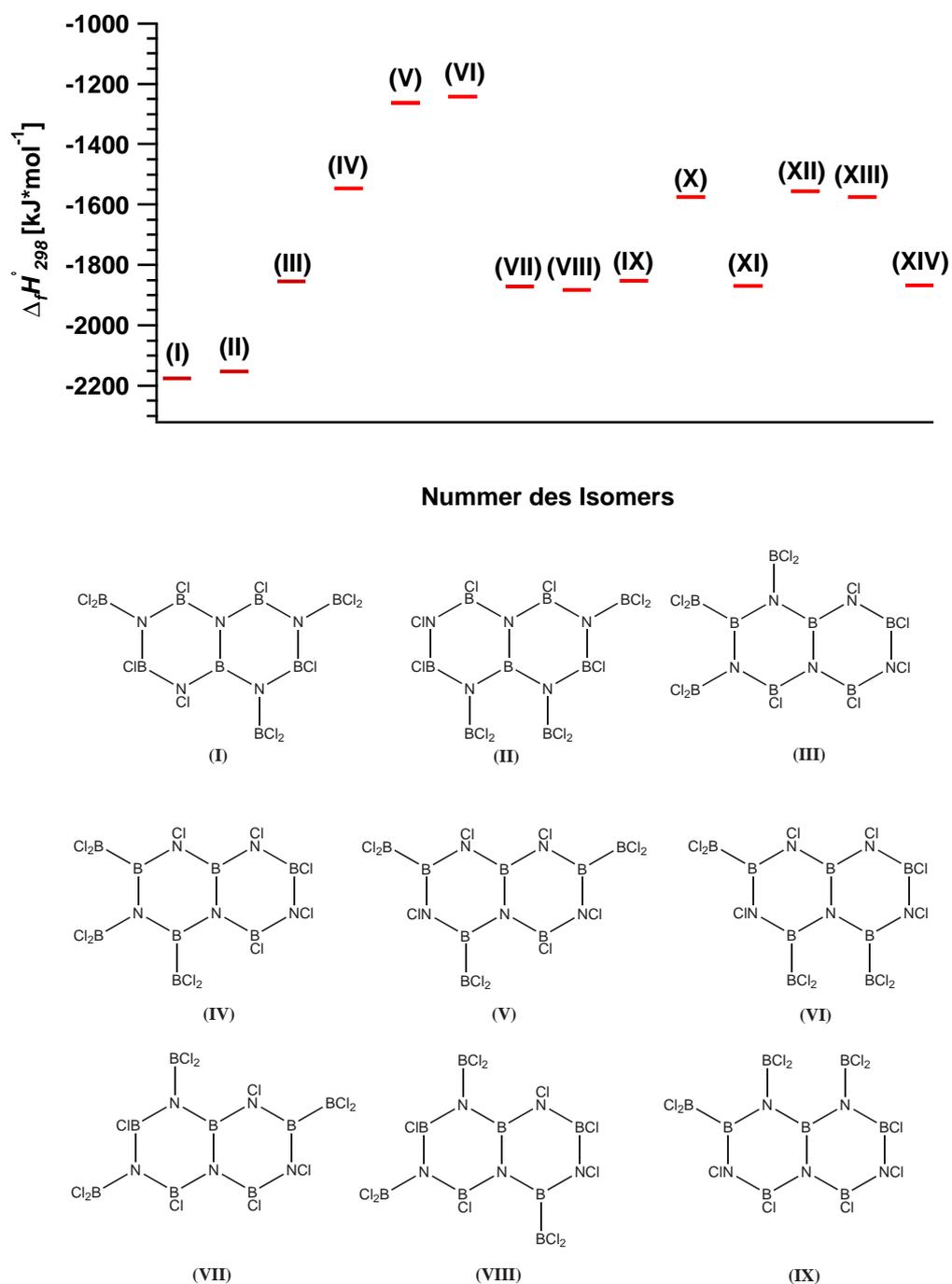


Abbildung 5.4: Oben: Vergleich der Energien der Konstitutionsisomere der Verbindung $B_8N_5Cl_{11}$. Unten: Lewis-Formeln der berechneten Konstitutionsisomere.

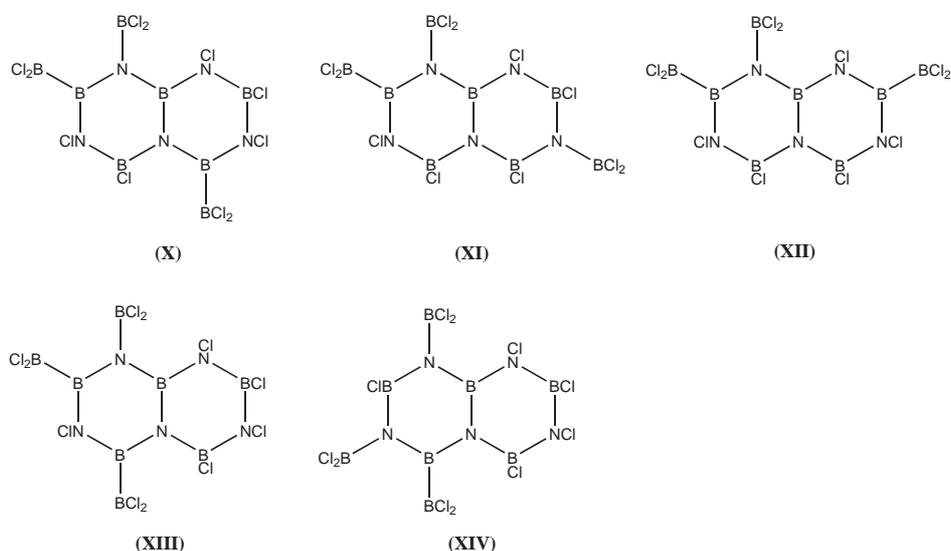


Abb. 5.5: Lewis-Formeln der berechneten Konstitutionsisomere der Verbindung $B_8N_5Cl_{11}$.

Ein Vergleich der Standardbildungsenthalpien der Strukturisomere aus Abbildung 5.4 zeigt, dass sterische Wechselwirkungen nur einen geringen Einfluss auf den Energieinhalt der Verbindungen ausüben (vgl. z.B. Verbindung (I) und (II) oder Verbindung (VII) und (XIV)). Einen gravierenden Einfluss üben analog zu Abschnitt 5.5.1 demgegenüber die Art und Anzahl der chemischen Bindungen auf die Energien der Strukturisomere aus. Analog zu Abschnitt 5.5.1 ergibt sich aus Tabelle 4.7 und Abbildung 5.4, dass eine Substitution einer $N-BCl_2$ - durch eine $N-Cl$ -Gruppe und einer $B-Cl$ - durch eine $B-BCl_2$ Gruppe zu einer Energieerhöhung von ca. 300 kJ/mol führt (vgl. z.B. Verbindung (II) und (III); Verbindung (III) und (X); Verbindung (IV) und (VI)).

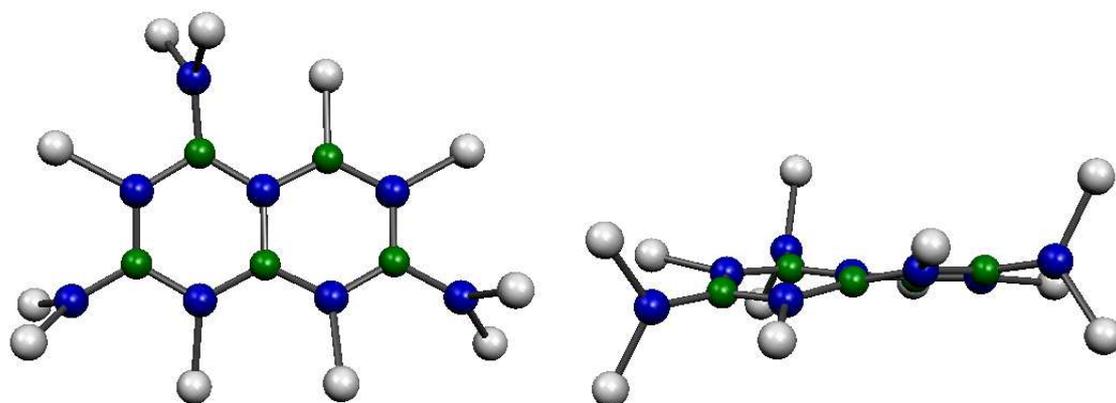


Abb. 5.6: Quantenchemisch berechnete Struktur des thermodynamisch bevorzugten Isomers der Verbindung $B_8N_5Cl_{11}$.

Abbildung 5.6 zeigt die quantenchemisch berechnete Struktur des thermodynamisch be-

vorzuzugten Isomers der Verbindung $B_8N_5Cl_{11}$. Im Anhang A.3.2 auf Seite 111 sind ausgewählte Strukturdaten dieser Verbindung zusammengestellt. Die Struktur baut sich aus zwei anellierten, nahezu planaren Borazin–Sechsringen auf, die um ca. $25\text{--}30^\circ$ gegeneinander verdreht sind. Die Planarität der Sechsringe weist auf eine Elektronendelokalisation innerhalb des Rings hin, wohingegen die Verkippung auf sterische Abstoßungseffekte der Chlorsubstituenten des Rings zurückzuführen ist. Die drei BCl_2 –Substituenten sind an Stickstoffatome der Borazin–Sechsringe gebunden und jeweils um ca. 80° aus der Ringebene herausgedreht.

5.5.3 $B_5N_5Cl_8$ und $B_5N_3Cl_8$

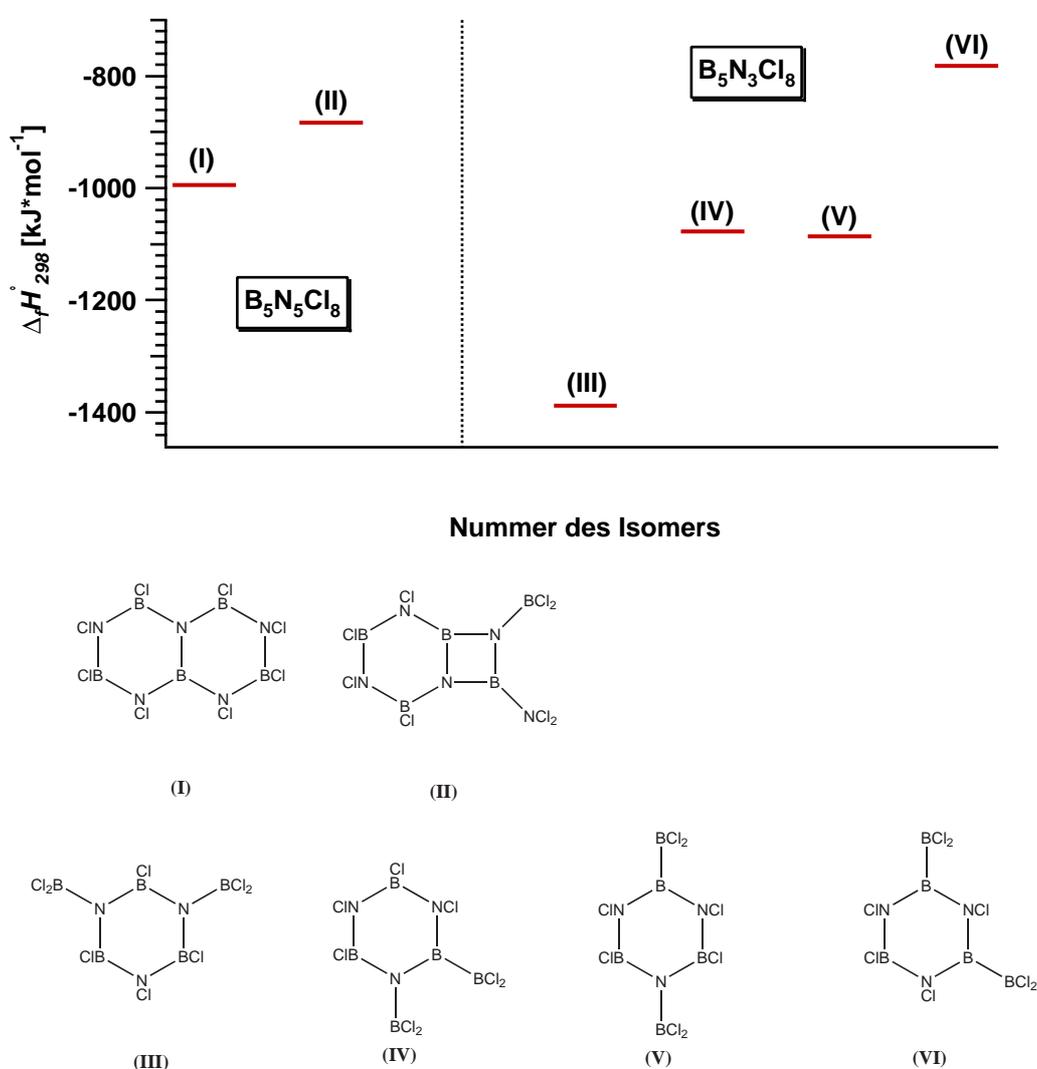


Abb. 5.7: Oben: Vergleich der Energien der Konstitutionsisomere der Verbindungen $B_5N_5Cl_8$ und $B_5N_3Cl_8$ Unten: Lewis–Formeln der berechneten Konstitutionsisomere.

Das in Abbildung 5.7 dargestellte Diagramm veranschaulicht die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen der Verbindungen $B_5N_5Cl_8$ und $B_5N_3Cl_8$. Die Rechnungen zeigen, dass es sich bei Verbindung (I) und (III) um die thermodynamisch bevorzugten Strukturisomere handelt.

Wie aus den Berechnungen der Strukturisomere der Verbindung $B_5N_5Cl_8$ folgt, ist ein Borazin-Sechsring gegenüber einem Borazin-Vierring energetisch um einen Betrag von ca. 100 kJ/mol begünstigt (vgl. Tabelle 4.7 und Abbildung 5.7).

Die Berechnungen der Strukturisomere der Verbindung $B_5N_3Cl_8$ ergeben die nach Abschnitt 5.5.1 und 5.5.2 zu erwartenden Ergebnisse. Es zeigen sich geringe sterische Einflüsse und eine Substitution einer N- BCl_2 - und B-Cl-Gruppe gegen eine N-Cl- und B- BCl_2 -Gruppe geht mit einer Energieerhöhung um ca. 300 kJ/mol einher.

Die quantenchemisch berechneten Strukturen beider Verbindungen sind in Abbildung 5.8 gezeigt. Ausgewählte Strukturdaten dieser Verbindungen sind im Anhang A.3.2 auf den Seiten 112 und 113 zusammengestellt.

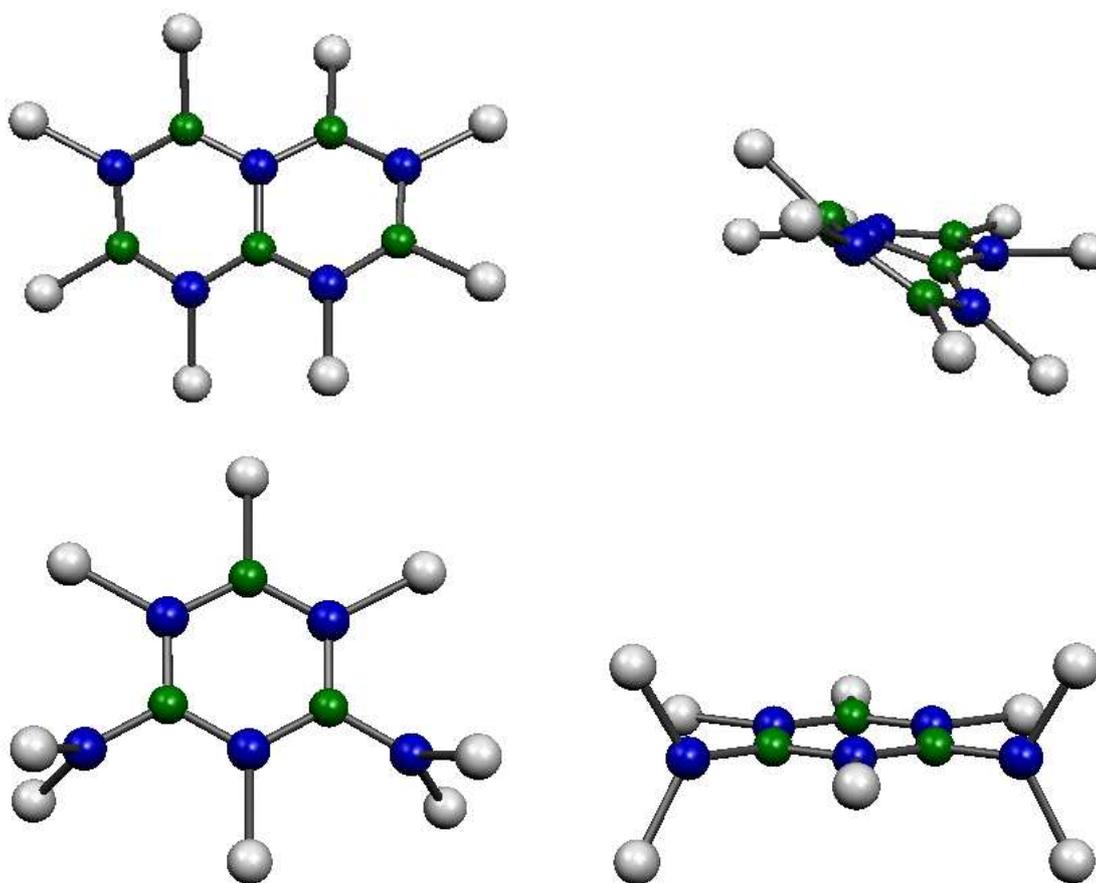


Abb. 5.8: Quantenchemisch berechnete Struktur der thermodynamisch bevorzugten Isomere der Verbindungen $B_5N_5Cl_8$ (oben) und $B_5N_3Cl_8$ (unten).

Die Struktur der Verbindung $B_5N_5Cl_8$ zeichnet sich durch zwei anellierte annähernd planare Borazin-Sechsringe aus, die um ca. 30° gegeneinander verkippt sind. Die Planarität

der Borazin–Sechsringe weist auf eine Elektronendelokalisation innerhalb der Ringe hin, wohingegen die Verkippung aus sterischen Wechselwirkungen der Chlorsubstituenten resultiert.

Die Struktur der Verbindung $B_5N_3Cl_8$ baut sich aus einem planaren Borazin–Sechsring auf. Die Planarität des Sechsrings weist auf eine Elektronendelokalisation innerhalb des Rings hin. Die beiden BCl_2 –Substituenten sind an Stickstoffatome des Borazingerüsts gebunden und um jeweils 90° aus der Ringebene herausgedreht. Die Ausrichtung der Gruppen ist als Folge sterischer Wechselwirkungen anzusehen.

5.5.4 $B_3N_3Cl_6$

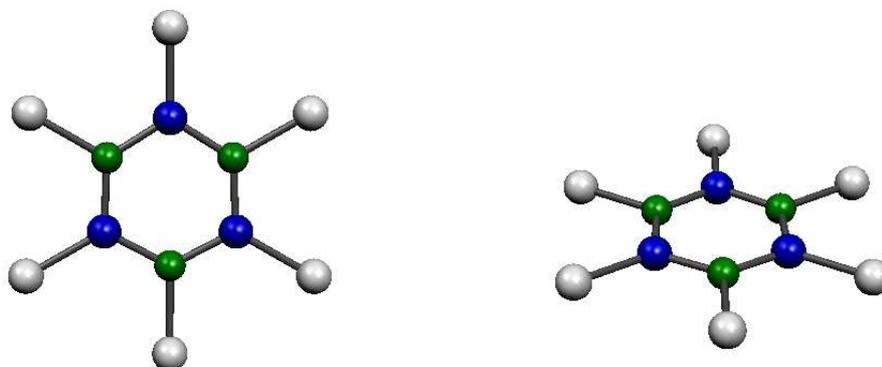


Abb. 5.9: Quantenchemisch berechnete Struktur der Verbindung $B_3N_3Cl_6$. Die Struktur wurde unter [64] röntgenographisch bestimmt.

Abbildung 5.9 zeigt die berechnete Struktur von Hexachlorborazin $B_3N_3Cl_6$. Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A.13 auf Seite 114 zusammengestellt. Die Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H_{298,15}^\circ$ wurde zu $-610,43 \text{ kJ/mol}$ berechnet (vgl. Tabelle 4.7).

Wie in Abschnitt 2.2.2 auf Seite 23 beschrieben, wurde die Struktur des Hexachlorborazins röntgenographisch bestimmt [64].

Tabelle 5.3: Gegenüberstellung theoretisch berechneter und experimentell ermittelter Strukturdaten des Hexachlorborazins. Die Atome wurden analog zu Abbildung A.13 auf Seite 114 bezeichnet.

theoretisch [64]				experimentell			
	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]		Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
B8–Cl11	1,756	N3–B8–Cl11	122,3	B8–Cl11	1,724	N3–B8–Cl11	120,9
B8–N3	1,446	N3–B8–N1	115,3	B8–N3	1,425	N3–B8–N1	117,5
B8–N1	1,446	B8–N1–Cl4	117,6	B8–N1	1,423	B8–N1–Cl4	121,6
N3–Cl6	1,736	B7–N2–B9	124,6	N3–Cl6	1,755	B7–N2–B9	122,5
		B7–N2–Cl5	117,6			B7–N2–Cl5	119,1
		B9–N2–Cl5	117,6			B9–N2–Cl5	118,4

Wie Tabelle 5.3 zu entnehmen ist, weisen die theoretisch ermittelten und experimentell bestimmten Strukturdaten des Hexachlorborazins nur eine geringe Abweichung voneinander auf. Hieraus ergibt sich, dass die auf Basis quantenchemischer Rechnungen ermittelten Strukturdaten des Hexachlorborazins experimentell reproduzierbare Ergebnisse liefern. Weiterhin läßt sich dies als Hinweis ansehen, dass die berechneten Daten zur strukturellen Beschreibung von Borazinderivaten herangezogen werden können.

5.5.5 $B_4N_3Cl_7$ und B_3NCl_6

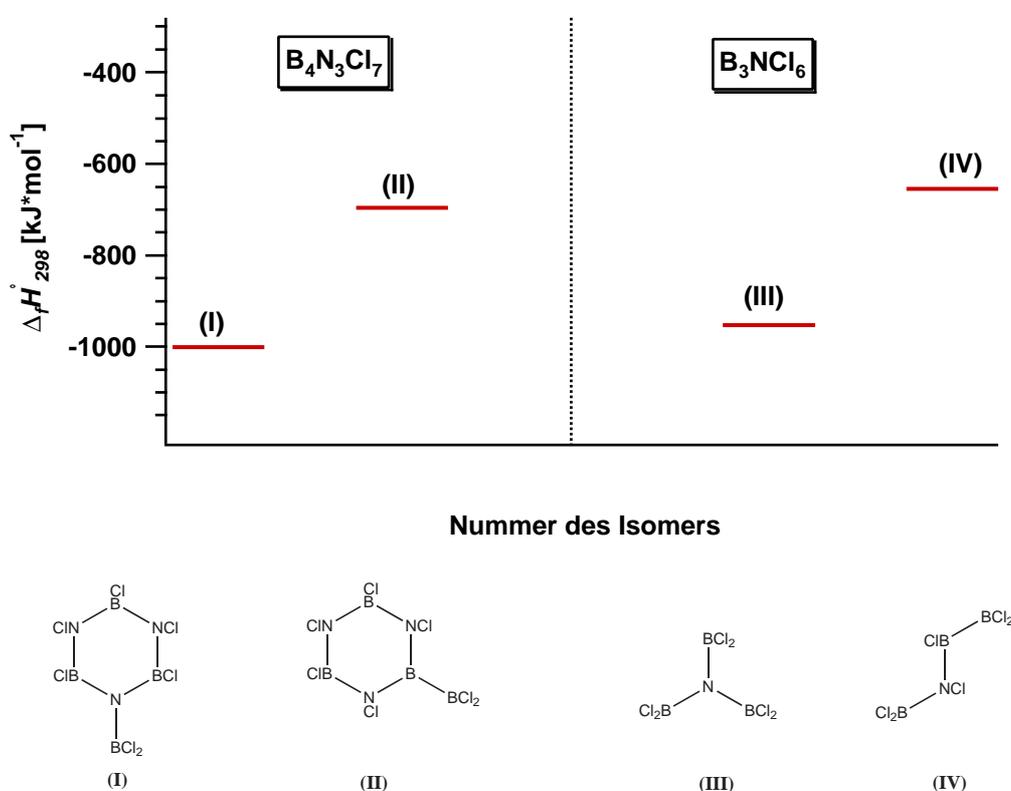


Abb. 5.10: Oben: Vergleich der Energien der Konstitutionsisomere der Verbindung $B_4N_3Cl_7$ und B_3NCl_6 **Unten:** Lewis-Formeln der berechneten Konstitutionsisomere.

Das in Abbildung 5.10 dargestellte Diagramm veranschaulicht die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen der Verbindungen $B_4N_3Cl_7$ und B_3NCl_6 . Die Rechnungen zeigen, dass es sich bei Verbindung (I) und (III) um die thermodynamisch bevorzugten Strukturisomere handelt. Auch in diesem Fall wurden die nach Abschnitt 5.5.1 zu erwartenden Ergebnisse erhalten.

Die quantenchemisch berechneten Strukturen der Isomere (I) und (III) sind in Abbildung 5.11 gezeigt. Weitere ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A.3.2 auf den Seiten 115 und 116 zusammengestellt.

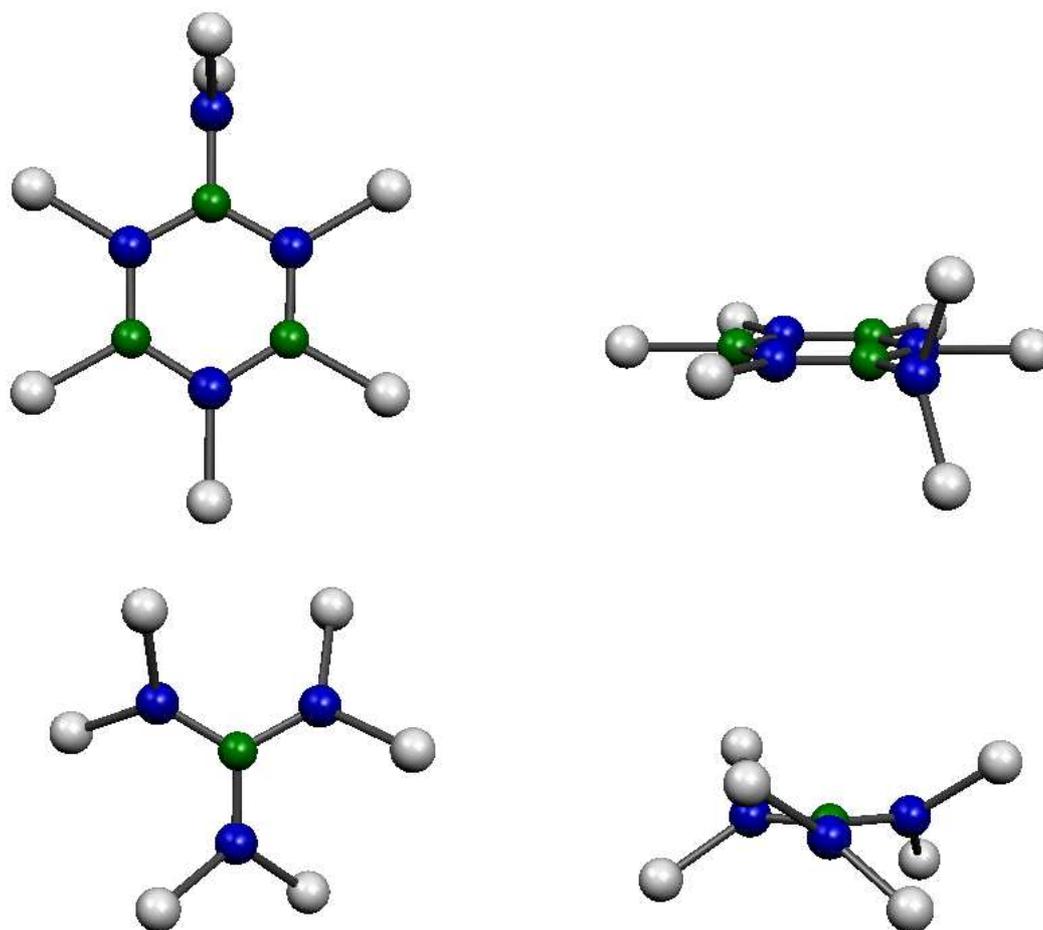


Abb. 5.11: Quantenchemisch berechnete Strukturen der thermodynamisch bevorzugten Isomere der Verbindungen $B_4N_3Cl_7$ (oben) und B_3NCl_6 (unten).

Die Struktur der Verbindung $B_4N_3Cl_7$ basiert auf einem planaren Borazin-Sechsringergerüst. Die Planarität des Borazinrings weist auf eine Elektronendelokalisation innerhalb des Rings hin. Die an den Borazinring gebundene BCl_2 -Gruppe ist um 90° aus der Ringebene herausgedreht. Diese Konformation läßt sich auf sterische Wechselwirkungen zurückführen.

Wie in Abbildung 5.11 gezeigt ist, bildet B_3NCl_6 eine planare Struktur aus. Die gedachte Verbindungslinie zwischen zwei Chloratomen eines BCl_2 -Substituenten bildet einen 40° -Winkel zu der von den drei Boratomen aufgespannten Ebene. Die Planarität der Verbindung ist vor allem auf elektronische Wechselwirkungen zwischen dem zentralen Stickstoffatom und den Boratomen der BCl_2 -Substituenten zurückzuführen. Die Anordnung gestattet eine Überlappung des doppelt besetzten p -Orbitals am Stickstoff und der unbesetzten p -Orbitale der Boratome, wodurch eine partielle Elektronendelokalisation ermöglicht wird. Allerdings geht diese Anordnung der BCl_2 -Substituenten mit hohen sterischen Wechselwirkungen einher.

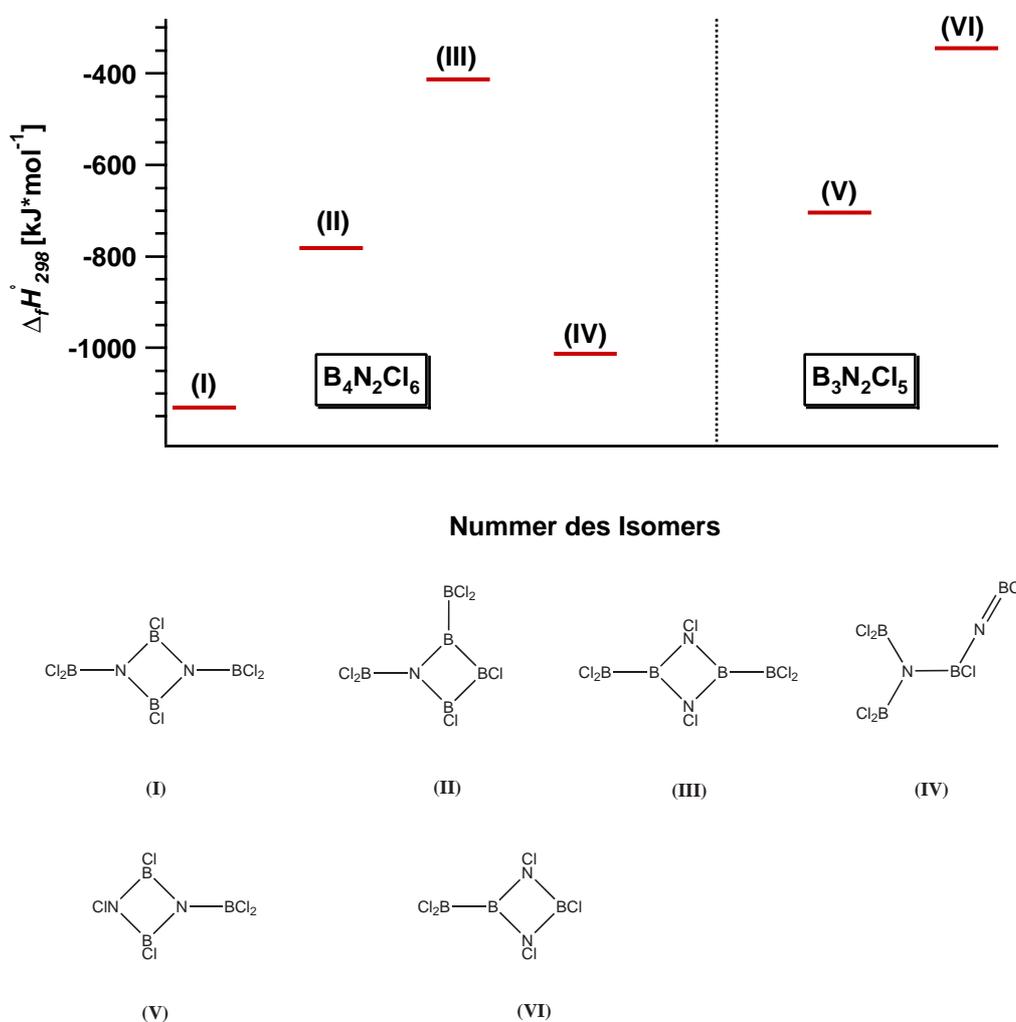
5.5.6 $B_4N_2Cl_6$ und $B_3N_2Cl_5$


Abb. 5.12: Oben: Vergleich der Energien der Konstitutionsisomere der Verbindungen $B_4N_2Cl_6$ und $B_3N_2Cl_5$ Unten: Lewis-Formeln der berechneten Konstitutionsisomere.

Das in Abbildung 5.12 dargestellte Diagramm veranschaulicht die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen der Verbindungen $B_4N_2Cl_6$ und $B_3N_2Cl_5$. Die Rechnungen zeigen, dass es sich bei Verbindung (I) und (V) um die thermodynamisch bevorzugten Strukturisomere handelt.

Aus den Rechnungen folgt, dass bei einer streng alternierenden Anordnung von Bor- und Stickstoffatomen (vgl. Verbindung (I) und (V)) die Ausbildung eines Borazin-Vierringes gegenüber einer offenkettigen Struktur um ca. 120 kJ/mol energetisch begünstigt ist. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass eine Substitution einer N- BCl_2 - durch eine N-Cl- und einer B-Cl- durch eine B- BCl_2 -Gruppe zu einer Erhöhung der Energien um jeweils ca. 350 kJ/mol führt.

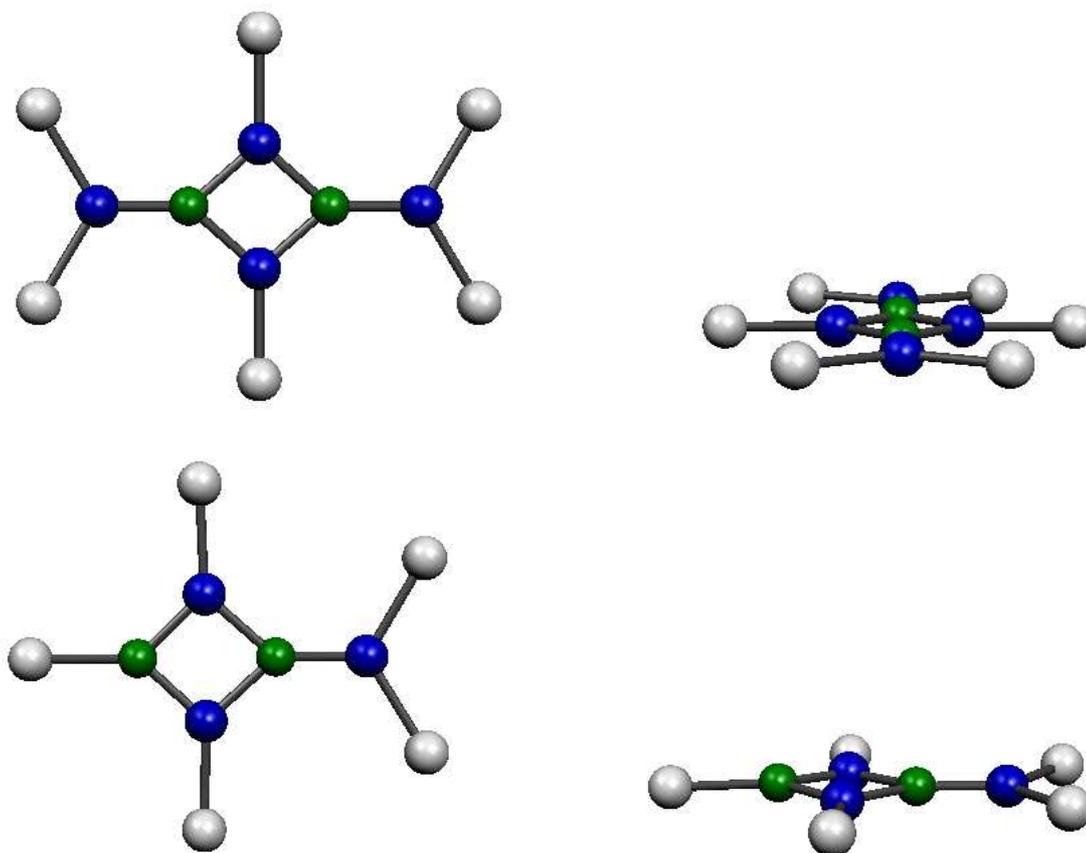


Abb. 5.13: Quantenchemisch berechnete Strukturen der thermodynamisch bevorzugten Isomere der Verbindungen $B_4N_2Cl_6$ (oben) und $B_3N_2Cl_5$ (unten).

Die theoretisch berechneten Strukturen beider Verbindungen sind in Abbildung 5.13 gezeigt. Weitere ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A.3.2 auf Seite 117 und 118 zusammengestellt.

Das grundlegende Strukturelement der Verbindung $B_4N_2Cl_6$ ist ein Borazin-Vierring. Die beiden BCl_2 -Substituenten sind an die Stickstoffatome des Borazinrings gebunden und liegen in der Ringebene. Die Ausrichtung der Substituenten weist auf eine Elektronendelokalisation hin (vgl. z.B. Abschnitt 5.5.5).

Die Struktur der Verbindung $B_3N_2Cl_5$ basiert ebenfalls auf einem planaren Borazin-Vierring. Die BCl_2 -Gruppe ist an ein Stickstoffatom des Borazin-Rings gebunden und parallel zur Ebene, die durch die zwei Chloratome und das Boratom aufgespannt wird, ausgerichtet. Diese Lage des BCl_2 -Substituenten weist auf eine Elektronendelokalisation hin (vgl. z.B. Abschnitt 5.5.5).

5.6 Fazit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Darstellung von Verbindungen angestrebt, die als molekulare Intermediate bei der Bildung von Feststoffen angesehen werden können. In Abschnitt 4.6 und 5.5 wurde gezeigt, dass die plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Stickstoff und Bortrichlorid neben hexagonalem Bornitrid eine Reihe von Chlorborazinderivaten als Reaktionsprodukt liefert. Im Folgenden soll diskutiert werden, inwieweit diese Chlorborazinderivate als Intermediate bei der Bildung von hexagonalem Bornitrid interpretiert werden können. Während die Reaktivität von Phosphazenderivaten Gegenstand einer Vielzahl an Publikationen ist (vgl. hierzu Abschnitt 5.2 auf Seite 71), liegen hinsichtlich der Reaktivität von Borazinderivaten nur wenige Daten vor. Die im Folgenden geführte Diskussion kann sich aus diesem Grund nur in einem Fall (Tris(dichlorboryl)amin) direkt auf Arbeiten zur chemischen Reaktivität der hier nachgewiesenen Verbindungen stützen. Im verbleibenden Teil Diskussion soll demgegenüber untersucht werden, inwieweit Strukturelemente des hexagonalen Bornitrids auch in den Strukturen der nachgewiesenen molekularen Verbindungen enthalten sind.

Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben und in Abbildung 2.6 gezeigt, besitzt hexagonales Bornitrid eine aus Borazin-Sechsringen aufgebaute Schichtstruktur. Die quantenchemischen Rechnungen nach Abschnitt 4.5.3 zeigen, dass das Strukturelement des Borazinsechsrings ebenfalls bei den Verbindungen der Zusammensetzung $B_6N_3Cl_9$, $B_8N_5Cl_{11}$, $B_5N_5Cl_8$, $B_5N_3Cl_8$, $B_3N_3Cl_6$ und $B_4N_3Cl_7$ auftritt. Hierbei konnten neben monozyklischen Borazin-Sechsringverbindungen ($B_6N_3Cl_9$, $B_5N_3Cl_8$, $B_3N_3Cl_6$ und $B_4N_3Cl_7$) auch Verbindungen nachgewiesen werden, die aus anellierten Borazin-Sechsringen aufgebaut sind ($B_8N_5Cl_{11}$, $B_5N_5Cl_8$). Das Vorliegen dieses Strukturelements weist darauf hin, dass es sich hierbei um Intermediate der Bildung von hexagonalem Bornitrid handelt.

Weiterhin geht aus den quantenchemischen Rechnungen hervor, dass die Verbindungen $B_4N_2Cl_6$ und $B_3N_2Cl_5$ ebenfalls zyklische Strukturelemente enthalten. Im Gegensatz zu den im Vorfeld beschriebenen Verbindungen handelt es sich hierbei jedoch um Vierring- und nicht um Sechsringstrukturen. Aus diesem Grund können $B_4N_2Cl_6$ und $B_3N_2Cl_5$ nicht als direkte Zwischenstufen der plasmachemisch aktivierten Abscheidung von Bornitrid betrachtet werden. Denkbar wären hier Kondensationsreaktionen unter Öffnung des Borazinvierrings, die schließlich zur Bildung von hexagonalem Bornitrid führen. Eindeutige Aussagen lassen sich an dieser Stelle jedoch nicht treffen.

Ähnlich wie für den Fall der Borazin-Sechsring-Verbindungen beschrieben, beinhaltet die Verbindung B_3NCl_6 Strukturelemente des hexagonalen Bornitrids (siehe Abbildung 5.14). Wie weiterhin unter [39] und [149] postuliert wird, kann B_3NCl_6 im Sinne einer Kondensationsreaktion unter Freisetzung von Bortrichlorid zu Bornitrid reagieren. B_3NCl_6 kann somit als molekulare Zwischenstufe bei der Bildung von Bornitrid angesehen werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass ein Teil der hier plasmachemisch dargestellten und mit Hilfe **DIP**-Messungen charakterisierten Verbindungen als molekulare Intermediate der plasmaaktivierten Abscheidung von hexagonalem Bornitrid angesehen werden kann.

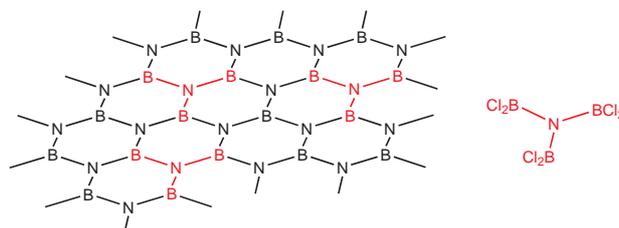


Abb. 5.14: Links: Ausschnitt aus der Struktur des hexagonalen Bornitrids. Strukturelemente des B_3NCl_6 sind farblich gekennzeichnet. **Rechts:** Molekülstruktur des Tris(dichloroboryl)amins.

5.7 Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Stickstoff und Bortribromid

Als Produkt der plasmachemisch aktivierten Reaktion zwischen Stickstoff und Bortribromid wurde im Bereich der Entladungszone ein teils farbloser, teils leicht bräunlicher Feststoff erhalten. Die Charakterisierung erfolgte IR-spektroskopisch (siehe Abbildung 4.14). Den drei deutlich voneinander getrennten Absorptionsbanden bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 795 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 1396 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3420 \text{ cm}^{-1}$ konnten Bending- und Streckschwingungen eines hexagonalen Bornitrid-Netzwerks und Streckschwingungen hydroxylierter Gruppen zugeordnet werden (vgl. Tabelle 4.4 und Abschnitt 4.6). Es wurde somit gezeigt, dass es sich bei dem dargestellten Feststoff um hexagonales Bornitrid handelt. Weitere, insbesondere molekulare Verbindungen, konnten mit den hier zur Verfügung stehenden analytischen Methoden nicht nachgewiesen werden.

In einer auf $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ temperierten Kühlfalle wurde nach Entfernen des nicht umgesetzten Bortribromids eine geringe Menge einer öligen Flüssigkeit erhalten. Obwohl das Öl in Dichlormethan löslich war, entzog es sich einer Analyse mit Hilfe von GC/MS-Messungen. Wie in Abschnitt 5.5 für den Fall der Chlorborazine diskutiert, ist von einer thermischen Zersetzung der Verbindungen im Verlauf der gaschromatographischen Trennung auszugehen.

Mit Hilfe von DIP-Messungen im Temperaturbereich zwischen $50\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte schließlich eine Reihe von Ionen nachgewiesen werden, die sich auf vier Verbindungen im System Bor/Stickstoff/Brom bzw. Bor/Stickstoff/Brom/Sauerstoff zurückführen ließen.

	Verbindung		Verbindung
(10)	$B_6N_3Br_9$	(12)	B_3NBr_6
(11)	$B_5N_3Br_8$	(13)	B_4NBr_7O

Ein Vergleich mit Abschnitt 2.2.2 auf Seite 23 zeigt, dass Verbindung (10) und (12) bereits unter [70] und [39] beschrieben wurden.

Zur Bewertung relativer energetischer Stabilitäten einer Reihe möglicher Strukturisomere wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Zusätzlich konnten hierdurch strukturelle Aussagen getroffen werden.

Die relativen energetischen Stabilitäten werden im Folgenden auf Basis der berechneten Standardbildungsenthalpien diskutiert (vgl. hierzu Abschnitt 5.5).

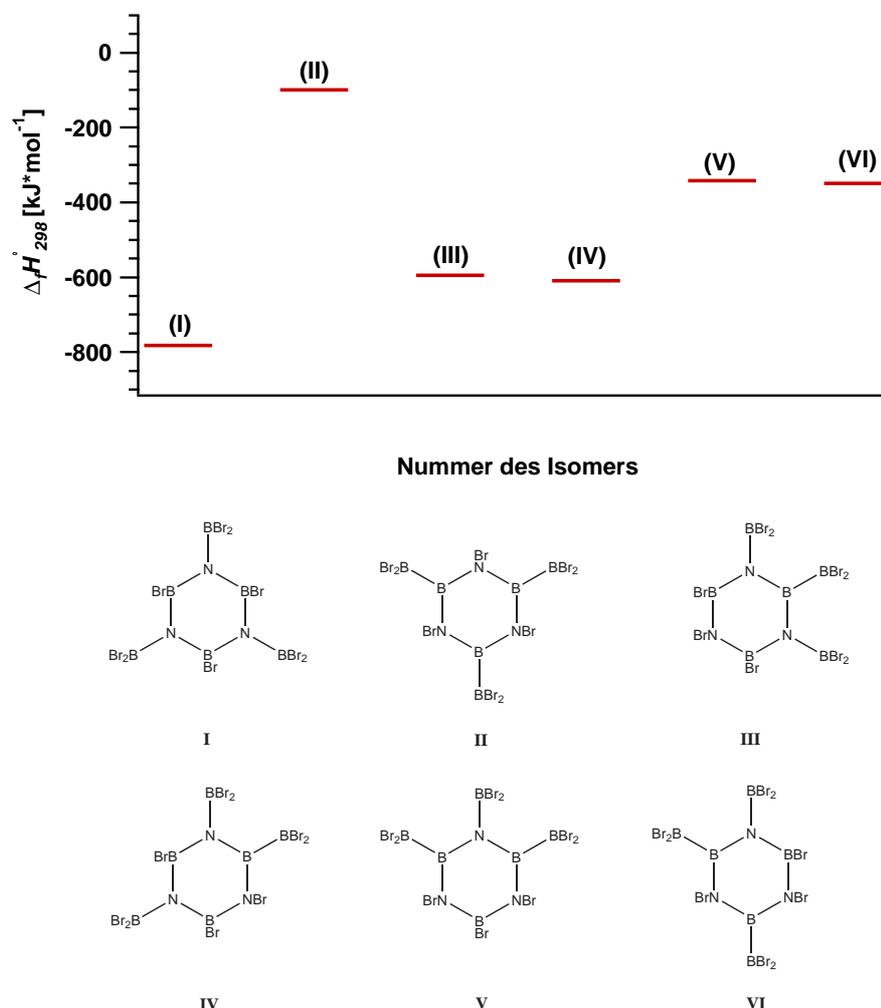
5.7.1 $B_6N_3Br_9$ 

Abb. 5.15: Oben: Vergleich der Energien der Konstitutionsisomere der Verbindung $B_6N_3Br_9$. **Unten:** Lewis-Formeln der berechneten Konstitutionsisomere.

Das in Abbildung 5.15 dargestellte Diagramm veranschaulicht die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen diverser Isomere der Verbindung $B_6N_3Br_9$. Aus diesen Rechnungen geht hervor, dass es sich bei Verbindung (I) um das thermodynamisch bevorzugte Strukturisomer handelt.

Ein Vergleich der Strukturen und Standardbildungsenthalpien der berechneten Isomere weist darauf hin, dass die Art und Anzahl an chemischer Bindungen einen entscheidenden Einfluß auf den Energieinhalt der Verbindungen ausübt (vgl. hierzu auch Abschnitt 5.5.1). Aus Tabelle 4.10 und Abbildung 5.15 ergibt sich weiterhin, dass eine Substitution einer N-BBr₂- durch eine N-Br-Gruppe und einer B-Br- durch eine B-BBr₂-Gruppe hier im Allgemeinen zu einer Erhöhung der Standardbildungsenthalpien um ca. 250 kJ/mol führt (vgl. Verbindung (III) und (V) bzw. Verbindung (VI) und (II)). Lediglich beim

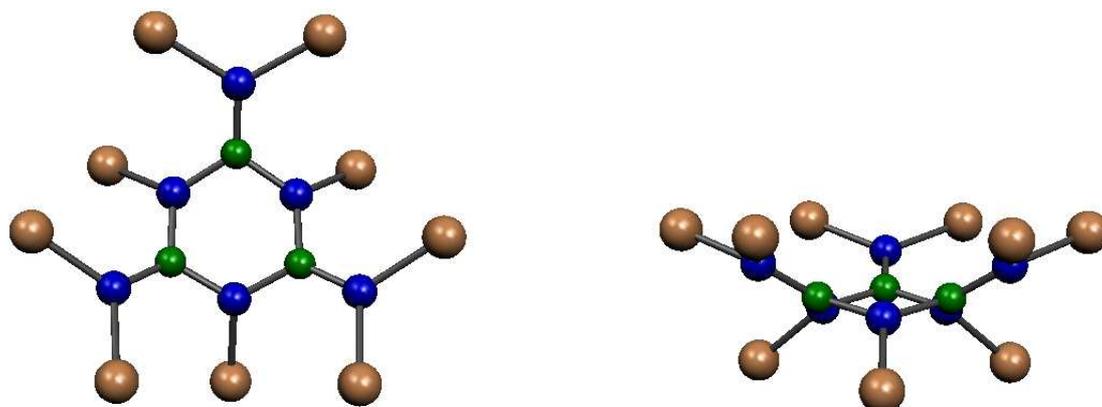


Abb. 5.16: Quantenchemisch berechnete Struktur des thermodynamisch bevorzugten Isomers der Verbindung $B_6N_3Br_9$.

Übergang von Verbindung (I) zu Verbindung (III) bzw. (IV) tritt abweichend davon eine Energieerhöhung um ca. 190 kJ/mol auf. Aus einer Abschätzung auf Basis mittlerer Bindungsenergien (siehe Tabelle 5.4) resultiert für die oben besprochene Substitution eine Energieerhöhung um ca. 260 kJ/mol .

$$(E(N - B) + E(B - Br)) - (E(B - B) + E(N - Br)) = \\ 379 \text{ kJ/mol} + 369 \text{ kJ/mol} - 332 \text{ kJ/mol} - 159 \text{ kJ/mol} = \underline{257 \text{ kJ/mol}}$$

Abbildung 5.16 zeigt die quantenchemisch berechnete Struktur des thermodynamisch bevorzugten Isomers der Verbindung $B_6N_3Br_9$. Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A.4.2 auf Seite 123 zusammengestellt.

Im Gegensatz zur Chlor-Analogen Verbindung enthält $B_6N_3Br_9$ keinen planaren Borazin-Sechsring (vgl. Abschnitt 5.5.1), sondern ist durch einen Sechsring in Sesselkonformation aufgebaut. Die an die Stickstoffatome gebundenen BBr_2 -Substituenten sind um ca. 50° in gleicher Drehrichtung aus der durch die Stickstoffatome des Rings aufgespannten Ebene herausgedreht. Die im Gegensatz zur Chlor-Analogen Verbindung berechnete nicht planare Struktur ist vor allem auf den erhöhten Raumbedarf eines Bromatoms und auf den

Tab. 5.4: Mittlere molare Bindungsenergien. Daten nach [71, 130].

	mittlere molare Bindungs- energie [kJ/mol]
B–B	332
B–Br	369
N–Br	159
N–B	379
N=B	447

daraus resultierenden sterischen Abstoßungseffekten zurückzuführen. Weiterhin zeigt sich, dass die Atome der BBr_2 -Substituenten und das benachbarte Stickstoffatom des Rings in einer Ebene liegen (nach Abbildung A.20 z.B. Br11, Br12, B10, N1). Diese Ausrichtung der Substituenten ist vor allem auf elektronische Wechselwirkungen zurückzuführen, da hierdurch eine Elektronendelokalisation zwischen den doppelt besetzten Orbitalen der Stickstoffatome und den unbesetzten Orbitalen der Boratome ermöglicht wird.

5.7.2 $\text{B}_5\text{N}_3\text{Br}_8$ und B_3NBr_6

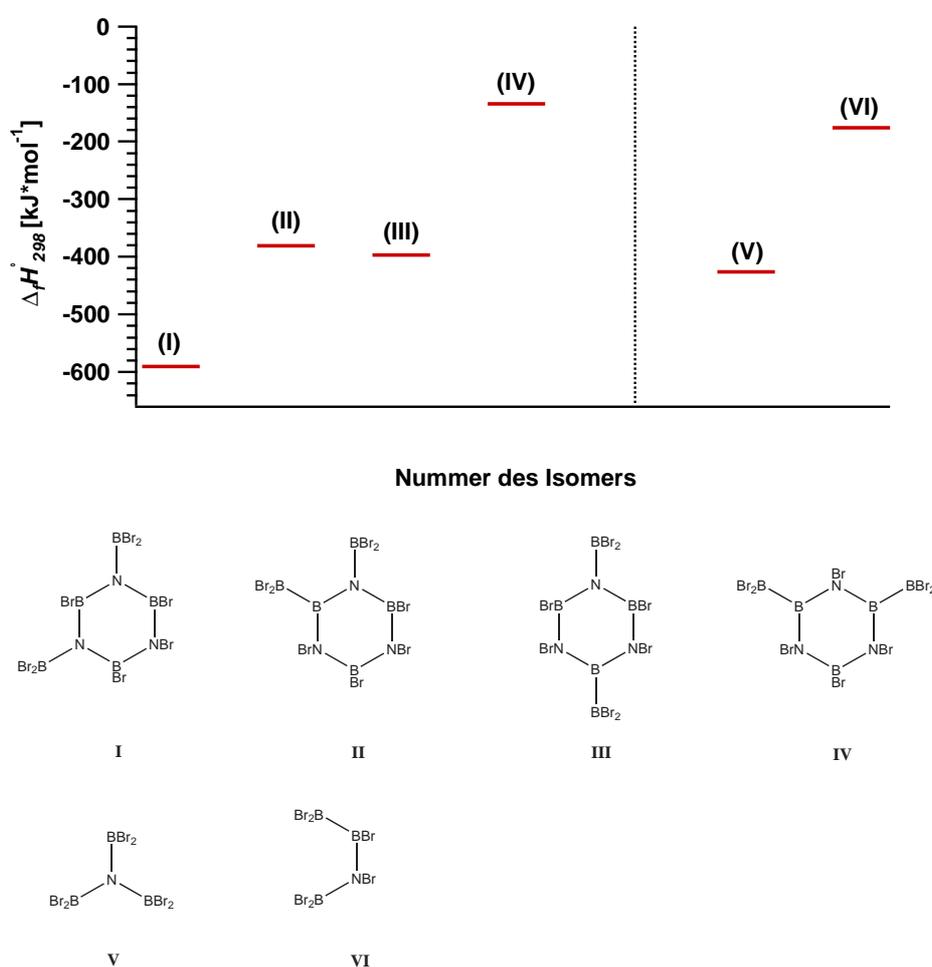


Abb. 5.17: Oben: Vergleich der Energien der Konstitutionsisomere der Verbindungen $\text{B}_5\text{N}_3\text{Br}_8$ und B_3NBr_6 . Unten: Lewis-Formeln der berechneten Konstitutionsisomere.

Das in Abbildung 5.17 dargestellte Diagramm zeigt die Resultate der quantenmechanischen Berechnungen der Verbindungen $\text{B}_5\text{N}_3\text{Br}_8$ und B_3NBr_6 . Aus den Rechnungen folgt, dass es sich bei Verbindung (I) und (V) um die thermodynamisch bevorzugten Strukturisomere handelt.

Aus Tabelle 4.10 und Abbildung 5.17 folgt, dass eine Substitution einer N-BBr_2 - durch

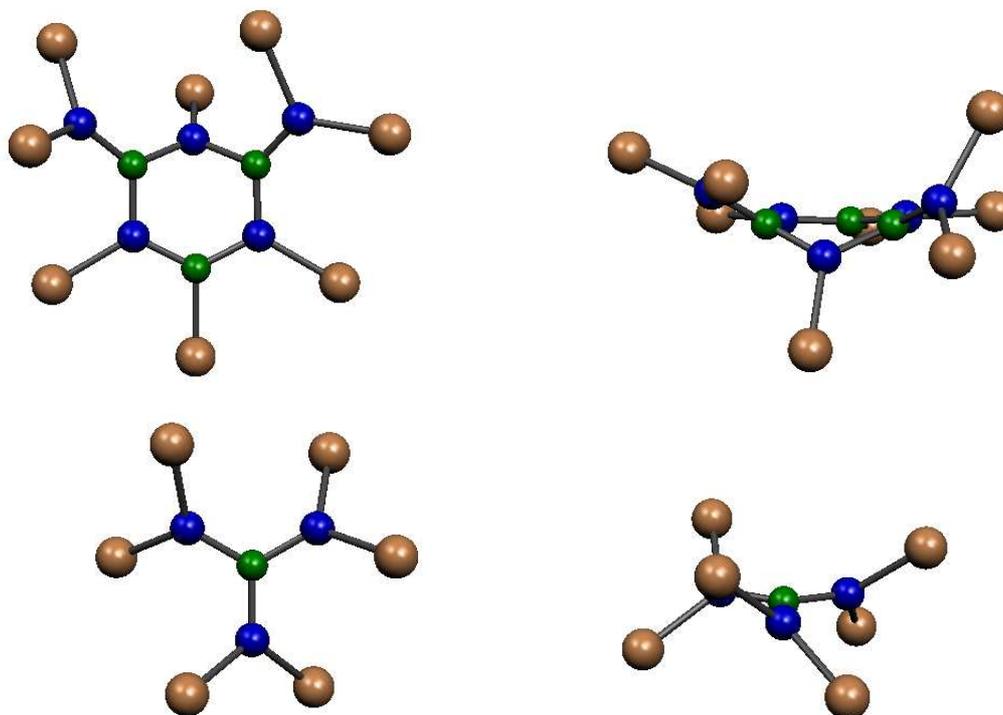


Abb. 5.18: Quantenchemisch berechnete Strukturen der thermodynamisch bevorzugten Isomere der Verbindung $B_5N_3Br_8$ und B_3NBr_6 .

eine N-Br-Gruppe und einer B-Br- durch eine B- BBr_2 -Gruppe zu einer Erhöhung der Standardbildungsenthalpie um ca. 210 kJ/mol (Verbindung **(I)** und **(II)**) bzw. ca. 260 kJ/mol führt (Verbindung **(III)** und **(IV)** bzw. Verbindung **(V)** und **(VI)**).

Die quantenchemisch berechneten Strukturen der Verbindungen **(I)** und **(V)** sind in Abbildung 5.18 gezeigt. Ausgewählte Strukturdaten dieser Verbindungen sind im Anhang A.4.2 auf den Seiten 124 und 125 aufgeführt.

Die Struktur der Verbindung $B_5N_3Br_8$ basiert auf einem Borazin-Sechsringerüst. Im Gegensatz zur Chlor-Analogen Verbindung ist dieser Sechsring jedoch nicht planar (vgl. Abschnitt 5.5.3 und Abbildung 5.8). Fünf Atome des Borazinrings liegen annähernd in einer Ebene (N2, B4, N3, B5, N1 vgl. Abbildung A.21), wohingegen das sechste Ringatom (B6) einen Winkel von ca. 30° zu dieser Ebene einschließt. Die beiden BBr_2 -Substituenten sind um ca. 20° in gleicher Drehrichtung aus dem Ring herausgedreht. Die Lage der Substituenten kann sowohl durch sterische, als auch durch elektronische Wechselwirkungen erklärt werden. (siehe hierzu Abschnitt 5.7.1).

Die Verbindung B_3NBr_6 weist eine zu B_3NCl_6 analoge Struktur auf. Aus diesem Grund sei hier auf Abschnitt 5.5.5 auf Seite 85 verwiesen.

5.7.3 B_4NBr_7O

Das in Abbildung 5.19 gezeigte Diagramm veranschaulicht die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen der Verbindung B_4NBr_7O . Die Rechnungen zeigen, dass es sich bei

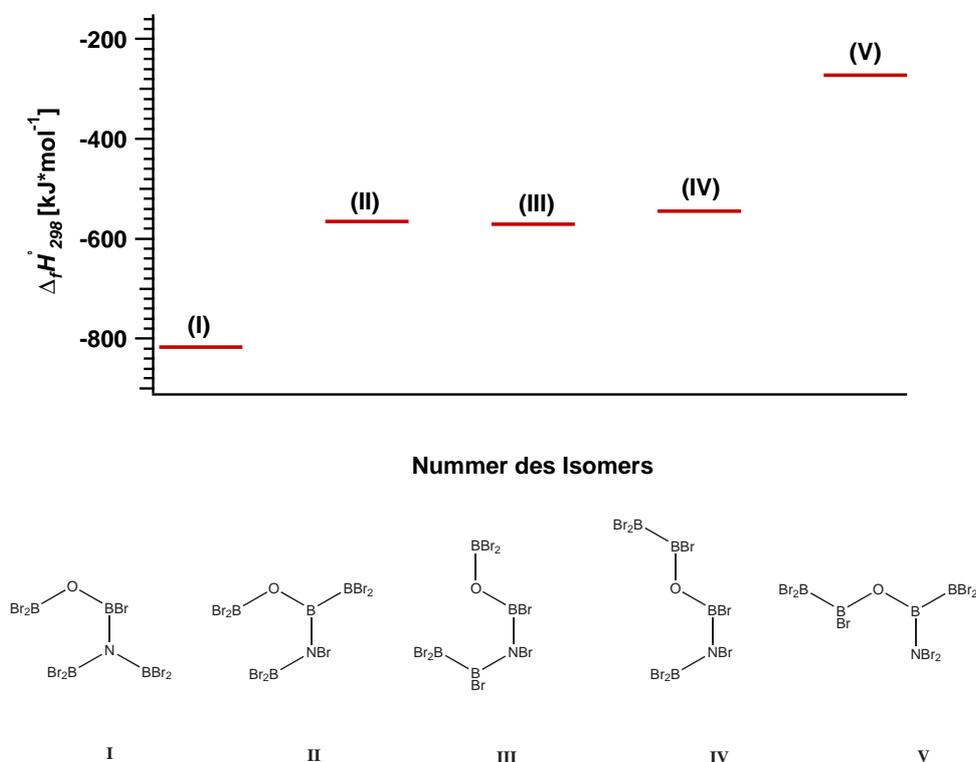


Abb. 5.19: Oben: Vergleich der Energien der Konstitutionsisomere der Verbindung B_4NBr_7O . **Unten:** Lewis-Formeln der berechneten Konstitutionsisomere.

Verbindung **(I)** um das thermodynamisch bevorzugte Strukturisomer handelt.

Weiterhin geht daraus hervor, dass eine Substitution einer N- BBr_2 - durch eine N-Br-Gruppe und einer B-Br- durch eine B- BBr_2 -Gruppe zu einer Erhöhung der Standardbildungsenthalpie um ca. 250 kJ/mol führt (vgl. Verbindung **(I)** und **(III)**; Verbindung **(IV)** und **(V)**).

Die Struktur der Verbindung ist in Abbildung 5.20 gezeigt. Ausgewählte Strukturdaten sind im Anhang A.4.2 auf Seite 126 zusammengestellt.

Die Struktur ähnelt der der Verbindung B_3NBr_6 (vgl. Abschnitt 5.7.2), wobei hier eine BBr_2 -Gruppe durch eine $BBr-O-BBr_2$ -Gruppe substituiert ist. Weiterhin liegen die Atome der BBr_2 -Gruppen und das benachbarte Stickstoffatom nahezu in einer Ebene (Diederwinkel: $B_5-N_1-B_2-Br_4 = 0^\circ$; $B_2-N_1-B_5-Br_7 = 6,5^\circ$; siehe Abbildung A.23). Die Stellung der BBr_2 -Substituenten ist vor allem auf elektronische Wechselwirkungen zurückzuführen, da hierdurch eine Delokalisation der Elektronen des doppelt besetzten Orbitals am Stickstoffatom ermöglicht wird.

5.8 Fazit

In Abschnitt 4.6 und 5.7 wurde gezeigt, dass die plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Stickstoff und Bortribromid neben hexagonalem Bornitrid eine Reihe von Brom-

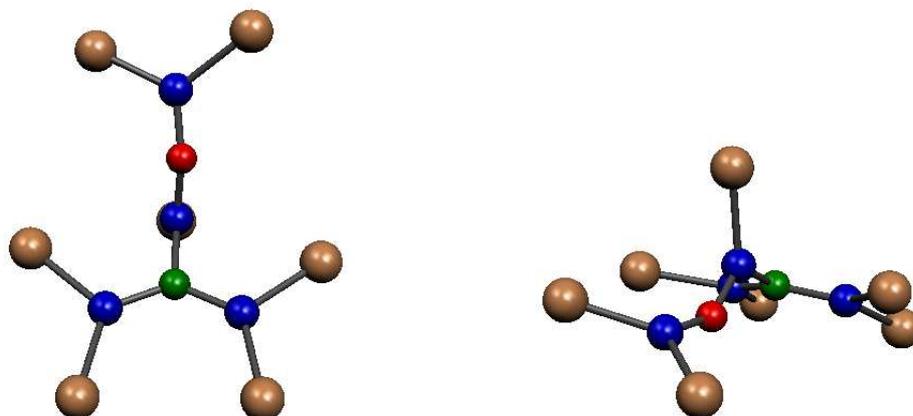


Abbildung 5.20: Quantenchemisch berechnete Struktur des thermodynamisch bevorzugten Isomers der Verbindung B_4NBr_7O .

borazinderivaten liefert. Analog zu Abschnitt 5.6 soll hier diskutiert werden, inwieweit diese Verbindungen als molekulare Intermediate bei der Bildung von Bornitrid angesehen werden können. Dabei soll vor allem untersucht werden, ob sie Strukturelemente des hexagonalen Bornitrids enthalten.

Die quantenchemischen Rechnungen nach Abschnitt 4.6.3 zeigen, dass das Strukturelement des Borazin-Sechsrings (siehe hierzu auch Abschnitt 5.6) in den Strukturen der Verbindungen $B_6N_3Br_9$ und $B_5N_3Br_8$ auftritt. Wie in Abschnitt 5.7.1 und 5.7.2 aufgeführt wurde, weisen die Borazinringe dieser Verbindungen im Gegensatz zu ihren Chlor-analoga keine planaren, sondern gewinkelte Strukturen auf. Diese Strukturen sind vor allem auf sterische Wechselwirkungen der Substituenten des Borazinrings zurückzuführen. Entfallen diese Wechselwirkungen im Verlauf der Bildung größerer anellierter Derivate bei der Bildung von hexagonalem Bornitrid, kann davon ausgegangen werden, dass eine planare Struktur ausbildet wird. Aus diesem Grund können $B_6N_3Br_9$ und $B_5N_3Br_8$ ebenfalls als Intermediate der Bornitridbildung betrachtet werden.

Die Rechnungen zeigen weiterhin, dass in der Struktur der Verbindung B_3NBr_6 , ähnlich wie für das Chlor-analoga B_3NCl_6 diskutiert, Strukturelemente des hexagonalen Bornitrids auftreten. Analog zu Abschnitt 5.6 kann B_3NBr_6 somit als molekulare Zwischenstufe der Bornitridbildung angesehen werden.

Entsprechend zu B_3NBr_6 weist auch B_4NBr_7O Strukturelemente des hexagonalen Bornitrids auf (vgl. Abschnitt 5.7.3 und Abbildung 5.19 und 5.14).

Abschließend kann festgehalten werden, dass drei der hier plasmachemisch dargestellten und mit Hilfe von **DIP**-Messungen charakterisierten Verbindungen als Intermediate der Bildung von Bornitrid betrachtet werden können. Bezüglich der Verbindung B_4NBr_7O konnten keine Aussagen getroffen werden.

5.9 Plasmachemisch aktivierte Nitridierungsreaktionen

Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bildet die Untersuchung plasmachemisch aktivierter Nitridierungsreaktionen oxidischer und sulfidischer Feststoffe. Mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden konnte die Nitridierung folgender Verbindungen nachgewiesen werden:

Tab. 5.5: Übersicht der plasmachemisch nitridierten Produkte.

Leistung [W]	Edukt	Leistung [W]	Edukt
240, 480	GeO ₂	480, 720	WS ₂
480, 720, 960	Al ₂ S ₃	480, 720, 960	NbS ₃
480, 720, 960	Ga ₂ O ₃	720	TiO ₂
720, 960	In ₂ O ₃	480, 720, 960	TiS ₂
240, 480, 720, 960	MoS ₂	480, 720	ZrS ₃

Sowohl oxidische als auch sulfidische Verbindungen der Elemente der dritten und vierten Hauptgruppe waren einer Nitridierung zugänglich, während sich im Fall der Nebengruppenverbindungen lediglich die sulfidischen als nitridierbar erwiesen (siehe Abbildung 4.19 auf Seite 66).

Aus einem Vergleich der Daten in Tabelle 4.11 folgt, dass kein eindeutiger Zusammenhang zwischen eingesetzter Leistung des Mikrowellengenerators und einer Nitridierbarkeit besteht. Konnte im Fall der Verbindungen GeO₂, Ga₂O₃ und MoS₂ eine Nitridierung bereits bei einer Leistung von 240 W nachgewiesen werden, waren bei einem Großteil der nitridierten Feststoffe Leistungen von mindestens 480 W, bzw. 720 W (vgl. Tabelle 5.5) erforderlich.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass bei einigen Verbindungen eine Nitridierung lediglich unterhalb einer bestimmten Leistung des Mikrowellengenerators nachgewiesen werden konnte (z.B. GeO₂ oder ZrS₃; vgl. Tabelle 5.5). Wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben wurde, können durch eine Vergrößerung des Leistungseintrags Plasmen mit einer erhöhten Konzentration an reaktiven Spezies erzeugt werden. Gleichzeitig erfolgt jedoch auch ein partieller Verlust des anisothermen Plasmacharakters. Die zuvor beschriebenen Beobachtungen können aus diesem Grund nicht alleine auf eine Erhöhung der Konzentration reaktiver Spezies in der Gasphase zurückgeführt werden. Vielmehr ist davon auszugehen, dass ebenfalls thermische Effekte (im Sinne einer thermischen Reaktionsaktivierung) einen Einfluß auf die untersuchten Nitridierungsreaktionen ausüben.

Weiterhin folgt aus Tabelle 4.11 und 5.5, dass kein Zusammenhang zwischen Verbindungstyp (oxidischer oder sulfidischer Feststoff; Haupt- oder Nebengruppenverbindung) und der für eine Nitridierung minimal oder maximal zu erforderlichen Leistung des Mikrowellengenerators besteht.

Wie in Abschnitt 4.7 beschrieben wurde, liefen alle plasmachemisch aktivierten Nitridierungsreaktionen unvollständig ab, da in sämtlichen Fällen neben der nitridierten auch die Ausgangssubstanz röntgenographisch nachgewiesen werden konnte. Ein Vergleich der Gitterparameter der Ausgangssubstanz vor und nach der Reaktion zeigt, dass in keinem Fall signifikante (siehe Tabelle 4.11) Änderungen dieser Parameter auftraten.

Auf Basis der in Abschnitt 2.2.3 durchgeführten thermodynamischen Rechnungen wurde eine leichtere Nitridierbarkeit sulfidischer Verbindungen vorhergesagt. Diese Erwartungen konnten durch die erhaltenen Ergebnisse bestätigt werden. Sehr deutlich zeigt sich diese Tendenz im Fall der untersuchten Verbindungen der dritten, vierten und fünften Nebengruppe (vgl. Abbildung 4.19). Lediglich im Fall des Indiums konnte ein entgegengesetztes Verhalten nachgewiesen werden. Hier konnte entgegen der Erwartungen die oxidische, nicht aber die sulfidische Verbindung in das entsprechende Nitrid überführt werden. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um einen thermodynamischen Effekt, da die Standardbildungsenthalpie der sulfidischen Verbindung um ca. 600 kJ/mol größer ist, als die der oxidischen Verbindung.

Neben einer Nitridierung konnten zusätzlich vier weitere Effekte als Folge des Einwirkens der Stickstoffgasentladung beobachtet werden (vgl. auch Abbildung 4.19). Unerwartet häufig konnte eine reduzierende Wirkung nachgewiesen werden, obwohl eine vorwiegend oxidierende Wirkung erwartet wurde. Weiterhin wurde bei einigen Verbindungen eine Phasenumwandlung und die Bildung röntgenamorpher Produkte beobachtet. Hierbei ist davon auszugehen, dass es sich nicht um direkt plasmainduzierte, sondern um vorwiegend thermisch induzierte Effekte handelt.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Durch die plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Stickstoff in **VA1** wurde ein farbloser gummiartiger Feststoff dargestellt. Mit Hilfe massenspektrometrischer **DIP**-Messungen in den Temperaturbereichen zwischen 50–300 °C und 50–800 °C konnten zyklische Chlorphosphazene der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{PNCl}_2)_n$ mit $n = 3$ bis $n = 11$ nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 4.1). Es wurde gezeigt, dass es sich dabei nicht um primär gebildete Produkte der Reaktion zwischen Stickstoff und Phosphortrichlorid handeln kann. Vielmehr lässt sich die Bildung der zyklischen Chlorphosphazene auf eine thermische Depolymerisation von Poly(dichlorphosphazen) $([-\text{N} = \text{P}(\text{Cl})_2-]_n$ mit $15000 \leq n \leq 30000$) im Verlauf der massenspektrometrischen **DIP**-Messungen zurückführen (vgl. Abschnitt 5.1).

Als Produkte der Reaktion zwischen plasmachemisch angeregtem Stickstoff und Phosphortrichlorid in **VA2** wurde eine geringe Menge einer farblosen öligen Substanz erhalten. **GC/MS**-Analysen des Öls ergaben, dass es sich dabei um ein Gemisch verschiedener Phosphazenderivate handelt (vgl. Abschnitt 4.2). Im Einzelnen konnten die Verbindungen P_2NCl_5 , $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$, P_2NOCl_5 , $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_8$, $\text{P}_5\text{N}_5\text{Cl}_{10}$ gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch charakterisiert werden. In Abschnitt 5.2 wurde gezeigt, dass diese Verbindungen als molekulare Intermediate der Bildung von Poly(dichlorphosphazen) angesehen werden können.

Im Verlauf der plasmachemisch aktivierten Reaktion zwischen Phosphan und Stickstoff in **VA1** wurde ein leicht rötlich schimmernder Feststoff abgeschieden. Aus IR-spektroskopischer Messungen konnte gefolgert werden, dass es sich bei diesem Feststoff um amorphes Phosphornitrid handelt, das Wasserstoff in Form hydroxyliischer- bzw. aminischer Gruppen enthält. In Analogie zu [79] kann die Zusammensetzung des Feststoffs als $\text{P}_3\text{N}_5\text{H}_x$ angegeben werden (vgl. Abschnitt 4.3 und 5.3).

Als Produkt der Reaktion zwischen plasmachemisch angeregtem Stickstoff und Phosphan in **VA2** konnte IR-spektroskopisch ebenfalls amorphes Phosphornitrid nachgewiesen werden. Der Feststoff enthielt Wasserstoff in Form hydroxyliischer- bzw. aminischer Gruppen. Die Zusammensetzung des Feststoffs wurde ebenfalls als $\text{P}_3\text{N}_5\text{H}_x$ beschrieben (vgl. Abschnitt 5.4).

Durch die plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Stickstoff und Bortrichlorid konnte ein teils farbloser, teils leicht bräunlicher Feststoff erhalten werden. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich dabei um hexagonales Bornitrid handelt. Zusätz-

lich konnten mit Hilfe massenspektrometrischer **DIP**-Messungen im Temperaturbereich zwischen 50–300 °C neun Borazinderivate nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 4.5). Eine Zusammenstellung der Verbindungen ist in Tabelle 6.1 gegeben.

Tab. 6.1:

	Verbindung		Verbindung
(1)	$B_8N_5Cl_{11}$	(6)	$B_3N_3Cl_6$
(2)	$B_6N_3Cl_9$	(7)	B_3NCl_6
(3)	$B_5N_5Cl_8$	(8)	$B_4N_2Cl_6$
(4)	$B_5N_3Cl_8$	(9)	$B_3N_2Cl_5$
(5)	$B_4N_3Cl_7$		

Die Synthese der Verbindungen **(1)**, **(3)**, **(4)**, **(5)**, **(8)** und **(9)** wurde bisher nicht beschrieben. Auf Basis quantenchemischer *ab initio* Rechnungen mit Hilfe des Programmpakets TURBOMOLE wurden thermochemische und strukturelle Daten einer Auswahl möglicher Strukturisomere dieser Verbindungen berechnet (vgl. Abschnitt 4.5.3 und 5.5). In Abschnitt 5.6 konnte gezeigt werden, dass die nachgewiesenen Borazinderivate zum Teil als Intermediate der Bildung von hexagonalem Bornitrid angesehen werden können.

Als Produkt der plasmachemisch aktivierten Reaktion zwischen Stickstoff und Bortribromid wurde ein farbloser, teils leicht bräunlicher Feststoff erhalten, der IR-spektroskopisch als hexagonales Bornitrid charakterisiert wurde. Daneben konnten mit Hilfe massenspektrometrischer **DIP**-Messungen im Temperaturbereich zwischen 50–300 °C vier Borazinderivate nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 4.6).

Tab. 6.2:

	Verbindung		Verbindung
(10)	$B_6N_3Br_9$	(12)	B_3NBr_6
(11)	$B_5N_3Br_8$	(13)	B_4NBr_7O

Die Synthese der Verbindungen **(11)** und **(13)** wurde bisher nicht beschrieben. Unter Verwendung quantenchemischer *ab initio* Rechnungen wurden thermodynamische und strukturelle Daten einer Auswahl möglicher Strukturisomere der in Tabelle 6.2 zusammengestellten Verbindungen erhalten (vgl. Abschnitt 4.6.3 und 5.7). In Abschnitt 5.8 konnte in Analogie zu Abschnitt 5.6 gezeigt werden, dass die nachgewiesenen Borazinderivate als molekulare Intermediate der Bildung von hexagonalem Bornitrid aufgefasst werden können.

Abschließend läßt sich feststellen, dass im Rahmen dieses Teil der Arbeit plasmachemisch Verbindungen dargestellt wurden, die als molekulare Intermediate der Bildung von Feststoffen aufzufassen sind. Es wurden sechs Chlor- und zwei Bromborazinderivate nachgewiesen, deren Synthese bislang nicht beschrieben wurde.

Im Rahmen des zweiten Teils dieser Arbeit wurde gezeigt, dass nitridische Feststoffe mit Hilfe einer plasmachemischen Stickstoffgasentladung aus oxidischen und sulfidischen Precursorverbindungen zugänglich sind (vgl. Abschnitt 4.7 und 5.9). Im Einzelnen konnte

die Nitridierung von GeO_2 , Al_2S_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , MoO_2 , WS_2 , NbS_3 , TiO_2 , TiS_2 und ZrS_3 nachgewiesen werden. Neben einer Nitridierung konnte zusätzlich eine oxidierende und eine reduzierende Wirkung des Plasmas beobachtet werden. Zusätzlich unterlagen einige Verbindungen einer Phasenumwandlung und es kam zur Bildung röntgenamorpher Produkte. Dabei ist davon auszugehen, dass es sich nicht um direkt plasma-induzierte, sondern um vorwiegend thermisch induzierte Effekte handelt.

Anhang A

Plasmachemisch aktivierte Reaktionen zwischen Elementhalogeniden / PH_3 und Stickstoff

A.1 Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Stickstoff

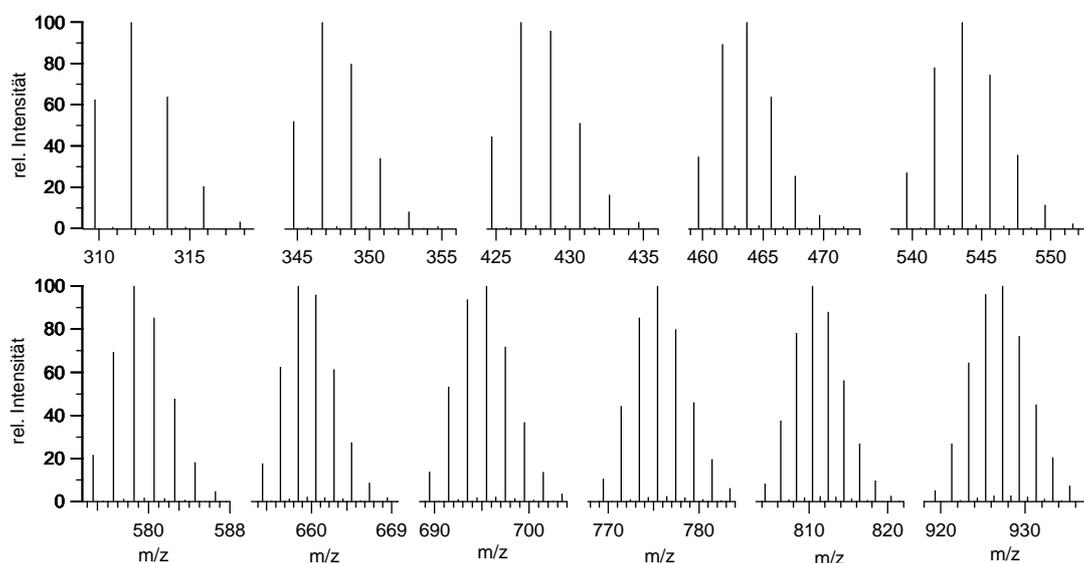


Abb. A.1: Zusammenstellung der theoretisch berechneten Isotopenmuster der mittels **DIP**-Messungen (Temperaturbereich 50–300 °C) nachgewiesenen Verbindungen aus Abschnitt 4.1 (von links oben nach rechts unten): $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5$, $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$, $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_7$, $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_8$, $\text{P}_5\text{N}_5\text{Cl}_9$, $\text{P}_5\text{N}_5\text{Cl}_{10}$, $\text{P}_6\text{N}_6\text{Cl}_{11}$, $\text{P}_6\text{N}_6\text{Cl}_{12}$, $\text{P}_7\text{N}_7\text{Cl}_{13}$, $\text{P}_7\text{N}_7\text{Cl}_{14}$, $\text{P}_8\text{N}_8\text{Cl}_{16}$

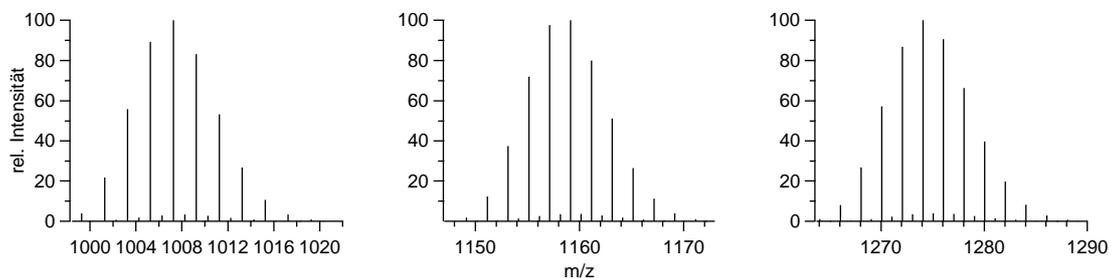


Abb. A.2: Zusammenstellung der theoretisch berechneten Isotopenmuster der mittels **DIP**-Messung (Temperaturbereich 50–800 °C) nachgewiesenen Verbindungen, die noch nicht in Abbildung A.1 zusammengestellt sind (von links nach recht): $\text{P}_9\text{N}_9\text{Cl}_{18}$, $\text{P}_{10}\text{N}_{10}\text{Cl}_{20}$, $\text{P}_{11}\text{N}_{11}\text{Cl}_{22}$

A.2 Reaktion zwischen plasmachemisch angeregtem Stickstoff und Phosphortrichlorid

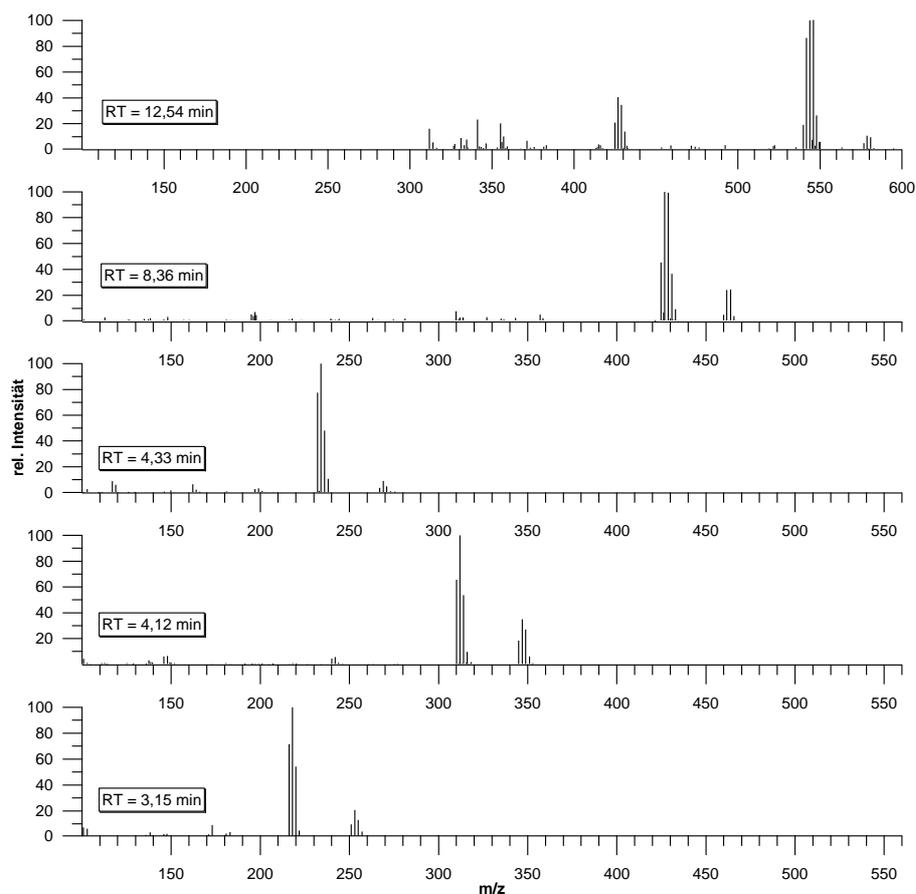


Abb. A.3: Die zum Gaschromatogramm aus Abbildung 4.3 gehörenden Massenspektren. Siehe auch Tabelle 4.2 auf Seite 39 und Abbildung A.4.

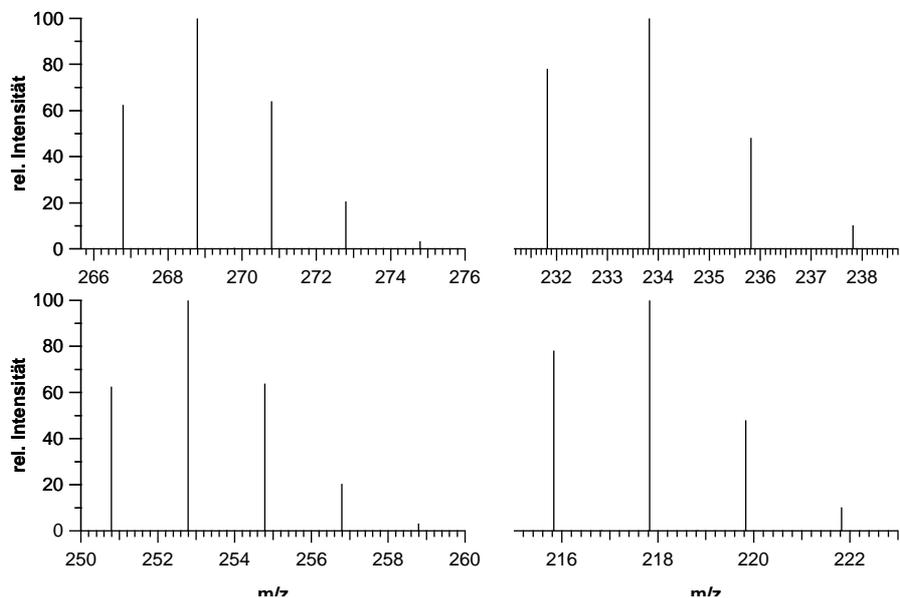


Abb. A.4: Berechnete Isotopenverteilungen der Verbindungen P_2NOCl_5 , P_2NOCl_4 (oben) und P_2NCl_5 , P_2NCl_4 (unten). Die berechneten Isotopenverteilungen der ebenfalls in Tabelle 4.2 aufgelisteten und in Abbildung A.3 aufgeführten Verbindungen wurden bereits in Abbildung A.1 dargestellt.

A.3 Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Stickstoff und Bortrichlorid

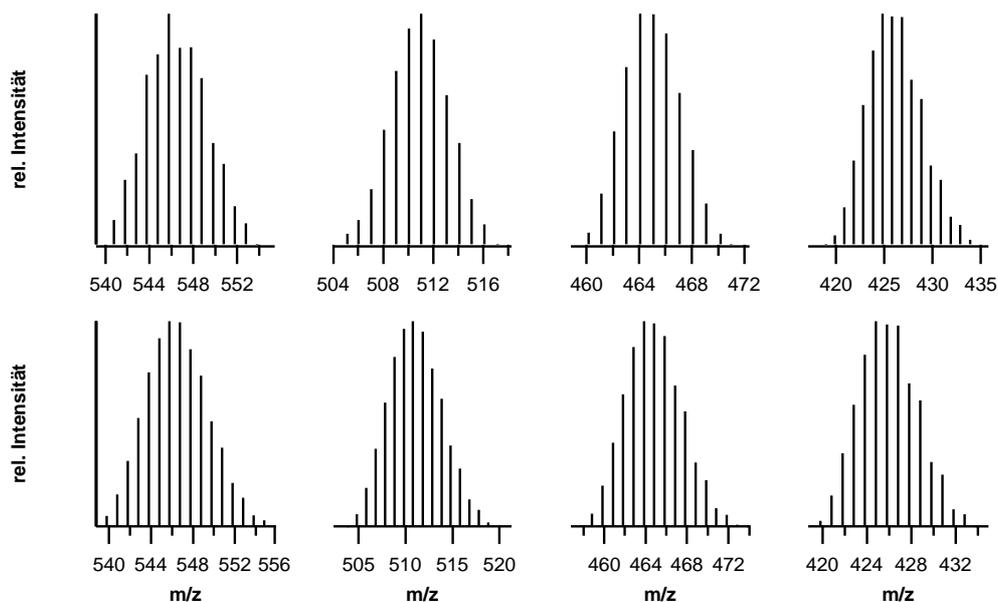


Abb. A.5: Vergleich der gemessenen (oben) mit den theoretisch berechneten (unten) Isotopenmustern der dargestellten Bor/Stickstoff/Chlor-Verbindungen. Für Details siehe Abschnitt 4.5 und 4.5.2.

ANHANG A. PLASMACHEMISCH AKTIVIERTE REAKTIONEN ZWISCHEN
ELEMENTHALOGENIDEN / PH₃ UND STICKSTOFF

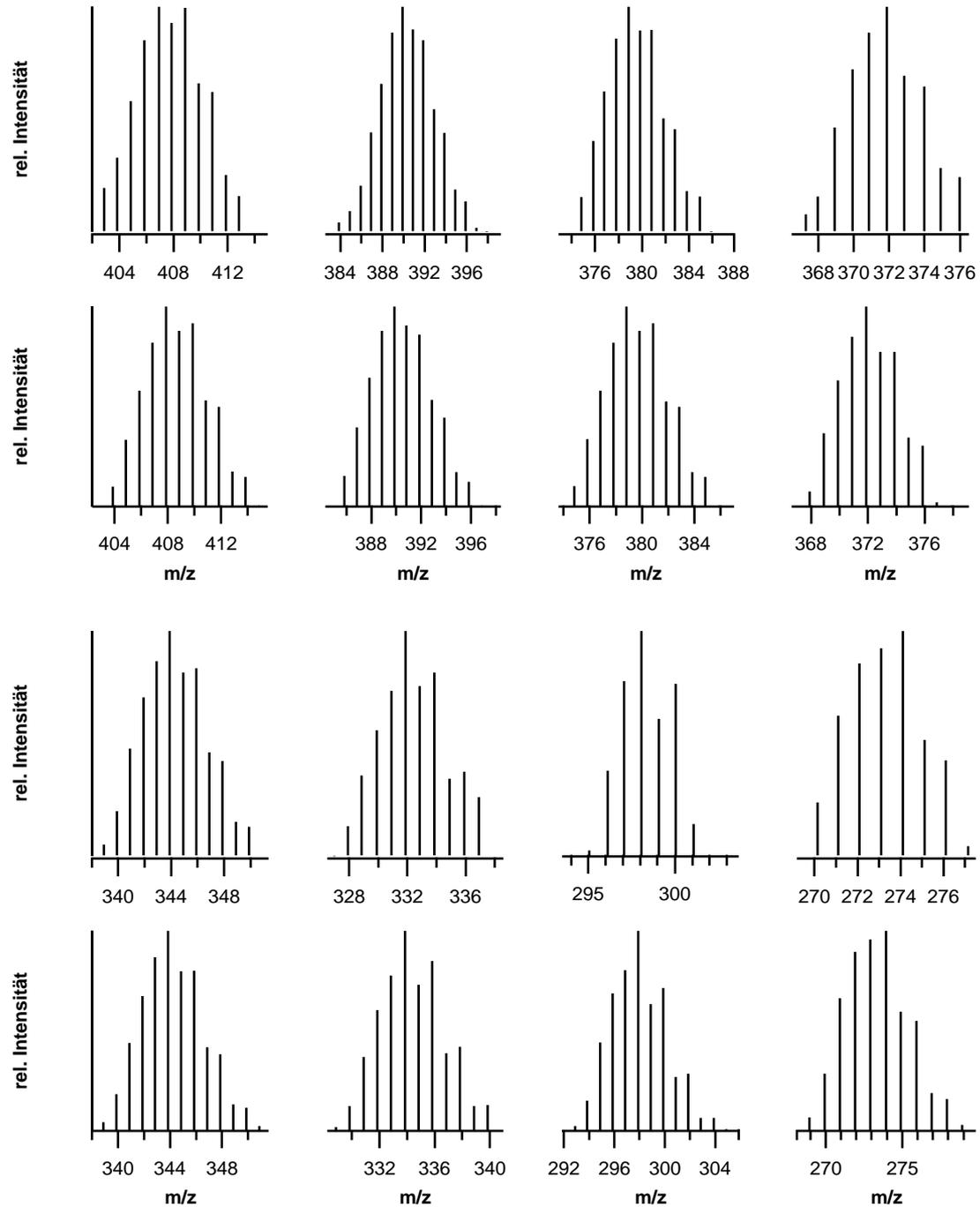


Abb. A.6: Vergleich der gemessenen (oben) mit theoretisch berechneten (unten) Isotopenmustern der dargestellten Bor/Stickstoff/Chlor-Verbindungen. Für Details siehe Abschnitt 4.5 und 4.5.2.

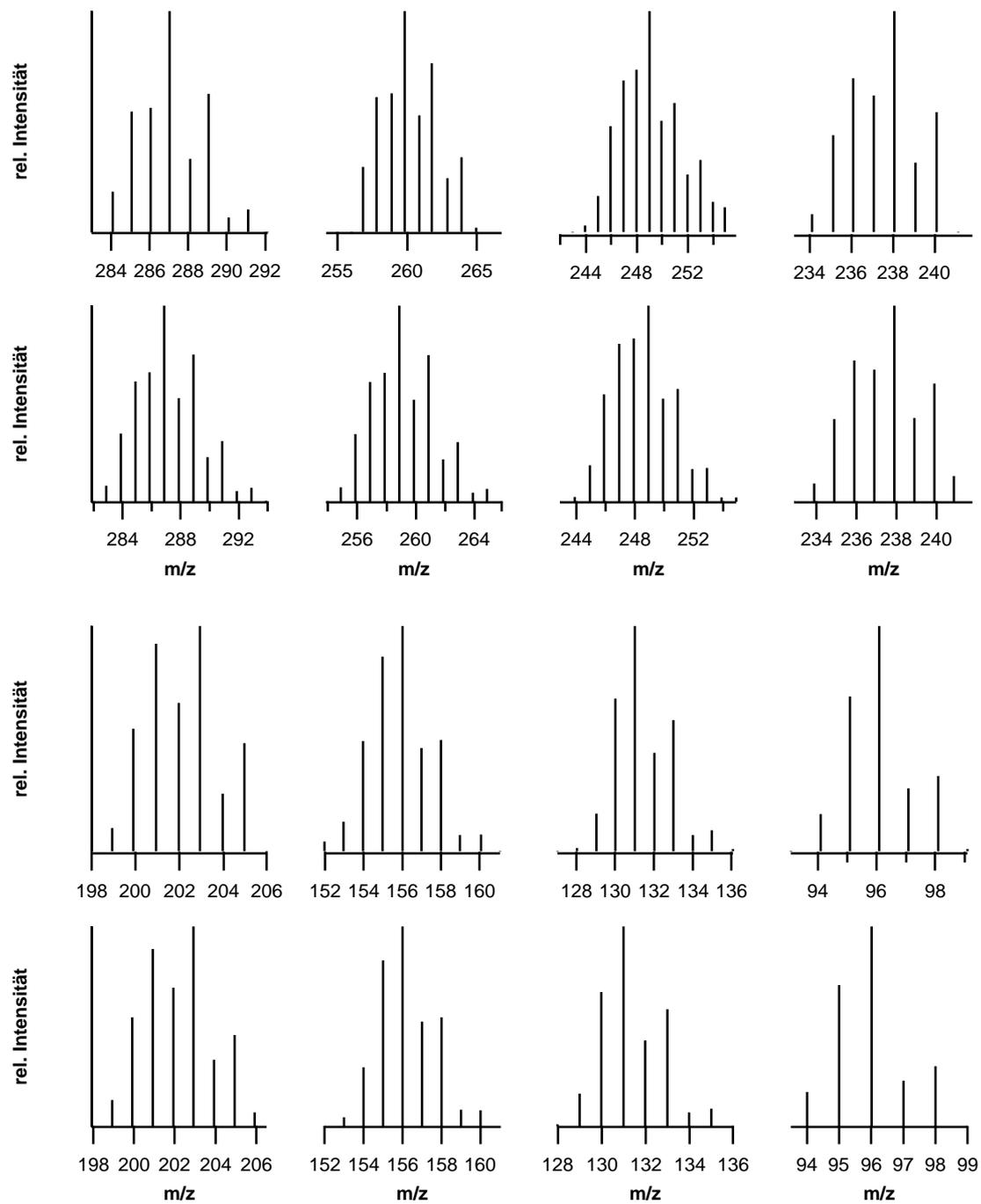


Abb. A.7: Vergleich der gemessenen (oben) mit theoretisch berechneten (unten) Isotopenmustern der dargestellten Bor/Stickstoff/Chlor-Verbindungen. Für Details siehe Abschnitt 4.5 und 4.5.2.

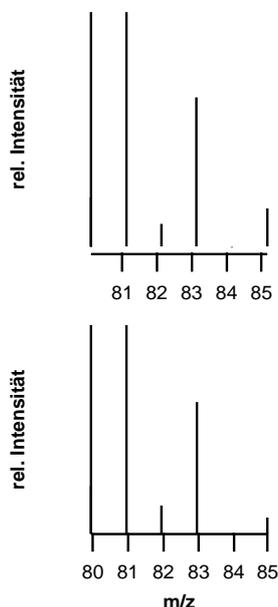


Abb. A.8: Vergleich der gemessenen (oben) mit theoretisch berechneten (unten) Isotopenmustern der dargestellten Bor/Stickstoff/Chlor-Verbindungen. Für Details siehe Abschnitt 4.5 und 4.5.2.

A.3.1 Berechnete Daten der in Abschnitt 4.5 besprochenen Verbindungen

Tab. A.1: Theoretisch berechnete thermodynamische Daten betrachteter Strukturisomere.

Verbindung	E_{0k} [H]	ZPE [H]	$\int_{0K}^{298,15K} c_p dT$ [kJ/mol]	$S_{298,15}^\circ$ [kJ/mol·K]
BCl ₃	-1405,771845731	0,0073844		
N ₂	-109,5804706909	0,0053716		
Cl ₂	-920,4980315232	0,0011594		
B ₆ N ₃ Cl ₉ (I)	-4456,54843848	0,05576070	56,84	0,68573
B ₆ N ₃ Cl ₉ (II)	-4456,20015688	0,05285330	59,13	0,70495
B ₆ N ₃ Cl ₉ (III)	-4456,31447854	0,05420820	56,97	0,67265
B ₆ N ₃ Cl ₉ (IV)	-4456,42451231	0,05499850	56,81	0,67591
B ₆ N ₃ Cl ₉ (V)	-4456,42887523	0,05496130	57,02	0,68034
B ₆ N ₃ Cl ₉ (VI)	-4456,31256105	0,05395560	57,85	0,68961
B ₆ N ₃ Cl ₉ (VII)	-4456,42682047	0,05499910	56,97	0,68273
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (I)	-5536,53436860	0,07918220	72,2224	0,80064
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (II)	-5536,52560800	0,07938070	71,89	0,80082
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (III)	-5536,41132220	0,0784207	72,52	0,797810
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (IV)	-5536,29349710	0,07751280	72,9816	0,79737

weiter auf nächster Seite

ANHANG A. PLASMACHEMISCH AKTIVIERTE REAKTIONEN ZWISCHEN
ELEMENTHALOGENIDEN / PH₃ UND STICKSTOFF

<i>Fortsetzung</i>				
Verbindung	E_{0k} [H]	ZPE [H]	$\int_{0K}^{298,15K} c_p dT$ [kJ/mol]	$S_{298,15}^{\circ}$ [kJ/mol·K]
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (V)	-5536,18483446	0,07628110	74,6218	0,82095
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (VI)	-5536,17621555	0,07629810	74,4826	0,81417
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (VII)	-5536,41719168	0,07818580	73,058	0,81031
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (VIII)	-5536,422068885	0,0784207	72,63	0,79921
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (IX)	-5536,411060068	0,0785643	72,2372	0,79875
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (X)	-5536,304821885	0,0776003	73,09	0,79896
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (XI)	-5536,417214917	0,0784514	72,6022	0,79972
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (XII)	-5536,295573573	0,0769869	71,4973	0,79423
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (XIII)	-5536,304345201	0,0775486	73,1543	0,80042
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (XIV)	-5536,416203632	0,0783477	72,4668	0,79698
B ₅ N ₅ Cl ₈ (I)	-4080,714395879	0,0603842	52,04	0,61901
B ₅ N ₅ Cl ₈ (II)	-4080,671508109	0,0586846	54,46	0,65438
B ₅ N ₃ Cl ₈ (I)	-3971,277897844	0,0495552	49,92	0,61842
B ₅ N ₃ Cl ₈ (II)	-3971,157708608	0,0485396	48,21	0,59854
B ₅ N ₃ Cl ₈ (III)	-3971,162239844	0,0485761	50,70	0,62465
B ₅ N ₃ Cl ₈ (IV)	-3971,04560011	0,0476068	51,49	0,63257
B ₄ N ₃ Cl ₇ (I)	-3486,006873524	0,0433152	43,0442	0,55382
B ₄ N ₃ Cl ₇ (II)	-3485,890638887	0,0423511	43,0442	0,56157
B ₄ N ₃ Cl ₇ (II)	-3485,890638887	0,0423511	43,0442	0,56157
B ₃ N ₃ Cl ₆	-3000,734726014	0,0370271	36,2617	0,47757
B ₃ NCl ₆ (I)	-2891,276424698	0,0259466	28,96	0,43457
B ₃ NCl ₆ (II)	-2891,164085986	0,0251047	34,56	0,49783
B ₄ N ₂ Cl ₆ (I)	-2971,011807322	0,0364322	37,7205	0,52335
B ₄ N ₂ Cl ₆ (II)	-2970,877455467	0,0348635	39,1244	0,53859
B ₄ N ₂ Cl ₆ (III)	-2970,734803367	0,0328029	38,1574	0,5376
B ₄ N ₂ Cl ₆ (IV)	-2970,734803367	0,0328029	39,645	0,53887
B ₃ N ₂ Cl ₅ (I)	-2485,725520523	0,029588	31,6733	0,46636
B ₃ N ₂ Cl ₅ (II)	-2485,586893122	0,027745	32,8159	-489,53

Tab. A.2: Koeffizienten einer Potenzfunktion nach $c_p(T) = \sum_6^0 a_i T^i$ zur Anpassung theoretisch berechneter Wärmekapazitäten. $a_i = \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$. Siehe auch Abschnitt 4.5.3 auf Seite 51.

Verbindung	a_0	a_1	$a_2 \cdot 10^{-5}$	$a_3 \cdot 10^{-7}$	$a_4 \cdot 10^{-9}$	$a_5 \cdot 10^{-12}$	$a_6 \cdot 10^{-15}$
B ₆ N ₃ Cl ₉ (I)	0.0098785	0.00377394	-5.01566	4.48313	-2.18137	5.36198	-5.22298
B ₆ N ₃ Cl ₉ (II)	0.00920398	0.00384042	-4.76214	4.11007	-1.98245	4.88487	-4.78984
B ₆ N ₃ Cl ₉ (III)	0.0111911	0.00321322	-3.57231	3.02032	-1.45311	3.5846	-3.52183

weiter auf nächster Seite

ANHANG A. PLASMACHEMISCH AKTIVIERTE REAKTIONEN ZWISCHEN
ELEMENTHALOGENIDEN / PH₃ UND STICKSTOFF

<i>Fortsetzung</i>							
Verbindung	a_0	a_1	$a_2 \cdot 10^{-5}$	$a_3 \cdot 10^{-7}$	$a_4 \cdot 10^{-9}$	$a_5 \cdot 10^{-12}$	$a_6 \cdot 10^{-15}$
B ₆ N ₃ Cl ₉ (IV)	0.0166718	0.00240956	-1.79632	1.42098	-7.37402	2.00272	-2.14315
B ₆ N ₃ Cl ₉ (V)	0.0114682	0.00328431	-3.74433	3.19656	-1.54363	3.8132	-3.74784
B ₆ N ₃ Cl ₉ (VI)	0.0114581	0.00340462	-3.96564	3.4284	-1.67529	4.18263	-4.1481
B ₆ N ₃ Cl ₉ (VII)	0.0132999	0.00324778	-3.92278	3.58342	-1.82109	4.666	-4.70842
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (I)	0.0123802	0.00367267	-3.6229	3.01038	-1.45702	3.62875	-3.59749
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (II)	0.0116253	0.00397725	-4.57737	4.10697	-2.05776	5.21335	-5.21496
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (III)	0.0108126	0.00368043	-3.54868	2.92623	-1.42069	3.56102	-3.55416
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (IV)	0.0141135	0.00309034	-2.04395	1.42411	-6.86692	1.80372	-1.90346
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (V)	0.0108169	0.00389344	-3.74831	3.03067	-1.46077	3.66327	-3.6694
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (VI)	0.00922121	0.00378659	-3.24619	2.34071	-1.04032	2.47401	-2.39448
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (VII)	0.0122449	0.00382398	-3.90277	3.28506	-1.60375	4.02315	-4.01277
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (VIII)	0.0144602	0.00322379	-2.45418	1.83794	-8.82883	2.25229	-2.30319
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (IX)	0.0126589	0.00371545	-3.9718	3.58856	-1.84548	4.79651	-4.90227
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (X)	0.0131809	0.00319811	-2.21011	1.5123	-6.96651	1.75495	-1.79461
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (XI)	0.0114694	0.0036366	-3.440245	2.81221	-1.36065	3.40504	-3.39549
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (XII)	0.0119874	0.00369363	-3.79873	3.27868	-1.63608	4.17549	-4.22075
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (XIII)	0.0129238	0.00328932	-2.46222	1.79233	-8.47759	2.1495	-2.19405
B ₈ N ₅ Cl ₁₁ (XIV)	0.0146523	0.00318238	-2.39575	1.79927	-8.69398	2.22914	-2.2883
B ₅ N ₅ Cl ₈ (I)	0.0160511	0.0020693	-2.04834	2.27475	-1.37062	3.94175	-4.30436
B ₅ N ₅ Cl ₈ (II)	0.0117251	0.00292312	-3.53057	3.45716	-1.86921	5.02118	-5.25083
B ₅ N ₃ Cl ₈ (I)	0.0121399	0.00287911	-3.54092	3.2233	-1.61947	4.09872	-4.09028
B ₅ N ₃ Cl ₈ (II)	0.0135093	0.00239891	-2.55064	2.29216	-1.17402	3.04059	-3.09854
B ₅ N ₃ Cl ₈ (III)	0.0121028	0.00284789	-3.28255	2.8864	-1.43023	3.60007	-3.58481
B ₅ N ₃ Cl ₈ (IV)	0.0119005	0.0029326	-3.38898	2.98815	-1.49342	3.7988	-3.82223
B ₄ N ₃ Cl ₇ (I)	0.0148713	0.00209242	-2.44516	2.43004	-1.32568	3.56728	-3.72377
B ₄ N ₃ Cl ₇ (II)	0.014783	0.00213351	-2.40106	2.343	-1.27817	3.45746	-3.63106
B ₃ N ₃ Cl ₆	0.0177214	0.00146144	-1.81949	2.17989	-1.3334	3.84157	-4.18915
B ₃ NCl ₆ (I)	0.0184415	0.00105011	-1.1189	1.24649	-7.37507	2.08607	-2.25017
B ₃ NCl ₆ (II)	0.016756	0.00222121	-3.53665	3.66245	-1.98411	5.27694	-5.45349
B ₄ N ₂ Cl ₆ (I)	0.0155323	0.00234113	-3.42041	3.36169	-1.76213	4.5916	-4.68408
B ₄ N ₂ Cl ₆ (II)	0.0131797	0.00274177	-4.02747	3.75418	-1.87859	4.72332	-4.68921
B ₄ N ₂ Cl ₆ (III)	0.0153922	0.00268875	-4.09093	3.84824	-1.92287	4.815	-4.75987
B ₄ N ₂ Cl ₆ (IV)	0.00806029	0.00294181	-4.7333	4.79148	-2.5348	6.60551	-6.71301
B ₃ N ₂ Cl ₅ (I)	0.0155795	0.00184423	-2.49071	2.31797	-1.17298	2.98649	-2.99992
B ₃ N ₂ Cl ₅ (II)	0.0160482	0.00227381	-3.53881	3.38977	-1.7186	4.35404	-4.34496

A.3.2 Strukturdaten der quantenchemisch berechneten Chlorborazinderivate

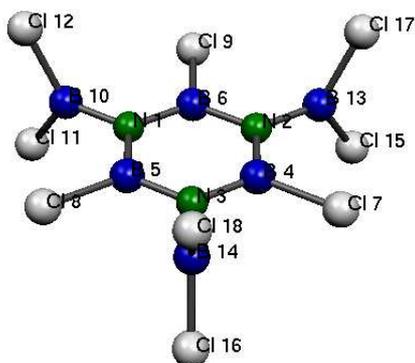


Abb. A.9: $\text{B}_6\text{N}_3\text{Cl}_9$

Tabelle A.3: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung $\text{B}_6\text{N}_3\text{Cl}_9$.

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
N1-B6	1.439	B6-N2-B4	119.136
N1-B10	1.473	N2-B4-N3	120.865
N2-B13	1.473	B4-N3-B5	119.133
N2-B4	1.439	N3-B5-N1	120.869
N2-B6	1.439	B5-N1-B6	119.129
N3-B14	1.473	N1-B6-N2	120.867
N3-B4	1.439	Cl9-B6-N2	119.563
N3-B5	1.439	B6-N2-B3	120.427
B4-Cl7	1.786	N2-B13-Cl15	120.432
B5-Cl8	1.786	N2-B13-Cl17	120.432
B6-Cl9	1.786	N2-B4-Cl7	119.558
B10-Cl12	1.757	Cl7-B4-N3	119.577
B10-Cl11	1.757	N3-B14-Cl16	120.432
B13-Cl17	1.757	N3-B14-Cl18	120.432
B13-Cl15	1.757	N3-B5-Cl8	119.559
B14-Cl18	1.757	Cl8-B5-N1	119.572
B14-Cl16	1.757	B5-N1-B10	120.456
		N1-B10-Cl11	120.431
		N1-B10-Cl12	120.431
		B10-N1-B6	120.415

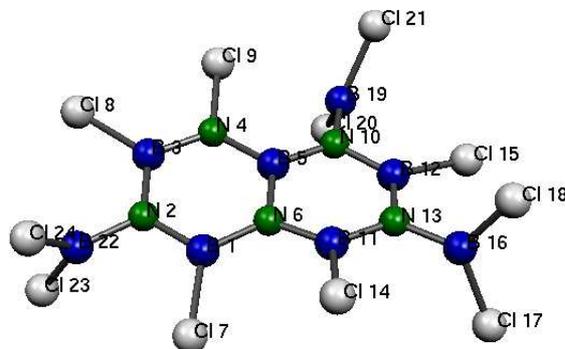


Abb. A.10: $\text{B}_8\text{N}_5\text{Cl}_{11}$

Tabelle A.4: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung $\text{B}_8\text{N}_5\text{Cl}_{11}$.

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]	
B 1–N 2	1.438	N 4–B 3–N 2	117.093	
B 1–Cl 7	1.784	B 3–N 2–B 1	120.705	
N 2–B 3	1.437	N 2–B 1–N 6	121.179	
N 2–B22	1.476	B 1–N 6–B 5	118.188	
B 3–Cl 8	1.770	N 6–B 5–N 4	116.248	
B 3–N 4	1.437	N 6–B11–N13	120.434	
N 4–B 5	1.456	B11–N13–B12	120.093	
B 5–N10	1.449	B12–N10–B 5	118.010	
B 5–N 6	1.472	B11–N13–B12	120.093	
N 6–B11	1.457	Cl 9–N 4–B 3	117.855	
N10–B19	1.480	Cl 9–N 4–B 5	117.697	
N10–B12	1.442	Cl 8–B 3–N 4	122.386	
B11–N13	1.435	Cl 8–B 3–N 2	120.515	
B11–Cl14	1.782	B22–N 2–B 3	119.707	
B12–Cl15	1.786	B22–N 2–B 1	119.542	
B12–N13	1.437	N 2–B22–Cl24	120.357	
N13–B16	1.475	N 2–B22–Cl23	120.475	
B16–Cl18	1.758	Cl 7–B 1–N 2	115.459	
B16–Cl17	1.758	Cl 7–B 1–N 6	123.229	
B19–Cl21	1.767	Cl14–B11–N 6	123.393	
B19–Cl20	1.770	Cl14–B11–N13	116.034	
B22–Cl24	1.758	B16–N13–B12	120.114	
B22–Cl23	1.758	B16–N13–B11	119.788	

weiter auf nächster Seite

Tabelle A.4 – Fortsetzung

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
Cl 9–N 4	1.731	N13–B16–Cl18	120.430
		N13–B16–Cl17	120.499
		Cl15–B12–N13	118.202
		Cl15–B12–N10	120.835
		B19–N10–B12	116.206
		B19–N10–B 5	125.363
		N10–B19–Cl21	121.340
		N10–B19–Cl20	119.503

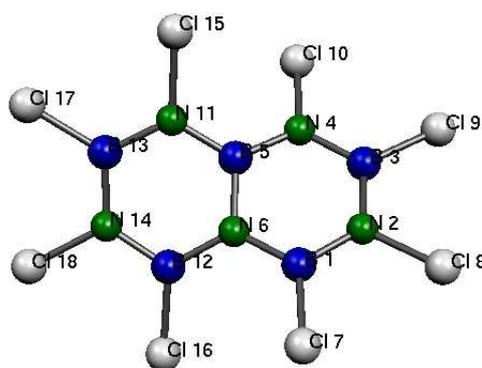


Abb. A.11: B₅N₅Cl₈

Tabelle A.5: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung B₅N₅Cl₈.

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
B 1–N 2	1.444	Cl15–N11–B13	117.272
B 1–Cl 7	1.764	Cl15–N11–B 5	119.001
N 2–B 3	1.448	N11–B13–N14	114.898
B 3–N 4	1.441	B13–N14–B12	124.062
B 3–Cl 9	1.756	N14–B12–N 6	117.718
N 4–B 5	1.451	B12–N 6–B 5	117.75
B 5–N11	1.451	N 6–B 5–N11	117.100
B 5–N 6	1.468	N 6–B 1–N 2	117.703

weiter auf nächster Seite

Tabelle A.5 – Fortsetzung

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
N 6–B12	1.461	B 1–N 2–B 3	124.053
N11–B13	1.441	N 2–B 3–N 4	114.898
B12–N14	1.444	B 3–N 4–B 5	123.208
B12–Cl16	1.764	Cl17–B13–N11	122.469
B13–Cl17	1.756	Cl17–B13–N14	122.627
B13–N14	1.448	Cl18–N14–B13	117.192
Cl10–N 4	1.739	Cl18–N14–B12	118.741
Cl 8–N 2	1.736	Cl16–B12–N14	119.415
Cl18–N14	1.736	Cl16–B12–N 6	122.668
Cl15–N11	1.738	Cl 7–B 1–N 6	122.679
		Cl 7–B 1–N 2	119.423
		Cl 8–N 2–B 1	118.748
		Cl 8–N 2–B 3	117.192
		Cl 9–B 3–N 2	122.623
		Cl 9–B 3–N 4	122.472
		Cl10–N 4–B 3	117.247
		Cl10–N 4–B 5	118.900

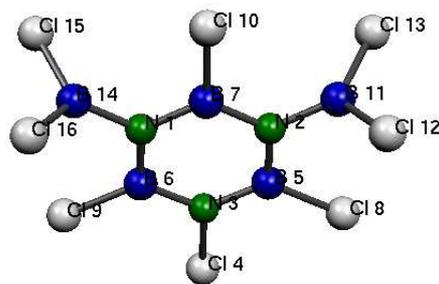


Abb. A.12: B₅N₃Cl₈

Tabelle A.6: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung B₅N₃Cl₈.

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
N 1–B 6	1.442	B 7–N 1–B 6	120.200
weiter auf nächster Seite			

ANHANG A. PLASMACHEMISCH AKTIVIERTE REAKTIONEN ZWISCHEN
ELEMENTHALOGENIDEN / PH_3 UND STICKSTOFF

Tabelle A.6 – Fortsetzung

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
N 1–B14	1.475	N 1–B 6–N 3	118.007
N 1–B 7	1.438	B 6–N 3–B 5	122.693
N 2–B 5	1.442	N 3–B 5–N 2	118.007
N 2–B 7	1.438	B 5–N 2–B 7	120.200
N 2–B11	1.475	N 2–B 7–N 1	120.892
N 3–B 6	1.444	Cl10–B 7–N 1	119.554
N 3–B 5	1.444	B 7–N 1–B14	120.356
B 5–Cl 8	1.770	N 1–B14–Cl15	120.429
B 6–Cl 9	1.770	N 1–B14–Cl16	120.430
B 7–Cl10	1.786	N 1–B 6–Cl 9	119.724
B11–Cl12	1.757	Cl 9–B 6–N 3	122.268
B11–Cl13	1.757	Cl 4–N 3–B 6	118.653
B14–Cl16	1.757	Cl 4–N 3–B 5	118.653
B14–Cl15	1.757	Cl 8–B 5–N 3	122.268
Cl 4–N 3	1.733	Cl 8–B 5–N 2	119.724
		B11–N 2–B 5	119.444
		B11–N 2–B 7	120.356
		N 2–B11–Cl12	120.429
		N 2–B11–Cl13	120.430

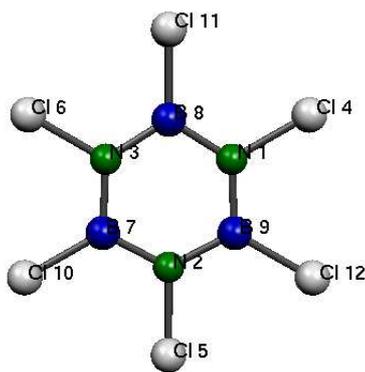


Abb. A.13: $\text{B}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$

Tabelle A.7: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung $\text{B}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$.

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
N 1–B 8	1.446	Cl11–B 8–N 3	122.339
N 2–B 9	1.446	Cl11–B 8–N 1	122.347
N 2–B 7	1.446	B 8–N 3–Cl 6	117.658
N 3–B 8	1.446	Cl 6–N 3–B 7	117.657
N 3–B 7	1.446	Cl10–B 7–N 3	122.346
B 7–Cl10	1.756	Cl10–B 7–N 2	122.335
B 8–Cl11	1.756	Cl 5–N 2–B 7	117.664
B 9–Cl12	1.756	Cl 5–N 2–B 9	117.660
Cl 5–N 2	1.736	Cl12–B 9–N 2	122.339
Cl 6–N 3	1.736	Cl 4–N 1–B 9	117.668
Cl 4–N 1	1.736	Cl 4–N 1–B 8	117.652
		N 3–B 8–N 1	115.314
		B 8–N 1–B 9	124.680
		N 1–B 9–N 2	115.326
		B 9–N 2–B 7	124.676
		N 2–B 7–N 3	115.318
		B 7–N 3–B 8	124.686

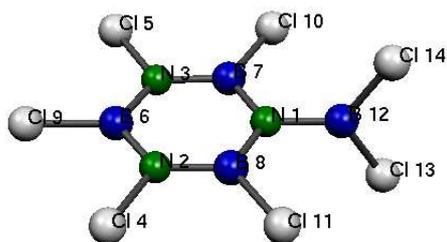


Abb. A.14: $\text{B}_4\text{N}_3\text{Cl}_7$

Tabelle A.8: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung $\text{B}_4\text{N}_3\text{Cl}_7$.

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
N 1–B 12	1.476	N 1–B 7–N 3	117.953
N 1–B 7	1.439	B 7–N 3–B 6	123.605
N 2–B 8	1.442	N 3–B 6–N 2	115.360
N 2–B 6	1.448	B 6–N 2–B 8	123.605
N 3–B 6	1.448	N 2–B 8–N 1	117.953
N 3–B 7	1.442	B 8–N 1–B 7	121.525
B 6–Cl 9	1.755	B12–N 1–B 7	119.237
B 7–Cl 10	1.771	N 1–B12–Cl13	120.410
B 8–Cl 11	1.771	N 1–B12–Cl14	120.410
B12–Cl14	1.757	Cl10–B 7–N 1	119.632
B12–Cl13	1.757	Cl10–B 7–N 3	122.416
Cl 4–N 2	1.735	Cl 5–N 3–B 7	118.306
Cl 5–N 3	1.735	Cl 5–N 3–B 6	118.090
		Cl 9–B 6–N 3	122.320
		Cl 9–B 6–N 2	122.321
		Cl 4–N 2–B 6	118.088
		Cl 4–N 2–B 8	118.307
		Cl11–B 8–N 2	122.415
		Cl11–B 8–N 1	119.632

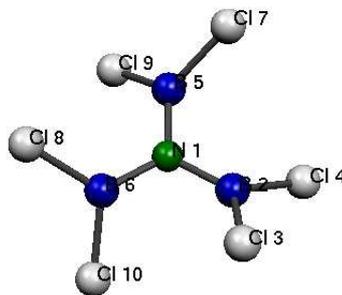


Abb. A.15: NB_3Cl_6

Tabelle A.9: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung NB₃Cl₆

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
N 1-B 6	1.459	N 1-B 5-Cl 7	121.098
N 1-B 5	1.459	N 1-B 5-Cl 9	121.130
B 2-Cl 3	1.763	N 1-B 6-Cl 10	121.104
B 2-Cl 4	1.763	N 1-B 6-Cl 8	121.110
B 5-Cl 9	1.763	N 1-B 2-Cl 3	121.131
B 5-Cl 7	1.763	N 1-B 2-Cl 4	121.081
B 6-Cl 10	1.763	B 6-N 1-B 5	120.008
B 6-Cl 8	1.763	B 2-N 1-B 5	119.946
		B 2-N 1-B 6	120.047
		B 5-N 1-B 6	120.008
		B 2-N 1-B 5	119.946

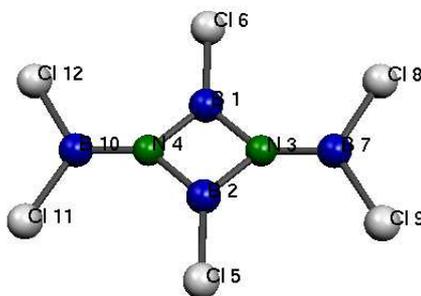


Abb. A.16: B₄N₂Cl₆

Tabelle A.10: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung B₄N₂Cl₆

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
B 1-N 3	1.471	N 4-B 1-N 3	96.643
B 1-Cl 6	1.734	B 1-N 3-B 2	83.357
B 2-Cl 5	1.734	N 3-B 2-N 4	96.643
B 2-N 4	1.471	B 2-N 4-B 1	83.356

weiter auf nächster Seite

Tabelle A.10 – Fortsetzung

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
B 2–N 3	1.471	N 4–B10–Cl12	120.816
N 3–B 7	1.422	N 4–B10–Cl11	120.816
N 4–B10	1.422	Cl12–B10–Cl11	118.368
B 7–Cl 9	1.767	B10–N 4–B 2	138.322
B 7–Cl 8	1.767	N 4–B 2–Cl 5	131.678
B10–Cl11	1.767	Cl 5–B 2–N 3	131.678
B10–Cl12	1.767	B 2–N 3–B 7	138.322
		N 3–B 7–Cl 8	120.816
		N 3–B 7–Cl 9	120.816
		Cl 8–B 7–Cl 9	118.368
		B 7–N 3–B 1	138.321
		N 3–B 1–Cl 6	131.679
		Cl 6–B 1–N 4	131.678

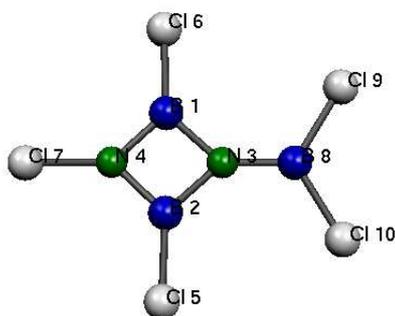


Abb. A.17: $\text{B}_3\text{N}_2\text{Cl}_5$

Tabelle A.11: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung $\text{B}_3\text{N}_2\text{Cl}_5$

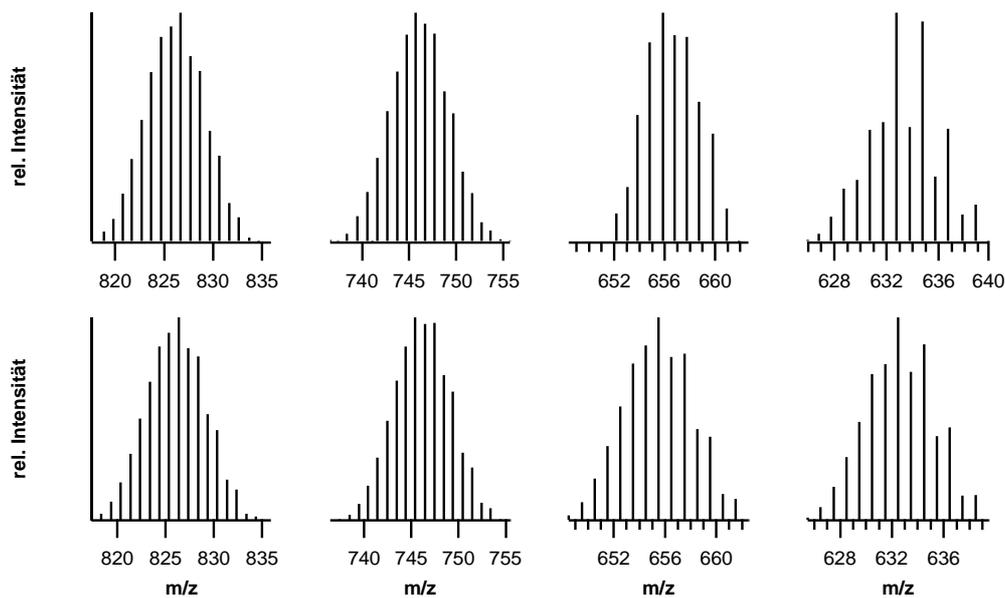
	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
B 1–N 4	1.449	B 1–N 4–B 2	86.991
B 1–N 3	1.483	N 4–B 2–N 3	94.213
B 1–Cl 6	1.732	B 2–N 3–B 1	84.474
B 2–Cl 5	1.732	N 3–B 1–N 4	94.213
B 2–N 4	1.449	Cl 6–B 1–N 4	131.664

weiter auf nächster Seite

Tabelle A.11 – Fortsetzung

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
B 2–N 3	1.483	Cl 6–B 1–N 3	134.115
N 3–B 8	1.412	B 1–N 4–Cl 7	136.204
N 4–Cl 7	1.691	Cl 7–N 4–B 2	136.204
B 8–Cl10	1.772	Cl 5–B 2–N 4	131.665
B 8–Cl 9	1.772	Cl 5–B 2–N 3	134.114
		B 8–N 3–B 1	137.763
		B 8–N 3–B 2	137.763
		Cl 9–B 8–Cl10	118.242

A.4 Plasmachemisch aktivierte Reaktion zwischen Stickstoff und Bortribromid



ANHANG A. PLASMACHEMISCH AKTIVIERTE REAKTIONEN ZWISCHEN
ELEMENTHALOGENIDEN / PH₃ UND STICKSTOFF

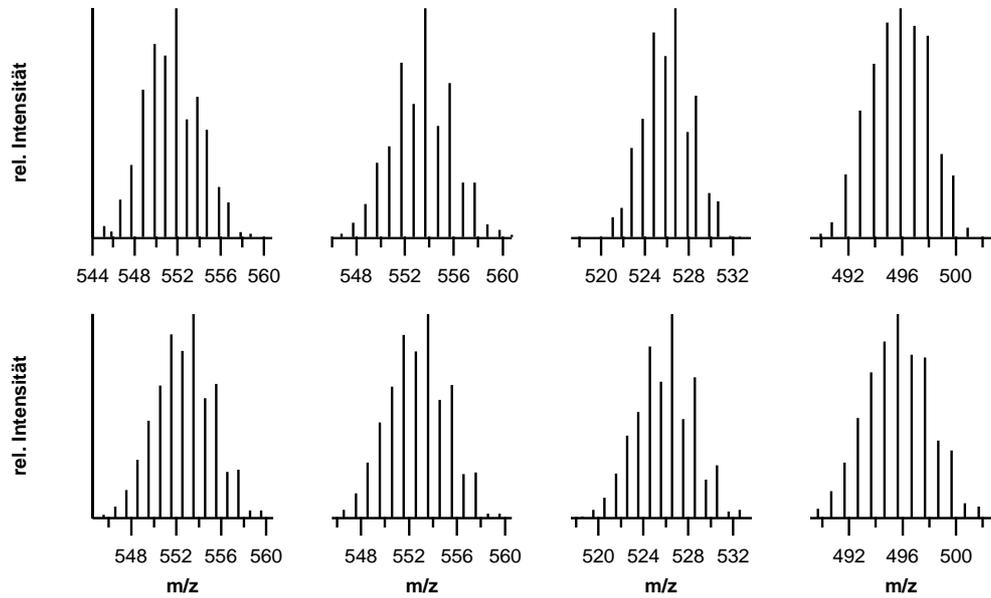
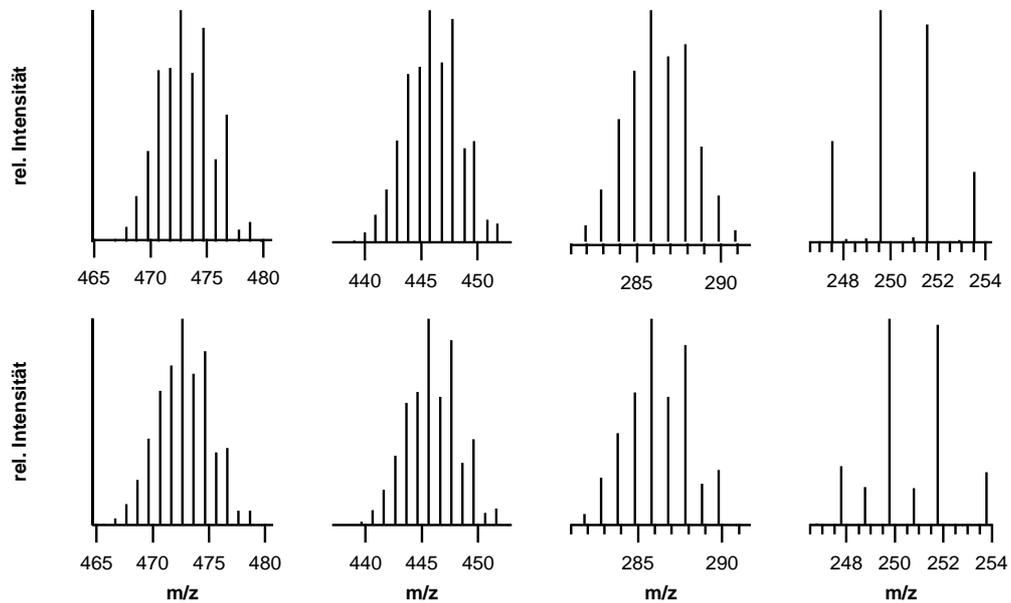


Abb. A.18: Vergleich der gemessenen (oben) mit theoretisch berechneten (unten) Isotopenmustern der dargestellten Bor/Stickstoff/Brom-Verbindungen. Für Details siehe Abschnitt 4.6 und 4.6.2.



ANHANG A. PLASMACHEMISCH AKTIVIERTE REAKTIONEN ZWISCHEN
ELEMENTHALOGENIDEN / PH_3 UND STICKSTOFF

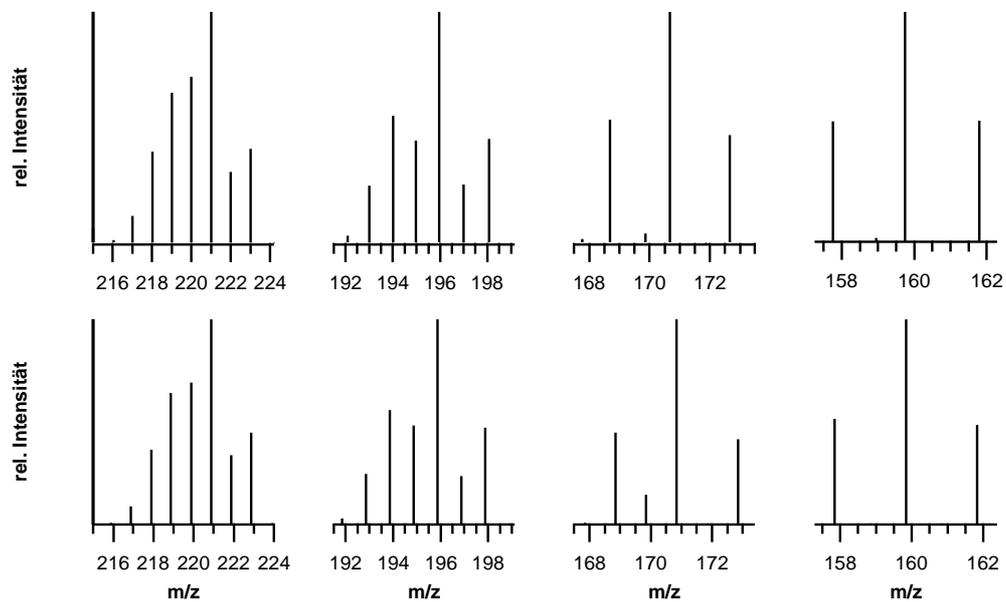


Abb. A.19: Vergleich der gemessen (oben) mit theoretisch berechneten (unten) Isotopenmustern der dargestellten Bor/Stickstoff/Chlor-Verbindungen. Für Details siehe Abschnitt 4.6 und 4.6.2.

A.4.1 Berechnete Daten der in Abschnitt 4.6 besprochenen Verbindungen

Tab. A.12: Theoretisch berechnete thermodynamische Daten betrachteter Strukturisomere.

Verbindung	E_{0k} [H]	ZPE [H]	$\int_{0K}^{298,15K} c_p dT$ [kJ/mol]	$S_{298,15}^\circ$ [kJ/mol·K]
BBr ₃	-7748,296547682	0,0073844		
N ₂	-109,5804706909	0,0053716		
Br ₂	-5148,886134031	0,0011594		
B ₆ N ₃ Br ₉ (I)	-23484,07888336	0,0497241	62,70	0,79031
B ₆ N ₃ Br ₉ (II)	-23483,81779481	0,0477239	65,22	0,80271
B ₆ N ₃ Br ₉ (III)	-23484,00651506	0,0492894	61,10	0,75496
B ₆ N ₃ Br ₉ (IV)	-23484,01314003	0,049323	63,72	0,79177
B ₆ N ₃ Br ₉ (V)	-23483,91065108	0,0485685	63,90	0,78455
B ₆ N ₃ Br ₉ (VI)	-23483,91312241	0,048528	64,39	0,7975
B ₅ N ₃ Br ₈ (I)	-20884,6615448	0,0442157	55,39	0,71609
B ₅ N ₃ Br ₈ (II)	-20884,58117992	0,0437095	56,20	0,7204
B ₅ N ₃ Br ₈ (III)	-20884,58764691	0,0437499	56,30	0,71013
B ₅ N ₃ Br ₈ (IV)	-20884,48688737	0,0429437	57,00	0,71944
B ₃ NBr ₆ (I)	-15576,321178970	0,022189200	33,21	0,49807
B ₃ NBr ₆ (II)	-15576,227241940	0,021537900	38,66	0,57044
B ₄ NBr ₇ O(I)	-18251,02517749	0,03203790	45,87	0,62765
B ₄ NBr ₇ O(II)	-18250,93015481	0,03164710	49,04	0,66541
B ₄ NBr ₇ O(III)	-18250,93199074	0,03142170	48,83	0,68484
B ₄ NBr ₇ O(IV)	-18250,92222	0,0312412	49,23	0,68484
B ₄ NBr ₇ O(V)	-18250,81751	0,0299963	50,55	0,69821

Tab. A.13: Koeffizienten der Potenzfunktion nach $c_p(T) = \sum_6^0 a_i T^i$ zur Anpassung der theoretisch berechneten Wärmekapazitäten. $a_i = \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$. Siehe auch Abschnitt 4.5.3 auf Seite 51.

Verbindung	a_0	a_1	$a_2 \cdot 10^{-5}$	$a_3 \cdot 10^{-7}$	$a_4 \cdot 10^{-9}$	$a_5 \cdot 10^{-12}$	$a_6 \cdot 10^{-15}$
B ₆ N ₃ Br ₉ (I)	0,0198384	0,00407912	-5,20097	4,48964	-2,1692	5,36969	-5,2976
B ₆ N ₃ Br ₉ (II)	0,00877736	0,00514178	-7,04354	6,06232	-2,88869	7,04908	-6,86531
B ₆ N ₃ Br ₉ (III)	0,0113123	0,00405894	-4,74314	3,73431	-1,67248	3,89963	-3,6713
B ₆ N ₃ Br ₉ (IV)	0,0127268	0,00463535	-6,1129	5,20727	-2,46603	5,98678	-5,8047
B ₆ N ₃ Br ₉ (V)	0,015197	0,0039039	-4,05185	2,95737	-1,27863	2,95074	-2,78714
B ₆ N ₃ Br ₉ (VI)	0,0119278	0,00479245	-6,38521	5,45494	-2,59125	6,31288	-6,14256
B ₅ N ₃ Br ₈ (I)	0,0202649	0,00327612	-3,95165	3,4565	-1,72099	4,38781	-4,43865
B ₅ N ₃ Br ₈ (II)	0,015948	0,00358643	-4,30812	3,60096	-1,72061	4,2512	-4,20122
B ₅ N ₃ Br ₈ (III)	0,0110066	0,00379997	-4,56361	3,71849	-1,72952	4,17449	-4,04669
B ₅ N ₃ Br ₈ (IV)	0,0112214	0,0039365	-4,83331	3,98713	-1,87394	4,56594	-4,4631
B ₃ NBr ₆ (I)	0,015216	0,00168939	-1,63376	1,24781	-5,80749	1,43308	-1,42763

weiter auf nächster Seite

Fortsetzung							
Verbindung	a_0	a_1	$a_2 \cdot 10^{-5}$	$a_3 \cdot 10^{-7}$	$a_4 \cdot 10^{-9}$	$a_5 \cdot 10^{-12}$	$a_6 \cdot 10^{-15}$
B ₃ NBr ₆ (II)	0,0192007	0,00257739	-3,59996	3,31611	-1,68873	4,35082	-4,42272
B ₄ NBr ₇ O(I)	0,0162696	0,00309695	-4,33884	4,03352	-2,04776	5,22748	-5,25537
B ₄ NBr ₇ O(II)	0,0151093	0,00403452	-6,63732	6,58681	-3,46328	9,04078	-9,23107
B ₄ NBr ₇ O(III)	0,0154601	0,00387797	-6,00968	5,67659	2,87611	7,30502	-7,30752
B ₄ NBr ₇ O(IV)	0,0202422	0,00396091	-6,53297	6,41068	-3,32623	8,5851	-8,68737
B ₄ NBr ₇ O(V)	0,0172952	0,00445582	-7,43695	7,18175	-3,67303	9,37932	-9,41671

A.4.2 Strukturdaten der quantenchemisch berechneten Bormborazin- derivate

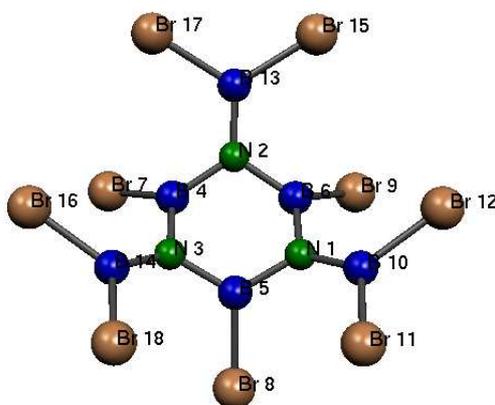


Abb. A.20: B₆N₃Br₉

Tabelle A.14: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung B₆N₃Br₉

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
N 1-B 5	1.472	N 2-B 4-N 3	118.557
N 1-B 6	1.472	B 4-N 3-B 5	112.168
N 2-B 6	1.472	N 3-B 5-N 1	118.582
N 2-B13	1.435	B 5-N 1-B 6	112.139
N 2-B 4	1.472	N 1-B 6-N 2	118.568
N 3-B 5	1.472	B13-N 2-B 4	123.702
N 3-B14	1.435	B13-N 2-B 6	123.759
N 3-B 4	1.472	Br17-B13-Br15	115.640
B 4-Br 7	1.924	Br15-B13-N 2	122.043
B 5-Br 8	1.924	Br 7-B 4-N 2	119.948

weiter auf nächster Seite

Tabelle A.14 – Fortsetzung

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
B 6–Br 9	1.924	Br 7–B 4–N 3	120.006
B10–Br11	1.930	B14–N 3–B 4	123.770
B10–Br12	1.931	B14–N 3–B 5	123.700
B13–Br15	1.930	N 3–B14–Br18	121.922
B13–Br17	1.931	N 3–B14–Br16	122.039
B14–Br18	1.931	Br 8–B 5–N 3	119.937
B14–Br16	1.930	Br 8–B 5–N 1	119.992
		B10–N 1–B 5	123.789
		B10–N 1–B 6	123.714
		Br11–B10–Br12	115.666
		Br 9–B 6–N 1	119.957
		Br 9–B 6–N 2	119.994

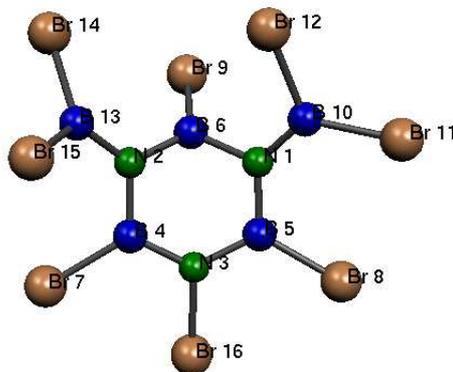


Abb. A.21: B₅N₃Br₈

Tabelle A.15: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung B₅N₃Br₈

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
N 1–B10	1.428	B 6–N 2–B 4	110.768
N 1–B 5	1.461	N 2–B 4–N 3	118.010
N 2–B 6	1.466	B 4–N 3–B 5	123.501
N 2–B 4	1.463	N 3–B 5–N 1	115.463

weiter auf nächster Seite

Tabelle A.15 – Fortsetzung

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
N 2–B13	1.447	B 5–N 1–B 6	112.153
N 3–Br16	1.891	N 1–B 6–N 2	116.547
N 3–B 5	1.452	Br 9–B 6–N 2	123.175
N 3–B 4	1.453	Br 9–B 6–N 1	118.858
B 4–Br 7	1.926	B13–N 2–B 6	123.130
B 5–Br 8	1.919	B13–N 2–B 4	126.041
B 6–Br 9	1.925	Br14–B13–Br15	116.054
B10–Br11	1.916	Br 7–B 4–N 2	120.224
B10–Br12	1.952	Br 7–B 4–N 3	121.379
B13–Br14	1.924	Br16–N 3–B 4	118.194
B13–Br15	1.930	Br16–N 3–B 5	118.261
		Br 8–B 5–N 3	121.549
		Br 8–B 5–N 1	122.944
		B10–N 1–B 5	130.171
		B10–N 1–B 6	116.516
		Br12–B10–Br11	116.063

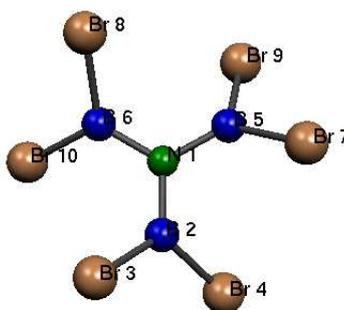


Abb. A.22: B₃NBr₆

Tabelle A.16: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung B₃NBr₆

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
N 1–B 6	1.457	B 6–Br 8	1.924
N 1–B 5	1.458	B 6–N 1–B 2	120.122

weiter auf nächster Seite

Tabelle A.16 – Fortsetzung

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
B 2–Br 3	1.924	B 5–N 1–B 2	119.821
B 2–Br 4	1.924	B 6–N 1–B 5	120.057
B 5–Br 7	1.924	B 6–N 1–B 2	120.122
B 5–Br 9	1.924	B 6–N 1–B 5	120.057
B 6–Br10	1.924	Br10–B 6–Br 8	117.922
		B 2–N 1–B 6	120.122
		B 2–N 1–B 5	119.821
		Br 3–B 2–Br 4	117.942
		B 5–N 1–B 6	120.057
		B 5–N 1–B 2	119.821
		Br 7–B 5–Br 9	117.938

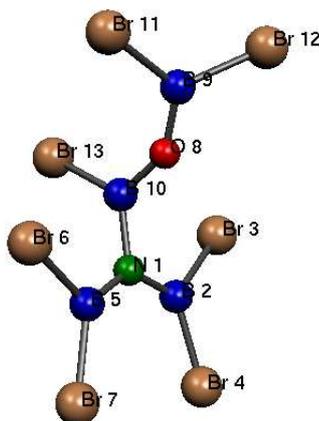


Abb. A.23: B₄NBr₇O

Tabelle A.17: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der Verbindung B₄NBr₇O

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
N 1 - B 5	1.439	N 1 - B 5 - B 2	24.422
N 1 - B10	1.506	N 1 - B 5 - Br 6	116.773
B 2 - Br 4	1.915	N 1 - B 5 - Br 7	127.283

weiter auf nächster Seite

ANHANG A. PLASMACHEMISCH AKTIVIERTE REAKTIONEN ZWISCHEN
ELEMENTHALOGENIDEN / PH₃ UND STICKSTOFF

Tabelle A.17 – Fortsetzung

	Bindungs- länge [Å]		Bindungs- winkel [°]
B 2 - Br 3	1.943	Br 6 - B 5 - Br 7	115.942
B 5 - Br 7	1.914	B 2 - N 1 - Br 3	36.453
B 5 - Br 6	1.945	N 1 - B 2 - Br 4	126.773
O 8 - B10	1.356	N 1 - B 2 - Br 3	117.427
O 8 - B 9	1.355	Br 3 - B 2 - Br 4	115.797
B 9 - Br12	1.921	Br13 - B10 - N 1	120.269
B 9 - Br11	1.921	Br13 - B10 - O 8	120.887
B10 - Br13	1.935	N 1 - B10 - O 8	118.795
		Br11 - B 9 - O 8	121.308
		O 8 - B 9 - Br12	118.454
		Br11 - B 9 - Br12	120.192

Anhang B

Programm zur Auswertung von Massenspektren

Das in folgenden Code abgebildete Programm wurde zur Auswertung der hier beschriebenen massenspektroskopischen Daten verwendet. Es handelt sich um um Programm in der Sprache PERL. Siehe auch Abschnitt 4.8.

```
1 #!/usr/bin/perl -w
2
3 use strict;
4 use warnings;
5 use File::Copy;
6
7 my (%ergebnis,%formel_massen);
8 my %valenzen = (
9     "B" => 3,
10    "Cl" => 1,
11    "N" => 3,
12    );
13
14 my (@summenformel,@summenformel_sortiert,@berrechnete_molekuele);
15 my $i = 0;
16 my $j = 0;
17 my $k = 0;
18
19 my ($summenformel,$label,$zeile,$masse_summenformel,$formel,$schalter);
20
21 my $masse_gesucht = "274.0";
22
23 # Hier ist die Masse einzutragen nach der gesucht wird.
24 # wird alles was sich in einem Bereich von 20 amu
25 # um die gesuchte Masse bewegt.
26
27 my $ref_masse;
28
29 $ref_masse = \$masse_gesucht;
30
31 ##### Hier jetzt fuer die Molekuelkombination B N Cl.
32 #####Es sollen die moeglichen Summenformeln errechnet werden.
33 ##### Es wird mit 3 geschachtelten for Schleifen gearbeitet.
```

ANHANG B. PROGRAMM ZUR AUSWERTUNG VON MASSENSPEKTREN

```
34 #####Die Summenformel wird dann in der Form
35 ##### B$iN$jCl$k berechnet. Fuer andere Elemente muss
36 #####diese Schleife natuerlich geaendert werden!!!!
37
38 open (MOLEKUELKOMBLDATEI,"./mol_kombi.dat")
39 || die("Kann_Datei_nich_oeffnen.__$1");
40
41     # ./mol_kombi.dat einmal einlesen
42     # und die gefunden Summenformeln und 100% Peaks in ein
43     # Hash namens %formel_massen packen
44     # %formel_massen =( Summenformel => Masse des 100% Peak);
45
46 while ($zeile = <MOLEKUELKOMBLDATEI>) {
47
48     if ($zeile =~ m/^[A-Z][a-z]?_d+/gc) {
49         $formel = $zeile;
50         chomp($formel);
51     }
52     if (defined $formel) {
53         $zeile =~ m/(\d+\.\?\d+)\s+==>\s+(\d+\.\?\d*)/;
54         if (defined ($2) && $2 == 100) {
55             $formel_massen{$formel} = $1;
56         }
57     }
58 }
59
60 close(MOLEKUELKOMBLDATEI);
61
62 @berrechnete_molekuele = keys (%formel_massen);
63
64 while ($i < 10) { # Schleife , die B inkrementiert
65     $j = 0;
66     $k = 1;
67     $i++;
68
69     while ($j < 10) { # Schleife , die N inkrementier
70         $k = 1;
71         $j++;
72
73     MOLEKUEL: while ($k < 16) { # Schleife , die Cl inkrementier
74
75         $schalter = "nix";
76         @summenformel = ();
77         @summenformel_sortiert = ();
78         push(@summenformel,"B_$i","N_$j","Cl_$k");
79         @summenformel_sortiert = sort (@summenformel);
80         $summenformel = "B_$i"."N_$j"."Cl_$k";
81         $label = ();
82         foreach (@summenformel_sortiert) {
83             $label .= $_;
84         }
85
86         foreach (@berrechnete_molekuele) {
87             if ($_ eq $label) {
88                 $schalter = "ja";
89             }

```

```

90     }
91
92     if ($schalter eq "ja") {
93
94         print("Berechne_$label\n");
95         $masse_summenformel = $formel Massen{$label};
96
97         if (exists $ergebnis{$masse_summenformel}) {
98             $masse_summenformel .= "_";
99             $ergebnis{$masse_summenformel} = $summenformel;
100        } else {
101            $ergebnis{$masse_summenformel} = $summenformel;
102        }
103        $k++;
104
105    } else {
106        print("Berechne_$summenformel_neu\n");
107        &iso_muster_berechnen($summenformel);
108        $masse_summenformel = &formel_ueberpfuefen($label);
109
110        if (exists $ergebnis{$masse_summenformel}) {
111            $masse_summenformel .= "_";
112            $ergebnis{$masse_summenformel} = $summenformel;
113        } else {
114            $ergebnis{$masse_summenformel} = $summenformel;
115        }
116        $k++;
117    }
118 }
119 }
120 }
121
122 &ausgabe_schreiben($masse_gesucht,\%ergebnis,\%valenzen);
123
124 print("Fertig\nDie_Errechneten_Daten_befinden_sich_in\nergebnis_.dat_und_/
    ergebnis_rest.dat\n");
125
126 sub iso_muster_berechnen{
127
128 #   Eingabe der Summenformel. !!!!! Hierbei auf die Gross
129 #   und Kleinschreibung achten. Die Formelerkennung wird
130 #   so ablaufen, dass sie auf der Erkennung von Gross und
131 #   Kleinschreibung aufbaut.
132
133 my ($summenformel) = @_ ;
134 my (%formel_zerlegt,%Isotopen,%formel_reduziert);
135
136 %formel_zerlegt = &formelerkennung($summenformel);
137 # Formel erkennen und Elemente— und Anzahlweise
138 # zurueckgeben, zerlegte Formel befindet sich
139 # jetzt im Hash %formel_zerlegt = ( # Element    Anzahl
140 #           "Al"    => "3"    ,
141 #           ....
142 #           ....
143 #           );
144

```

```

145 %formel_reduziert = &formelreduzieren(%formel_zerlegt);
146 # Subroutine die in Datei ./atom_kombi
147 # nachguckt, ob Atom/Anzahl Kombination schon existiert
148 # und loescht sie falls ja. Neues (reduziertes) Hash
149 # %formel_reduziert wird zur{"u"}ckgegeben
150
151 %Isotopen = &iso_daten_holen(%formel_reduziert);
152 # holen der die Daten liegen jetzt in einem Hash of Arrays
153 # das %Isotopen heisst.
154 # %Isotopen = ( # Element Isotopenliste
155 # "Br" => ["79Br", "81Br"], ...
156 # );
157
158 &einzelmuster(\%formel_reduziert, \%Isotopen);
159 # Subroutine, die aus der reduzierten Summenformel
160 # die noch fehlenden (d.h noch nicht in der Datei
161 # ./atom_kombi vorhandenen) Einzelatomkombinationen
162 # berechnet. Kein R{"u"}ckgabewert.
163
164 &molekuel_muster(%formel_zerlegt);
165 }
166 #-----Subroutine zur Formelerkennung
167
168 sub formelerkennung {
169 my($summenformel) = @_;
170 my($symbol, $anzahl);
171 my(%formel_hash);
172
173 while ($summenformel =~ m/([A-Z][a-z]?)(\d*)/gc) {
174
175     $symbol = $1;
176     $anzahl = $2;
177
178     if ($anzahl eq "") {
179         $anzahl = "1";
180     }
181     if ( exists($formel_hash{$symbol}) ) {
182         $formel_hash{$symbol} += $anzahl;
183     } else {
184         $formel_hash{$symbol} = $anzahl;
185     }
186 }
187 return(%formel_hash);
188 }
189
190 # Subroutine die {"u"}berpr{"u"}ft, ob die ben{"o"}tigten
191 # Atomisotopenmuster
192 # bereits in einer Datei ./atom_kombi.dat vorhanden ist
193
194 sub formelreduzieren {
195
196 my(%formel_zerlegt) = @_;
197 my($zeile, $atomsym, $anzahl, $label);
198
199 open(KOMBLDATEI, ".atom_kombi.dat")
200 || die("Konnte_Datei_nich_oeffnen:_"$!\n");

```

```

200
201 while ($zeile = <KOMBLDATEI>) {
202
203     while (($atomsym,$anzahl) = each (%formel_zerlegt)) {
204         $label = "$atomsym"."_"."$anzahl";
205         if ($zeile =~ m/^\$label\b/) {
206             delete ($formel_zerlegt{$atomsym});
207         }
208     }
209 }
210 close(KOMBLDATEI);
211 return(%formel_zerlegt);
212 }
213
214 #           Subroutine holt Isotope fuer die Elemente aus der Datei ./massen.dat
215 #
216 #           Generell erwartet das Programm eine Massendatei der Form:
217 #           Nucleonenzahl   Elementsymbol   Masse   Haeufigkeit
218
219 sub iso_daten_holen {
220
221     my (%formel_zerlegt) = @_;
222     my (%Isotopen_hash);           #Wird HoL
223     my (@Isotopenliste) = ();
224     my ($element,$zeile,$isotop,$treffer);
225     my ($element_vorher) = "noch_nix";
226
227     open(MASSENDATEI, ". ./massen.dat")
228         || die("Konnte_Datei_nicht_oeffnen!_!\n");
229
230     while ($zeile = <MASSENDATEI>) {
231
232         HIERHIN: foreach $element (keys(%formel_zerlegt)) {
233
234             if ($zeile =~ m/(\d*)\s*\b($element)\b/){
235                 $treffer = "$2";
236                 $isotop = ("$1"."$2");
237                 push(@Isotopenliste,$isotop);
238
239                 if ($element_vorher eq "noch_nix") {
240                     $element_vorher = $treffer;
241                     next HIERHIN;
242                 }
243                 if ($element_vorher ne $treffer) {
244                     pop(@Isotopenliste);
245                     $Isotopen_hash{$element_vorher} = [@Isotopenliste];
246                     @Isotopenliste = ();
247                     push(@Isotopenliste,$isotop);
248                     $element_vorher = $treffer;
249                     next HIERHIN;
250                 }
251             }
252         }
253     }
254     $Isotopen_hash{$element_vorher} = [@Isotopenliste];

```


ANHANG B. PROGRAMM ZUR AUSWERTUNG VON MASSENSPEKTREN

```

310 # Subroutine die die errechneten Isotopenkombinationen
311 # zusammenfasst
312 #
313
314 sub daten_zusammenfassen{
315
316   my (@iso_kombi)= @_;
317   my (%kombi_zusammen) = ();
318   my ($element,$summe);
319
320 # Es wird ein HoL erzeugt, in dem die Nucleonensummen als
321 # Schluessel vorliegen. In der Liste stehen als
322 # erstes Element die Anzahl an gleichen Kombinationen [0]
323 # und als zweites [1] Element eine moegliche
324 # Nucleonenkombination.
325
326   foreach $element (@iso_kombi) {
327     $summe = 0;
328
329     while ($element =~ m/(\d+)/gc) {
330       $summe += $1;
331     }
332     if ( exists($kombi_zusammen{$summe}) ) {
333       $kombi_zusammen{$summe}[0] += 1;
334     } else {
335       $kombi_zusammen{$summe}[0] = 1;
336       $kombi_zusammen{$summe}[1] = $element;
337     }
338
339   }
340   return %kombi_zusammen;
341 }
342
343 #
344 # Subroutine die die Molekuelmuster berechnet
345 #
346
347 sub molekuel_muster{
348
349   my (%formel_zerlegt) = @_;
350   my (%iso_daten,%mol_kombi,%mol_kombi_temp,%mol_kombi_zerlegt,#
351       %masse_haeufigkeit,%summenform,%masse_haeufigkeit_norm);
352   my (@iso_daten,@mol_daten,@mol_kombi_daten,@summenform_sortiert);
353   my ($symbol,$anzahl,$schalter,$muster,$zeile_1,$masse);
354   my ($schluessel,$iso_daten,$iso_kombi,$wert,$at_symbol);
355   my ($mol_muster,$kombi_haeufig,$zeile,$isotop,$zahl,$iso_nummer);
356   my ($iso_hauf,$iso_masse,$mol_masse,$mol_hauf,$mol_kombi_sch,#
357       $masse_ergebnis,$hauf_ergebnis);
358   my ($wahrsumme)="0";
359   my ($wert1,$wert2,$sortiert,$form_sortiert);
360
361   ATOMGRUPPE: while (($symbol,$anzahl) = each (%formel_zerlegt)) {
362
363 # So lange machen, bis alle Atommuster
364 # aus ./atom_kombi.dat eingelesen sind.
365

```

```

366     $schalter = "";
367     $muster = "$symbol\_$_anzahl";
368
369     open (ATOMKOMB1, ". /atom_kombi.dat")
370     || die ("Konnte_Datei_nicht_oeffnen. $_!\n");
371
372     while (<ATOMKOMB1> ) {
373         if ( $_ =~ m/^\$muster\b/ ) {
374             $schalter = "ja";
375         }
376         if ( $schalter eq "ja" && $_ =~ m/^\#\#Ende\#\#/) {
377             close(ATOMKOMB1);
378             next ATOMGRUPPE;
379         }
380         if ( $schalter eq "ja" ) {
381             $_ =~ m/^(\\w+)\\s+=>\\s+(\\d\\.?.?\\d*)/;
382             $iso_daten{$symbol}{$1} = $2 if defined $1;
383         }
384     }
385 }
386
387 close(ATOMKOMB1);
388 %mol_kombi_temp = ( "", "1" );
389
390 foreach $schluessel (keys (%iso_daten)) {
391
392     @iso_daten = ();
393     %mol_kombi = ();
394
395     foreach (keys (%{$iso_daten{$schluessel}})) {
396         push (@iso_daten, $_);
397     }
398
399     foreach $iso_daten (@iso_daten) {
400         foreach (keys (%mol_kombi_temp)) {
401             $iso_kombi = "$iso_daten"."$_";
402             $wert = $iso_daten{$schluessel}{$iso_daten}* $mol_kombi_temp{$_};
403             $mol_kombi{$iso_kombi} = $wert;
404             #print("$iso_kombi    $wert\n");
405         }
406     }
407     %mol_kombi_temp = ();
408     %mol_kombi_temp = %mol_kombi;
409 }
410
411 foreach (keys (%mol_kombi)) {
412     push(@mol_daten, $_);
413 }
414
415 foreach (@mol_daten) {
416     while ( $_ =~ m/(\\d+[A-Z]{1}[a-z]?)/gc ) {
417         unless (exists $mol_kombi_zerlegt{$_}{$1}) {
418             $mol_kombi_zerlegt{$_}{$1} = 1;
419         } else {
420             $mol_kombi_zerlegt{$_}{$1} += 1;
421         }

```

```

422     }
423 }
424
425 foreach $mol_kombi_sch (keys %mol_kombi_zerlegt) {
426
427     @mol_kombi_daten = ();
428
429     while (( $isotop , $zahl ) = each %{$mol_kombi_zerlegt{$mol_kombi_sch}}) {
430
431         $isotop =~ m/(\d+)(\w+)/;
432         $iso_nummer = $1;
433         $at_symbol = $2;
434
435         open(MASSENDATEI, ". /massen.dat")
436             || die("Konnte_Datei_nicht_oeffnen!_$_!\n");
437
438         while ( $zeile_1 = <MASSENDATEI> ) {
439
440             if ( $zeile_1 =~ m/^ $iso_nummer\s+$at_symbol\b/gc ) {
441
442                 $zeile_1 =~ m/^ $iso_nummer\s+$at_symbol\b\s+(\d+\.\d*)\s+(\d+\.\d
443                     *)/;
444                 $iso_hauf = ($2/100);
445                 $iso_masse = $1;
446                 $mol_masse = $iso_masse*$zahl;
447                 $mol_hauf = $iso_hauf**$zahl;
448
449                 unless (exists $mol_kombi_daten[0]) {
450                     $mol_kombi_daten[0] = $mol_masse;
451                     $mol_kombi_daten[1] = $mol_hauf;
452                 } else {
453                     $mol_kombi_daten[0] += $mol_masse;
454                     $mol_kombi_daten[1] *= $mol_hauf;
455                 }
456             }
457         }
458         close(MASSENDATEI);
459     }
460     $masse_haeufigkeit{$mol_kombi_daten[0]} = ($mol_kombi_daten[1] * #
461         $mol_kombi{$mol_kombi_sch});
462 }
463
464 foreach (keys %mol_kombi) {
465     while ( $_ =~ m/([A-Z][a-z]?)/gc ) {
466         unless (exists $summenform{$1}) {
467             $summenform{$1} = 1;
468         } else {
469             $summenform{$1} += 1;
470         }
471     }
472 }
473
474 last;
475 }
476
477 foreach (sort(keys %summenform)) {
478     $sortiert = "$_". "_". "$summenform{$_}";
479     push(@summenform_sortiert, $sortiert);
480 }

```

```

477 }
478
479 foreach (@summenform_sortiert) {
480     $form_sortiert .= $_;
481 }
482
483 %masse_haeufigkeit_norm = &massen_zusammen_und_normieren(%
    masse_haeufigkeit);
484
485 # Subroutine die die errechneten Massen und Haeufigkeiten
486 # zusammenfasst und normiert.
487 # Ergebniss steht in normalem Hash %masse_haeufigkeit_norm = ( masse =>
    rel. Intensitaet
488 #
    );
489
490 open(MOLEKUELKOMBI,">>./mol_kombi.dat")
491 || die ("Kann_Datei_nicht_oeffnen. _$!");
492
493 print(MOLEKUELKOMBI"$form_sortiert\n");
494
495 while (( $masse_ergebnis, $hauf_ergebnis) = each (%masse_haeufigkeit_norm))
    {
496     print(MOLEKUELKOMBI"$masse_ergebnis=>$hauf_ergebnis\n");
497 }
498
499 print(MOLEKUELKOMBI"\#\#Ende\#\#\n\n");
500
501 close(MOLEKUELKOMBI);
502 }
503
504 #
505 # Subroutine, die gleiche Massen zusammenfa{\ss}t und die relativeb
    Haeufigkeiten berechnet
506 #
507
508 sub massen_zusammen_und_normieren {
509
510     my (%masse_haeufigkeit) = @_;
511     my (%masse_zusammen);
512     my ($masse_vorher, $int_masse_vorher);
513     my ($masse_zusammen, $int_masse_zusammen);
514     my $norm_faktor = 0;
515     my ($masse, $value, $differenz);
516
517     LINE: foreach $masse_vorher (keys (%masse_haeufigkeit)) {
518
519         $masse_vorher =~ m/(\d+)\./;
520         $int_masse_vorher = $1;
521
522         foreach $masse_zusammen (keys %masse_zusammen) {
523
524             $masse_zusammen =~ m/(\d+)\./;
525             $int_masse_zusammen = $1;
526
527             if ($int_masse_zusammen == $int_masse_vorher) {

```

ANHANG B. PROGRAMM ZUR AUSWERTUNG VON MASSENSPEKTREN

```

528     $masse_zusammen{$masse_zusammen} += $masse_haeufigkeit{$masse_vorher
529         };
530     $differenz = abs($masse_haeufigkeit{$masse_vorher} - $masse_zusammen
531         {$masse_zusammen});
532     if ($differenz > 0.5) {
533         print("!!Warnung. Die Differenz ist groesser als 0.5\n");
534     }
535     next LINE;
536 }
537 }
538 $masse_zusammen{$masse_vorher} = $masse_haeufigkeit{$masse_vorher};
539 }
540
541 foreach (values %masse_zusammen) {           #Normierungsfaktor ermittel
542     if ($_ > $norm_faktor) {
543         $norm_faktor = $_;
544     }
545 }
546
547 while (($masse, $value) = each (%masse_zusammen)) {           # Normieren
548     $masse_zusammen{$masse} = (($value/$norm_faktor)*100);
549 }
550
551 return(%masse_zusammen);           # Es wird ein normales Hash %masse_zusammen
552     zurueckgegeben
553 }
554
555 #
556 # 100% Peak aus der Datei ./mol_komi.dat fuer das gesuchte Molekuel
557 # raussuchen
558 #
559
560 sub formel_ueberpuefen{
561
562     my ($label) = @_;
563     my $schalter = "";
564
565     open (MASSEDATEI, ". /mol_kombi. dat")
566     || die("Kann Datei nicht oeffnen. $_$1");
567
568     while (<MASSEDATEI>) {
569
570         if ($_ =~ m/^$label\b/) {
571             $schalter = "ja";
572         }
573
574         if ($schalter eq "ja") {
575             $_ =~ m/(\d+\.\?\d+)\s+=>\s+(\d+\.\?\d*)/;
576             if (defined ($2) && $2 == 100) {
577                 close(MASSEDATEI);
578                 return($1);
579             }
580         }
581     }
582 }
583
584 close(MASSEDATEI);
585 }

```

```

580
581 sub ausgabe_schreiben{
582
583   my ($masse_gesucht,$ref_ergebnis,$ref_valenzen) = @_;
584   my (%ergebnis_diff_drin,%ergebnis_diff_gross);
585   my (@ergebnis_diff_drin,@ergebnis_diff_gross);
586   my ($differenz,$dbae,$summenformel,$masse);
587   my ($differenz_format,$masse_format,$S_formel_format,$dbae_format);
588
589   foreach $masse (keys %$ref_ergebnis) {
590
591     $differenz = abs ($masse - $masse_gesucht);
592     $summenformel = ${$ref_ergebnis}{$masse};
593
594     if ($differenz < 20 ) {
595
596       $dbae = &dbae_errechnen($ref_valenzen,$summenformel);
597
598       foreach (keys %ergebnis_diff_drin) {
599         $differenz .= "0" if $_ == $differenz;
600       }
601
602       $ergebnis_diff_drin{$differenz} = [$masse,$summenformel,$dbae];
603
604     } else {
605
606       $dbae = &dbae_errechnen($ref_valenzen,$summenformel);
607
608       foreach (keys %ergebnis_diff_gross) {
609         $differenz .= "0" if $_ == $differenz;
610       }
611
612       $ergebnis_diff_gross{$differenz} = [$masse,$summenformel,$dbae];
613     }
614   }
615
616   @ergebnis_diff_drin = sort by_number keys(%ergebnis_diff_drin);
617   @ergebnis_diff_gross = sort by_number keys(%ergebnis_diff_gross);
618
619   open (ERGEBNIS,">./ergebnis.dat")
620   || die("Kann_Datei_/ergebnis.dat_nicht_oeffnen_.$!");
621
622   foreach (@ergebnis_diff_drin) {
623     $differenz_format = $_;
624     $masse_format = $ergebnis_diff_drin{$_}[0];
625     $S_formel_format = $ergebnis_diff_drin{$_}[1];
626     $dbae_format = $ergebnis_diff_drin{$_}[2];
627     write (ERGEBNIS);
628   }
629   close (ERGEBNIS);
630
631   open (ERGEBNIS,">./ergebnis_rest.dat")
632   || die("Kann_Datei_/ergebnis_rest.dat_nicht_oeffnen_.$!");
633
634   print (ERGEBNIS" Gesuchte_____gefundene_____Abweichung_____
        Doppelbindungs-_____Zusammensetzung\n");

```


ANHANG B. PROGRAMM ZUR AUSWERTUNG VON MASSENSPEKTREN

```
685  $dbae *= 0.5;
686  $dbae += 1;
687  return($dbae);
688 }
689
690 sub by_number{
691
692  $a <=> $b;
693 }
```

Anhang C

Verwendete Geräte

C.1 Massenspektrometer

Massenspektrometer: Finnigan MAT, Typ SSQ 7000

C.2 DIP-Messungen

Die **DIP**-Messungen wurden in zwei Temperaturbereichen durchgeführt:

Temperaturbereich 50–300 °C: In diesem Temperaturbereich wurde die beheizbare Probenhalterung des Massenspektrometers verwendet. Als Probenriegelmaterial wurde hier Aluminium verwendet. Die Heizrate betrug 1 °C/s, womit sich eine Gesamtmessdauer von ≈ 42 Minuten ergab.

Temperaturbereich 50–800 °C: In diesem Temperaturbereich wurde die beheizbare Probenhalterung **DCP 12HF** der Firma IGT-WEINHEIM verwendet, die mit Hilfe der Temperaturregeleinheit **ETC 12HF** gesteuert wurde (ebenfalls IGT-WEINHEIM). Aufgrund der hohen Temperaturen wurde hier Quarzglas als Probenriegelmaterial verwendet. Wiederum betrug die Heizrate 1 °C/s, womit sich eine Gesamtmessdauer von ca. zwei Stunden ergab.

C.3 Gaschromatograph

Gaschromatographischer Aufbau:

- **Gaschromatograph:** Varian 3400 CX
- **Kapillarsäule 1:** Typ: BP 20 der Firma SGE; Länge: 25 m; Innendurchmesser: 0,22 mm; Schichtdicke: 0,25 μm
- **Kapillarsäule 2:** Typ: BPX5 der Firma SGE Länge: 25 m; Innendurchmesser: 0,22 mm; Schichtdicke: 0,25 μm
- **Trägergas:** He(4.6), 10 psi Vordruck

- **Split:** ca. 30 mL/min
- **Injektor:** Varian 1078
- **Ionenquelle:** 150 °C
- **GC–Temperaturprogramm 1:** Injektor: 220 °C; Säule: von 140 °C – 250°C, Heizrate 11 °C/min; Transferline: 280 °C
- **GC–Temperaturprogramm 1:** Injektor: Temperaturprogramm 50 °C – 250 °C, Heizrate 11 °C/min; °C; Säule: Temperaturprogramm von 50 °C – 250 °C, Heizrate 11 °C/min; Transferline: 50 °C–250 °C

C.4 Hochfrequenzapparatur

Typ: Muegge MW-GIRYJA1540-1K2-026
HF–Leistung: 1200 W
Frequenz: 2,45 GHz

C.5 IR–Spektrometer

IR–Spektrometer: Bruker; FT–IR Tensor 27, ATR Modul, OPUS Version 4.0

C.6 Pulverdiffraktometer

Pulverdiffraktometer: Stoe, Stadi P, PSD, Cu-K α , Software WinX^{POW}

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebene Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Hannover, den 11. Januar 2007

Kai Köhler

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Kai Köhler
Anschrift	Steigertahlstraße 15 30451 Hannover
Telefon	(0511) 1237929
Staatsangehörigkeit	deutsch
Geburtsdatum	22.11.1977
Geburtsort	Hildesheim
Eltern	Dipl. Ing. Reinhard Köhler Regina Köhler

Schulbildung

1984 bis 1988	Grundschule Nordstemmen
1988 bis 1990	Orientierungsstufe Nordstemmen
1990 bis 1994	Gymnasium Sarstedt
	Juli 1994: Erweiterter Sekundarabschluß I
1994 bis 1997	Gymnasiale Oberstufe am Gymnasium Sarstedt
	Juni 1997: Abitur

Zivildienst

August 1997 bis August 1998	Zivildienst im Studentenwerk Hannover
--------------------------------	---------------------------------------

Hochschulausbildung

Oktober 1998	Aufnahme des Studiums der Chemie an der Universität Hannover
September 2000	Diplomvorprüfung
Mai 2003	mündliche Diplomsprüfung
Juni bis Dezember 2003	Diplomarbeit am Institut für anorganische Chemie der Universität Hannover
	Thema: Plasmachemische Reaktionen mit Stickstoff
seit Januar 2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für anorganische Chemie Hannover

Literaturverzeichnis

- [1] HOLLAHAN, JOHN R. und ALEXIS T. BELL: *Techniques and Application of Plasma Chemistry*. Wiley Interscience Publication, 1974.
- [2] FRANZ, GERHARD: *Kalte Plasmen; Grundlagen, Erscheinungen, Anwendungen*. Springer Verlag, 1990.
- [3] BERGMANN, SCHÄFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik; Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten*, Band 5. Walter de Gruyter, 2 Auflage, 2006.
- [4] FRANZ, GERHARD: *Kalte Plasmen*. Springer Verlag, 1990.
- [5] A.N. WRIGHT, C.A. WINKLER: *Active Nitrogen*. Academic Press, New York, 1968.
- [6] BROWN, R. und C.A. WINKLER: *The chemical behavior of active nitrogen*. *Angewandte Chemie, International Edition*, 9(3):181–254, 1970.
- [7] HAEFER, RENE A.: *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*. Springer Verlag, 1987.
- [8] STILLER, W.: *Nichtthermisch aktivierte Chemie*. Birkenhäuser Verlag, 1987.
- [9] KONUMA, MITSUHARU: *Plasma Techniques for Film Deposition*. Alpha Science International Ltd., 2005.
- [10] DROST, H.: *Plasmachemie*. Akademie Verlag Berlin, 1978.
- [11] MASSEY, H. S. W.: *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Band 2. Oxford University Press, 1962.
- [12] GUERRA, V., P.A. SÁ und J. LOUREIRO: *Kinetic modeling of low-pressure nitrogen discharges and post-discharges*. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 28:125–152, 2004.
- [13] POLAK, L.S.: *Plasma Chemistry*. Cambridge International Science Publication, 1998.
- [14] GUERRA, V., E. GALOASKAROV und J. LOUREIRO: *Dissociation mechanisms in nitrogen discharges*. *Chemical Physics Letters*, 6:576–581, 2003.
- [15] DIAMY, A. M., L. HOCHARD, J. C. LEGRAND und A. RICARD: *Concentrations of active species in the flowing afterglow of a nitrogen microwave Plasma*. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 18(4):447–460, 1998.

- [16] BABAYAN, S.E., G. DING, G. R. NOWLING, X. YANG und R. F. HICKS: *Characterisation of the active species in the afterglow of a nitrogen and helium atmospheric-pressure plasma*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 22(2):255–269, 2002.
- [17] LOUREIRO, J., P.A. SÁ und V. GUERRA: *Role of long-lived $N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu)$ molecules and $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ and $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ states in the light emissions of an N_2 afterglow*. Journal of Physics D: Applied Physics, 34:1769–1778, 2001.
- [18] TANAKA, Y., F.R. INNES und A.S. JURSA: *Absorption Spectra of the pink and Lewis-Rayleigh afterglows of Nitrogen in the vacuum-UV region*. The Journal of chemical physics, 42(4):1183–1198, 1964.
- [19] LOUREIRO, J., P.A. SÁ und V. GUERRA: *On the difficulty of of $N(^4S)$ atom recombination to explain the appearance of the pink afterglow in a nitrogen N_2 flowing discharge*. Journal of Physics D: Applied Physics, 39:122–125, 2006.
- [20] BOENIG, H. V.: *Fundamentals of plasma chemistry and technology*. Lancaster Technomic Publishing Co., 1988.
- [21] JAKUBITH, MANUEL: *Grundoperationen und chemische Reaktionstechnik*. Wiley-VCH, 1994.
- [22] WAGNER, H. E., R. BRANDENBURG, K. V. KOZLOV, A. SONNENFELD, P. MICHEL und J. F. BEHNKE: *The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment*. Vacuum, 71:417–436, 2003.
- [23] *Plasmatechnik; Prozessvielfalt und Nachhaltigkeit*. Bundesministerium für Bildung und Forschung, Referat für Öffentlichkeitsarbeit, 2000.
- [24] PFEFFER, E.: *Thermal Plasma Technology: Where Do We Stand and Where Are We Going*. Plasma Chemistry and Processing, 19(1):1–31, 1999.
- [25] LANDT, U.: *Developments in Inorganic Arc Plasma Chemistry*. Angewandte Chemie International Edition, 9(10):780–792, 1970.
- [26] CARDINAUD, CHRISTOPHE, MARIE-CLAUDE PEIGNON und PIERRE-YVES TESSIER: *Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nanotechnologies*. Applied Surface Science, 164:72–83, 2000.
- [27] UNGER, EUGEN: *Die Erzeugung dünner Schichten; Das PECVD-Verfahren: Gasphasenabscheidung in einem Plasma*. Chemie in unserer Zeit, 25(3):148–158, 1991.
- [28] WÖHLE, J. und K. T. RIE: *Plasmagestützte Beschichtung von Bauteilen bei niedrigen Temperaturen*. Vakuum in Forschung und Praxis, 6:383–387, 2000.
- [29] EISENBERG, ST.: *Plasma-CVD*. Mat.-wiss. u. Werkstofftech., 20:429–438, 1989.
- [30] RIE, K. T., TH. LAMPE und S. STRÄMKE: *Neue Entwicklungen zur Herstellung von Hartstoffschichten mittels Plasma-CVD*. Z. Werkstofftechnik, 17:109–114, 1986.

- [31] RIE, K. T., A. GEBAUER, J. WÖHLE, G. ERKER, R. MOHR und C. SARTER: *Abscheidung von Hartstoffschichten des Typs (B,C,N) bei niedrigen Beschichtungs-temperaturen im PACVD-Prozeß*. Mat.-wiss. u. Werkstofftech., 25:431–434, 1994.
- [32] BROSEIT, E. und H. M. GABRIEL: *Beschichten nach dem CVD-Verfahren*. Z. Werkstofftechnik, 11:31–40, 1980.
- [33] KLEINSTEUBER, S., D. RATHJEN und J. SCHEINPFLUG: *Plasmagestützte reaktive Abscheidung von Verschleißschutzschichten auf der Basis des Stoffsystems Bor-Kohlenstoff-Stickstoff (B_xC_yN_z)*. Mat.-wiss. u. Werkstofftech., 30:14–20, 1999.
- [34] RIE, K. T., A. GEBAUER, J. WÖHLE und M. WEBER: *Abscheidung leitender und nicht leitender Hartstoffschichten auf metallischen und keramischen Werkstoffen mittels Hochfrequenz-Plasma-CVD*. Mat.-wiss. u. Werkstofftech., 24:392–396, 1993.
- [35] BINNEWIES, M. und E. MILKE: *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. Wiley VCH, 1999.
- [36] SCHAFFNIT, C., L. THOMAS, F. ROSSI und R. HUGON AMD Y. PAULEAU: *Plasma diagnostics of r.f. PACVD of boron nitride using a BCl₃-N₂-H₂-Ar gas mixture*. Surface and coating Technology, 98:1262–1266, 1998.
- [37] ROSSI, F., C. SCHAFFNIT, L. THOMAS, H. DEL PUPPO und R. HUGON: *Plasma assisted chemical vapour deposition of boron nitride coatings from using BCl₃-N₂-H₂-Ar gas mixture*. Vacuum, 52:169–181, 1999.
- [38] WELZEL, THOMAS: *Plasmadiagnostische Charakterisierung der Magnetronentladung zur c-BN Abscheidung*. Doktorarbeit, Universität Chemnitz, 1998.
- [39] LANG, RAINER, HEINRICH NÖTH, PETER OTTO und WOLFGANG STORCH: *Synthese und Charakterisierung von Tris(dihalogenboryl)aminen*. Chem. Ber., 118:86–96, 1985.
- [40] GMELIN: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Band 51, 17 der Reihe *Borverbindungen; Borazin und Derivate*. Springer Verlag, 8 Auflage, 1978.
- [41] PAETZOLD, P.: *New perspectives in boron-nitrogen chemistry-I*. Pure and Applied Chemistry, 63(3):345–350, 1991.
- [42] NÖTH, HEINRICH, GILBERT GEISBERGER, GERALD LINTI, DIRK LODERER, WILFRIED RATTAY und ERIK SALZBRENNER: *Recent advances in boron-nitrogen chemistry-II*. Pure and Applied Chemistry, 63(3):351–355, 1991.
- [43] ROSSO, JEAN-CLAUDE: *Le borazène et ses dérivés*. Chimie et industrie, 98(3):389–396, 1967.
- [44] NIEDENZU, K.: *Neue Entwicklungen in der Chemie der Aminoborane*. Angewandte Chemie, 76(4):168–175, 1964.
- [45] MELLON, E.K. und J.J. LAGOWSKI: *The Borazines*. Inorganic Chemistry and Radiochemistry, 5:259–305, 1963.

- [46] NIEDENZU, K. und J.W. DAWSON: *Boron-Nitrogen Compounds*. Springer Verlag, 1965.
- [47] GMELIN: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Band 46, 15 der Reihe *Borverbindungen; Amin-Borane*. Springer Verlag, 8 Auflage, 1977.
- [48] GMELIN: *Gmelin Handbook of inorganic and Organometallic Chemistry*, Band 3a; 4th Supplement der Reihe *Boron and Nitrogen*. Springer verlag, 8 Auflage, 1991.
- [49] GMELIN: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Band 2; 1st Supplement der Reihe *Boron Compounds*. Verlag Chemie, 8 Auflage, 1968.
- [50] GMELIN: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Band 13; Teil 1 der Reihe *Borverbindungen*. Verlag Chemie, 8 Auflage, 1974.
- [51] EYHUSEN, SÖREN: *Phase formation processes in the synthesis of boron nitride thin films*. Doktorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 2005.
- [52] KONYASHIN, IGOR, JOACHIM BILL und FRITZ ALDINGER: *Plasma-Assisted CVD of Cubic Boron Nitride*. *Chemical Vapour Deposition*, 3(5):239–255, 1997.
- [53] ARYA, S. P. S. und A. D' AMICO: *Preparation, Properties and Application of Boron Nitride Thin Films*. *Thin Solid Films*, 157:267–282, 1988.
- [54] PAINE, ROBERT T. und CHAITANYA K. NARULA: *Synthetic routes to Boron Nitride*. *Chem. Rev*, 90:73–91, 1990.
- [55] GISSLER, W.: *Preparation and characterisation of cubic boron nitride and Metal Boron Nitride Films*. *Surface and Interfacial Analysis*, 22:139–148, 1994.
- [56] CHOY, K. L.: *Chemical vapour deposition of coatings*. *Processes in Material Science*, 48:57–170, 2003.
- [57] PAL, M. und A. K. PAL: *Synthesis of cubic boron nitride films by inductively coupled plasma CVD technique*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37:261–268, 2004.
- [58] BEWILOGUA, K., J. BUTH, H. HÜBSCH und M. GRISCHKE: *Preparation of c-BN containing films by reactive r.f sputtering*. *Diamond and related Materials*, 2:1206–1210, 1993.
- [59] SCHÜTZ, A., K. BEWILOGUA, H. LÜTHJE, S. KOUPTSIDIS und S. JÄGER: *Cubic boron nitride films prepared by reactive r.f sputtering and d.c. sputtering from different boron containing targets*. *Surface and coating Technology*, 74-75:717–722, 1995.
- [60] KONYASHIN, IGOR, BEVERLEY INKSON, JOACHIM BILL, FRITZ ALDINGER, VALERY KHVOSTOV, ALEXEY BREGADZE, MALVINA GUSEVA und VLADIMIR BABAEV: *Deposition of cubic boron nitride in hydrogen Plasma*. *Chemical Vapour Deposition*, 4(4):125–129, 1998.
- [61] SACHDEV, HERMANN: *Festkörper für Extrembedingungen- Hauptgruppenelement Hartstoffe*. *Nachrichten aus der Chemie*, 51:911–916, 2003.

- [62] DEB, B., R. K. ROY und A. K. PAL: *Effect of ion energy and ion current on the synthesis of c-BN films by r.f. plasma CVD*. Phys. stat. sol., 198(1):111–120, 2003.
- [63] SCHUMACHER, ALAIN: *Untersuchungen zur Synthese von c-BN Schichten mit ECWR-PACVD und Boran Ammonia als Eduktmaterial*. Doktorarbeit, Universität Kaiserslautern, 2000.
- [64] GOPINATHAN, M. S., M. A. WHITEHEAD, C. A. COULSON, J. R. CARRUTHERS und J. S. ROLLETT: *A Reinvestigation of the Crystal and Molecular Structure of Hexachloroborazine*. ACBCAR, 30:731–737, 1974.
- [65] PAETZOLD, P. I.: *Hexachlorborazin*. Z. Anorg. Allgem. Chem, 47:326, 1963.
- [66] HAASNOOT, J. G. und W. L. GROENEVELD: *Preparation and Properties of Hexachloroborazine*. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 3:597–601, 1967.
- [67] WIBERG, NILS, FRIEDRICH RASCHIG und KARL HEINZ SCHMIDT: *N-Halogen-Silylamine; Zur Chemie der N-Halogen-Hexamethyldisilazane*. J. Organometal. Chem., 10:29–40, 1967.
- [68] HAASNOOT, J. G., G. C. VERSCHOOR, C. ROMERS und W. L. GROENEVELD: *On the crystal and moleculare structure of Hexachloroborazine*. Acta. Cryst., B 28:2070–2073, 1972.
- [69] GOPINATHAN, M. S., M. A. WHITEHEAD, C. A. COULSON, J. R. CARRUTHERS und J.S. ROLLETT: *A reinvestigation of the crystal and moleculare structure of Hexachloroborazine*. Acta. Cryst, B 30:731–737, 1974.
- [70] DEHNICKE, KURT und VICENTE FERNÁNDEZ: *2,4,6-Tribrom-1,3,5-tris(dibromboryl)borazin*. Chem. Ber., 109:488–492, 1976.
- [71] HOLLEMAN, A. F. und WIBERG: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, 101 Auflage, 1995.
- [72] GMELIN: *Handbook of Inorganic Chemistry*, Band 3; 3rd Supplement der Reihe *Boron and Nitrogen, Fluorine*. Springer Verlag, 8 Auflage, 1988.
- [73] SACHDEV, HERMANN: *Festkörper für Extrembedingungen; Hauptgruppenelement-Hartstoffe*. Nachrichten aus der Chemie, 51:911–916, 2003.
- [74] CHRISTIANSEN, N.E. und I. GORCZYCA: *Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure*. Physical Review B, 50(7):4397–4415, 1994.
- [75] PEASE, R.S.: *An X-Ray Study of boron Nitride*. Acta Crystallographica, 5:356–361, 1952.
- [76] HORSTMANN, STEFAN, ELISABETH IRRAN und WOLF SCHNICK: *Synthesis and Crystal Structure of Phosphorus(V) Nitride α -P₃N₅*. Angewandte Chemie International Edition, 36(17):1873–1875, 1997.

- [77] LECLERCQ, J.L., J. DURAND, L. COT, R. BERJOAN und C. DUPUY: *Plasma-enhanced chemical vapor deposition of phosphorus nitride thin films: Auger spectroscopy characterisation*. Applied Surface Science, 59:289–297, 1992.
- [78] SCHNICK, WOLFGANG: *Phosphorus(V)nitrides: Preparation, Properties, and possible Application of new solid state materials with structural analogies to phosphates and silicates*. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 76:183–186, 1993.
- [79] VEPŘEK, S., Z. IQBAL, J. BRUNNER und M. SCHÄRLI: *Preparation and properties of amorphous nitride prepared in a low-pressure plasma*. Philosophical Magazine B, 43(3):527–547, 1981.
- [80] SCHNICK, WOLFGANG, JAN LÜCKE und FRANK KRUMEICH: *Phosphorus Nitride P₃N₅: Synthesis, Spectroscopic and electron microscopic investigation*. Chem. Mater., 8:281–286, 1996.
- [81] AHMAD, K. IMTIAZ und PETER A. HAMILTON: *The Fourier transform infrared spectrum of PN*. Journal of Molecular Spectroscopy, 169(1):286–291, 1995.
- [82] MAKI, ARTHUR G. und FRANK J. LOVAS: *The infrared spectrum of phosphorus nitride (³¹P¹⁴N) near 1300 cm⁻¹*. Journal of Molecular Spectroscopy, 85(2):368–374, 1981.
- [83] SHAW, R. A., B. W. FITZSIMMONS und B. C. SMITH: *The Phosphazenes (Phosphornitrilic Compunds)*. Chem. Rev, 62:247–281, 1962.
- [84] GLERIA, MARIO und ROGER DE JAEGER: *Aspects of Phosphazene Research*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 11(1):1–45, 2001.
- [85] BULLEN, G. J.: *An Improved Determination of the Crystal Structure of Hexachlorocyclotriphosphazene*. Journal of the Chemical Society (A), Seiten 1450–1453, 1971.
- [86] MORKOÇ, HADIS: *Nitride Semiconductors and Devices*. Springer Verlag, 1999.
- [87] UNTERWEISER, PAUL M. und ALLEN G. GRAY: *Source Book on Nitriding*. American Society of Metals, 1977.
- [88] STRITE, S. und H.MORKOÇ: *GaN, AlN and InN: An Overview*. Journal of Vacuum Science and Technology B, 10(4):1237–1266, 1992.
- [89] EDGAR, J. H.: *Prospects for device implementation of wide band gap semiconductors*. Journal of Materials Research, 7(1):235–252, 1992.
- [90] RICE, ROY W.: *Ceramic Processing: An overview*. AIChE Journal, 36(4):481–510, 1990.
- [91] SCHNICK, WOLFGANG: *Solid State Chemistry with Nonmetal Nitrides*. Angewandte Chemie International Edition, 32:806–818, 1993.

- [92] CHORLEY, RICHARD W. und PETER W. LEDNOR: *Synthetic Routes to high area non-oxide Materials*. Advanced Materials, 3(10):474–485, 1991.
- [93] CALLISTER, WILLIAM D.: *Materials science and engineering : An introduction*. John Wiley and Sons, 7 Auflage, 2006.
- [94] MATTOX, W. J. Schutzrecht G. B. Pat. 1313174, Chemical Abstract 79, 1973.
- [95] HOCH, M. und K.M. NAIR: *Preparation and Characterisation of Ultrafine Powders of Refractory Nitrides: Al, AlN and Si₃N₄*. American ceramic society bulletin, 58, 1979.
- [96] LANGE, HORST, GERHARD WÖTTING und GERHARD WINTER: *Siliciumnitrid - Vom Pulver zum keramischen Werkstoff*. Angewandte Chemie, 103:1606–1625, 1991.
- [97] CAMPS, ENRIQUE, STEPHEN MUHL, O. ALVAREZ-FREGOSO, J.A. JUAREZ-ISLAS, OSCAR OLEA und SAÚL ROMERO: *Microwave Plasma nitriding of pure iron*. Journal of Vacuum Science and Technology A, 17(4):2007–2014, 1999.
- [98] SAHARA, MASATO, TAKAYASU SATO, SHOGERU ITO und KAZUO AKASHI: *R.F. plasma nitriding of pure iron and stainless steel*. Materials Chemistry and Physics, 54:123–126, 1998.
- [99] BALDWIN, M.J., G.A. COLLINNESS, M.P. FEWELL, C.C. HAYDON, S. KUMAR, K.T. SHORT und J. TENDYS: *The Low-Pressure R.F. Plasma as a medium for Nitriding Iron and Steel*. Jpn. J. Appl. Physics, 36:4941–4948, 1997.
- [100] GRILL, A und D. ITZHAK: *Nitriding of AISI M2 tool steel in an inductive R.F. Plasma*. Thin Solid Films, 101:219–222, 1983.
- [101] ZHAO, C., C.X. LI, H. DONG und T. BELL: *Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism*. Surface and coating technology, 2006. Article in Press.
- [102] ALVES, C., F.O. DE ARAÚJO, K.J.B. RIBEIRO, J.A.P. DA COSTA, R.R.M. SOUSA und R.S. DE SOUSA: *Use of cathodic cage in Plasma nitriding*. Surface and coating technology, 2006. Article in Press.
- [103] FIGUEROA, C.A. und F. ALVAREZ: *New pathways in plasma nitriding metal alloys*. Surface coating and technology, 200:498–501, 2005.
- [104] QUAST, M., P. MAYR, H. STOCK, H. PODLESÁK und B. WIELAGE: *In situ and ex situ examination of plasma nitriding of aluminium alloys*. Surface coating and technology, 135:238–249, 2001.
- [105] PEELAMEDU, D. und K.J. RAO: *Microwave-Assisted synthesis of Aluminium Nitride*. Advanced Materials, 7(2):177–179, 1995.
- [106] WHITTAKER, A.G. und D.M. MINGOS: *Microwave-assisted Solid-state Reactions involving Metal Powders and Gases*. J. Chem. Soc. Dalton Trans., Seiten 2541–2543, 1993.

- [107] BALITSKII, O.A., V.P. SAVCHYN, P.J. STAKHIRA und N.N. BERCHENKO: *Thermal and plasma nitridation of GaSe crystal*. Vacuum, 67:69–73, 2002.
- [108] MORADSHAHI, M., T. TAVAKOLI, S. AMIRI und SH. SHAYEGANMEHR: *Plasma nitriding of Al alloys by DC glow discharge*. Surface and coating technology, 201:567–574, 2006.
- [109] SHIBUTAMI, T., Y. KANZAKI und O. MATSUMOTO: *Nitriding of Titanium in Microwave discharges*. Journal of less common Metals, 113:177–187, 1985.
- [110] KONUMA, M. und O. MATSUMOTO: *Nitriding of Zirconium in a radio frequency discharge*. Journal of less common Metals, 55:97–102, 1977.
- [111] KONUMA, M. und O. MATSUMOTO: *Nitriding of Titanium in a radio frequency discharge*. Journal of less common Metals, 52:145–152, 1977.
- [112] HOUMES, J.D. und H.C. LOYE: *Plasma Nitriding of Metal Oxides*. Chem. Mater., 8:2551–2553, 1996.
- [113] MALCOM W. CHASE, JR.: *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, Band Part I; Al-Co. American Chemical Society, 4 Auflage, 1998.
- [114] MALCOM W. CHASE, JR.: *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, Band Part II; Cr-Zr. American Chemical Society, 4 Auflage, 1998.
- [115] PAUSCHMANN, H.: *Untersuchungsmethoden in der Chemie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 3. Auflage, 1997.
- [116] QUELLHORST, H.: *Chlorsiloxane: Hydrolytische Bildung, chromatographische Trennung und massenspektrometrische Charakterisierung*. Doktorarbeit, Universität Hannover, 1998.
- [117] SÖGER, NICOLA: *Hydrolyse von Methylchlorsilanen*. Diplomarbeit, Universität Hannover, 1998.
- [118] SÖGER, NICOLA: *Hydrolytische Darstellung, Stabilisierung und massenspektroskopische Charakterisierung von Siloxanen und Siloxanolen*. Doktorarbeit, Universität Hannover, 2002.
- [119] SCHIEFENHÖVEL, NILS: *Beiträge zur Untersuchung der Reaktion von SiCl_4 und GeCl_4 mit N_2 , NH_3 , PH_3 , H_2O und CH_4* . Doktorarbeit, Universität Hannover, 2003.
- [120] OEHME, MICHAEL: *Praktische Einführung in die GC/MS-Analytik mit Quadrupolen*. Hüthig Verlag Heidelberg, 1996.
- [121] M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 4. Auflage, 1995.
- [122] STUART, BARBARA H.: *Infrared spectroscopy : fundamentals and applications*. Wiley, 2004.

- [123] PECHARSKY, VITALIJ K. und PETER Y. ZAVALIJ: *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer, 2005.
- [124] MASSA, WERNER: *Kristallstrukturbestimmung*. Teubner, 3 Auflage, 2002.
- [125] BORCHERT-OTT, WALTER: *Kristallographie*. Springer, 6 Auflage, 2002.
- [126] BURYAN, MICHAEL: *Entwicklung von Auslegungsprinzipien für mikrowellen- und gasbeheizte Hybrid-Sinteröfen*. Doktorarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2004.
- [127] STEGER, EBERHARD: *Zur Konstitution des Phosphams und verwandter Verbindungen auf Grund der Infrarotspektren*. Chemische Berichte, 94(1):266–272, 1961.
- [128] GEICKE, R., H. PERRY und G. RUPPRECHT: *Normal Modes of Hexagonal Boron Nitride*. Physical Review, 146(2):543–547, 1966.
- [129] AHLRICHS, R., M. BÄR, M. HÄSER, H. HORN und C. KÖLMEL: *Electronic Structure Calculation on Workstation Computers: The Program System TURBOMOLE*. Chem. Phys. Letters, 162:165, 1989.
- [130] LEROY, G., M. SANA und C. WILANTE: *Evaluation of the bond energy terms for various types of nitrogen–nitrogen bonds*. Theoretica Chimica Acta, 85:155–166, 1993.
- [131] STEM, MICHELLE R. und JOEL F. LIEBMAN: *Interplay of Thermochemistry and Structural Chemistry*. Structural Chemistry, 16(6):593–603, 2005.
- [132] EICKORN, K., F. WEIGAND, O. TREULER und R. AHLRICHS: *Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials*. Theor. Chem. Acc, 97:119, 1997.
- [133] EICKORN, K., O. TREULER, H. ÖHM M. HÄSER und R. AHLRICHS: *Auxiliary basis sets to approximate coulomb potentials*. J. Chem. Phys. Letters, 242:652, 1995.
- [134] TREULER, O. und R. AHLRICHS: *Efficient Molecular Numerical Integration Schemes*. J. Chem. Phys, 102:346, 1995.
- [135] SCHÄFER, A., C. HUBER und R. AHLRICHS: *Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr*. J. Chem. Phys., 100:5829, 1994.
- [136] ENGEL, THOMAS und PHILIP REID: *Physikalische Chemie*. Pearson Studium, 2006.
- [137] ALLCOCK, H.R. und D. B. PATTERSON: *Ring-Ring and Ring-Chain Equilibration of Dimethylphosphazenes. Relationship to Phosphazene Polymerisation*. Inorganic Chemistry, 16(1):197–200, 1977.
- [138] FLUCK, E. und R. HÖSLE: *Trichlorphosphazophosphordichlorid $\text{Cl}_3\text{P} = \text{N} - \text{PCl}_2$* . Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie, 458:103–107, 1979.

- [139] HELIOUI, MONCEF, ROGER DE JAEGER, EMILE PUSKARIC und JOSEPH HEUBEL: *Nouvelle préparation de polychlorophosphazènes linéaires*. Macromol. Chem, 183:1137, 1982.
- [140] BECKE-GEOHRING, MARGOT, THEO MANN und HANS DIETRICH EULER: *Die Synthese von zwei neuen Phosphornitrid-chloriden*. Chemische Berichte, 94:193–198, 1961.
- [141] EMSLEY, J., JOYCE MOORE und P. B. UDY: *A new and simple Method of preparing Dichlorophosphinylphosphorimidic Trichloride*. J. Chem. Soc. (A), Seiten 2863–2864, 1971.
- [142] ÇIL, EROL, MUSTAFA ARSLAN, FATIH ASLAN und A. IHSAN ÖZTÜRK: *The synthesis and characterisation of aryloxy-linear phosphazenes*. Phosphor, Sulfur and Silicon, 178:1037–1046, 2002.
- [143] ÖZTÜRK, A. IHSAN, FATIH ASLAN, EROL ÇIL MUSTAFA ARSLAN und ADEM KILIÇ: *The synthesis and characterisation of cycloalkoxy-linear phosphazenes*. Phosphor, Sulfur and Silicon, 178:2097–2105, 2003.
- [144] JAEGER, ROGER DE und MARIO GLERIA: *Poly(organophosphazenes) and Related compounds: Synthesis, Properties and Application*. Prog. Polym. Sci., 23:179–276, 1998.
- [145] R. DE JAEGER, G. D'HALLUIN NAD, J.P. CHAMBRETTE und PH. POTIN: *Synthesis of Poly(dichlorophosphazenes) from $\text{Cl}_3\text{P} = \text{N} - \text{PCl}_2$* . Macromolecules, 25:1254–1258, 1992.
- [146] SULLIVAN, JACK M.: *Ammoniated Phosphornitrilic Amides, Imides, and Nitrides*. Inorganic Chemistry, 15(5):1055–1059, 1976.
- [147] WILKENING, A.: *Schrittweiser Aufbau von Si–O–Gerüsten*. Doktorarbeit, Universität Hannover, 1998.
- [148] KÖHLER, KAI: *Plasmachemische Reaktionen mit Stickstoff*. Diplomarbeit, Universität Hannover, 2003.
- [149] LAPPERT, M.F. und G. SRIVASTAVA. Proc. Chem. Soc. London, 20, 1964.
- [150] MÜLLER, L. und S. HEIN: *Private Communications*.