

**Festkörper-NMR-Studien zur Charakterisierung  
neuer Si-(B)-C-N-Keramiken  
auf der Basis von Polysilazanen und Poly(silylencarbodiimiden)**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

von  
Frank Berger  
aus Kernen i.R.

Hauptberichter: Prof. Dr. K. Müller  
Mitberichter: Prof. Dr. H. Bertagnolli  
Tag der mündlichen Prüfung: 14.08.2003

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart  
2003



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Juli 1999 bis August 2003 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Müller. Die Themenstellung erfolgte in Kooperation mit Herrn Prof. Dr. F. Aldinger vom Pulvermetallurgischem Laboratorium des Max-Planck-Instituts für Metallforschung in Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Müller für die Überlassung des interessanten Themas sowie die zahlreichen sowie wertvollen Anregungen und Diskussionen bei der Anfertigung der Arbeit sowie für das hervorragende Arbeitsklima.

Ebenfalls danke ich Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli für seine Tätigkeit als Mitberichter.

Ferner gilt mein Dank

Herrn Dr. habil. M. Weinmann, Frau Dr. A. Müller, Herrn M. Hörz, Frau S. Prinz und Herrn P. Gerstel für die Herstellung sowie für die Bereitstellung der zu untersuchenden Materialien und für die vielen wertvollen Anregungen,

den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. K. Müller Frau J. Schmider, Herrn P. Wolfangel, Herrn J. Schuhmacher, Frau S. Neumann-Singh, Herrn R. Lehnert, Herrn J. Garibay, Herrn G. Srinivasan, Herrn T. Handel, Herrn T. Viefhaus für ihre Hilfsbereitschaft und das freundschaftliche Arbeitsklima,

Frau D. Zauser, Frau G. Bräuning und Frau A. Hirtler für die Unterstützung bei labor-technischen Fragestellungen und Problemen,

den Mitarbeitern der technischen Werkstatt Herrn J. Graff, Herrn P. Haller und Herrn W. Ottmüller für die Bearbeitung zahlreicher technischer Probleme,

Herrn J. Huske für die Behebung aller Probleme elektronischer Natur,

meiner Freundin Brigitte für die großartige seelische und moralische Unterstützung.

Abschließend bedanke ich mich bei meinen Eltern, die mich während des Studiums und der sich anschließenden Promotion begleitet und in jeglicher Hinsicht großartig unterstützt haben.

# Inhaltsverzeichnis

1	<b>Einleitung</b> .....	1
2	<b>Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie</b> .....	5
2.1	Kernspin-Wechselwirkungen.....	5
2.1.1	Kernspin-Wechselwirkungen mit äußeren Magnetfeldern.....	5
2.1.2	Kernspin-Wechselwirkungen mit inneren Magnetfeldern.....	7
2.1.2.1	<i>Allgemeines</i> .....	7
2.1.2.2	<i>Chemische Verschiebung und chemische Verschiebungsanisotropie</i> .....	8
2.1.2.3	<i>Dipolare Kopplung</i> .....	10
2.1.2.4	<i>Quadrupolwechselwirkung</i> .....	11
2.2	Messung der kernmagnetischen Resonanz .....	14
2.3	Hochauflösende Festkörper-NMR-Spektroskopie.....	16
2.3.1	Magic Angle Spinning (MAS).....	16
2.3.1.1	<i>MAS bei Wechselwirkungen 1. Ordnung</i> .....	16
2.3.1.2	<i>MAS bei Wechselwirkungen 2. Ordnung</i> .....	18
2.3.2	Echo-Experimente.....	21
2.3.2.1	<i><sup>11</sup>B-Spin-Echo-Experimente</i> .....	21
2.3.3	Doppelresonanzexperimente.....	24
2.3.3.1	<i>Protonenbreitbandentkopplung</i> .....	24
2.3.3.2	<i>Kreuzpolarisation (CP)</i> .....	24
2.3.3.3	<i>RAMP-(CP)-Technik</i> .....	28
2.3.3.4	<i>Spectral-Editing-Technik</i> .....	29
2.3.3.5	<i>REDOR-Technik</i> .....	32
3	<b>Grundlagen der ESR-Spektroskopie</b> .....	35
4	<b>Herstellung von Si-(B)-C-N Keramiken</b> .....	37
4.1	Pulverkeramisches Verfahren.....	37
4.2	Thermolyse von Precursorpolymeren.....	37
4.2.1	Allgemeines.....	37
4.2.2	Synthese der polymeren Precursoren .....	41
4.2.2.1	<i>Synthese der Polysilazane</i> .....	41
4.2.2.2	<i>Synthese der Polysilylcarbodiimide</i> .....	45
4.2.2.3	<i>Synthese der Poly(borsesquicarbodiimide)</i> .....	47
4.2.3	Vernetzung und Keramisierung.....	47

4.2.4	Kristallisation und Hochtemperaturstabilität.....	48
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>51</b>
5.1	Untersuchungen zum Thermolyseverhalten von Si-B-C-N-Precursorkeramiken.....	51
5.1.1	Vorbemerkung.....	51
5.1.2	Thermolyse bormodifizierter Polysilazane.....	55
5.1.2.1	<sup>15</sup> N-markiertes Polyhydridovinylsilazan.. <u>1</u> .....	55
5.1.2.2	<sup>15</sup> N-markiertes Polymethylvinylsilazan.. <u>2</u> .....	69
5.1.2.3	Polyhydridomethylaminovinylsilazan.. <u>4</u> .....	80
5.1.2.4	Polyallylmethylvinylsilazan.. <u>5</u> .....	86
5.1.2.5	Hydrosilyliertes Polyhydridovinylsilazan.. <u>7</u> .....	93
5.1.2.6	Diskussion.....	102
5.1.3	Vergleich borhaltiger polymerer Carbodiimid-Precursoren bei.....	104
	unterschiedlicher Zusammensetzung.....	104
5.1.3.1	Polyhydridovinylsilylcarbodiimide.....	104
5.1.3.2	Polymethylvinylsilylcarbodiimide.....	111
5.1.4	Thermolyse bormodifizierter Polysilylcarbodiimide.....	116
5.1.4.1	<sup>15</sup> N-markiertes Polyhydridovinylsilylcarbodiimid.. <u>8</u> .....	116
5.1.4.2	Polymethylvinylsilylcarbodiimid.. <u>9</u> .....	126
5.1.4.3	Diskussion.....	133
5.2	Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten.....	135
5.2.1	Vorbemerkung.....	135
5.2.2	B-C-N-Precursorkeramiken.....	136
5.2.3	Si-B-C-N-Precursorkeramiken.....	140
5.2.3.1	Polyaminovinylsilazan.. <u>3</u> .....	140
5.2.3.2	Polyallylmethylvinylsilazan.. <u>5</u> .....	144
5.2.3.3	Hydrosilyliertes <sup>15</sup> N-markiertes Polyhydridovinylsilazan.. <u>6</u> .....	148
5.2.3.4	Polyhydridovinylsilazan <u>1</u> bei unterschiedlichen.....	152
	Auslagerungsbedingungen.....	152
5.2.4	Diskussion.....	156
5.3	Spin-Echo-Experimente an Si-B-C-N-Precursorkeramiken.....	158
5.3.1	Vorbemerkung.....	158

5.3.2	$^{11}\text{B}$ -Spin-Echo-Experimente an bormodifizierten Polysilazanen.....	159
5.3.2.1	<i>Polyallylmethylvinylsilazan..5</i> .....	159
5.3.2.2	<i>Hydrosilyliertes <math>^{15}\text{N}</math>-markiertes Polyhydridovinylsilazan..6</i> .....	161
5.3.3	$^{11}\text{B}$ -Spin-Echo-Experimente an bormodifizierten Polysilylcarbodiimiden.....	162
5.3.3.1	<i><math>^{15}\text{N}</math>-markiertes Polyhydridovinylsilylcarbodiimid..8</i> .....	162
5.3.4	Vergleich borhaltiger Precursorkeramiken bei unterschiedlicher.....	162
	Zusammensetzung.....	162
5.4	Doppelresonanzexperimente an Si-B-C-N-Precursorkeramiken.....	164
5.4.1	Vorbemerkung.....	164
5.4.2	$^{11}\text{B}\{^{15}\text{N}\}$ -REDOR-Experimente an bormodifizierten Polysilazanen sowie.....	164
	an einem Polysilylcarbodiimid.....	164
<b>6</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b> .....	168
6.1	Synthese der Precursorpolymere.....	168
6.2	Probenpräparation.....	168
6.3	NMR-Messungen.....	169
6.3.1	REDOR-Experimente.....	171
6.4	ESR-Messungen.....	172
6.5	FT-Raman-Messungen.....	173
6.6	Rechnungen.....	173
6.6.1	DeMon.....	173
6.7	Linienformanalyse.....	174
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	175
<b>8</b>	<b>Summary</b> .....	180
	Literatur.....	190
	Anhang.....	198



# 1 Einleitung

Keramiken gehören zu den ältesten Materialien der Menschheit und sind die ersten künstlich hergestellten Werkstoffe. Die ältesten Funde gebrannten Tons datieren aus dem 15. Jahrtausend v. Chr., und die ersten von Menschenhand geformten Gläser sind ca. 9000 Jahre alt. Das Wort Keramik leitet sich vom griechischen Wort „Keramos“ ab und bedeutet „Ton“ bzw. aus „Ton hergestelltes“ [1]. Heute wird das Wort Keramik als Sammelbegriff für anorganische nichtmetallische Werkstoffe verwendet, die laut Definition der Deutschen Keramischen Gesellschaft [2] in Wasser schwer löslich sind und zu wenigstens 30 % kristallin sein müssen. Im angelsächsischen Sprachgebrauch schließt der Begriff „Keramik“ Gläser, Glaskeramik und anorganische Bindemittel wie Zement, Kalk und Gips mit ein. Im Allgemeinen können keramische Werkstoffe nach verschiedenen Gesichtspunkten eingeteilt werden. Eine Einteilung kann nach Rohstoffgruppen oder Erzeugnisgruppen sowie nach Werkstoffeigenschaften erfolgen. Da im Lauf der Jahre immer wieder neu entwickelte keramische Werkstoffe hinzukamen, wurde von der Deutschen Keramischen Gesellschaft ein Einteilungsprinzip entworfen, das eine Einteilung auf der Basis einer Merkmal-Reihenfolge erlaubt. Dabei können die keramischen Werkstoffe in zwei Gruppen eingeteilt werden, zum einen in tonkeramische Werkstoffe und zum anderen in sonderkeramische Werkstoffe. Bei den tonkeramischen Werkstoffen handelt es sich um klassische Keramiken, deren Entstehen im Rohzustand sich aus den besonderen rheologischen Eigenschaften von Ton-Wasser-Gemischen ableiten läßt. Als Kriterium wird dabei der Gehalt an Tonmineralien angesehen, der mindestens 20 Gew.% betragen soll. Die sonderkeramischen Werkstoffe umfassen eine Vielzahl verschiedenartiger oxidischer und nicht-oxidischer Keramiken sowie die Ingenieurkeramiken. Weiterhin unterscheidet man innerhalb einer Gruppe in Abhängigkeit der Größe ihrer Gefüge zwischen Grob- und Feinkeramiken, die sich zudem noch in dichte und poröse Materialien unterteilen lassen (Richtwert für letztgenannte Unterteilung ist eine Länge von 0.2 mm). Als weiteres Unterscheidungsmerkmal kann die Eigenschaft der Porosität herangezogen werden, wobei man in grobe und feine sowie offene und geschlossene Porosität untergliedert. Aus heutiger Sicht werden die sonderkeramischen Werkstoffe als Funktionskeramiken sowie als Strukturkeramiken eingesetzt. Die Funktionskeramiken sind Bauteile, die eine elektrische, magnetische, dielektrische und optische Funktion haben, während Strukturkeramiken Werkstoffe darstellen, die in irgendeiner Form mechanischen Belastungen wie z.B. Zug- oder Druckspannungen standhalten müssen.

In den letzten Jahren haben sich unter den nichtoxidischen Strukturkeramiken die beiden Werkstoffe Siliciumcarbid und Siliciumnitrid bzw. die hieraus gewonnenen Mischkeramiken (Si-C-N) aufgrund ihrer exzellenten Materialeigenschaften in den Vordergrund der Materialforschung geschoben [3-5]. Diese Materialien kombinieren, bedingt durch den hohen kovalenten Bindungsanteil, Eigenschaften wie große Härte, hohe Festigkeit auch bei hohen Temperaturen sowie hohe Verschleißwiderstände, Korrosionsbeständigkeit, thermische und elektrische Leitfähigkeit. Aufgrund dieser exzellenten Materialeigenschaften finden diese Materialien Verwendung im Bereich des Motoren-, Turbinen- sowie des Anlagenbaus. Der hohe kovalente Bindungsanteil dieser Materialien birgt natürlich auch Nachteile in Bezug auf die Verarbeitung zu Formteilen. So lassen sich die kovalent gebundenen Materialien aufgrund der selbst bei hohen Temperaturen niedrigen Diffusionskoeffizienten nur durch Zusatz von Sinteradditiven [6-8] zu vollständig dichten Formteilen verarbeiten. Diese Sinteradditive setzen jedoch gleichzeitig die thermomechanische Stabilität der Keramiken herunter. Dies führt dann während des Sinterprozesses häufig zur Ausbildung von Domänen und damit zu Inhomogenitäten im Material. Aufgrund dieser Inhomogenitäten kann es dann zum frühzeitigen Versagen des Materials kommen.

Der Zusatz von Sinteradditiven wird jedoch überflüssig, wenn man die entsprechenden Keramiken mittels der Precursor-Route herstellt [9-11]. Die Precursor-Route stellt ein völlig neuartiges Verfahren zur Herstellung nichtoxidischer Keramiken dar, bei der die entsprechenden Keramiken durch Thermolyse polymerer elementorganischer Vorstufen hergestellt werden. Dabei gehen die Polymere schon bei Temperaturen von 1050 °C in die entsprechende amorphe Keramik über, die dann bei höheren Temperaturen kristallisiert. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß hierbei amorphe, keramische Materialien mit hohen Reinheiten und sehr homogener Elementverteilung erhalten werden können. Ein weiterer Vorteil der Methode ist die Möglichkeit, die Struktur und damit die Eigenschaften der resultierenden Keramik durch eine gezielte Veränderung des molekularen Aufbaus des Ausgangspolymers einzustellen. Darüber hinaus lassen sich diese Ausgangspolymere auf recht einfache Weise zu keramischen Schichten, Fasern, Formkörpern und Faserverbundwerkstoffe [13,14] verarbeiten, die nach den bisher bekannten Verfahrenswegen nicht oder nur mit großem Aufwand zugänglich waren. Daher haben sich im Laufe der letzten Jahre immer mehr Arbeitsgruppen mit der Synthese neuer Ausgangspolymere zur Keramikherstellung beschäftigt [9-12]. Als Systeme haben sich Polymere auf der Basis von Polysilazanen bzw. Polysilylcarbodiimiden als besonders geeignet erwiesen, die durch thermische

Behandlung in die entsprechenden ternären Si-C-N Keramiken überführt werden können. Die zusätzliche Dotierung mit Bor bietet einen Zugang zu quarternären Si-B-C-N Keramiken, die z.T. recht ungewöhnliche Materialeigenschaften wie hohe thermische Beständigkeit, Härte, etc. besitzen. In der Vergangenheit wurden dabei die aus den Polymeren thermolytisch erhaltenen amorphen Keramiken sowie ihre kristallinen Auslagerungsprodukte hauptsächlich mit Röntgen- oder Neutronenbeugungsmethoden [9,12,15] untersucht, die jedoch bei der strukturellen Aufklärung der während der Thermolyse auftretenden Intermediate versagten. Eine hierfür geeignete und in der Vergangenheit bewährte Methode stellt die hochauflösende Festkörper-NMR-Spektroskopie [16-20] dar, die Aussagen über die Nahordnung in der Umgebung der jeweils betrachteten Kernspinsorte liefert.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zur Aufklärung des Thermolyse- sowie Kristallisationsverhaltens von borhaltigen Polymeren (Polysilazane, Polysilylcarbodiimide). Hierbei wurden folgende NMR-aktive Kerne in Betracht gezogen:  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{15}\text{N}$  und  $^1\text{H}$ . Zu Vergleichszwecken wurden die Strukturen der eingesetzten Ausgangspolymere gezielt variiert, um anschließend Unterschiede sowie Parallelen im Verlauf der Keramisierung sowie der Kristallisation herauszuarbeiten. Dabei wurden die untersuchten Proben zunächst ex situ nach einem bestimmten Temperaturprogramm hergestellt und anschließend bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch untersucht. Im Falle der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen mußten die zu untersuchenden Proben auf Grund der geringen natürlichen Häufigkeit des  $^{15}\text{N}$ -Kerns zuvor isotopen-angereichert werden. Alle NMR-Untersuchungen wurden unter Festkörper-NMR-Hochauflösungsbedingungen, d.h. Rotation am magischen Winkel bei gleichzeitiger Protonenentkopplung, durchgeführt.

Bei der Analyse der aufgenommenen NMR-Spektren wurden die chemische Verschiebung sowie die Quadrupolwechselwirkung berücksichtigt. Die Zuordnung von Strukturelementen erfolgte durch einen Vergleich der in dieser Arbeit beobachteten NMR-Resonanzen mit den Literaturwerten geeigneter Referenzverbindungen. Darüber hinaus wurden quantenmechanische Rechnungen – basierend auf der Dichtefunktionaltheorie – zur Unterstützung der Zuordnung von Struktureinheiten eingesetzt, mit deren Hilfe für vorgegebene Struktureinheiten chemische Verschiebungswerte berechnet wurden. Zur Unterstützung der Signalzuordnung wurden zusätzlich „Spectral-Editing“-Verfahren eingesetzt.

Um mehr Informationen über die Nahordnung in den Intermediaten bzw. in den amorphen/kristallinen Keramiken der entsprechenden Polymere zu erhalten, wurden zusätzlich  $^{11}\text{B}$ -Spin-Echo-Experimente durchgeführt. Daraus konnten B-B-Abstände ermittelt werden, während mit den REDOR-Experimenten (Rotational Echo Double Resonance), die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, B-N-Abstände bestimmt werden konnten. Mit Hilfe von ESR- bzw. FT-Raman-Untersuchungen konnten zusätzliche Hinweise zur Struktur der Keramiken gewonnen werden. Aus den für die verschiedenen Thermolysestadien bzw. der während der Kristallisation ermittelten Struktureinheiten ließen sich gewisse Gesetzmäßigkeiten für die dabei ablaufenden Reaktionen ableiten.

## 2 Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie

### 2.1 Kernspin-Wechselwirkungen

#### 2.1.1 Kernspin-Wechselwirkungen mit äußeren Magnetfeldern

Bei der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) werden die Eigenschaften von Molekülen, deren Atomkerne einen endlichen Eigendrehimpuls (Kernspin)  $I$  besitzen, untersucht. Für den Kernspin  $I$  gelten die folgenden Eigenwertgleichungen [21-25]

$$\hat{I}^2 |I, m\rangle = I(I+1) |I, m\rangle \quad (2.1)$$

$$\hat{I}_z |I, m\rangle = m |I, m\rangle, \quad (2.2)$$

wobei  $\hat{I}^2$  das Betragsquadrat und  $\hat{I}_z$  die z-Komponente des Kernspinoperators  $\hat{I}$  sind.

Mit dem Kernspin  $I$  ist ein magnetisches Moment  $\mu$  verknüpft, wobei das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  für jedes Isotop eine charakteristische Konstante ist:

$$\hat{\mu} = \gamma \hbar \hat{I} \quad (2.3)$$

In Gegenwart eines äußeren Magnetfelds  $B_0$  ergibt sich der Hamiltonoperator für die Zeeman-Wechselwirkung wie folgt

$$\hat{H}_z = -\gamma \hbar B_0 \hat{I}_z \quad (2.4)$$

Für die entsprechenden Energieeigenwerte erhält man

$$E_m = -\gamma \hbar m B_0, \quad (2.5)$$

wobei hier die magnetische Quantenzahl  $m$  die Werte  $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$  annehmen kann. Damit ergeben sich für einen Kernspin mit  $(2I+1)$  Orientierungsmöglichkeiten auch  $(2I+1)$  Energiezustände in Anwesenheit eines äußeren Magnetfelds.

Durch die Einwirkung eines hochfrequenten, senkrecht zum statischen äußeren Magnetfeld wirkenden Wechselfelds  $B_1(t)$  können Übergänge zwischen diesen Niveaus induziert werden, wobei die Auswahlregel  $\Delta m = \pm 1$  gilt. Die Frequenz für die Anregung von Übergängen lautet demzufolge

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (2.6)$$

Hierbei entspricht  $\omega_0$  der aus der klassischen Behandlung folgenden Larmorfrequenz für die Präzessionsbewegung eines magnetischen Dipols im Magnetfeld. Als Hamiltonoperator für diese Wechselwirkung des Spinsystems mit der magnetischen Komponente  $B_1$  des Wechselfeldes resultiert

$$\hat{H}_{RF} = -\gamma \hbar B_1 \cos(\omega t) \hat{I}_x. \quad (2.7)$$

Unter der Berücksichtigung der Wechselwirkung des Spinsystems mit äußeren Magnetfeldern ergibt sich der Hamiltonoperator zu

$$\hat{H}_{ext} = \hat{H}_z + \hat{H}_{RF} \quad (2.8)$$

und der Gesamthamiltonoperator unter zusätzlicher Berücksichtigung von internen Magnetfeldern

$$\hat{H} = \hat{H}_{ext} + \hat{H}_{int}. \quad (2.9)$$

## 2.1.2 Kernspin-Wechselwirkungen mit inneren Magnetfeldern

### 2.1.2.1 Allgemeines

Nachdem zunächst nur die Auswirkungen der äußeren Magnetfelder auf den isolierten Kern betrachtet wurden, sollen jetzt die verschiedenen Wechselwirkungen der Kernspins mit den inneren Magnetfeldern näher erläutert werden. Wechselwirkungen der Kernspins mit inneren elektrischen und magnetischen Feldern, die aus der lokalen chemischen Umgebung resultieren, bilden die Grundlage für den Einsatz der NMR-Spektroskopie bei der Strukturklärung [23,24,26-28].

Im Festkörper sind dabei die Beiträge wie die chemische Verschiebung (CS), die dipolare Wechselwirkung (D) und die Quadrupolwechselwirkung (Q) dominant, während die durch die indirekte Spinkopplung (J) und die Spinrotation (SR) hervorgerufenen Wechselwirkungen im Festkörper im Normalfall kaum eine Rolle spielen. Diese Beiträge lassen sich zu einem Gesamthamiltonoperator zusammenfassen:

$$\hat{H}_{int} = \hat{H}_{CS} + \hat{H}_D + \hat{H}_Q \quad (2.10)$$

In der sphärischen Notation ergeben sich die einzelnen Beiträge zum Hamiltonoperator wie folgt:

$$\hat{H}_\lambda = C_\lambda \sum_{l=0}^2 \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{l,-m}^\lambda T_{lm}^\lambda \quad (2.11)$$

Der Koeffizient  $C_\lambda$  ist hierbei eine für die jeweilige Wechselwirkung  $\lambda$  charakteristische Konstante, während  $R_{l,-m}^\lambda$  der ortsabhängige Anteil der Wechselwirkung (Wechselwirkungstensor 2. Ranges) darstellt. Der Tensor  $T_{lm}^\lambda$  beschreibt hierbei den spinabhängigen Teil der Wechselwirkung. Unter Verwendung der Wignerschen Rotationsmatrizen  $D_{m',m}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)$  [29] läßt sich die Transformation dieser irreduziblen sphärischen Tensoroperatoren in ein neues Koordinatensystem durchführen, wobei  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  die für die Transformation notwendigen Eulerwinkel sind. Die Elemente der Wignerschen Rotationsmatrizen sind in der Literatur zu finden [23,26].

Die entsprechende Transformation des Wechselwirkungstensors  $\rho_{lm'}$  vom Haupt- in das Laborachsensystem liefert demnach folgenden Ausdruck

$$R_{l,m}^{\lambda} = \sum_{m'=-l}^l D_{m',m}^{(l)}(\alpha^{\lambda}, \beta^{\lambda}, \gamma^{\lambda}) \rho_{lm'}^{\lambda}. \quad (2.12)$$

Der symmetrische Wechselwirkungstensors  $\rho_{l,m}^{\lambda}$  ist im Hauptachsensystem (PAS) definiert und besitzt Diagonalform. Der aus Gl. (2.11) resultierende Hamiltonoperator ergibt sich damit zu:

$$\hat{H}_{\lambda} = C_{\lambda} \sum_{l=0}^2 \sum_{m=-l}^l (-1)^m T_{lm}^{\lambda} \sum_{m'=-l}^l D_{m',m}^{(l)}(\alpha^{\lambda}, \beta^{\lambda}, \gamma^{\lambda}) \rho_{lm'}^{\lambda} \quad (2.13)$$

Im Falle, daß die Zeeman-Aufspaltung groß gegenüber dem Einfluß der inneren Wechselwirkungen ist, d.h. die Voraussetzungen für eine Störungsrechnung erster Ordnung gegeben sind, reicht es aus, nur die Säkularanteile des Hamiltonoperators (Terme mit  $m = 0$ ) zu berücksichtigen. Damit erhält man

$$\hat{H}_{\lambda} = C_{\lambda} T_{0,0}^{\lambda} \rho_{0,0}^{\lambda} + C_{\lambda} T_{2,0}^{\lambda} \sum_{m'=-2}^2 D_{m',0}^{(2)}(\alpha^{\lambda}, \beta^{\lambda}, \gamma^{\lambda}) \rho_{2m'}^{\lambda}, \quad (2.14)$$

wobei der erste und der zweite Term in Gl. (2.14) den isotropen bzw. den anisotropen Anteil der Wechselwirkung beinhalten.

### 2.1.2.2 Chemische Verschiebung und chemische Verschiebungsanisotropie

Durch das äußere Magnetfeld  $B_0$  werden in der direkten Umgebung des Kerns Kreisströme induziert, die das Magnetfeld am Ort des Kerns entweder abschwächen oder aber auch verstärken können. Durch diesen als chemische Verschiebung bezeichneten Effekt liegt am Ort des Atomkerns also ein entsprechend modifiziertes Magnetfeld  $B_{\text{eff}}$  vor, das im Vergleich zur Zeeman-Wechselwirkung einen veränderten Wert  $B_0(1-\sigma)$  besitzt, wobei  $\sigma$  die Abschirmungskonstante ist.

Der Hamiltonoperator für die chemische Verschiebung in kartesischen Koordinaten lautet:

$$\hat{H}_{CS} = \gamma \hbar \hat{I}_z \vec{\sigma} \vec{B}_0 \quad (2.15)$$

Mit Hilfe der Definitionen

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (2.16)$$

$$\delta_{CS} = \sigma_{33} - \sigma_{iso} \quad (2.17)$$

$$\eta_{CS} = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\sigma_{33} - \sigma_{iso}} = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\delta} \quad (2.18)$$

erhält man für den Hamiltonoperator der chemischen Verschiebung in sphärischer Notation den folgenden Ausdruck:

$$\hat{H}_{CS} = \gamma \hbar \hat{I}_z \sigma_{iso} B_0 + \gamma \hbar \sqrt{\frac{2}{3}} \hat{I}_z B_0 \sum_{m'=-2}^2 \rho_{2,m'}^{CS} D_{m',0}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.19)$$

Nach Einsetzen der einzelnen Elemente von  $\rho$ ,  $D$ ,  $\delta_{CS}$  sowie nach Austausch der Eulerwinkel  $\alpha$  und  $\beta$  durch die beiden entsprechenden Polarwinkel  $\theta$  und  $\varphi$  gelangt man zu folgender Formulierung des Hamiltonoperators

$$\hat{H}_{CS} = \gamma \hbar \hat{I}_z \sigma_{iso} B_0 + \gamma \hbar \hat{I}_z \frac{1}{2} \delta_{CS} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta_{CS} \sin^2 \theta \cos 2\varphi) \quad (2.20)$$

Unter Berücksichtigung der Auswahlregel  $\Delta m = \pm 1$  erhält man für die Übergangsfrequenz

$$\nu_{CS} = \nu_0 \left[ \sigma_{iso} + \frac{1}{2} \delta_{CS} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta_{CS} \sin^2 \theta \cos 2\varphi) \right] \quad (2.21)$$

Gl. (2.21) zeigt, daß die Übergangsfrequenz eine Funktion der Orientierung ( $\theta$ ,  $\varphi$ ) des chemischen Verschiebungstensors relativ zum äußeren Magnetfeld ist. Dabei ist  $\sigma_{iso}$  die isotrope chemische Verschiebung,  $\delta_{CS}$  die Anisotropie der chemischen Verschiebung und  $\eta_{CS}$  der Asymmetrieparameter.

### 2.1.2.3 Dipolare Kopplung

Der Beitrag der dipolaren Kopplung beinhaltet die direkte magnetische Dipolwechselwirkung zwischen zwei Kernspins  $i$  und  $j$  über den Raum hinweg. Dabei ist die direkte dipolare Kopplung proportional zu deren magnetischen Momenten  $\mu_i$  und  $\mu_j$  sowie nach Gl. (2.3) proportional zu deren gyromagnetischen Verhältnissen  $\gamma_i$  und  $\gamma_j$ . Ebenso ist sie umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Abstandes  $r$  zwischen den zwei in Wechselwirkung tretenden Kernen. Der dipolare Hamiltonoperator in sphärischer Notation läßt sich wie folgt ausdrücken

$$\hat{H}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_i \gamma_j \hbar^2 T_{2,0}^D \sum_{m'=-2}^2 \rho_{2,m'}^D D_{m',0}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma), \quad (2.22)$$

wobei für die heteronukleare sowie die homonukleare Wechselwirkung gilt:

$$\hat{H}_D^{hetero} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_i \gamma_k \hbar^2 \left\{ \frac{3\cos^2\theta - 1}{r_{ik}^3} \right\} \hat{I}_{z,i} \hat{I}_{z,k} \quad (2.23)$$

$$\hat{H}_D^{homo} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_i^2 \hbar^2 \left\{ \frac{3\cos^2\theta - 1}{2r_{ii}^3} \right\} (3\hat{I}_{z,i}^2 - \hat{I}_i^2). \quad (2.24)$$

Die dipolare Kopplungskonstante  $D$  wird dabei wie folgt definiert:

$$D = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_i \gamma_k \hbar^2 \frac{1}{r_{ik}^3} \quad (2.25)$$

Demzufolge lassen sich aus den Hamiltonoperatoren für die heteronukleare sowie die homonukleare Wechselwirkung folgende Ausdrücke für die Übergangsfrequenzen ableiten:

a) heteronukleare Kopplung ( $\gamma_i \neq \gamma_k$ )

$$\nu_D^{hetero} = \frac{1}{2\pi} \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_i \gamma_k \hbar^2 \left\{ \frac{3\cos^2\theta - 1}{2r_{ik}^3} \right\} \quad (2.26)$$

b) homonukleare Kopplung ( $\gamma_i = \gamma_k$ )

$$v_D^{homo} = \frac{1}{2\pi} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3}{2} \gamma_i^2 \hbar^2 \left\{ \frac{3\cos^2\theta - 1}{2r_{ii}^3} \right\} \quad (2.27)$$

Wählt man für  $\theta$  einen Winkel von  $54,74^\circ$  (magischer Winkel) [vgl. dazu Kapitel 2.3.1.1], so wird die dipolare Kopplung herausgemittelt, da der Ausdruck  $(3\cos^2\theta - 1)$  zu Null wird.

#### 2.1.2.4 Quadrupolwechselwirkung

Für Atomkerne mit einem Kernspin  $I > \frac{1}{2}$  ist die Ladungsverteilung am Kernort nicht kugelsymmetrisch und bewirkt ein elektrisches Quadrupolmoment  $eQ$  (mit  $e$  = Elementarladung und  $Q$  = Quadrupolmoment). Die Quadrupolkopplung basiert hierbei auf der Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG), was eine Verschiebung der Zeeman-Energieniveaus zur Folge hat. Für den Hamiltonoperator der Quadrupolwechselwirkung in sphärischer Notation ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} T_{2,0}^Q \sum_{m'=-2}^2 \rho_{2,m'}^Q D_{m',0}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.28)$$

Nach Einsetzen der einzelnen Elemente von  $\rho$ ,  $D$ ,  $\eta$  sowie nach Austausch der Eulerwinkel  $\alpha$  und  $\beta$  durch die beiden entsprechenden Polarwinkel  $\theta$  und  $\varphi$  gelangt man zu folgender Formulierung des Hamiltonoperators (Störung 1. Ordnung).

$$\hat{H}_Q^{(1)} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z - I(I+1)] \left[ \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) - \frac{1}{2}\eta_Q \sin^2\theta \cos 2\varphi \right] \quad (2.29)$$

Daraus resultiert für die Frequenz eines Übergangs im allgemeinen Fall ( $m \rightarrow m-1$ ):

$$v_{m \rightarrow m-1} = \frac{v_Q}{2} (3\cos^2\theta - 1 - \eta_Q \sin^2\theta \cos 2\varphi) \left( m - \frac{1}{2} \right) \quad (2.30)$$

Hierbei sind die Quadrupolkopplungskonstante  $C_Q$  und die Quadrupolfrequenz  $\nu_Q$  wie folgt definiert [30]:

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad (2.31)$$

$$\nu_Q = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)h} \quad (2.32)$$

Zur vollständigen Beschreibung ist zusätzlich noch der Asymmetrieparameter  $\eta_Q$  erforderlich, der die Abweichungen des elektrischen Feldgradienten von der Zylindersymmetrie beinhaltet.

Die obige Gl. (2.29) gilt nur, wenn die Voraussetzungen für eine Störungsrechnung erster Ordnung erfüllt sind, d.h. wenn  $H_z \gg H_Q$  ist. In diesem Fall beschränkt man sich nur auf die Terme mit  $m = 0$ . Die Quadrupolwechselwirkung führt dann zu einer Verschiebung der Energieniveaus und damit zu einer Aufspaltung der Kernresonanzlinien in  $2I$  Einzellinien. Im Fall von Quadrupolkernen mit halbzahligen Spins ( $I = 3/2, 5/2, \dots$ ) wird der Zentralübergang ( $m = 1/2 \rightarrow m = -1/2$ ) durch die Störung erster Ordnung nicht beeinflusst, während die Satellitenübergänge wie beispielsweise ( $m = 3/2 \rightarrow m = 1/2$  bzw.  $m = -1/2 \rightarrow m = -3/2$ ) eine Verschiebung ihrer Position erfahren (s. Abb. 2.1).

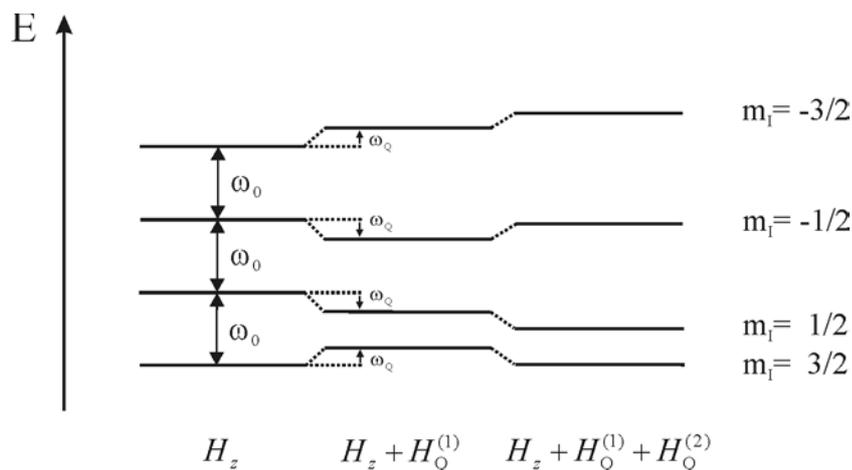


Abb. 2.1: Energieniveauschema für einen Quadrupolkern mit  $I = 3/2$ . Eingezeichnet sind die Zeeman-Aufspaltung sowie der Einfluß der Quadrupolwechselwirkung 1. und 2. Ordnung.

Für den Fall, daß die Zeeman-Wechselwirkung nicht mehr wesentlich größer als die Quadrupolwechselwirkung ist, muß eine Störungsrechnung zweiter Ordnung durchgeführt

werden [31-33]. Hierbei sind auch die Terme des Hamiltonoperators mit  $m \neq 0$  zu berücksichtigen. Unter Verwendung der Wignerschen Rotationsmatrizen  $D_{m',m}$  der Terme mit  $m \neq 0$  ergibt sich folgender Ausdruck für die Übergangsfrequenzen [31-33]:

$$\begin{aligned}
 \nu_{m \rightarrow m-1} = & \frac{\nu_Q}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta_Q \sin^2 \theta \cos 2\varphi) \left( m - \frac{1}{2} \right) \\
 & + \frac{\nu_Q^2}{32\nu_0} \left\{ \begin{array}{l} [102m(m-1) - 18I(I+1) + 39] (1 + \frac{2}{3}\eta_Q \cos 2\varphi) \cos^2 \theta \\ - [6m(m-1) - 2I(I+1) + 3] (1 - \frac{2}{3}\eta_Q \cos 2\varphi) \end{array} \right\} \sin^2 \theta \\
 & + \frac{\eta_Q^2 \nu_Q^2}{72\nu_0} \left\{ \begin{array}{l} [24m(m-1) - 4I(I+1) + 9] \\ - [30m(m-1) - 2I(I+1) + 12] \cos^2 \theta \\ - [\frac{51}{2}m(m-1) - \frac{9}{2}I(I+1) + \frac{39}{4}] \sin^4 \theta \cos^2 2\varphi \end{array} \right\} \quad (2.33)
 \end{aligned}$$

Die aus Gl. (2.33) resultierende Winkelabhängigkeit wird durch die in Abb. 2.2 gezeigten theoretisch berechneten Zentralübergangsspektren (Pulverspektren) verdeutlicht.

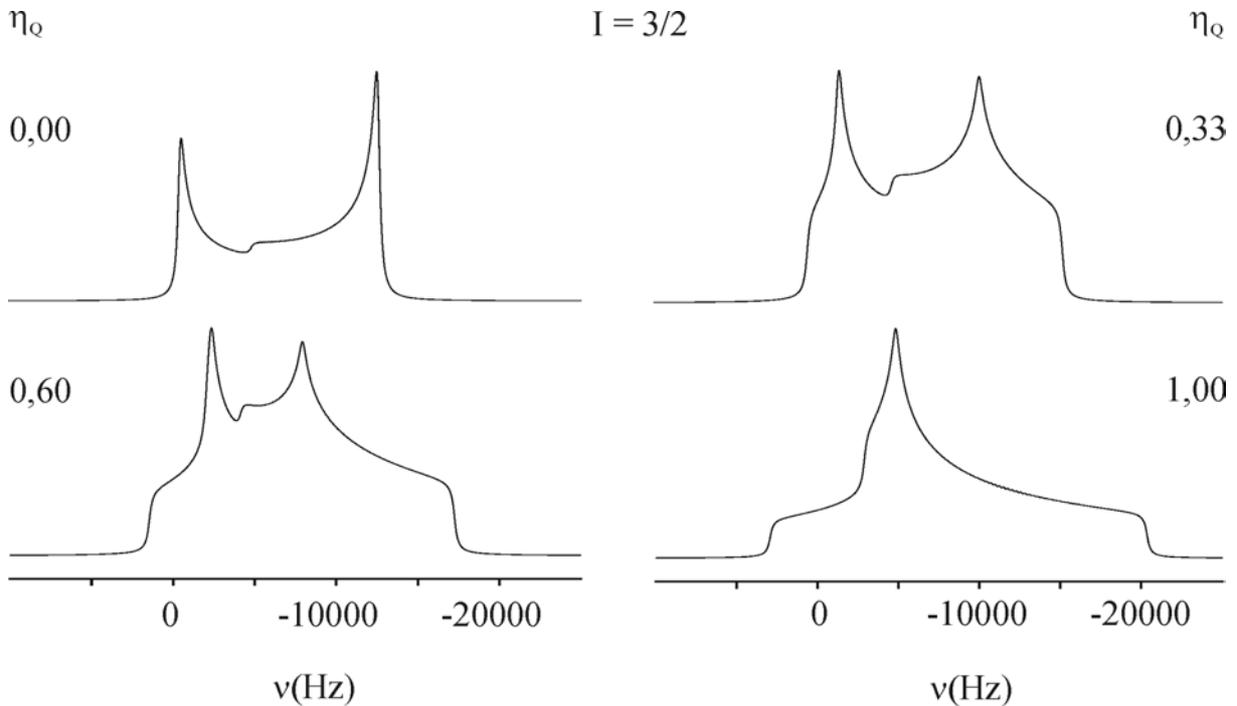


Abb. 2.2: Zentralübergänge für einen  $I = 3/2$  Kern bei einer Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung ( $\nu_0 = 96.6$  MHz,  $C_Q = 3$  MHz) und verschiedenen in der Abbildung angegebenen Asymmetrieparametern (statische Proben).

## 2.2 Messung der kernmagnetischen Resonanz

Zur Messung der magnetischen Kernresonanz mit Hilfe der FT-Technik bringt man das Spinsystem durch Anwendung eines starken Radiofrequenzfeldes aus dem thermischen Gleichgewicht in ein definiertes Nicht-Gleichgewicht [23]. Bei Kernen mit Kernspin  $I = \frac{1}{2}$  geschieht dies durch die Anwendung von „harten“ Impulsen der Länge  $t_p$ . Hierbei verläßt der Vektor  $\vec{M}$  der makroskopischen Magnetisierung die Achse in z-Richtung und es wird eine Quermagnetisierung induziert. Dabei dreht sich die Magnetisierung des Spinsystems im rotierenden Koordinatensystem um die  $x'$ -Achse mit der Frequenz  $\omega_{rf} = \gamma B_1$  ( $B_1 =$  magnetisches Wechselfeld). Für die Magnetisierung in  $y'$ -Richtung folgt der Ausdruck:

$$S(0) = M_0 \sin(\omega_{rf} t_p) \quad (2.34)$$

mit  $M_0 =$  Gleichgewichtsmagnetisierung. Nach Einstrahlen eines  $90^\circ$ -Impulses erhält man:

$$S(0) = M_0 \quad (2.35)$$

Die Rückkehr des Spinsystems in den Gleichgewichtszustand und die damit verbundene Abnahme der Quermagnetisierung wird anschließend als Funktion der Zeit an der Empfängerspule in der x,y-Ebene gemessen. Das an der Empfängerspule ankommende, mit der Relaxationszeit  $T_2$  exponentiell abklingende Signal wird als *freier Induktionsabfall* (FID) bezeichnet. Für den FID erhält man im allgemeinen Fall

$$S(t) = S(0) \exp(-i\omega_\lambda t) \exp(-t/T_2) \quad (2.36)$$

Im Fall von Pulverproben ist über alle möglichen Orientierungen  $(\theta, \varphi)$  in der Probe aufzusummieren und es ergibt sich:

$$S(t) = S(0) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp(-i\omega_\lambda(\theta, \varphi)t) \exp(-t/T_2) \sin\theta d\theta d\varphi \quad (2.37)$$

Durch Fourier-Transformation des FID-Signals erhält man das Frequenzspektrum:

$$S(\omega) = \int_0^\infty S(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2.38)$$

Betrachtet man Quadrupolkerne mit halbzahligen Spin, so ist hier die Bedingung für einen „harten“ Impuls erfüllt, wenn  $|H_{rf}| > |H_Q|$  ist. Im allgemeinen spricht man bei einem „harten“ Impuls auch von einem „nicht-selektiven“ Impuls, da hier durch den verwendeten Impuls das gesamte NMR-Spektrum angeregt wird. Für die Signalintensität nach Einstrahlen eines harten Impulses für den Übergang  $m \rightarrow m+1$  [31-34] erhält man:

$$S(0) = \frac{3\{I(I+1) - m(m+1)\}}{2I(I+1)(2I+1)} \sin(\omega_{rf} t_p) \quad (2.39)$$

Dabei präzidieren die Spins mit der gleichen Frequenz  $\omega_{rf} = \gamma B_1$  um das eingestrahlte  $B_1$ -Magnetfeld wie bei den Kernen mit Kernspin  $I = 1/2$ , wobei jedoch die Signalintensität reduziert ist.

Kann man mit einem Impuls nur einen Teil eines Spektrum anregen, d.h. ist die Quadrupolwechselwirkung größer oder in der gleichen Größenordnung wie die Wechselwirkung mit dem Radiofrequenzfeld ( $|H_Q| \geq |H_{rf}|$ ) [31-34], so spricht man von einem „weichen“ bzw. „selektiven“ Impuls. Für die Intensität des Signals zu Beginn des FIDs nach Einstrahlen eines „weichen“ Impulses ergibt sich [33]:

$$S(0) = \frac{3\sqrt{I(I+1) - m(m+1)}}{2I(I+1)(2I+1)} \sin(\sqrt{I(I+1) - m(m+1)} \omega_{rf} t_p) \quad (2.40)$$

Vergleicht man nun die beiden Signalintensitäten aus Gl. (2.39) und (2.40), so erkennt man, daß sich im Fall von Gl. (2.40) das Maximum der Signalintensität um den Faktor

$$\sqrt{I(I+1) - m(m+1)} \quad (2.41)$$

verringert hat, während sich im selben Maße die Nutationsfrequenz  $\tilde{\omega}_{rf}$  erhöht hat. Die Nutationsfrequenz  $\tilde{\omega}_{rf}$  ergibt sich allgemein bei einem nicht-selektiven Impuls zu:

$$\tilde{\omega}_{rf} = \left( I + \frac{1}{2} \right) \omega_{rf} \quad (2.42)$$

## 2.3 Hochauflösende Festkörper-NMR-Spektroskopie

### 2.3.1 Magic Angle Spinning (MAS)

#### 2.3.1.1 MAS bei Wechselwirkungen 1. Ordnung

Bei der Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie tritt das Problem nicht auf, daß die Linien durch die anisotropen Anteile des Kopplungstensors [(2. Term aus Gl. (2.14)] verbreitert sind, da diese auf Grund der schnellen Translations- und Rotationsbewegungen in Flüssigkeiten herausgemittelt werden. Dieser Effekt der Linienverbreiterung durch die anisotropen Anteile kommt dagegen bei starren Festkörpern ungeschwächt zur Geltung. Mit Hilfe des MAS-Verfahrens (**M**agic **A**ngle **S**pinning) lassen sich jedoch die winkelabhängigen Anteile des Kopplungstensors aus Gl. (2.14) eliminieren, die dann zu einer Verschmälerung der Linien in den Festkörper-NMR-Spektren führen. Dies gelingt durch Rotation einer Probe um eine Achse mit dem magischen Winkel ( $\theta = 54,74^\circ$ ) relativ zum äußeren Magnetfeld. Das MAS-Verfahren ist schon seit langem bekannt. Erste Arbeiten wurden schon Ende der 60er Jahren von Lowe [35] und Andrew [36] veröffentlicht, jedoch erst die Entwicklung von Probenköpfen mit Rotationsgeschwindigkeiten von  $\geq 5$  kHz ließen das MAS-Verfahren zur Standard-Methode werden. Zur mathematischen Beschreibung des Einflusses der Probenrotation mit der Frequenz  $\omega_r$  auf den Hamiltonoperator ist es zweckmäßig ein neues weiteres Bezugssystem, das Spinnerachsensystem (SAS), einzuführen. Dieses ist über den Winkel zwischen Spinnerachse und dem äußeren Magnetfeld – im allgemeinen der magische Winkel – definiert. Um nun den Hamiltonoperator im Laborsystem (LAB) angeben zu können, sind zwei Koordinatentransformationen durchzuführen. Für die Transformation vom Spinnerachsensystem (SAS) in das Laborsystem (LAB) sind nur zwei Eulerwinkel notwendig, da hier der Hamiltonoperator invariant gegenüber einer Rotation um die z-Achse ist. Abb. 2.3 zeigt die Transformationen sowie die dazugehörigen Eulerwinkel.

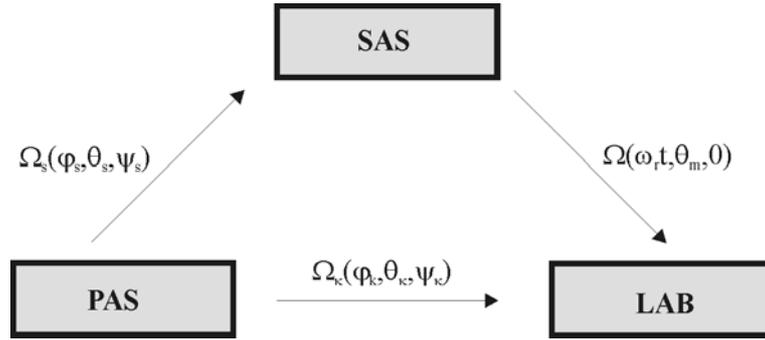


Abb. 2.3: Transformationen und die dazugehörigen Eulerwinkel für die drei Bezugssysteme: Hauptachsen- (PAS), Spinnerachsen- (SAS) und Laborsystem (LAB).

Der Wechselwirkungstensor im Laborsystem läßt sich unter Zuhilfenahme der Wignerschen Rotationsmatrizen folgendermaßen ausdrücken:

$$R_{l,m}^{LAB} = \sum_{m'} D_{m',m}^{(l)}(\Omega_k) \rho_{l,m'} = \sum_{m''} D_{m'',m}^{(l)}(\Omega) \sum_{m'} D_{m',m}^{(l)}(\Omega_s) \rho_{l,m'} \quad (2.43)$$

Nach Einsetzen der Elemente der Wignerschen Rotationsmatrizen ergibt sich folgender Ausdruck, wenn man nur die Säkularanteile (Wechselwirkung 1. Ordnung) des Hamiltonoperators berücksichtigt [37]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_\lambda &= C_\lambda T_{0,0}^\lambda \rho_{0,0}^\lambda + C_\lambda T_{2,0}^\lambda \left[ -\frac{1}{2} \delta^\lambda \eta^\lambda (D_{-2,0}^{(2)} + D_{2,0}^{(2)}) + \sqrt{\frac{3}{2}} \delta^\lambda D_{0,0}^{(2)} \right] \\ &= C_\lambda T_{0,0}^\lambda \rho_{0,0}^\lambda + C_\lambda T_{2,0}^\lambda \sqrt{\frac{3}{2}} \delta^\lambda \left[ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \left[ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_s - 1) + \frac{\eta}{2} \sin^2 \theta_s \cos 2\varphi_s \right] \\ &\quad + C_\lambda T_{2,0}^\lambda \sqrt{\frac{3}{2}} \delta^\lambda [C_1 \cos \omega_r t + S_1 \sin \omega_r t + C_2 \cos 2\omega_r t + S_2 \sin 2\omega_r t] \end{aligned} \quad (2.44)$$

Dabei handelt es sich bei  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $S_1$  und  $S_2$  um zeitunabhängige, trigonometrische Terme [37]. Der erste Summand in obiger Gleichung beschreibt den isotropen Anteil des Hamiltonoperators und bestimmt die Lage der Linie, da dieser weder zeit- noch winkelabhängig ist. Dieser läßt sich durch die Wahl der experimentelle Bedingungen nicht beeinflussen. Die beiden übrigen Summanden aus Gl. (2.44) beinhalten den anisotropen Anteil. Dabei zeichnet sich der erste nur durch eine Winkelabhängigkeit aus, während der zweite sowohl zeit- als

auch winkelabhängig ist. Wählt man nun den Winkel  $\theta$  zwischen der Rotationsachse und dem äußeren Magnetfeld zu  $54,74^\circ$  (magischer Winkel), so kann der zeitunabhängige anisotrope Anteil des zweiten Summanden wegen  $[3\cos^2(54,74)-1] = 0$  vollständig ausgemittelt werden. Der dritte Summand, der sowohl zeit- als auch winkelabhängig ist, verschwindet nur dann, wenn die Rotationsgeschwindigkeit  $\omega_r$  die spektrale Breite des statischen Spektrums  $\Delta\nu$  übersteigt, d.h. wenn  $\omega_r \gg 2\pi \Delta\nu$  ist. Bei der Beschreibung, welche Auswirkungen die MAS-Bedingungen auf den dritten Summanden haben, kann für die zeitliche Entwicklung des Spinsystems der Spindichtematrix-Formalismus [37,38] herangezogen werden. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit der MAS-Technik Wechselwirkungen 1. Ordnung wie die chemische Verschiebungsanisotropie ausgemittelt werden können. Die dipolaren C,H- oder H,H-Kopplungen sind im allgemeinen Fall zu groß und würden weit höhere Spinnraten erfordern als heute technisch möglich sind.

### 2.3.1.2 MAS bei Wechselwirkungen 2. Ordnung

Liegt eine Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung vor, so läßt sich diese mit der MAS-Technik nicht vollständig ausmitteln. Dabei müssen die Komponenten des Hamiltonoperators ( $m \neq 0$ ) berücksichtigt werden [39,40]. Im Fall eines Einkristalls erhält man für die Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der relativen Orientierung des Hauptachsensystems zum Spinnerachsensystem für einen Übergang  $m \rightarrow m-1$  nachstehenden Ausdruck [41]:

$$\begin{aligned}
 \nu_{m \rightarrow m-1} = & -\frac{3}{40} \frac{C_Q^2}{\nu_0^2} \frac{I(I+1) - 9m(m-1) - 3 \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2\right)}{I^2(2I-1)^2} \nu_0 \\
 & + \frac{3}{128} \frac{C_Q^2}{\nu_0} \frac{6I(I+1) - 34m(m-1) - 13}{I^2(2I-1)^2} g(\varphi_s, \theta_s, \eta_Q)
 \end{aligned} \tag{2.45}$$

mit

$$\begin{aligned}
 g(\varphi_s, \theta_s, \eta_Q) = & \frac{1}{10} (-3 + 30 \cos^2 \theta_s - 35 \cos^4 \theta_s) \\
 & + \frac{1}{3} \eta_Q (1 - 8 \cos^2 \theta_s + 7 \cos^4 \theta_s) \cos 2\varphi_s \\
 & + \frac{1}{18} \eta_Q^2 \left[ (-3 + 10 \cos^2 \theta_s - 7 \cos^4 \theta_s) \cos^2 2\varphi_s - \frac{4}{5} \right]
 \end{aligned} \tag{2.46}$$

Dabei gibt der erste Term aus Gl. (2.45) die Verschiebung des Schwerpunkts des resultierenden Pulverspektrums relativ zur isotropen chemischen Verschiebung an und wird im folgenden mit  $\delta_{QS}^m$  abgekürzt.  $\varphi_s$  und  $\theta_s$  bilden hierbei die Eulerwinkel, die das jeweilige Hauptachsensystem (PAS) in das Spinnerachsensystem (SAS) überführen, während  $g(\varphi_s, \theta_s, \eta_Q)$  aus Gl. (2.46) die winkelabhängigen Anteile enthält und somit die Linienform des Pulverspektrums bestimmt. Daher lassen sich bei Quadrupolkernen aus der Analyse der Linienform die isotrope chemische Verschiebung sowie die beiden Parameter  $C_Q$  und  $\eta_Q$  der Quadrupolwechselwirkung bestimmen.

Ein Verfahren, welches unter MAS-Bedingungen bei Pulverproben neben dem Zentralübergang auch die Satellitenübergänge ausnützt, um die isotrope chemische Verschiebung sowie die beiden Parameter  $C_Q$  und  $\eta_Q$  der Quadrupolwechselwirkung zu bestimmen, stellt das SATRAS-Verfahren (Satellite Transition Spectroscopy) [41-46] dar. Das SATRAS-Verfahren beruht auf der Tatsache, daß sowohl die Quadrupolververschiebung  $\delta_{QS}^m$  als auch der die Linienbreite bestimmende zweite Term aus Gl. (2.45) von der magnetischen Quantenzahl  $m$  abhängig sind. Da in vielen Fällen bei der Aufnahme von Satellitenübergängen ein großer Frequenzbereich abgedeckt werden muß, sind für eine möglichst gleichmäßige Anregung extrem kurze Pulslängen von  $\cong 0.6 \mu\text{s}$  notwendig. Zudem ist unter MAS-Bedingungen zu beachten, daß die Zentralübergänge ( $1/2 \rightarrow -1/2$ ) in einige wenige, die Satellitenübergänge ( $3/2 \rightarrow 1/2$  bzw.  $-1/2 \rightarrow -3/2$ ) in eine große Schar von Rotationsseitenbanden zerfallen. Damit eine nahezu vollständige Auflösung der Rotationsseitenbanden gewährleistet werden kann, sind sehr hohe Rotationsfrequenzen (10 – 15 kHz) [48] notwendig. Dabei müssen zudem die Rotoren sehr stabil laufen, damit auch die äußersten Rotationsseitenbanden in der richtigen Linienform und -breite wiedergegeben werden können. Da nach Gl. (2.45) die Quadrupolververschiebung  $\delta_{QS}^m$  relativ zur isotropen chemischen Verschiebung  $\delta_{iso}$  von der magnetischen Quantenzahl  $m$  abhängt, findet man für jeden Übergang einen eigenen Schwerpunkt  $\delta_{CG}^m$  vor. Es gilt hierbei folgende Beziehung [45]:

$$\delta_{CG}^m = \delta_{iso} + \delta_{QS}^m \quad (2.47)$$

Die entsprechenden Verhältnisse für einen  $I = 3/2$ -Kern sind in Abb. 2.4 schematisch dargestellt.

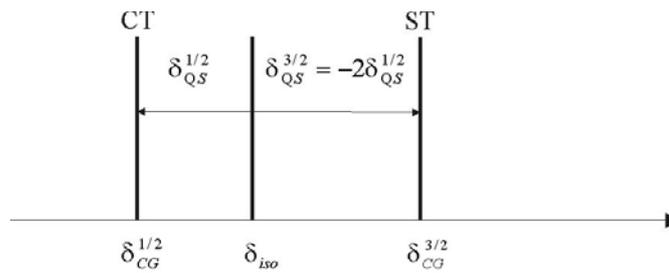


Abb. 2.4: Positionen der Schwerpunkte für den Zentralübergang (CT,  $\delta_{CG}^{1/2}$ ) bzw. der Satellitenübergänge (ST,  $\delta_{CG}^{3/2}$ ) sowie der eigentlichen isotropen chemischen Verschiebung eines I = 3/2-Kerns bei Anwesenheit einer Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung.

Im Fall, daß die beiden Schwerpunkte für den Zentralübergang bzw. der Satellitenübergänge direkt aus dem Spektrum ermittelbar sind, kann man die isotrope chemische Verschiebung demzufolge nach

$$\delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{CG}^{3/2} + 2\delta_{CG}^{1/2}) \quad (2.48)$$

berechnen. Möchte man nun die Quadrupolkopplungskonstante bestimmen, so läßt sich diese sehr leicht durch eine einfache Umformung des ersten Terms aus Gl. (2.45) ermitteln und man erhält:

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} = \frac{3.65\nu_0}{\sqrt{1 + \frac{1}{3}\eta^2}} \sqrt{\delta_{CG}^{3/2} - \delta_{CG}^{1/2}} \quad (2.49)$$

mit  $\nu_0$  = Larmorfrequenz.

Der Einfluß des Asymmetrieparameters  $\eta_Q$  ist hierbei nicht so groß, da der maximale Fehler (Differenz zwischen den Ergebnissen für  $\eta_Q = 0$  und  $\eta_Q = 1$ ) bei 14 % liegt.

## 2.3.2 Echo-Experimente

### 2.3.2.1 $^{11}\text{B}$ -Spin-Echo-Experimente

Eine Möglichkeit, um Abstände zwischen zwei benachbarten Kernen experimentell zu bestimmen, und damit genauere Aussagen über den Aufbau in der ersten Koordinationssphäre amorpher oder kristalliner Materialien (Keramiken, Gläser) [47,48] sowie der lokalen Umgebung des betrachteten Kerns treffen zu können, besteht in der Durchführung des Hahnschen Spinecho-Experiments (s. Abb. 2.5). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die  $^{11}\text{B}$ -Spin-Echo-Experimente durchgeführt, um B-B-Abstände zu ermitteln. Das Prinzip des Hahnschen Spinecho-Experiments wurde erstmals 1950 von Hahn [49] veröffentlicht. Es wird im folgenden kurz erläutert:

Nach der Auslenkung der Magnetisierung in die x,y-Ebene durch einen  $90^\circ$ -Impuls beginnen die Einzelspins mit unterschiedlichen Larmorfrequenzen – bedingt durch  $B_0$ -Inhomogenitäten im rotierenden Koordinatensystem – auseinander zu laufen, d.h. sie verlieren ihre Phasenbeziehung. Durch einen nachfolgenden  $180^\circ$ -Impuls nach dem Zeitintervall  $\tau$  nach dem  $90^\circ$ -Impuls werden die Positionen der Einzelspins um  $180^\circ$  um die  $x'$ -Achse gedreht, ihre Drehrichtung um die z-Achse behalten sie jedoch bei. Infolgedessen treffen die verschiedenen Spins zum Zeitpunkt  $t = 2\tau$  wieder zusammen, d.h. sie sind wieder in Phase. Das dabei entstehende Signal bezeichnet man als Spinecho [50,51].

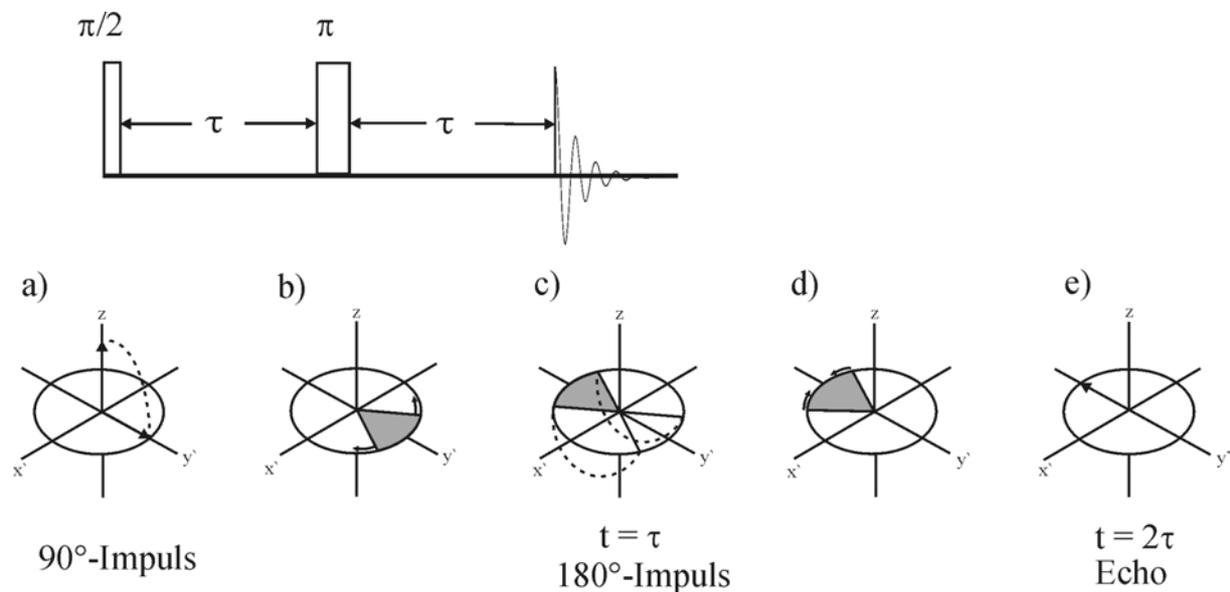


Abb. 2.5: Pulssequenz (oben) sowie zeitliche Entwicklung der magnetischen Komponenten (unten) des Hahnschen Spinecho-Experiments.

Das zuvor beschriebene Hahnsche Spinecho-Experiment gilt jedoch nur für den Fall eines isolierten  $I = \frac{1}{2}$  Spinsystems. Im Fall einer homonuklearen dipolaren Kopplung kommt es i. A. zu einer Abschwächung des Echosignals, das formal dem Effekt der J-Modulation [50] bei skalar gekoppelten Kernspinsystemen entspricht. Im Fall der homonuklearen dipolaren Kopplung kann der Spinecho-Abfall mit Hilfe der von van Vleck eingeführten 2. Momente beschrieben werden [52]. Man erhält für den Hahnschen Spinecho-Abfall als Funktion der Zeit  $t = 2\tau$  damit folgenden Ausdruck [53,54]:

$$M(2\tau) = M_0 \exp\left\{-\frac{M_2}{2}(2\tau)^2\right\} = M_0 \exp\left\{-\frac{1}{T_2}(2\tau)^2\right\} \quad (2.50)$$

Der Echoabfall wird hier also durch eine Gauss-Funktion beschrieben. In Gl. (2.50) ist  $M_2$  das zweite Moment der homonuklearen dipolaren Kopplung. Zudem besteht folgender Zusammenhang zwischen dem zweiten Moment  $M_2$  und der experimentell ermittelten  $T_2$ -Zeit, welche sich aus dem Spinecho-Experiment ergibt [55]:

$$T_2 = \sqrt{\frac{2}{M_2}} \quad (2.51)$$

Die Anwendung dieser Methode zur Bestimmung homonuklearer Abstände beschränkte sich in der Vergangenheit hauptsächlich auf  $I = \frac{1}{2}$ -Kernen ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) im Zusammenhang mit Untersuchungen an P-Modellverbindungen und phosphorhaltigen Gläsern [56-59]. Haase und Oldfield [55] gelang es nun die Methode auf Quadrupolkerne mit halbzahligen Spins ( $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ) auszuweiten, um über das zweite Moment homonukleare Abstände bei Quadrupolkernen zu ermitteln. Dabei traten jedoch zusätzliche Probleme bedingt durch die Anwesenheit von Mehrfachübergängen oder Störungen 2. Ordnung auf. Damit die Bestimmung homonuklearer dipolaren Kopplungen bei Quadrupolkernen dennoch möglich ist, müssen verschiedene Voraussetzungen – wie eine selektive Anregung des Zentralübergangs ( $m = \frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ ), kurze Entwicklungszeiten ( $2\tau \leq 200 \mu\text{s}$ ) sowie statische Bedingungen – erfüllt sein.

Eine selektive Anregung des Zentralübergangs ( $m = \frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ ) bei Quadrupolkernen erfordert zudem folgende Bedingung:

$$\|H_Z\| \gg \|H_Q^{(1)}\| > \|H_{RF}\| > \|H_D\| \sim \|H_Q^{(2)}\| \quad (2.52)$$

Unterliegen alle wechselwirkenden Spins der gleichen Quadrupolwechselwirkung [55] und berücksichtigt man Bedingung (2.52), dann ergibt sich für das zweite Moment in Gegenwart homonuklearer dipolarer Kopplungen folgender Ausdruck:

$$M_2 = E_L \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma^4 \hbar^2 \sum_j \left\{ \frac{3(1-3\cos^2\theta_{ij})}{2r_{ij}^3} \right\}^2 \quad (2.53)$$

Hierbei ist der Vorfaktor  $E_L$  in Gl. (2.53) ein von der Spinquantenzahl abhängiger Term [55]. Führt man nun für Gl. (2.53) eine Pulvermittelung durch, bei der der winkelabhängige Term  $(1-3\cos^2\theta_{ij})^2$  sich zu  $4/5$  ergibt, so erhält man im Fall von  $I = 3/2$ -Kernen folgenden Ausdruck für das zweite Moment [53]:

$$M_2 = 0.9562 \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma^4 \hbar^2 \sum_j \left( \frac{1}{r_{ij}} \right)^6 \quad (2.54)$$

### 2.3.3 Doppelresonanzexperimente

#### 2.3.3.1 Protonenbreitbandentkopplung

Um heteronukleare, dipolare Kopplungen zu beseitigen, die meist zwischen Protonen ( $^1\text{H}$ ) und einem Heterokern (X-Kern) auftreten, wird die Methode der Breitbandentkopplung verwendet. Hierbei wird zum Zeitpunkt der Detektion des Signals auf dem X-Kern-Kanal das gesamte Protonenspinreservoir durch Einstrahlen eines starken hochfrequenten Wechselfeldes ( $B_{1,\text{H}}$ -Feld) gesättigt. Da sich die Einstellung der  $^1\text{H}$ -Spins während dieser Einstrahlung sehr schnell ändert, detektiert der X-Kern im Mittel keine Kopplung zu den Protonenspins mehr. In Abb. 2.6 ist das entsprechende Einpuls-Experiment bei gleichzeitiger Protonenbreitbandentkopplung gezeigt.

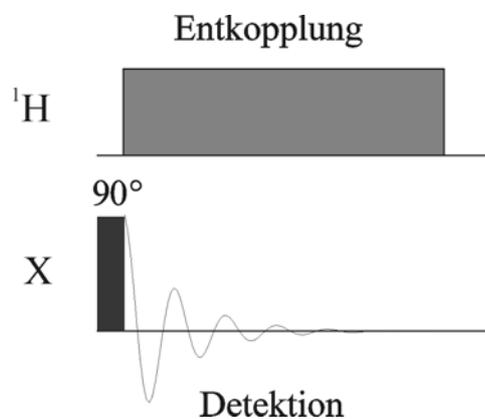


Abb. 2.6: Pulssequenz des Einpuls-Experiments bei gleichzeitiger Protonenbreitbandentkopplung.

Ein Nachteil dieses Experiments sind die in vielen Fällen sehr langen Spin-Gitter-Relaxationszeiten ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) sowie das relativ schlechte Signal-Rausch-Verhältnis bei Kernen mit geringer natürlicher Häufigkeit. Diese Probleme können mit Hilfe der Kreuzpolarisationstechnik (cross polarisation, CP-Technik) z. T. reduziert werden, die im folgenden Kapitel besprochen wird.

#### 2.3.3.2 Kreuzpolarisation (CP)

Mit der Kreuzpolarisationstechnik [60,61] lassen sich NMR-Spektren von sogenannten unempfindlichen X-Kernspins ( $I = \frac{1}{2}$ ) aufnehmen, die eine geringe natürliche Häufigkeit besitzen. Dabei wird das Signal-Rausch-Verhältnis durch den Magnetisierungstransfer von häufig vertretenen Spins (meist  $^1\text{H}$ ) auf die X-Kernspins verbessert. Abb. 2.7 zeigt die entsprechende Pulssequenz für das CP-Experiment. Experimentell geht man dabei so vor, daß man zunächst einen  $90^\circ$ -Puls auf dem  $^1\text{H}$ -Kanal einstrahlt und danach mit einem Spin-Lock-

Puls die  $^1\text{H}$ -Spin-Magnetisierung  $M_H$  in der  $x',y'$ -Ebene des rotierenden Koordinatensystems fixiert. Dabei sind die  $^1\text{H}$ -Spins sehr stark polarisiert bzw. weisen eine sehr niedrige Spintemperatur auf. Im Gegensatz dazu, liegen die X-Kernspins anfangs in einem unpolarisierten Zustand vor bzw. besitzen eine unendlich hohe Spintemperatur. Nun strahlt man während des Spin-Locks gleichzeitig auf dem X-Kern-Kanal ein transversales Radiofrequenzfeld mit der Amplitude  $B_{1,X}$  ein. Im rotierenden Koordinatensystem führt dies zu einer Präzessionsbewegung der Spins der  $M_X$ -Magnetisierung um deren Einstrahlrichtung. Im Fall, daß die beiden Magnetisierungen  $M_H$  und  $M_X$  mit der gleichen Kreisfrequenz um die jeweiligen Felder  $B_{1,H}$  und  $B_{1,X}$  präzidieren, d.h. wenn die Hartmann-Hahn-Bedingung [62]

$$\omega_H = \omega_X \quad \text{bzw.} \quad \gamma_H B_{1,H} = \gamma_X B_{1,X} \quad (2.55)$$

erfüllt ist, wird Magnetisierung von den  $^1\text{H}$ -Spins auf die X-Kernspins übertragen.

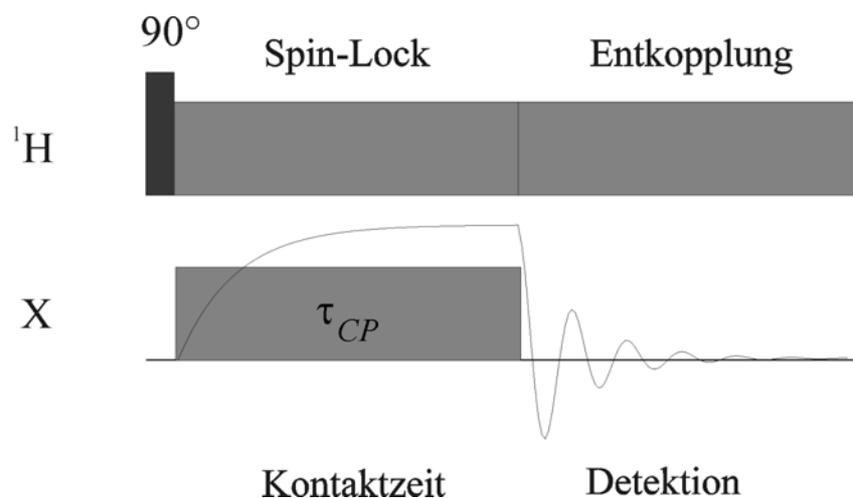


Abb. 2.7: Pulssequenz des Kreuzpolarisationsexperiments.

Dieser Magnetisierungstransfer bewirkt dabei die Depolarisierung der  $^1\text{H}$ -Spin-Magnetisierung,  $M_H$ , begleitet mit einer kontinuierlichen Erhöhung der X-Kernspin-Magnetisierung,  $M_X$ , entlang des  $B_1$ -Feldes. Die Magnetisierung,  $M_X$ , am Ende der CP-Periode ( $t = \tau_{CP}$ ) läßt sich nun durch folgenden Ausdruck beschreiben

$$M_X(\tau_{CP}) = M_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\tau_{CP}}{T_{XH}}\right) \right], \quad (2.56)$$

wobei  $1/T_{XH}$  die Rate für den Magnetisierungstransfer von den  $^1\text{H}$ -Spins auf die X-Kernspins ist. In Gl. (2.56) ist  $M_0$  die Gleichgewichtsmagnetisierung für den X-Kern. Sie ergibt sich für das CP-Experiment zu:

$$M_0 = C_X \frac{\gamma_H B_0}{\gamma_X T_L} \quad (2.57)$$

( $C_X$  = Curie-Konstante;  $T_L$  = Gittertemperatur).

$M_0$  ist also gegenüber dem Einpuls-Experiment um den Faktor  $\gamma_H/\gamma_X$  vergrößert. In der Regel wird die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung  $M_X$  als FID unter Protonenbreitbandenkopplung aufgenommen. Abb. 2.8 verdeutlicht nochmals die zuvor erwähnten Abläufe des Kreuzpolarisationsexperiments.

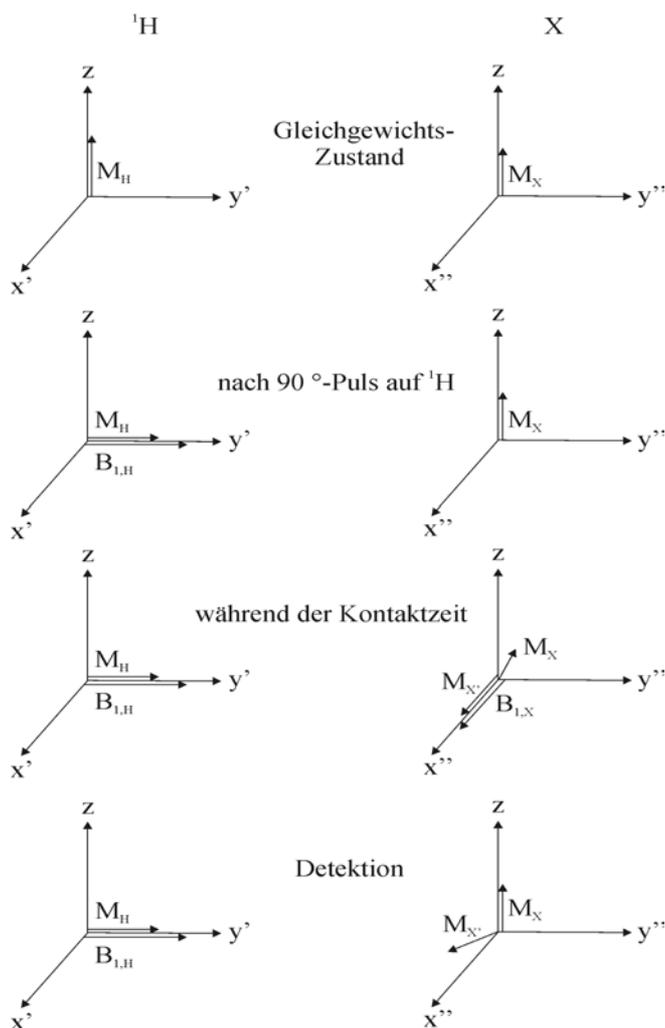


Abb. 2.8: Abläufe auf dem  $^1\text{H}$ - bzw. X-Kanal während des CP-Experiments.

Ferner läßt sich die oben eingeführte Rate  $1/T_{XH}$  für den Magnetisierungstransfer, also die Geschwindigkeitskonstante für die Kreuzpolarisation, über die zeitabhängige Störungsrechnung [63] herleiten und man erhält:

$$\frac{1}{T_{XH}} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \sin^2 \Theta_X \sin^2 \Theta_H M_2^{XH} \tau_C \exp \left[ -\frac{(\omega_H - \omega_X)^2 \tau_C^2}{4} \right] \quad (2.58)$$

Dabei ist  $M_2^{XH}$  das 2. Moment der dipolaren Kopplung zwischen den X- und den  $^1\text{H}$ -Spins,  $\tau_C$  die Korrelationszeit der Reorientierungsbewegungen der Moleküle,  $\omega_H, \omega_X$  die Präzessionsfrequenzen der  $^1\text{H}$ - bzw. X-Kern-Magnetisierung im jeweiligen rotierenden Koordinatensystem und  $\Theta_H, \Theta_X$  sind die Winkel zwischen dem  $B_0$ -Feld und dem effektiven Magnetfeld im jeweiligen rotierenden Koordinatensystem. Dabei müssen die folgenden Beziehungen gelten:

$$\Theta_X = \arctan \frac{\omega_X}{\omega_0 - \omega_X} \quad \text{und} \quad \Theta_H = \arctan \frac{\omega_H}{\omega_0 - \omega_H} \quad (2.59)$$

Demnach gewinnt die Kreuzpolarisation, also der Magnetisierungstransfer, an Effizienz, je stärker die dipolare Kopplung zwischen den X- und den  $^1\text{H}$ -Spins (d.h. je größer  $M_2^{XH}$ ) ist, je besser die Hartmann-Hahn-Bedingung eingestellt wurde (idealerweise:  $\omega_H - \omega_X = 0$ ), je langsamer die Reorientierungsbewegungen der Moleküle sind (d.h. je größer  $\tau_C$ ) und letztlich, je geringer die Abweichung vom Resonanz-Offset (idealerweise:  $\Theta_H = \Theta_X = 90^\circ$ ) ist.

Vergleicht man nun die Spektren, die unter CP-Bedingungen aufgenommen wurden, mit denen unter der konventionellen Eimpuls-Technik, so zeigt sich, daß die unter CP-Bedingungen aufgenommenen Spektren ein wesentlich besseres Signal/Rausch-Verhältnis aufweisen, da die Wiederholzeiten des Experiments von dem zumeist deutlich schneller relaxierende Protonenspinsystem bestimmt werden und somit pro Zeiteinheit mehr FIDs akkumuliert werden können. Ferner ergibt sich ein Sensitivitätsgewinn im CP-Experiment bedingt durch die größere X-Kern-Magnetisierung um den Faktor  $(\gamma_H/\gamma_X)$  gegenüber dem im Eimpuls-Experiment (s. Gl. 2.57).

Meistens wird das CP-Experiment mit der MAS-Technik [64,65] kombiniert, um hochaufgelöste Spektren zu erhalten. Dabei muß dafür gesorgt werden, daß nicht zu hohe Rotationsfrequenzen angewendet werden, damit die heteronuklearen Kopplungen zwischen Protonen und X-Kernen nicht vollständig ausgemittelt werden und ein effektiver Magnetisierungstransfer [66] während des CP-Experiments gewährleistet ist.

### 2.3.3.3 RAMP-(CP)-Technik

Im Gegensatz zum herkömmlichen CP-Experiment läßt sich die RAMP-(CP)-Technik („ramped-amplitude cross-polarisation“) [67-69] auch bei hohen Spinnraten einsetzen, was eine Erhöhung der Signalintensitäten verglichen mit denen des herkömmlichen CP-Experiments zur Folge hat. Abb. 2.9 zeigt die entsprechende Pulssequenz des „ramped-amplitude cross-polarisation“-Experiments, bei der eine Rampe von monoton ansteigenden Amplituden auf dem X-Kernkanal dargestellt ist.

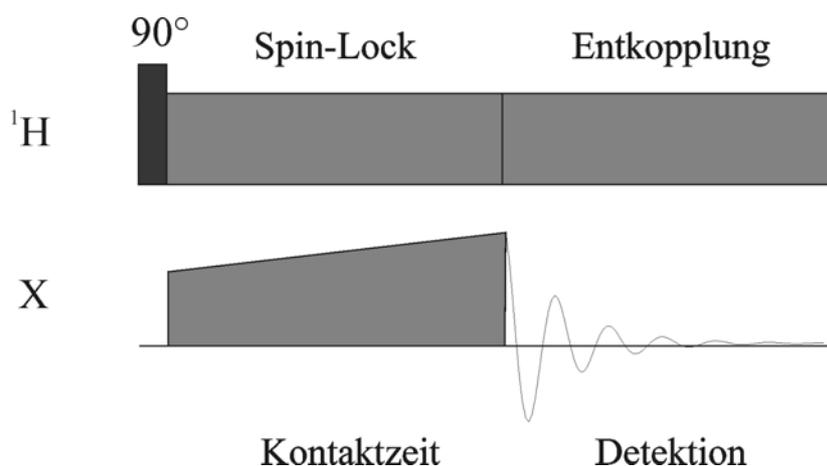


Abb. 2.9: Pulssequenz des „ramped-amplitude cross-polarisation“-Experiments.

Die wesentliche Verbesserung der Signalintensitäten bei der RAMP-(CP)-Technik wird dadurch erreicht, in dem man während des Magnetisierungstransfers die Feldstärke des Spinlock-Feldes  $\omega_{\text{H}}$  bzw.  $\omega_{\text{X}}$ , d.h. entweder auf dem  $^1\text{H}$ -Kanal oder auf dem X-Kern-Kanal durch eine Rampe von diskreten Amplituden ersetzt, wobei die Rampe monoton ansteigend oder fallend sein kann, während man die Amplitude auf dem jeweiligen anderen Kanal konstant hält. Ferner wird die Effizienz des „ramped-amplitude cross-polarisation“-Experiments durch die folgenden Parameter wie die Zahl  $N$  der Stufe/Amplituden, die Länge einer Stufe  $\omega_{\text{step}}$ , die Kontaktzeit  $\tau_{\text{CP}}$  sowie die Länge der Rampe  $\Delta\omega_{\text{H}}$  bzw.  $\Delta\omega_{\text{X}}$  beeinflusst, wobei  $\Delta\omega_{\text{H}}$  bzw.  $\Delta\omega_{\text{X}}$  durch die Beziehung  $\Delta\omega_{\text{H,X}} = (N-1)\omega_{\text{step}}$  beschrieben wird. Überdies

sollte eine Rampe mit monoton ansteigenden Amplituden verwendet werden, die sich auf dem X-Kernkanal befindet, damit die hohe Protonenfeldstärke beibehalten bleibt und für den größten Spin-Lock auf dem X-Kernkanal am Ende der Kontaktzeit  $\tau_{CP}$  sorgt, entsprechend der in Abb. 2.9 dargestellten Pulssequenz. Die Länge einer Stufe  $\omega_{step}$  sollte dabei möglichst klein sein, während die Kontaktzeit  $\tau_{CP}$  wie beim herkömmlichen CP-Experiment gewählt werden kann, deren maximale Länge durch die  $T_{1\rho}$ -Zeit begrenzt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das „ramped-amplitude cross-polarisation“-Experiment nur bei den  $^{15}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen angewandt. Dabei wurde die Kontaktzeit von 5 ms in 25 kontinuierlich ansteigende Stufen mit einer Stufenlänge von 200  $\mu\text{s}$  aufgeteilt.

#### 2.3.3.4 Spectral-Editing-Techniken

Eine weitere Abwandlung des CP-Experiments stellen die „Spectral-Editing“-Techniken dar, bei denen häufig eine genauere Zuordnung von Signalen zu bestimmten Struktureinheiten möglich ist, da sich hiermit komplexe Spektren vereinfachen lassen. Als Beispiel hierfür ist das IRCP-Experiment [70-72] zu nennen. Im Fall des Inversion-Recovery-Cross-Polarisation (IRCP)-Experiments (Abb. 2.10) wird am Ende der Kontaktzeit auf dem  $^1\text{H}$ -Kanal die Phase des eingestrahlten Spinlock-Pulses über eine kurze Zeitdauer  $\tau_{PI}$  um  $180^\circ$  gedreht (siehe Abb. 2.10), was zu einer Inversion der Spintemperatur der  $^1\text{H}$ -Spins führt. Die beiden Kernspinsysteme ( $^1\text{H}$ , X) befinden sich dabei nicht länger im thermischen Gleichgewicht und es setzt wieder ein Magnetisierungstransfer von den  $^1\text{H}$ -Spins auf die X-Kernspins ein, wobei sich nun die Magnetisierungskomponente  $M_{X'}$  in entgegengesetzter Richtung ausbildet. Für die Magnetisierungskomponente  $M_{X'}(\tau_{CP}, \tau_{PI})$  ergibt sich nun – unter Vernachlässigung der Magnetisierungserfälle im rotierenden Koordinatensystem – folgender Ausdruck

$$M_{X'}(\tau_{CP}, \tau_{PI}) = - \left[ 1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau_{PI}}{T_{XH}}\right) + \exp\left(-\frac{\tau_{CP} + \tau_{PI}}{T_{XH}}\right) \right], \quad (2.60)$$

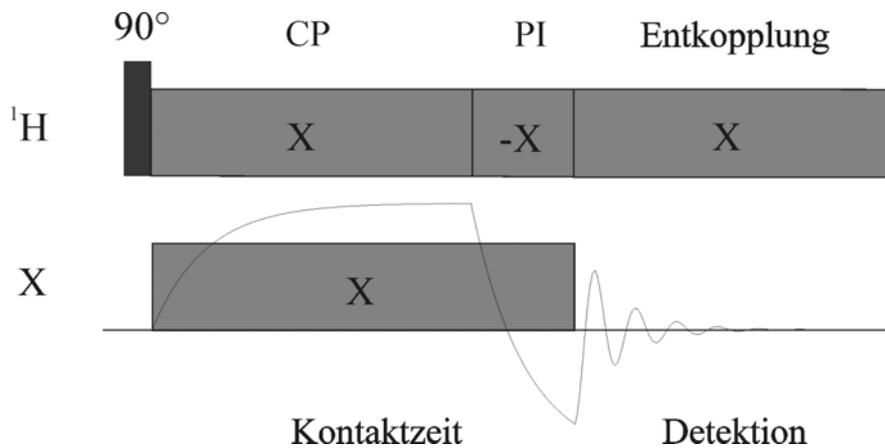


Abb. 2.10: Pulssequenz des IRCP-Experiments.

wobei diese dann einen Wert von Null besitzt, wenn man die Zeit  $\tau_{PI}$  so einstellt, daß gilt:

$$\tau_{PI} = T_{XH} \ln \left[ 2 - \exp \left( - \frac{\tau_{CP}}{T_{XH}} \right) \right] \quad (2.61)$$

Darüber hinaus lassen sich die „Spectral-Editing“-Techniken auf eine Vielzahl von Heterokernen, die Kernspins mit geringer natürlicher Häufigkeit besitzen, anwenden. Vorrangig wurde das IRCP-Experiment in letzter Zeit in der  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie angewandt, um bei komplexen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zwischen den  $^{13}\text{C}$ -Signalen der CH-,  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -Gruppen sowie quartären C-Atomen unterscheiden zu können. Dabei macht man sich ihren unterschiedlichen Grad der Protonierung zu nutze, der im wesentlichen mit der dipolaren Kopplung zwischen den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernspins verbunden ist und somit unterschiedliche Magnetisierungstransferraten [73,74]

$$T_{CH}(\text{CH}_2) < T_{CH}(\text{CH}) < T_{CH}(\text{CH}_3) < T_C(\text{quarter. C.}) \quad (2.62)$$

für die einzelnen Gruppen bewirkt. So verläuft der Magnetisierungstransfer der  $^{13}\text{C}$ -Kerne der Methylgruppen deutlich langsamer als der der Methylen- bzw. Methingruppen, da die dipolaren Kopplungen der Methylgruppen durch eine innere Rotation stark vorgemittelt sind. Somit hat man nun aufgrund von Erfahrungswerten aus der Literatur [75] durch geeignete Wahl der Kontaktzeit  $\tau_{CP}$  sowie der Polarisationsinversionszeit  $\tau_{PI}$  im IRCP-Experiment die Möglichkeit, in den Spektren einzelne Signale zu diskriminieren. Wählt man nun eine lange

Kontaktzeit  $\tau_{CP}$  von 1500  $\mu\text{s}$ , bei der der Magnetisierungstransfer vollständig ist und darüber hinaus für  $\tau_{PI}$  eine Dauer von 35  $\mu\text{s}$ , so ist das Signal der CH-Gruppen im IRCP-Spektrum nicht mehr zu finden, d.h. die Magnetisierung für die  $^{13}\text{C}$ -Kerne in den CH-Gruppen befindet sich gerade im Nulldurchgang. Die Signalintensität der  $\text{CH}_2$ -Gruppen ist negativ und beträgt –33 % relativ zum Original-CP-Spektrum, während die der Methyl- bzw. quartären C-Atomen 62 bzw. 86 % ihrer ursprünglichen Intensität besitzen [75].

Läßt man die Polarisationsinversionszeit  $\tau_{PI}$  konstant, verkürzt aber die Kontaktzeit  $\tau_{CP}$  auf eine Dauer von üblicherweise 40  $\mu\text{s}$ , so erhält man folgenden Ausdruck für die Magnetisierung  $M_{C'}$ ,

$$M_{C'}(\tau_{CP}, \tau_{PI}) \approx \frac{\tau_{CP} - \tau_{PI}}{T_{CH}} \quad (2.63)$$

wenn gilt:

$$\tau_{CP}, \tau_{PI} \ll T_{CH} \quad (2.64)$$

Aus Gl. (2.63) wird ersichtlich, daß der Wert von  $M_{C'}(\tau_{CP}, \tau_{PI})$  näherungsweise Null wird, wenn  $\tau_{CP}$  und  $\tau_{PI}$  unter den gewählten Bedingungen gleich groß sind, d.h. im IRCP-Spektrum treten neben den Signalen der CH-Gruppen die der Methylgruppen sowie der quartären C-Atome nicht mehr auf. Es sind nur noch die Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen zu beobachten, deren Intensität –25 % bezogen auf das Original-CP-Spektrum beträgt („methylene-only“-Subspektrum [80]). Hierfür gibt es auch eine Vielzahl von Anwendungsbeispielen in der Literatur [75,76].

### 2.3.3.5 REDOR-Experiment

Das REDOR-Experiment (Rotational Echo Double Resonance) [77-80], welches unter MAS-Bedingungen durchgeführt wird, bietet die Möglichkeit, unter Ausnutzung heteronuklearer Dipolkopplungen, auch Aussagen über die mittlere Ordnung (zweite Koordinationssphäre) in amorphen und kristallinen Substanzen treffen zu können. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Pulssequenz ist in Abb. 2.11 dargestellt.

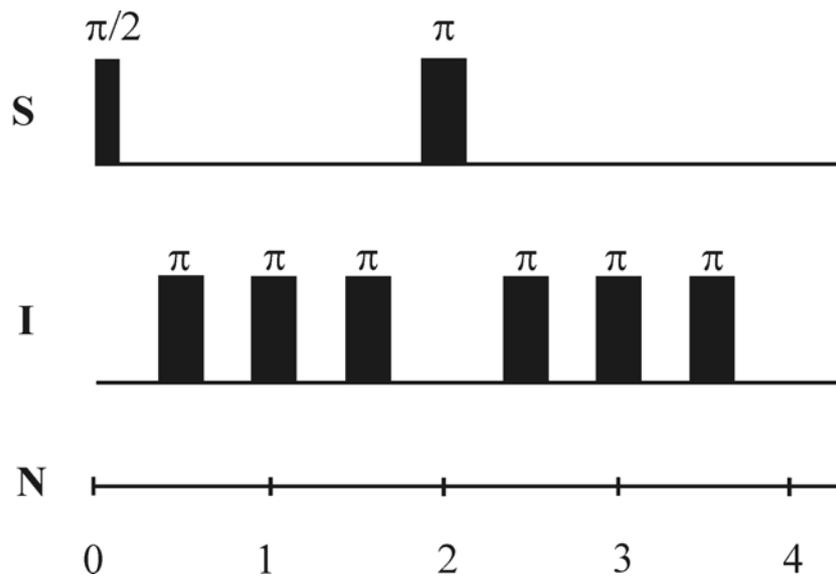


Abb. 2.11: Pulssequenz des REDOR-Experiments (N = Anzahl der Rotorzyklen).

Da es sich beim REDOR-Experiment um ein Doppelresonanzexperiment handelt, strahlt man gleichzeitig auf zwei Kanälen I und S ein. Wie aus Abb. 2.11 zu entnehmen ist, wird am S-Kern ein rotorsynchronisiertes Spin-Echo-Experiment durchgeführt. Im Fall eines isolierten Spin-Echo-Experiments werden dabei die heteronuklearen Dipolkopplungen wieder herausgemittelt. Strahlt man jedoch am I-Kern mehrere  $180^\circ$  Pulse innerhalb einer Rotorperiode ein, so dephasieren die Spins der S-Kerne, die eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit den I-Spins erfahren. Dies bewirkt eine Abnahme der Echointensitäten im Vergleich zum Experiment ohne Einstrahlung der  $180^\circ$  Pulse am I-Kern.

Um nun Aussagen über die Stärke der heteronuklearen dipolaren Kopplung zwischen zwei verschiedenen Kernen machen zu können, muß man nun das REDOR-Differenzsignal  $\Delta S/S_0 = (S_0 - S)/S_0$  bestimmen [77-83]. Dieses erhält man aus den gemessenen Intensitäten der fouriertransformierten Echos in Anwesenheit (Intensität S) und Abwesenheit (Intensität  $S_0$ ) der  $180^\circ$  Pulse am I-Kern. Das so erhaltene REDOR-Differenzsignal trägt man dann

graphisch gegen die gesamte Evolutionszeit  $NT_R$  ( $N$  = Anzahl der Rotorzyklen,  $T_R$  = Rotorperiode) auf.

Beschränkt man sich bei der theoretischen Beschreibung des REDOR-Differenzsignals auf kurze Evolutionszeiten  $NT_r$ , so läßt sich der Kurvenverlauf durch eine Taylorentwicklung annähern und man erhält [82,83]:

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{16}{15} (NT_r)^2 \sum_i D_i^2 \quad (2.65)$$

( $i$  = Anzahl der Spinsysteme).

Hierbei kann die dipolare Kopplungskonstante  $D$  direkt mit dem heteronuklearen dipolaren zweiten Moment  $M_2^{IS}$  in Verbindung gebracht werden und es resultiert folgender Ausdruck:

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{4}{3\pi^2} (NT_r)^2 M_2^{IS} \quad (2.66)$$

Im Fall eines  $I = 3/2$  Kerns ist das zweite Moment  $M_2^{IS}$  für heteronukleare dipolare Kopplungen wie folgt definiert [84,85]:

$$M_2^{IS} = \left( \frac{4}{15} \right) \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \sum_j \frac{1}{r_{ij}^6} \quad (2.67)$$

Die beiden Beziehungen in Gl. (2.65) und (2.66) gelten jedoch nur im Fall von schwacher heteronuklearer dipolarer I-S Kopplungen und kurzer Evolutionszeiten  $NT_r$ . Bei längeren Evolutionszeiten  $NT_r$  werden die Gleichungen komplizierter [82,83]. Abb. 2.12 illustriert nun den vollständigen theoretischen Verlauf aus einem Dichtematrix-Ansatz für zwei verschiedene Vier-Spinsysteme ( $SI_3$ -Systeme) [82,83] mit unterschiedlicher Koordination. Aus Abb. 2.12 ist zu erkennen, daß das REDOR-Differenzsignal bei längeren Evolutionszeiten sinusförmig ist, während es bei kurzen Evolutionszeiten den bereits erwähnten parabelförmigen Anstieg aufweist.

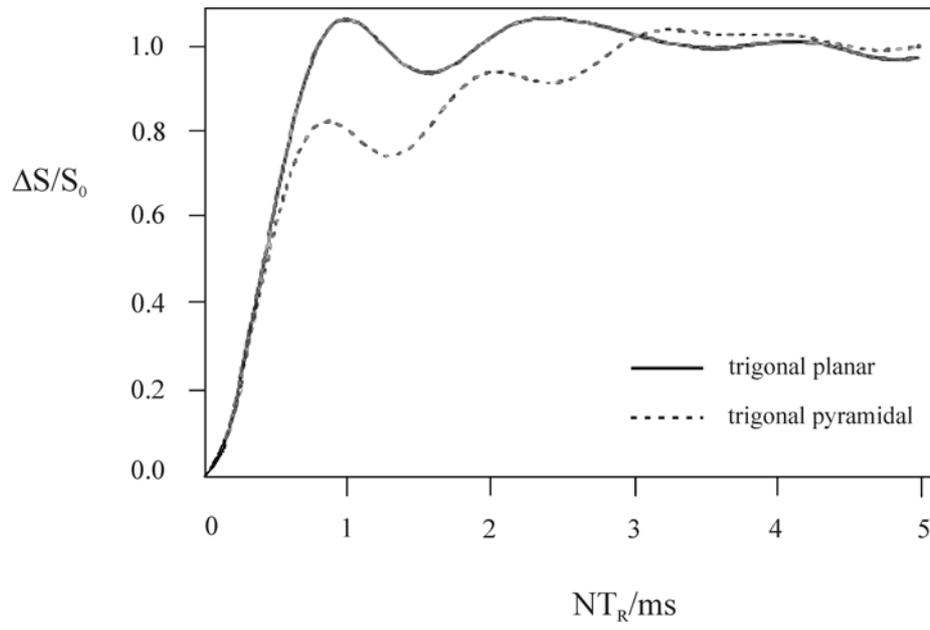


Abb. 2.12: Theoretischer Verlauf der REDOR-Kurven zweier verschiedener Vier- ( $SI_3$ )- Spinsysteme [82,83] mit unterschiedlicher Koordination.

### 3 Grundlagen der ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektroskopie [86-88] ist eine der NMR verwandte Methode zur Untersuchung von Molekülen mit ungepaarten Elektronen. Bringt man die ungepaarten Elektronen in ein magnetisches Feld, so kommt es zu einer Wechselwirkung des mit dem Elektronenspin verknüpften magnetischen Moments  $\vec{\mu}_s$  und dem Magnetfeld  $\vec{B}_z$ . Dabei besteht folgender Zusammenhang zwischen dem magnetischen Moment  $\vec{\mu}_s$  und dem Elektronenspin  $\vec{S}$ :

$$\vec{\mu}_s = -\gamma_e \hbar \vec{S} = -g_s \mu_B \vec{S} \quad (3.1)$$

Hierbei sind  $\vec{S}$ ,  $\gamma_e$ ,  $\hbar$ ,  $g_s$ ,  $\mu_B$  der Elektronenspinoperator, das gyromagnetische Verhältnis des Elektrons, das Plancksche Wirkungsquantum, der g-Faktor des Elektrons und das Bohrsche Magneton. Im allgemeinen gilt klassisch für die Energie E eines magnetischen Moments  $\vec{\mu}_s$  in einem homogenen Magnetfeld  $\vec{B}_z$  mit z als Vorzugsrichtung:

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_z \quad (3.2)$$

Der entsprechende Hamiltonoperator der Zeeman-Wechselwirkung lautet:

$$\hat{H} = g_s \mu_B \vec{B}_z \cdot \vec{S}_z \quad (3.3)$$

Setzt man den Hamiltonoperator der Zeeman-Wechselwirkung Gl. (3.3) in die Schrödinger-Gleichung ein und löst diese, so erhält man als Energieeigenwerte:

$$E_{m_s} = g_s \mu_B m_s B_z \quad (3.4)$$

mit  $m_s = \pm 1/2$ . Hieraus ergeben sich zwei Einstellmöglichkeiten des Spins bzw. des magnetischen Moments zum äußeren Magnetfeld. Gleichzeitig versucht der Elektronenspin, der auf ihn wirkenden Kraft (= äußeres Magnetfeld  $B_z$ ) durch eine Präzessionsbewegung um die  $B_z$ -Achse auszuweichen, welche der klassischen Bewegung eines Kreisels entspricht. Die dazugehörige Frequenz dieser Präzession bezeichnet man als Larmorfrequenz  $\omega_0 = \gamma B_z$ .

Die Energiedifferenz zwischen zwei Zeeman-Niveaus lässt sich nach Gl. (3.4) wie folgt ausdrücken:

$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = g_s \mu_B \vec{B}_z \quad (3.5)$$

Es können nun im ESR-Experiment Übergänge zwischen diesen Zeeman-Niveaus induziert werden, indem man senkrecht zum äußeren Magnetfeld  $B_z$  ein weiteres magnetisches Wechselfeld  $B_1(t)$  einstrahlt. Im Falle der ESR-Spektroskopie ergeben sich nach einer zeitabhängigen Störungsrechnung 1. Ordnung die beiden folgenden Auswahlregeln:

$$\Delta m_s = \pm 1 \quad \Delta m_l = 0 \quad (3.6)$$

Dabei sind  $m_s$ ,  $m_l$  magnetische Elektronen- bzw. Kernspinquantenzahlen. Es erfolgt erst eine Absorption von elektromagnetischer Strahlung, wenn die Frequenz  $\nu = \omega/2\pi$  der sogenannten Resonanzbedingung

$$\Delta E = h\nu = h\omega_0 / 2\pi = g_s \mu_B \vec{B}_z \quad (3.7)$$

gehört. Daraus lässt sich nun sehr leicht einen Ausdruck für die Absorptionsfrequenz  $\nu$

$$\nu = g_s \mu_B \frac{1}{h} \vec{B}_z \quad (3.8)$$

ableiten, die unter den üblichen Laborbedingungen im Bereich der Mikrowellen ( $\nu = 10^{10}$  Hz) liegt. Weiterhin unterscheidet sich die Resonanzfrequenz in Materie von derjenigen des freien Elektrons aufgrund der unterschiedlichen lokalen Umgebung der Spins. In der ESR-Spektroskopie ist es üblich, diese Abweichung mit dem sogenannten g-Faktor anzugeben. Für ein freies Elektron beträgt der g-Faktor 2.0023.

Ebenfalls spielen bei der ESR-Spektroskopie die Wechselwirkungen mit einem weiteren Elektronenspin bzw. einem Kernspin eine Rolle. Dabei spricht man im Fall der Wechselwirkung mit einem weiteren Elektronenspin von der Feinstruktur-Wechselwirkung, während es sich bei der Wechselwirkung mit einem Kernspin um die Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung handelt. Beide Beiträge führen – analog zur Spin-Spin-Kopplung in der NMR-Spektroskopie – zu weiteren Linienaufspaltungen im ESR-Spektrum [86-88].

## **4 Herstellung von Si-(B)-C-N-Keramiken**

### **4.1 Pulverkeramisches Verfahren**

Eine der vielen Möglichkeiten keramische Formkörper herzustellen bietet – wie in Kapitel 1 bereits erwähnt – die Pulvermetallurgie [89], die in mehreren Schritten abläuft. Ihr Vorteil ist, daß die eingesetzten Rohstoffe relativ einfach zu handhaben, kostengünstig sowie leicht zugänglich sind. Bei der Herstellung von Formkörpern nach dieser Methode werden zunächst aus den eingesetzten Rohstoffen in einem meist energieaufwendigen Prozess die keramischen Pulver hergestellt, die dann nach Aufbereitung sowie Formgebung zum keramischen Bauteil gesintert werden [6,89]. Ein Anwendungsbeispiel hierfür ist die pulvermetallurgische Herstellung von Mischkeramiken des Systems Si-(B)-C-N, bei der die Pulver von SiC und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sowie BN unter Verwendung von Sinteradditiven wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gemischt bzw. gemahlen und danach z.T. unter Druck gesintert werden [89-93]. Jedoch beeinflußt die Art sowie die zugesetzte Menge der Sinteradditive im starken Maße die Gefügebildung und damit letztlich die Werkstoffeigenschaften, welches sich nachteilig in den Hochtemperatureigenschaften niederschlägt.

### **4.2 Thermolyse von Precursorpolymeren**

#### **4.2.1 Allgemeines**

Neben der pulvermetallurgischen Herstellung lassen sich nichtoxidische Keramiken auch durch Festphasethermolyse aus kondensierten anorganischen Vorstufen herstellen. Dieses in der Literatur auch als Hybrid-Verfahren bezeichnete Polymer-Thermolyse-Verfahren [9-11] eignet sich ebenfalls zur Produktion aller von der klassischen Keramikherstellung bekannten binären und ternären Keramiken. Im folgenden werden nun die vier wesentlichen Schritte des Polymer-Thermolyse-Verfahrens zur Herstellung von Precursorkeramiken vorgestellt (s. Abb. 4.1).

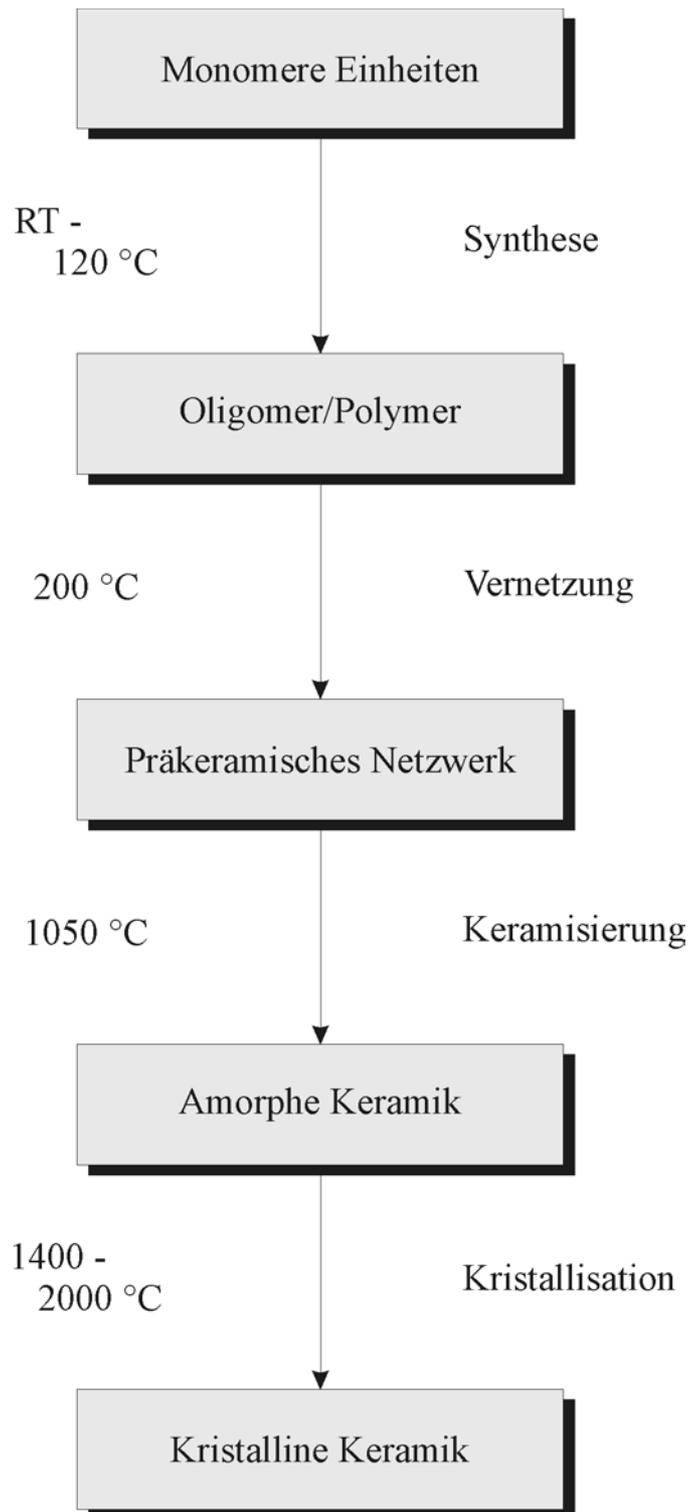


Abb. 4.1: Flußdiagramm zur Herstellung von Precursorkeramiken nach dem Polymer-Thermolyse-Verfahren.

In einem ersten Schritt wird ein Precursoroligomer bzw. -polymer ausgehend von Monomerbausteinen synthetisiert. Im Fall der Si-(B)-C-N-Systeme entstehen bei diesem Schritt bor-modifizierte Organosiliciumverbindungen (hauptsächlich Polysilazane und Polysilylcarbodiimide). Danach kommt es in einem weiteren Schritt zu einer Vernetzung des Precursorpolymers bei gleichzeitiger Ausbildung eines zwei- oder dreidimensionalen präkeramischen Netzwerks. Anschließend findet im weiteren Verlauf des Polymer-Thermolyse-Verfahrens die thermische Umwandlung des präkeramischen Netzwerks in die amorphe, kovalente Keramik statt. Es kommt dabei im Fall des Systems der Si-(B)-C-N-Keramiken zur Ausbildung anorganischer Silicium- und Bor-Struktureinheiten. Im einem letzten Schritt kristallisiert die amorphe Keramik über verschiedene metastabile Zwischenstufen in thermodynamisch stabile Phasen. Die hierbei gebildete kristalline Keramik tritt normalerweise als SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BN-Komposit auf.

Mit den 1974 patentierten und später publizierten Keramik-Verbundfasern aus Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC von Verbeek und Winter [94-96] fanden die aus Polymeren abgeleiteten Werkstoffe erstmals Interesse in der industriellen Forschung. Dabei erhielten sie bei der Ammonolyse von Dichlororganylsilanen jedoch bevorzugt niedermolekulare cyclische Verbindungen, deren Thermolyse zu niedrigen keramischen Ausbeuten führte. Seyferth und Wiseman gelang es die bei der Ammonolyse von Dichlormethylsilan gebildeten cyclischen Silazane durch Umsetzen mit katalytischen Mengen an KH unter Wasserstoffabspaltung weiter zu vernetzen [97], wobei sie nach der Thermolyse Si-C-N-Keramiken erhielten. Kurze Zeit später stellten Kienzle et al. [98, 99] zum ersten Mal Polysilylcarbodiimide als neue Klasse von Polymeren für die thermolytische Herstellung von Si-C-N-Keramiken vor, die sie durch Umsetzung von Organochlorsilanen mit Cyanamid in Gegenwart von Pyridin erhielten. Basierend auf den Arbeiten von Kipping synthetisierte Yajima [100] erstmals ein Bor-dotiertes Polymer, welches dann mittels Festphasenthermolyse in die entsprechende Keramik überführt wurde. Bei diesem Bor-dotierten Polymer handelte es sich um ein Polyborodiphenylsiloxan. Kurz danach synthetisierten Takamizawa et al. [101,102] zum ersten Mal ein aus Silicium, Bor, Kohlenstoff und Stickstoff bestehendes, für die Festphasenthermolyse geeignetes Polymer. Dabei wurden Gemische von Polyorganosilanen und Borazinen erhitzt und anschließend das so erhaltene Polyorganoborosilazan zu keramischen Fasern weiterverarbeitet. Durch Umsetzung von cyclischen Silazanen mit Diboran oder Boran-Addukten gelang es Seyferth et al. [103], basierend auf den Arbeiten von Nöth et al. [104], borhaltige Polysilazane darzustellen. Die auf diese Weise gebildeten Oligosilazan-Polymere bestehen aus Si-N-verknüpften

Borazinen. In einer weiteren Arbeit gingen Sneddon et al. von Polymeren ähnlicher Struktur aus [105,106], bei denen jedoch Borazine mit monomeren und polymeren Silazanen in einer dehydrierenden Kupplung thermisch vernetzt wurden. Ferner gelang Baldus und Jansen [107] die Darstellung kohlenstoffhaltiger Polyorganoborosilazane nach einem neuen mehrstufigen Verfahren. Hierbei werden zuerst ausgehend vom Hexamethyldisilazan Trichlorsilylaminochlorborane synthetisiert, die danach in einer Ammonolyse mit Ammoniak oder Methylamin zu Polysilazanen kondensieren [107]. Wenig später stellten Kienzle und Riedel [108] ein neuartiges Precursorpolymer der Zusammensetzung  $\{B[C_2H_4Si(CH_3)NH]\}_n$  vor, welches man bei der Ammonolyse von Tris(methyldichlorsilylethyl)boran erhält. Dabei gewinnt man den Monomerbaustein durch die Hydroborierung von Dichlormethylvinylsilazan mit Borandimethylsulfid bzw. von Tetrahydrofuranboran in Toluol. Im Gegensatz zu den zuvor besprochenen Borazin-Derivaten ist das Boratom in diesem Polymer am Kohlenstoff und nicht mehr am Stickstoff gebunden. Darüber hinaus wird in den Arbeiten von Riedel aus jüngster Zeit [109] über die Synthese von Precursorpolymeren mit einem höheren Borgehalt berichtet. Dies gelingt, wenn man Lewis-Säure-Base-Addukte von partiell chlosubstituierten Boranen wie zum Beispiel  $HBCl_2 \bullet S(CH_3)_2$  als Hydroborierungsmittel analog der zuvor beschriebenen Reaktion verwendet [110]. Zudem können höhere Borgehalte in den Precursorpolymeren erzielt werden, indem man alkylsubstituierte Borane im Hydroborierungsschritt, beschrieben bei Matsumoto [111,112], einsetzt.

Im folgenden Unterkapitel wird nun über die verschiedenen Synthesewege polymerer Precursoren von bormodifizierten bzw. bormodifizierten, hydrosilylierten Polysilazanen sowie bormodifizierten Polysilylcarbodiimiden berichtet, die im Rahmen dieser Arbeit bei den Untersuchungen zum Thermolyse- bzw. Kristallisationsverhalten der entsprechenden Si-B-C-N-Keramiken eingesetzt wurden. Ferner wird noch kurz auf die Synthese von Poly(borsesquicarbodiimiden) eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit bei den Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten der B-C-N-Keramiken verwendet wurden. Alle hier vorgestellten Polymere wurden am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart am Pulvermetallurgischen Laboratorium in der Arbeitsgruppe von Prof. F. Aldinger hergestellt.

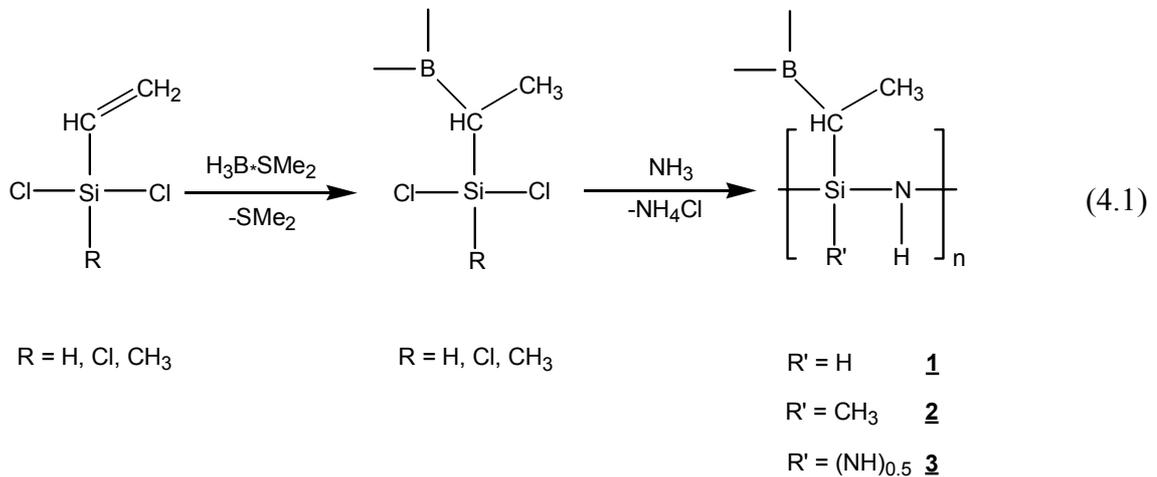
## 4.2.2 Synthese der polymeren Precursoren

### 4.2.2.1 Synthese der Polysilazane

Bei den in dieser Arbeit eingesetzten bormodifizierten Polysilazanen handelt es sich um Polymere, deren Strukturprinzip sich im wesentlichen von  $\{B[C_2H_4Si(CH_3)NH]\}_n$  nach Kienzle und Riedel [108, 109] ableiten lässt. Für die Synthese dieser Polymere können dabei folgende Wege beschrrieben werden:

#### 1. Synthese der Polyvinylsilazane $\{B[C_2H_4Si(R)NH]\}_n$ nach der Monomerroute:

In einem ersten Reaktionsschritt werden Chlorvinylsilane in einer Hydroborierungsreaktion mit Borandimethylsulfid umgesetzt und man erhält Tris(chlorsilylethyl)borane [113]. Die anschließende Ammonolyse mit Ammoniak führt dann zum gewünschten Precursorpolymer.

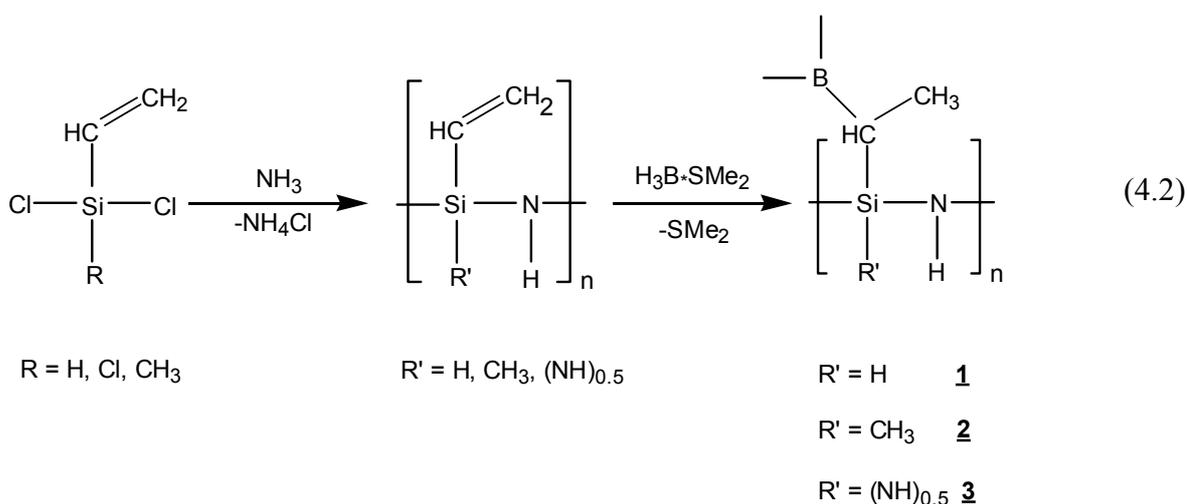


Als unlösliches Nebenprodukt fällt hier  $\text{NH}_4\text{Cl}$  an. Dieses führt zu geringeren Ausbeuten bei diesem Syntheseweg [114], da es bei der Polymerisation neben dem gewünschten Precursorpolymer aus der Reaktionslösung als unlöslicher Feststoff ausfällt und sich nur schwer aus dem Reaktionsgemisch abtrennen lässt.

#### 2. Synthese der Polyvinylsilazane $\{B[C_2H_4Si(R)NH]\}_n$ nach der Polymerroute:

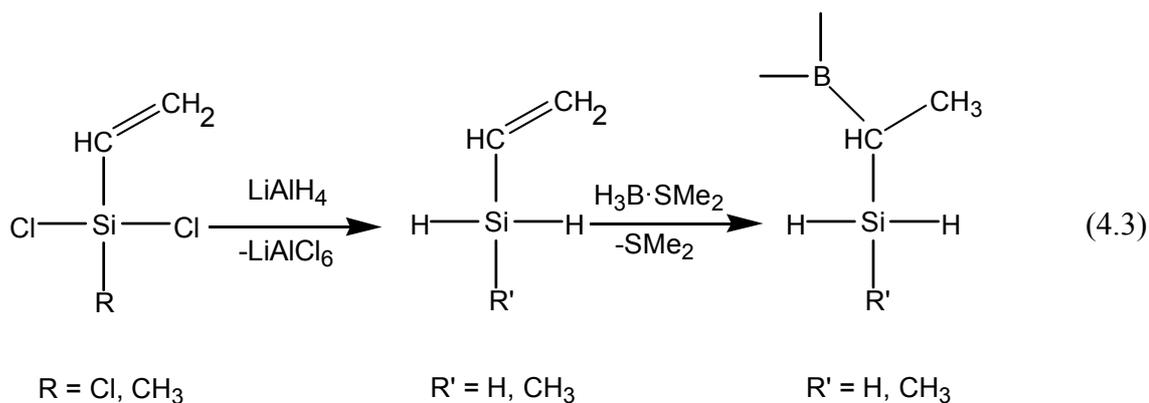
Die Synthese von  $\{B[C_2H_4Si(R)NH]\}_n$  nach der Polymerroute läuft in umgekehrter Reihenfolge jedoch mit den selben Reaktionsschritten wie nach der Monomerroute ab, d.h. im ersten Reaktionsschritt tritt hier die Ammonolyse durch Umsetzung mit Ammoniak der entsprechenden Chlorvinylsilane ein und man erhält daraus borfreie Polyvinylsilazane. Dabei werden hohe Ausbeuten [114] erzielt, da hier die Abtrennung des gleichzeitig ausfallenden unlöslichen Nebenproduktes  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vom löslichen Polymer keine Probleme bereitet. Die Hydroborierungsreaktion erfolgt hier erst im zweiten Reaktionsschritt durch Umsetzung mit

Borandimethylsulfid, bei dem wieder das gewünschte Polymer  $\{B[C_2H_4Si(R)NH]_3\}_n$  erhalten wird. Im Gegensatz zur Monomerroute bereitet hier die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches keine Probleme, da hier die gewünschten Polymere direkt bei der Umsetzung aus der Reaktionsmischung ausfallen und sich somit sehr leicht abtrennen lassen. Daher können hier in allen drei Fällen bei den Polymeren hohen Ausbeuten [114] erzielt werden.

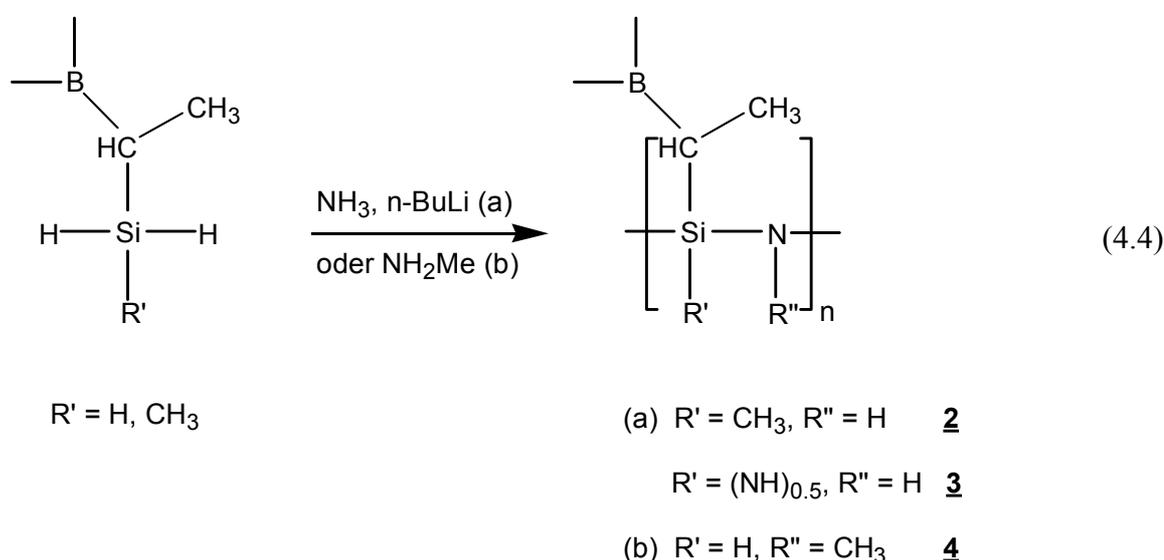


### 3. Synthese der Polyvinylsilazane $\{B[C_2H_4Si(R')N(R'')]\}_3\}_n$ über dehydrierende Kupplung:

Die beiden Polymere **2** und **3** lassen sich noch über die dehydrierenden Kupplung herstellen. Man geht hierbei wieder von Chlorvinylsilanen aus, die durch Umsetzung mit  $\text{LiAlH}_4$  in Hydridovinylsilane überführt werden. Anschließend werden die Hydridovinylsilane ohne weitere Aufarbeitung mit Borandimethylsulfid umgesetzt und man erhält nach einer Hydroborierungsreaktion Tris(hydridosilylethyl)borane.



Um nun zu den gewünschten Polymeren **2** und **3** zu gelangen, werden im letzten Schritt der Synthese die nach Gl. (4.3) erhaltenen Tris(hydridosilylethyl)borane mit Ammoniak in Gegenwart katalytischer Mengen von n-BuLi in einer Toluol/Tetrahydrofuran-Lösung umgesetzt [siehe (a) Gl.(4.4)]. Dabei fallen ähnlich wie bei der Synthese über die Polymerroute die Polymere im Laufe der Reaktion aus der Reaktionslösung als Feststoff aus. Zudem wird bei der Umsetzung mit Ammoniak eine starke Wasserstoffentwicklung beobachtet. Über den Syntheseweg der dehydrierenden Kupplung läßt sich noch ein weiteres Precursorpolymer **4** des Typs  $\{B[C_2H_4Si(R')N(R'')]\}_n$  herstellen, in dem man im letzten Reaktionsschritt [siehe (b) Gl. (4.4)] das Tris(hydridosilylethyl)boran mit Methylamin (ohne weiteren Katalysator) in einer Tetrahydrofuran-Lösung umsetzt [115].



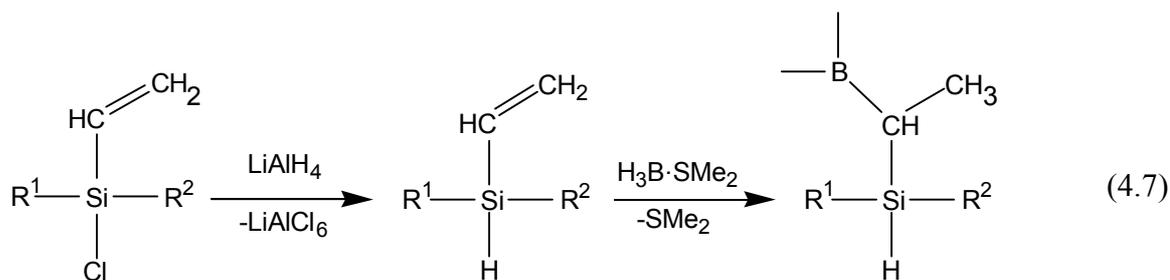
#### 4. Synthese des Polyallylsilazans $\{B[C_3H_6Si(CH_3)NH]\}_n$ nach der Polymerroute:

Wie bei der Synthese der Precursorpolymere des Typs  $\{B[C_2H_4Si(R)NH]\}_3$  läßt sich das Polymer  $\{B[C_3H_6Si(CH_3)NH]\}_n$  auch nach der Polymerroute herstellen. Im ersten Reaktionsschritt findet wieder die Ammonolyse des Allyldichlormethylsilans durch Umsetzung mit Ammoniak statt. Dabei erhält man das borfreie Polyallylmethylsilazan, welches sich sehr leicht durch Extraktion in hoher Ausbeute von 83 % von dem unlöslichen Nebenprodukt  $NH_4Cl$  abtrennen läßt. Die nachfolgende Hydroborierungsreaktion durch Umsetzung mit Borandimethylsulfid führt hierbei zum gewünschten Precursorpolymer **5**, das bei der anschließenden Aufarbeitung durch Trocknen quantitativ erhalten wird [116].



Das Polyvinylsilazan  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{SiHNH}]_n$  erhält man durch Zugabe von Ammoniak nach einer Ammonolyse von Vinylchlorosilanen  $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiHCl}_2]$ , entsprechend dem ersten Reaktionsschritt der Synthese der zuvor besprochenen Polysilazane [vgl. Gl. (4.2)] nach der Polymerroute [114] sowie nach der in der Literatur beschriebenen Methode [118]. Als Nebenprodukt fällt hierbei wieder unlösliches  $\text{NH}_4\text{Cl}$  an.

Die hier eingesetzten Tris(hydridosilylethyl)borane  $\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{SiR}^1\text{R}^2\text{H}]_3$  lassen sich entsprechend denen über die dehydrierenden Kupplung erhaltenen Tris(hydridosilylethyl)borane [vgl. Gl. (4.3)] in zwei Reaktionsschritten herstellen. Zunächst geht man auch hier wieder von Chlorvinylsilanen aus, die man anschließend mit  $\text{LiAlH}_4$  in die entsprechenden Hydridovinylsilane überführt. Diese werden ihrerseits wieder direkt ohne eine weitere Aufarbeitung mit Borandimethylsulfid zu den gewünschten Tris(hydridosilylethyl)boranen nach Gl. (4.7) umgesetzt.



#### 4.2.2.2 Synthese der Polysilylcarbodiimide

Im folgenden wird über die Synthese von bormodifizierten Polysilylcarbodiimiden berichtet, bei denen es sich um Polymere des Typs  $\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{R})\text{NCN}]_3\}_n$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) [119,120] handelt, deren Struktur sowie Eigenschaften schon seit längerem bekannt sind [121-123], die jedoch hier über einen völlig neuen Syntheseweg hergestellt werden konnten.

Bei diesem neuen Syntheseweg gelangt man nun über eine dehydrierende Kupplungsreaktion zu den gewünschten Precursorpolymeren der bormodifizierten Polysilylcarbodiimide, in dem man die zuvor erhaltenen Tris(hydridosilylethyl)borane  $\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{R})\text{H}_2]_3$ , deren Synthese analog zu den Reaktionsschritten nach Gl. (4.3) verläuft, mit unterschiedlichen Mengen an Cyanamid versetzt. Dabei ist in allen Fällen eine starke Wasserstoffentwicklung sowie das Ausfällen der Precursoren aus der Reaktionslösung zu beobachten. In Abb. (4.2) ist das entsprechende Reaktionsschema Gl. (4.8–4.10) für die bei den unterschiedlichen Silan:

Cyanamid-Verhältnissen erhaltenen Precursorpolymere dargestellt. Der Vorteil dieses neuen Syntheseweges ist, daß bei der Polymerisation dieser Precursoren durch dehydrierende Kupplung erstmals keine unlöslichen Nebenprodukten entstehen und keine Katalysatoren eingesetzt werden. Zudem werden hier hohe keramische Ausbeuten erzielt. Außerdem ist es hier erstmals gelungen, definierte Si:N-Verhältnisse in den Precursoren schon während der Synthese einzustellen.

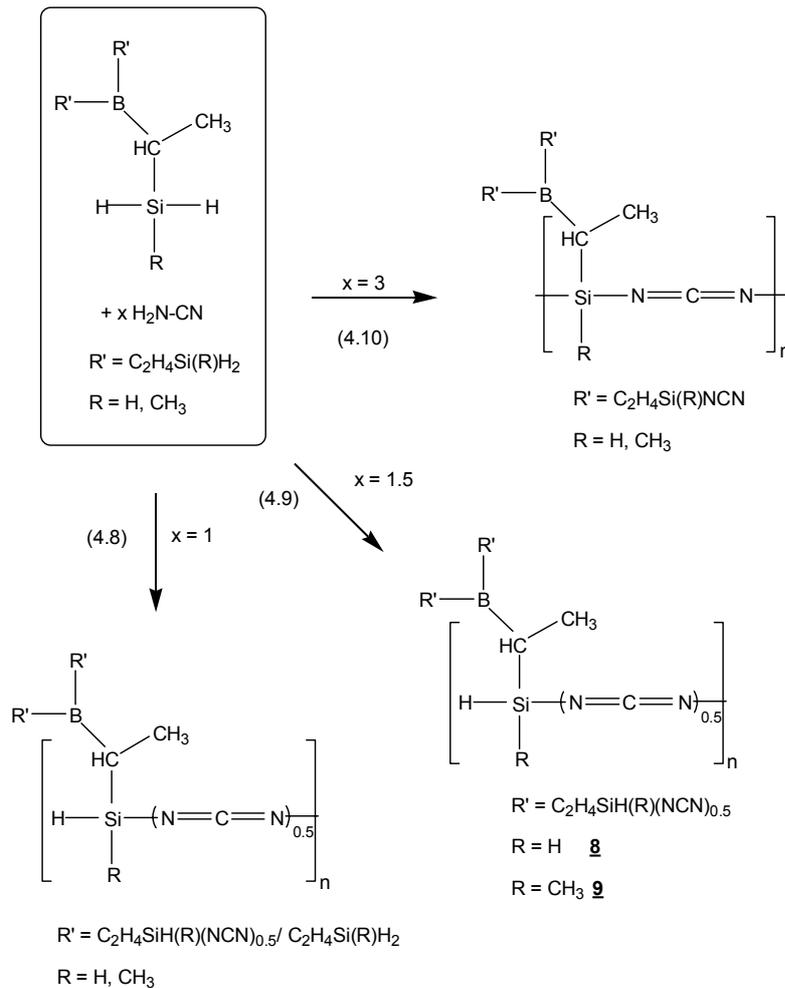
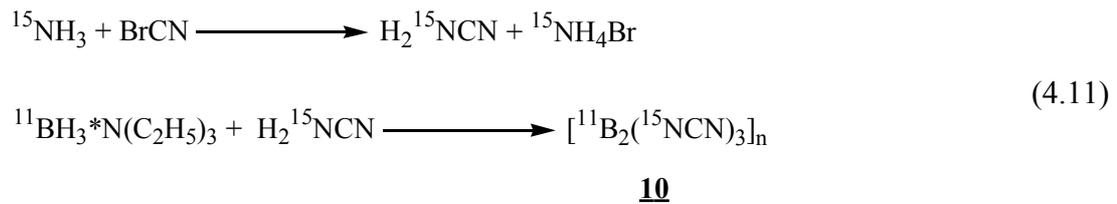


Abb. 4.2: Reaktionsschema für die bei den unterschiedlichen Silan:Cyanamid-Verhältnissen hergestellten Precursorpolymere.

#### 4.2.2.3 Synthese der Poly(borsesequicarbodiimide)

Bei der Synthese des  $^{15}\text{N}$ -markierten Poly(borsesequicarbodiimids)  $[\text{B}_2(^{15}\text{NCN})_3]_n$  [124] wird in einem ersten Schritt  $^{15}\text{N}$ -markiertes Cyanamid durch Umsetzung von Bromcyan mit  $^{15}\text{N}$ -markiertem Ammoniak in hohen Ausbeuten hergestellt. In einem zweiten Schritt erfolgt dann die Umsetzung des  $^{15}\text{N}$ -markierten Cyanamids mit Triethylaminboran in einer Tetrahydrofuran-Lösung zum gewünschten Precursorpolymer **10** [vgl. dazu Gl. (4.11)].



#### 4.2.3 Vernetzung und Keramisierung

Bei dem Polymer-Thermolyse-Verfahren tritt nach erfolgreicher Synthese der Precursorpolymere die Vernetzung zu zwei- oder dreidimensionalen präkeramischen Netzwerken ein. Die Umwandlung linearer Polymerketten in verzweigte Strukturen verhindert während der Thermolyse die Abspaltung von Komponenten mit niedrigem Molekulargewicht und erhöht dadurch die keramische Ausbeute [10]. Ferner sollten Fragmentierungs- und Depolymerisierungsreaktionen [10] im Temperaturbereich zwischen 400 und 600 °C vermieden werden, welche die keramische Ausbeute wieder herabsetzen würden. Der nachfolgende Keramisierungsschritt schließt dann das Fortschreiten der Thermolyse sowie die Umwandlung (organisch-anorganischer Übergang) des präkeramischen Netzwerks über verschiedene Zwischenstufen in die sogenannte amorphe, kovalente Keramik ein. Dabei hängen sowohl die Prozesse, die während der Vernetzung und der Keramisierung eintreten als auch die Struktur des präkeramischen Netzwerks und der amorphen, kovalenten Keramik entscheidend von der chemischen Struktur des Precursorpolymers ab [10]. Darüber hinaus wird die chemische Zusammensetzung, die Struktur sowie die keramische Ausbeute der durch Thermolyse hergestellten Keramiken (Si-C-N, Si-B-C-N) sehr stark von den jeweiligen Thermolysebedingungen beeinflusst. Hierbei sind die Gasatmosphäre, die Heizrate, die Thermolysetemperatur, die Haltezeit sowie die Abkühlrate zu nennen. In diesem Zusammenhang besitzt die verwendete Gasatmosphäre den größten Einfluß, wobei man zwischen Inert- und Reaktivgasatmosphäre unterscheidet. Bei der Inertgasatmosphäre ist das eingesetzte Trägergas meist Argon, während beispielsweise Stickstoff oder Ammoniak Reaktivgase sind. Hinsichtlich ihrer Wirkung auf das Thermolyseverhalten polymerer Precursoren wurden in der Vergangenheit eine Reihe von Studien durchgeführt [10,11,13].

#### 4.2.4 Kristallisation und Hochtemperaturstabilität

Wie aus dem in Abb. 4.1 dargestellten Flußdiagramm zu entnehmen ist, erfolgt die Kristallisation amorpher Precursorkeramiken erst bei Temperaturen oberhalb von 1400 °C. Es bilden sich hierbei thermodynamisch stabile kristalline Phasen aus. Entscheidend bei der Kristallisation ist, daß diese über verschiedene metastabile Zwischenstufen verläuft. Ferner hängt die Kristallisation sehr stark von dem molekularen Aufbau, der Zusammensetzung und dem Molekulargewicht des eingesetzten Precursors ab. Zudem spielt dabei die relative Stabilität der dabei gebildeten thermodynamischen Phasen sowie die Kinetik ihrer Bildung eine entscheidende Rolle [10]. Darüber hinaus wird die Hochtemperaturstabilität von Keramiken durch verschiedene Zersetzungsreaktionen begrenzt. Exemplarisch wird dies im folgenden für das ternäre System Si-C-N gezeigt, dessen Phasendiagramme in Abb. 4.3 für zwei unterschiedliche Temperaturbereiche dargestellt sind.

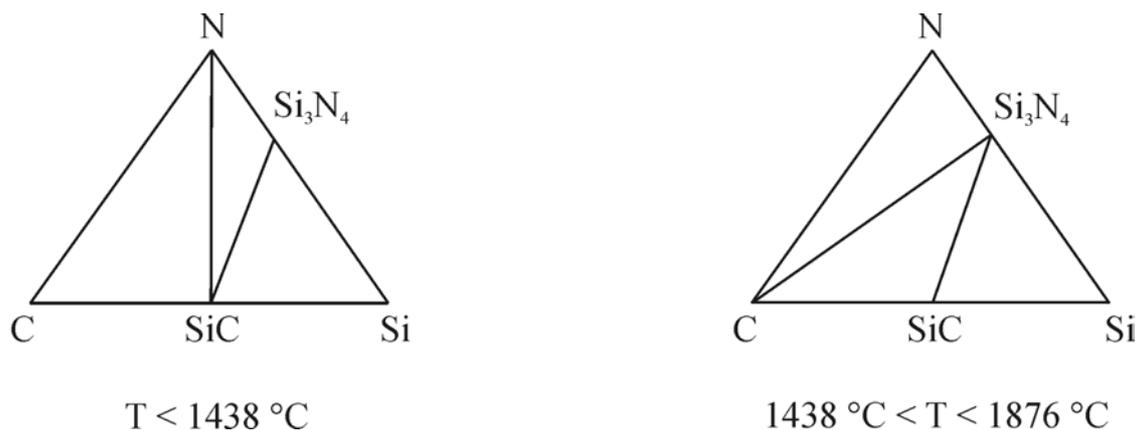


Abb. 4.3: Phasendiagramme des ternären Systems (Si-C-N) für zwei unterschiedliche Temperaturbereiche (N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 1 bar).

Bei Temperaturen bis 1438 °C (Abb. 4.3 links) ist Siliciumnitrid in Anwesenheit von freiem Kohlenstoff noch stabil, während es oberhalb einer Temperatur von 1438 °C (Abb. 4.3 rechts) zu einer Reaktion von Siliciumnitrid mit freiem Kohlenstoff analog Gl. (4.9) kommt, bei der das Gleichgewicht auf die rechte Seite verschoben wird und damit die Zersetzung des Siliciumnitrids unter gleichzeitiger Bildung von Siliciumcarbid beginnt.



Oberhalb einer Temperatur von 1876 °C setzt dann die vollständige Zersetzung von Siliciumnitrid in die Elemente entsprechend Gl. (4.10) ein.



Aufgrund der obigen Zersetzungsreaktionen wurden in letzter Zeit besonders im System Si-C-N einige Versuche unternommen, die Hochtemperaturstabilität der Keramiken zu verbessern [10]. Dabei konnten Polymere hergestellt werden, die nach der Thermolyse eine amorphe Keramik liefern, deren Zusammensetzung auf der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC-Konode liegen. Hier tritt also kein freier Kohlenstoff mehr auf, wodurch die obige Zersetzungsreaktion Gl. (4.9) unterdrückt werden kann.

Ausgangspolymer	Kristallisation		Zersetzungstemp. (°C)
	Temp. (°C)	Kristallite	
$\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{H})\text{NH}]_3\}_n$	1750	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\alpha,\beta\text{-SiC}$	1980
$\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)\text{NH}]_3\}_n$	1850	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC (nano)}$	2050
$\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{NH})_{1.5}]_3\}_n$	1550	$\alpha,\beta\text{-SiC}$	1450
$\{\text{B}[\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{CH}_3)\text{NH}]_3\}_n$	1600	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC (nano)}$	2000
$\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{SiH}(\text{H})\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{H})\text{NH}]_3\}_n$	1550	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\alpha\text{-SiC}$	1850
$\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{H})\text{NH}]_3\}_n$	1550	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\alpha\text{-SiC}$	2000
$\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{-SiH}_2\text{-(NCN)}_{0.5}]_3\}_n$	1800	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC (nano)}$	2000
$\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H-(NCN)}_{0.5}]_3\}_n$	1800	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC (nano)}$	2000

Tab. 4.1: Kristallisations-, Zersetzungstemperaturen und Strukturkomponenten von aus bormodifizierten Polyvinylsilazanen sowie Polyvinylsilylcarbodiimiden hergestellten kristallinen Si-B-C-N-Keramiken.

Ein anderer Weg zur Herstellung hochtemperaturstabiler Keramiken besteht darin, die Materialien im amorphen Zustand und damit auch das Precursorpolymer mit Bor zu dotieren [10]. Ein Vergleich zeigt, daß sich die durch Thermolyse ausgehend von dem Polyhydridomethylsilazan [125] hergestellte Si-C-N-Keramik schon bei einer Temperatur von 1500 °C

zersetzt, während die entsprechende Bor-dotierte Keramik mit einem Borgehalt von 6 Gew. % eine exzellente Hochtemperaturstabilität in Argonatmosphäre bis zu einer Temperatur von 2000 °C [10] aufweist. Tab. 4.1 faßt die thermischen Eigenschaften (aus Röntgen- bzw. Hochtemperatur-TGA-Untersuchungen) sowie die kristallinen Strukturkomponenten (aus Röntgen- und TEM-Untersuchungen) der aus bormodifizierten Polyvinylsilazanen und Polyvinylsilylcarbodiimiden hergestellten Si-B-C-N-Keramiken zusammen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden [108,109,113-117,119,120].

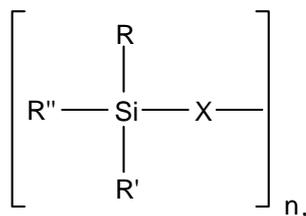
## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Untersuchungen zum Thermolyseverhalten von Si-B-C-N-Precursor-keramiken

#### 5.1.1 Vorbemerkung

Im zweiten Abschnitt des vorangegangenen Kapitels sind die möglichen Synthesewege zur Herstellung polymerer Precursoren vorgestellt worden, die durch Thermolyse in die entsprechenden Keramiken des Systems Si-B-C-N überführt werden können. Die dabei entstehenden kristallinen Keramiken können mittlerweile routinemäßig mit einer Vielzahl von Methoden, wie Röntgen-, Neutronenbeugung oder Transmissionselektronenspektroskopie, [10,11,126-130] strukturell untersucht werden, jedoch versagen diese Methoden bei der Aufklärung der während der Thermolyse auftretenden amorphen Intermediate. Eine geeignete Methode stellt die hier eingesetzte hochauflösende Festkörper-NMR-Spektroskopie [17,131,132] dar, die Aussagen über die Nahordnung der jeweils betrachteten Kernspinsorte liefert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zudem FT-Raman sowie ESR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Im folgenden wird über die Ergebnisse dieser Untersuchungen zur thermolytischen Umwandlung polymerer Precursoren in Si-(B)-C-N-Precursorkeramiken berichtet. Es handelt sich hierbei um lineare, bormodifizierte, siliciumorganische Polymere mit der Grundstruktur



deren Herstellung bereits in Kap. 4.2.2 beschrieben wurde. Tab. 5.1 faßt die verwendeten Brückengruppen X im Polymerrückgrat sowie die verschiedenen organischen Reste R, R' und R'' zusammen. So besteht durch Variation der Brückengruppen X im Polymerrückgrat die Möglichkeit den Stickstoffgehalt und damit das Si:N-Verhältnis im Polymer einzustellen. Dabei ergibt sich im Fall der Polysilazane mit X = NH bzw. NCH<sub>3</sub> ein theoretisches Si:N-Verhältnis von 1:1, während bei den Polysilylcarbodiimiden mit X = NCN ein Si:N-

Verhältnis von 1:2 vorliegt, d.h. bei den Polysilylcarbodiimiden erhöht sich bei gleichbleibenden organischen Resten R und R' die Zahl der Kohlenstoffatome pro Formeleinheit um Eins. Betrachtet man nun die Seitenrest R, so zeigt sich, daß bei den Polysilazanen neben einer Vinylgruppe (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) auch noch die Allylgruppe (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) verwendet wurde, wobei sich hier der Kohlenstoffgehalt im Polymer um ein weiteres Kohlenstoffatom pro Formeleinheit erhöht. Bei den Polysilylcarbodiimiden kam nur die Vinylgruppe (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) zum Einsatz. Die Vinyl- bzw. Allylgruppe war notwendig, um durch Hydroborierung Bor als viertes Element einzuführen.

	R	R'	Syntheseweg
<b>Polysilazane</b> R'' = X = NH	CH(B=)CH <sub>3</sub>	H	Gl. (4.1) Gl. (4.2)
	CH(B=)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Gl. (4.1) Gl. (4.2)
	CH(B=)C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	Gl. (4.5)
	(CH(B=)CH <sub>3</sub> )SiH(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>3</sub>	H	Gl. (4.6)
<b>Polysilazane</b> R'' = X = NCH <sub>3</sub>	CH(B=)CH <sub>3</sub>	H	Gl. (4.4)
<b>Polysilylcarbodiimide</b> X = NCN R'' = H	CH(B=)CH <sub>3</sub>	H	Abb. 4.2
	CH(B=)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Abb. 4.2

Tab. 5.1: Übersicht über die Precursorpolymere deren Thermolyseverhalten im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

Neben einer Hydroborierung der Vinylgruppe wurde bei den Polysilazanen auch eine Hydro-silylierung durchgeführt, wodurch sich der Kohlenstoffgehalt um zwei Kohlenstoffatome bzw. der Siliciumgehalt um ein Siliciumatom pro Formeleinheit im Polymer erhöht. Darüber hinaus wurde sowohl bei den Polysilazanen als auch bei den Polysilylcarbodiimiden der Seitenrest R' variiert, d.h. alternativ sind hierbei das Wasserstoffatom oder die Methylgruppe eingesetzt worden, wobei durch den Einbau des Wasserstoffatoms der Kohlenstoffgehalt um ein Kohlenstoffatom pro Formeleinheit im Polymer herabgesetzt wurde. Zudem besitzen die

Polysilylcarbodiimid-Polymere im Gegensatz zu den Polysilazanen als einen weiteren Seitenrest R“ ein Wasserstoffatom.

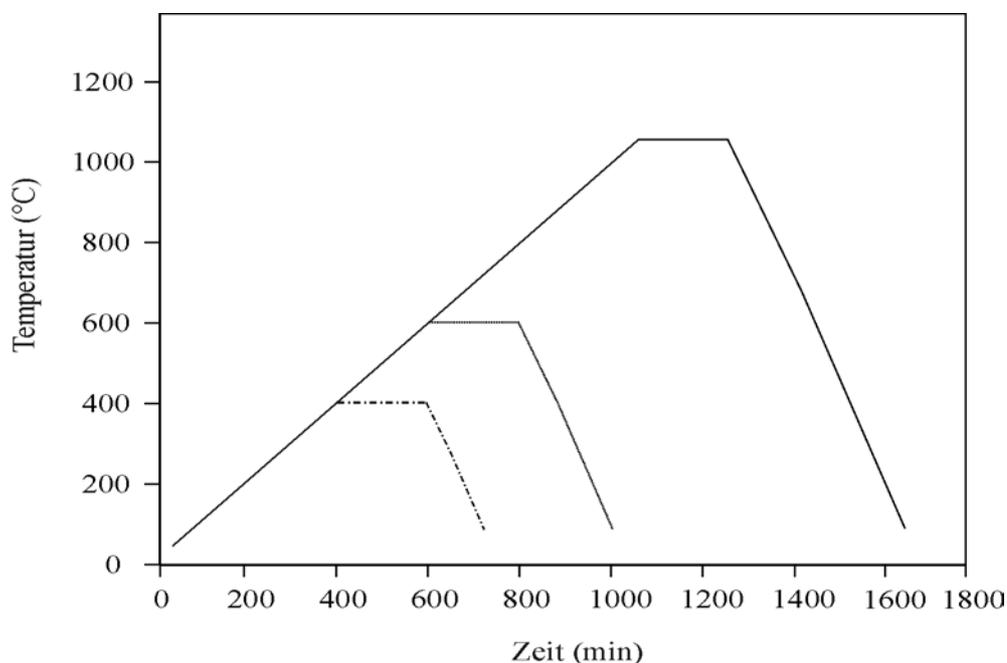


Abb. 5.1: Temperaturprogramm, das zur Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Proben verwendet wurde. (Heizrate: 1K/min, Haltezeit: 2 h, Abkühlrate: 2K/min).

Das zur Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Proben angewandte Temperaturprogramm ist in Abb. 5.1 dargestellt. Die Thermolyse erfolgte stets in der Inertgas-Atmosphäre Argon. Die hierbei erhaltenen Proben werden anschließend bei Raumtemperatur mittels Festkörper-NMR-, ESR- sowie FT-Raman-spektroskopischen Methoden untersucht. Dabei geht man davon aus, daß sich die Strukturen der Proben während des Abkühlens nicht wesentlich verändern und somit mit den *in situ* auftretenden Strukturen bei den jeweiligen Temperaturen identisch sind.

Um nun den in den NMR-Spektren auftretenden Signalen Struktureinheiten zuordnen zu können, werden Referenzdaten bekannter Struktureinheiten aus der Literatur herangezogen. Bei den  $^{11}\text{B}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen werden zusätzlich theoretisch ermittelte chemische Verschiebungswerte berücksichtigt, die mittels des Programms DeMon [133,134] erhalten wurden. Dabei handelt es sich um ein quantenchemisches Verfahren, welches auf der Dichtefunktionaltheorie basiert, mit dem es möglich ist, für eine vorgegebene Struktureinheit bestimmte magnetische Wechselwirkungsgrößen, wie z.B. die isotrope chemische Verschiebung und die Quadrupolkopplungskonstanten zu berechnen.

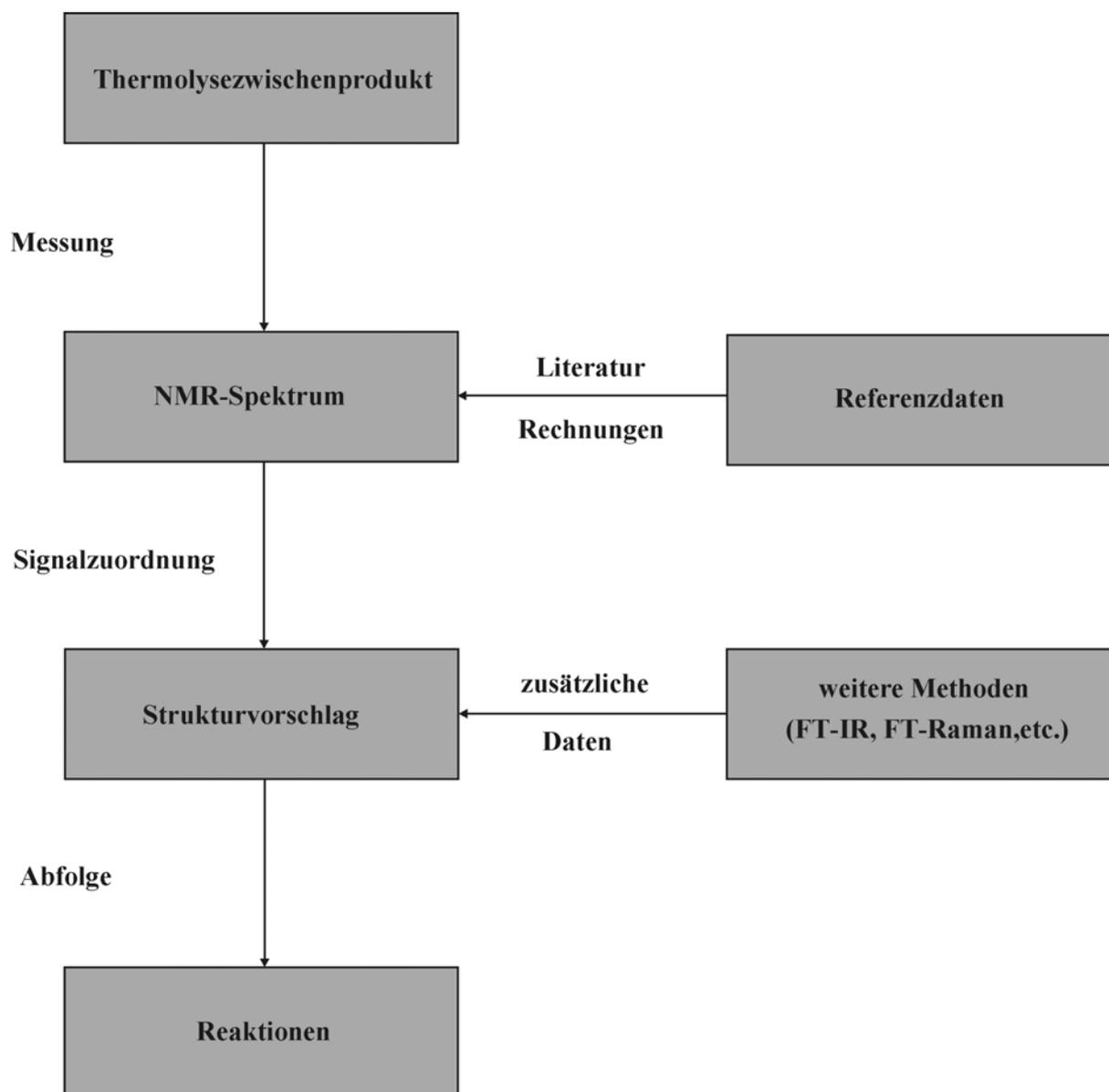


Abb. 5.2: Flußdiagramm zur Aufklärung des Thermolyseverhaltens polymerer Precursoren

Zusätzliche Daten für Strukturvorschläge liefern ESR- sowie FT-Raman-Untersuchungen, bei denen für die Zuordnung der in den Spektren auftretenden Signalen bzw. Schwingungsbanden wieder Referenzdaten aus der Literatur herangezogen werden. Aus den mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Daten lassen sich nun Strukturvorschläge aufstellen, deren Abfolge Rückschlüsse auf die während der Thermolyse ablaufenden Reaktionen erlauben. In Abb. 5.2 ist der besprochene Ablauf zur Aufklärung des Thermolysverhaltens polymerer Precursoren zusammengefaßt.

## 5.1.2 Thermolyse bormodifizierter Polysilazane

In den nun folgenden Kapiteln wird über die Festkörper-NMR- und ESR-spektroskopischen Untersuchungen der Keramisierung von fünf verschiedenen bormodifizierten Polysilazanen berichtet. Im einzelnen handelt es sich um das  $^{15}\text{N}$ -markierte Polyhydridovinylsilazan 1, das  $^{15}\text{N}$ -markierte Polymethylvinylsilazan 2, das Polyhydridomethylaminovinylsilazan 4, das Polyallylmethylvinylsilazan 5 sowie das hydrosilylierte Polyhydridovinylsilazan 7. Bei allen Ausgangspolymeren handelte es sich um Feststoffe.

### 5.1.2.1 $^{15}\text{N}$ -markiertes Polyhydridovinylsilazan 1

Für das Polyhydridovinylsilazan 1 wurden in der Vergangenheit bereits Festkörper-NMR- und FTIR-Untersuchungen zur Aufklärung des Keramierungsverhaltens vorgestellt [135,136], wobei dort allerdings keine  $^{15}\text{N}$ -angereicherten Proben vorlagen. Neu waren im Rahmen dieser Arbeit die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen. Aus Referenzgründen wurden nochmals entsprechende  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{11}\text{B}$  und  $^1\text{H}$  NMR-Messungen vorgenommen, die durch ESR-Messungen ergänzt wurden.

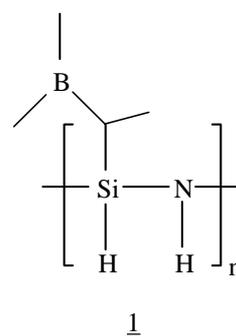


Abb. 5.3 zeigt die  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren für die verschiedenen Intermediate. Im Spektrum des Precursorpolymers sind zwei Signale im aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich bei 12 und 30 ppm zu finden. Desweiteren weist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Precursorpolymers zusätzlich Signale geringer Intensität im Tieffeldbereich des Spektrums bei 130 bis 140 ppm auf. Diese lassen sich den verbleibenden Kohlenstoffatomen in den Vinylgruppen zuordnen, die während des Hydroborierungsschrittes nicht vollständig abreagierten. Um eine Zuordnung bei den zwei Signalen im aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich bei 12 und 30 ppm treffen zu können, greift man am besten auf die Ergebnisse aus früheren Untersuchungen an Polysilazanen zurück [121,137]. Dabei geht man von einem nicht-regio-selektiven Angriff des Borandimethylsulfids auf die Vinylgruppen aus, d.h. das Bor greift hier sowohl an die  $\alpha$ - als auch an die  $\beta$ -ständige Position der Vinylgruppe an. Veranschaulicht wird dies durch die nachfolgende Reaktionsgleichung (5.1):

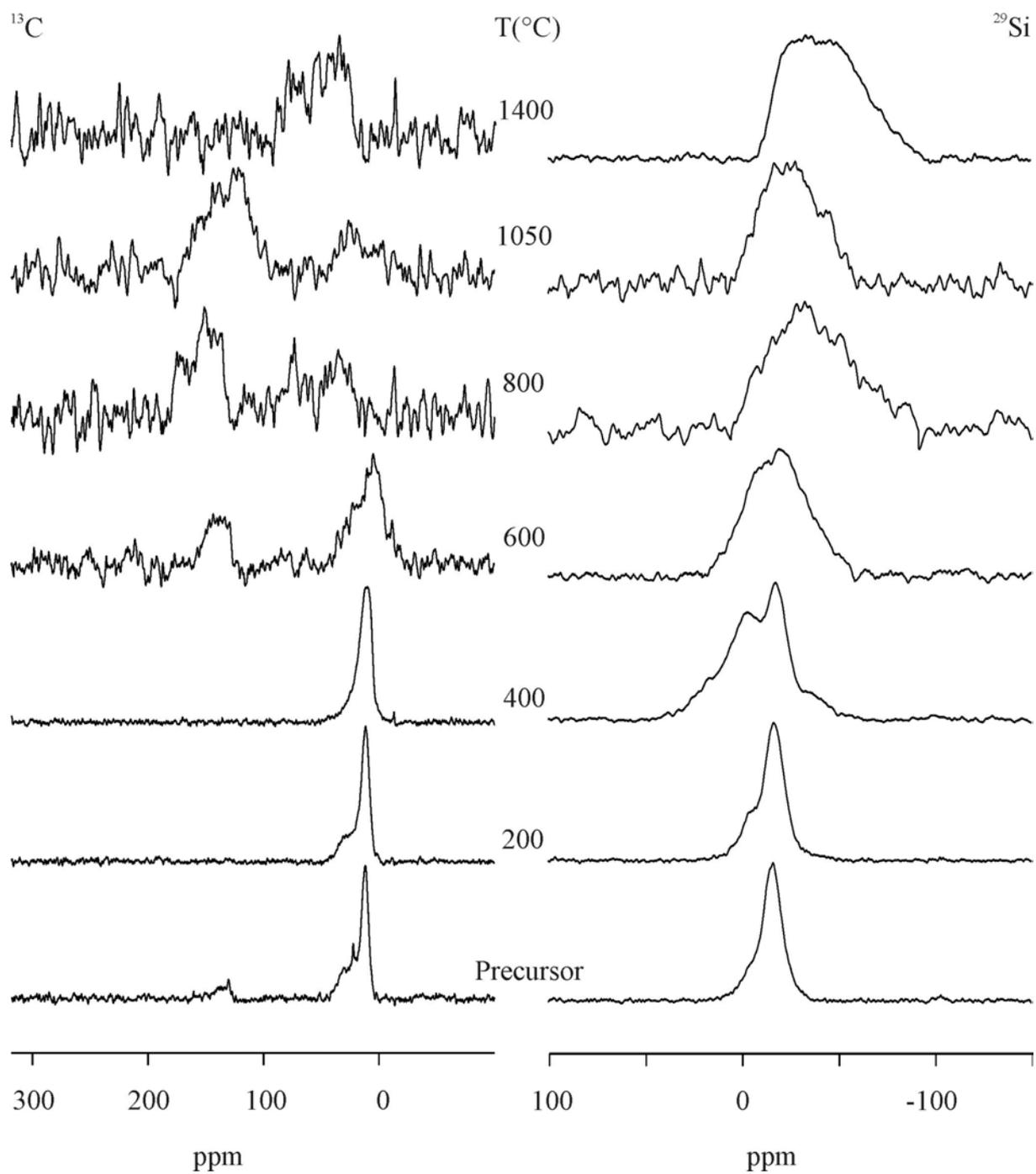
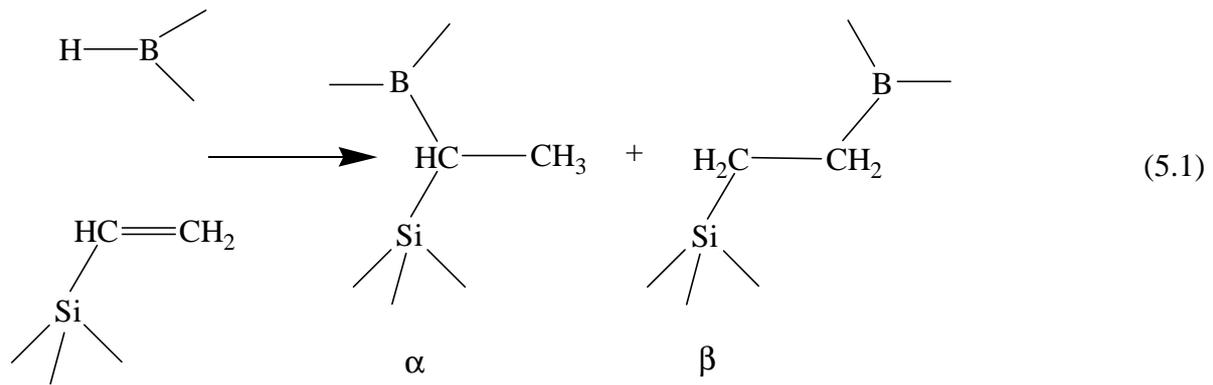


Abb. 5.3:  $^{13}\text{C}$ - (links) und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinylosilazans **1** und der durch Thermolyse bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.



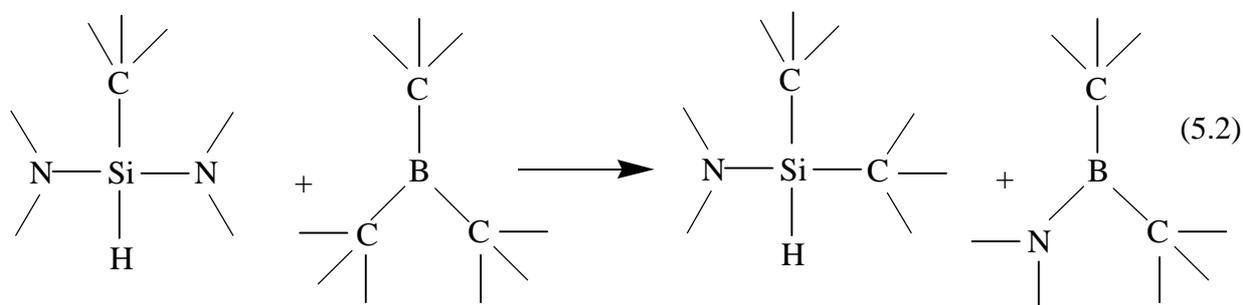
Damit läßt sich nun das Signal bei 30 ppm den C-Atomen in der  $\underline{\text{C}}\text{HCBSi}$ -Gruppe zuordnen, während das Signal bei 12 ppm auf C-Atome in den  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CSi}$ -,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CB}$ - und  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{C}$ -Gruppen zurückzuführen ist. Diese Zuordnung wird durch die experimentellen Befunde früherer Untersuchungen an Polysilazanen [135,136] ähnlicher Zusammensetzung gestützt.

Erhitzt man nun das Precursorpolymer auf 400 °C, so ist das Signal bei 30 ppm verschwunden. Die Intensitätsabnahme des Signals bei 30 ppm kann auf einen Bruch der B-C-Bindungen zurückgeführt werden. Entsprechende Hinweise gibt es auch in den  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchungen bei den entsprechenden Temperaturen. Verfolgt man den Thermolyseprozess weiter, so erkennt man im Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats, daß das Signal im aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich eine deutliche Verbreiterung aufweist. Diese Verbreiterung ist mit der Bildung von  $\text{CH}_x\text{Si}_{4-x}$ -Gruppen ( $x = 0,1,2$ ) [136] erklärbar, die in dieser Form in eine weitgehend homogene Si-C-N-Matrix in dem amorphen Material eingebaut sind. Zudem hat sich das Signal/Rausch-Verhältnis drastisch verschlechtert. Dies zeigt sich auch in den Spektren der Intermediate bis zu einer Temperatur von 1050 °C, dem Zustand der amorphen Keramik. Im Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats ist zusätzlich ein breites Signal geringer Intensität im Tieffeldbereich bei 140 ppm zu erkennen, welches – in Übereinstimmung mit früheren Studien an borfreien Polysilazanen [138,139] – auf  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome in Bereichen aus amorphem, graphitähnlichem Kohlenstoff hindeutet.

Verfolgt man nun den Thermolyseprozess bis zu einer Temperatur von 1050 °C, so zeigt sich, daß das breite Signal im aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich ab einer Temperatur von 800 °C verschwunden ist. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen: Zum einen könnte das Fehlen mit der Anwesenheit von Radikalenstellen in Verbindung gebracht werden, die an C-Atomen lokalisiert sind. Die hiermit verbundene extrem starke dipolare Wechselwirkung zwischen den Elektronen- und  $^{13}\text{C}$ -Kernspins würde eine derartige Verbreiterung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen bewirken, daß diese in den Spektren nicht mehr zu beobachten sind. Diese Möglichkeit der Interpretation wurde erstmals bei den Untersuchungen an Si-B-C-N-Systemen von Jansen [48] diskutiert. Zum anderen könnten hier die sehr langen Spin-Gitter-Relaxationszeiten der  $^{13}\text{C}$ -Kerne eine Rolle spielen, da die Spektren oberhalb einer Temperatur von 600 °C nicht mehr mit der CP-Technik aufgenommen werden konnten, sondern dazu Einpuls-Experimente notwendig waren. Betrachtet man nun das Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C, so findet man nur das Signal bei 140 ppm, das von  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen in Bereichen aus amorphem, graphitähnlichem Kohlenstoff herrührt. Der Kohlenstoff liegt hier also nur in einer Form vor. Das Spektrum der amorphen Keramik bei 1400 °C weist dagegen ein breites, unstrukturiertes Signal im Bereich zwischen 20 und 90 ppm auf, welches weder  $\text{sp}^2$ - noch  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen zugeordnet werden kann. Eine Erklärung für das Auftreten dieses Signals könnte sein, daß sich diese Probe bereits bei der Auslagerung in Anwesenheit von z.B. Sauerstoff zersetzt hat, so daß es Probleme bei der Detektion des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals gab. Wie die Betrachtung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gezeigt hat, treten die drastischsten Veränderungen in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren im Temperaturbereich zwischen 400 und 600 °C auf, was auf die Zersetzung des Precursorpolymers bei gleichzeitiger Ausbildung eines präkeramischen Netzwerks zurückgeführt werden kann.

In Abb. 5.3 sind die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinylosilazans 1 dargestellt. Im Spektrum des Ausgangspolymers findet man ein breites Signal bei -15 ppm. Dieses Signal läßt sich SiHC( $\text{sp}^3$ ) $\text{N}_2$ -Einheiten in Übereinstimmung mit ähnlichen Struktureinheiten von früheren Studien an Polysilazanen [135,136] zuordnen und ist aufgrund der Hydroborierung der Vinylgruppe des Polyhydridovinylosilazans als Baustein im Ausgangspolymer zu erwarten. Zusätzlich ist noch eine leichte Schulter im Tieffeldbereich des Signals bei -5.5 ppm zu finden. Diese kann auf die Bildung von SiHC $_2$ ( $\text{sp}^3$ )N-Einheiten zurückgeführt werden. Die Ausbildung dieser Struktureinheit beruht auf der hohen Affinität des Bors zum Stickstoff. Dadurch kommt es zur Knüpfung von B-N-Bindungen bei

gleichzeitiger Spaltung der vorhandenen Si-N- und B-C-Bindungen, d.h. zur Ausbildung von  $\underline{\text{Si}}\text{HC}_2(\text{sp}^3)\text{N}$ - und  $\underline{\text{B}}\text{NC}_2(\text{sp}^3)$ -Einheiten (s. Gl. (5.2)):



Erhitzt man nun die Ausgangsverbindung auf 400 °C, so treten im Spektrum neben den beiden Resonanzen bei -5.5 und -15 ppm noch zwei kleine Schultern bei 16.8 und -40 ppm auf. Die Schulter im Tieffeldbereich bei 16.8 ppm kann  $\underline{\text{Si}}\text{C}_3(\text{sp}^3)\text{N}$ -Einheiten [135] zugeordnet werden, die als Endgruppen im Polysilazangerüst fungieren und durch Umlagerungsreaktionen entstanden sind. Betrachtet man nun die Schulter im Hochfeldbereich bei -40 ppm, so kann sie aufgrund ihres chemischen Verschiebungswertes in Übereinstimmung mit früheren Studien an Polysilazanen [135,136] auf  $\underline{\text{Si}}\text{N}_4$ -Einheiten zurückgeführt werden. Dieser Wert von -40 ppm für die  $\underline{\text{Si}}\text{N}_4$ -Einheiten unterscheidet sich jedoch von den für reines  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in der Literatur angegebenen Werten von -46.8 bzw. -48.9 ppm ( $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) und -48 ppm ( $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) [140] und ist auf eine unterschiedliche strukturelle Umgebung der N-Atome in der zweiten Koordinationssphäre zurückzuführen. Während bei den in der Literatur angegebenen Substanzen alle N-Atome von drei Si-Atomen umgeben sind, liegt bei dem bei 400 °C hergestellten Intermediat ein großer Teil der N-Atome in Form von  $\text{NHSi}_2$ -Einheiten vor, welche durch das entsprechende  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum bestätigt wird.

Im Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats hat sich der Anteil der  $\underline{\text{Si}}\text{N}_4$ -Einheiten und damit die Zahl der N-Atome in der ersten Koordinationssphäre der Si-Atome erhöht. Ein ähnliches Verhalten wurde in früheren Untersuchungen an borfreien Polysilazanen [135] in diesem Temperaturbereich ebenfalls gefunden. Zusätzlich würde man im Spektrum noch Signale der beiden Struktureinheiten ( $\underline{\text{Si}}\text{C}_2(\text{sp}^3)\text{N}_2$  und  $\underline{\text{Si}}\text{C}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ ) erwarten, die bei -4 ppm ( $\underline{\text{Si}}\text{C}_2(\text{sp}^3)\text{N}_2$ ) sowie -20 ppm ( $\underline{\text{Si}}\text{C}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ ) auftreten sollten [135,136,140]. Eine Zuordnung gestaltet sich jedoch schwierig, da die einzelnen Resonanzen vermutlich eine große Halbwertsbreite besitzen, so daß sie zu einem breiten, unstrukturierten Signal überlagern. Zudem hat sich das Signal/Rausch-Verhältnis drastisch verschlechtert. Dieser Trend setzt sich auch in

den Intermediaten bis 1050 °C fort. Im Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C sind wieder die Resonanzen der  $\underline{\text{SiC}}_2(\text{sp}^3)\text{N}_2$ - und der  $\underline{\text{SiC}}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ -Einheiten zu erkennen, die sich zu einem breiten Signal überlagern. Im Spektrum der 1400 °C-Probe tauchen die gleichen Struktureinheiten wie bei der 1050 °C-Probe auf. Zusätzlich ist jedoch eine neue Spektralkomponente im Hochfeldbereich zu beobachten, welche auf  $\text{SiO}_4$ -Einheiten zurückzuführen ist [141], die möglicherweise schon während der Auslagerung durch Anwesenheit von Sauerstoff entstanden ist.

Abb. 5.4 zeigt die experimentellen  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren (Zentralübergangsspektren,  $m_I = -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ ). Infolge des großen Quadrupolmoments der  $^{11}\text{B}$ -Kerne kommt es im Fall der Anregung des Zentralübergangs zu einer charakteristischen Verbreiterung der Spektren, da die Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung durch eine schnelle Rotation der Probe um den magischen Winkel nicht vollständig ausgemittelt wird (siehe Kapitel 2.3.1.2).

Betrachtet man nun die experimentellen  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren vom Ausgangspolymer bis zu einer Temperatur von 400 °C, so erkennt man, daß die Spektren aufgrund der großen Heterogenität in der lokalen chemischen Umgebung der  $^{11}\text{B}$ -Kerne breit und strukturlos sind. Es ist hierbei anzunehmen, daß sich die einzelnen Boratome in der lokalen chemischen Umgebung hinsichtlich der Art bzw. Anzahl der Bindungspartner unterscheiden. Bei der Anzahl der Bindungspartner kann man von einer trigonalen bzw. tetraedrischen Koordination ausgehen, während man bei der Art der Bindungspartner des Boratoms aufgrund des großen chemischen Verschiebungsbereich von -20 bis 80 ppm von Stickstoff bzw. Kohlenstoff ausgehen muß. Greift man auf  $^{11}\text{B}$ -Daten von Referenzproben aus der Hochauflösungs-NMR zurück [142], so liegen typische  $^{11}\text{B}$  chemische Verschiebungswerte für trigonal-koordinierte Boratome wie zum Beispiel für  $\underline{\text{BN}}_3$ -,  $\underline{\text{BN}}_2\text{H}$ -,  $\underline{\text{BCN}}_2$ -,  $\underline{\text{BC}}_2\text{N}$ - bzw.  $\underline{\text{BC}}_3$ -Einheiten im Bereich von 25 – 30 ppm, 31 ppm, 30 – 35 ppm, 40 – 50 ppm bzw. 65 – 85 ppm. Bei tetragonal-koordinierten Boratomen liegen die  $^{11}\text{B}$  chemischen Verschiebungswerte für  $\underline{\text{BN}}_4$ - bzw.  $\underline{\text{BC}}_3(\text{sp}^3)\text{N}$ -Einheiten bei 0 bzw. -10 ppm [142]. So liegen die theoretisch ermittelten  $^{11}\text{B}$  chemischen Verschiebungswerte für trigonal und tetraedrisch koordinierte Boratome für  $\underline{\text{BC}}_3$ -,  $\underline{\text{BNC}}_2$ -,  $\underline{\text{BN}}_2\text{C}$ -,  $\underline{\text{BN}}_3$ - sowie  $\underline{\text{BN}}_4$ -Einheiten bei 86 ppm, 47.8 ppm, 32.4 ppm, 20.5 ppm bzw. bei 0 ppm [vgl. auch Tab. B.2 im Anhang].

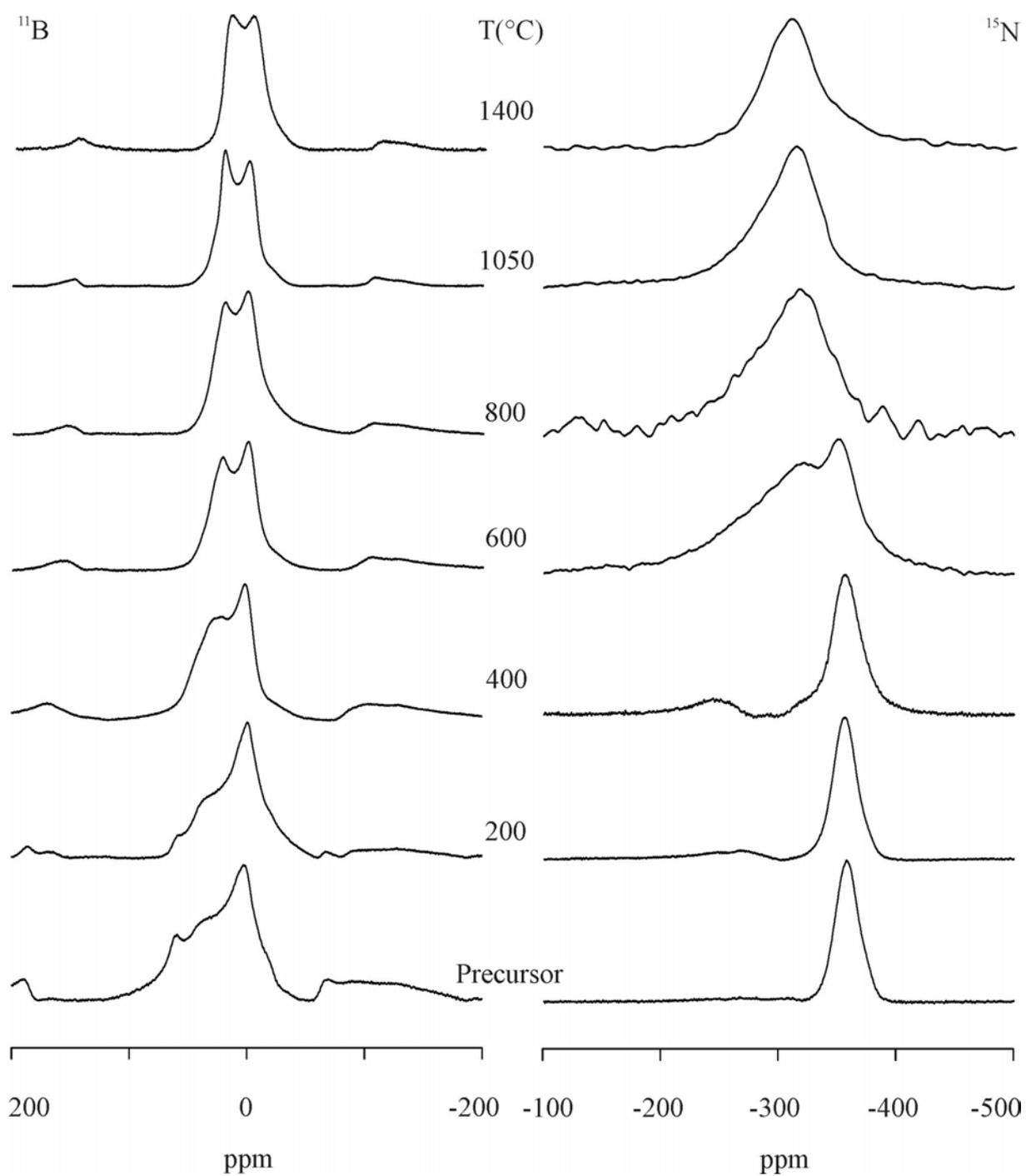


Abb. 5.4:  $^{11}\text{B}$ - (links) und  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinyldisilazans **1** und der durch Thermolyse bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.

Verfolgt man nun den Thermolyseprozess weiter, so erkennt man in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren im Temperaturbereich von 600 °C bis 1400 °C, daß ihre Linienform nahezu identisch mit dem aus der Literatur [143] bekannten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des hexagonale Bornitrids ist, in dem die Boratome trigonal-koordiniert mit Stickstoffatomen vorliegen. Die Linienform der Spektren wird hierbei durch die Quadrupolkopplungskonstante und den Asymmetrieparameter festgelegt. Im Fall des hexagonalen Bornitrids hat die Quadrupolkopplungskonstante einen Wert von 2.8 MHz [143], während der Asymmetrieparameter null ist. Die in Abb. 5.4 beobachtbaren schwachen Signale auf beiden Seiten des Hauptsignals lassen sich auf Rotationsseitenbanden zurückführen, deren Abstand zum Hauptsignal von der Rotationsfrequenz abhängt.

Da die Linienform der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Hochtemperaturthermolysate nahezu identisch mit dem in der Literatur [143] abgebildeten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum für das hexagonale Bornitrid ist, muß man davon ausgehen, daß in der amorphen Keramik bei 1050 °C bzw. 1400 °C die Boratome in Form von planaren  $\text{BN}_3$ -Einheiten, d.h. BN-Schichten vorliegen müssen. Bisher konnte jedoch noch nicht geklärt werden, wie sich die  $\text{BN}_3$ -Einheiten in Anwesenheit von graphitähnlichen Domänen in der amorphen Keramik verhalten. Denkbar ist, daß sich Graphit- und Bornitrid-Domänen innerhalb einer Schicht bzw. ganze Graphit- und BN-Schichten beim Aufbau der amorphen Keramik gegenseitig abwechseln (interkalierte Schichten) und damit zur Ausbildung einer homogenen B-C-N-Phase führen, wie sie aufgrund von TEM-Untersuchungen diskutiert wird [126,127].

Das  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektrum des Ausgangspolymer (s. Abb. 5.4) weist eine einzige Linie bei -357 ppm auf, die einer  $\text{NHSi}_2$ -Gruppe zugeordnet werden kann. In Ermangelung von Referenzverbindungen hat man bei den hier durchgeführten  $^{15}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen auf theoretische Berechnungen der  $^{15}\text{N}$  chemischen Verschiebungswerte zurückgegriffen, die mit dem Programm DeMon durchgeführt wurden. So konnte für die  $\text{NHSi}_2$ -Gruppe ein  $^{15}\text{N}$  chemischer Verschiebungswert von -338 ppm ermittelt werden (vgl. Tab. B.1 im Anhang). Erhitzt man nun das Ausgangspolymer auf 400 °C, so findet man zusätzlich im Tieffeldbereich ein breites Signal geringer Intensität bei -246 ppm, das von einer Überlagerung zweier Spektralkomponenten,  $\text{NHSiB}$ - sowie  $\text{NHB}_2$ -Einheiten, herrührt. Die Zuordnung basierte auch hier auf theoretischen Berechnungen der  $^{15}\text{N}$  chemischen Verschiebungswerte (s. Tab. B.1 im Anhang), für die -266 bzw. -274 ppm gefunden wurden.

Im Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats findet man eine Überlagerung mehrerer Spektralkomponenten. Hier ist neben dem bereits erwähnten und zugeordneten Signal der  $\underline{\text{NHSi}}_2$ -Gruppe, deren chemischer Verschiebungswert nun leicht verschoben bei -351 ppm liegt, ein neues Signal bei -320 ppm zu beobachten. Desweiteren ist noch eine breite Schulter im Tieffeldbereich des Spektrums sichtbar. Dabei ist die erste Komponente, das Signal der  $\underline{\text{NHSi}}_2$ -Gruppe, als Rest des ursprünglichen Polysilazansgerüst zu werten, während die beiden zuletzt genannten Komponenten schon dem präkeramischen Netzwerk zugeordnet werden können. Die in der Literatur angegebenen  $^{15}\text{N}$  chemischen Verschiebungswerte für die  $\underline{\text{NSi}}_3$ -Einheiten in Siliciumnitrid [144] sowie für die  $\underline{\text{NB}}_3$ -Einheiten in Bornitrid [145,146] liegen bei -310 ppm bzw. -285 ppm. Daher lassen sich dem neuen Signal bei -320 ppm  $\underline{\text{NSi}}_3$ -Einheiten zuordnen, während die breite Schulter im Tieffeldbereich des Spektrums auf  $\underline{\text{NB}}_3$ -Einheiten zurückzuführen ist. Die für die beiden Einheiten berechneten  $^{15}\text{N}$  chemischen Verschiebungswerte liegen bei -310 ppm bzw. -277 ppm (vgl. Tab. B.1 im Anhang), d.h. Experiment und Rechnung stimmen recht gut überein. Auch hier wird die Zuordnung gestützt durch eine Kurvenanpassung des Spektrums der 600 °C-Probe (s. Abb. 5.5 (unten)), bei der für die drei Spektralkomponenten Werte von -270 ppm, -316 ppm sowie -353 ppm angenommen wurden.

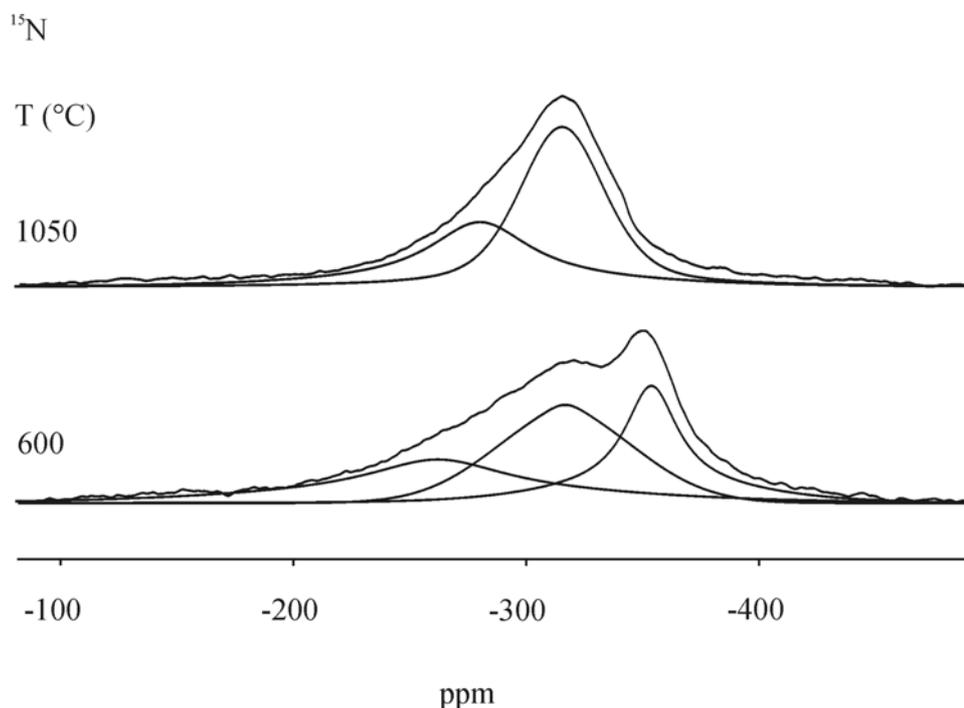


Abb. 5.5:  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektren der amorphen Keramik bei 1050 °C (oben) sowie des bei 600 °C hergestellten Intermediats (unten) und die zugehörigen Signale aus der Kurvenanpassung (s. Text).

Im Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C – wie auch im Spektrum der amorphen Keramik bei 1400 °C – ist die Komponente im Hochfeldbereich des Spektrums des Ausgangspolymers verschwunden. Es sind nur noch die bereits diskutierten Spektralkomponenten der  $\text{NSi}_3$ -Einheiten bei  $-315$  ppm, deren Signal leicht verschoben ist, sowie die  $\text{NB}_3$ -Einheiten im Tieffeldbereich im Spektrum zu finden (s. Abb. 5.5 (oben)).

Beim Versuch die beiden Komponenten im Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C zu separieren, wurde noch ein weiteres Spektrum mit der Einpuls-Technik aufgenommen (s. Abb. 5.6 b), was allerdings nicht zum gewünschten Ziel führte. Bei einem weiteren Versuch wurde bei den unter CP-Bedingungen aufgenommenen Spektren die Kontaktzeit  $\tau_{\text{CP}}$  variiert; eine Auftrennung des Signals in verschiedene Komponenten gelang ebenfalls nicht (Spektren nicht gezeigt).

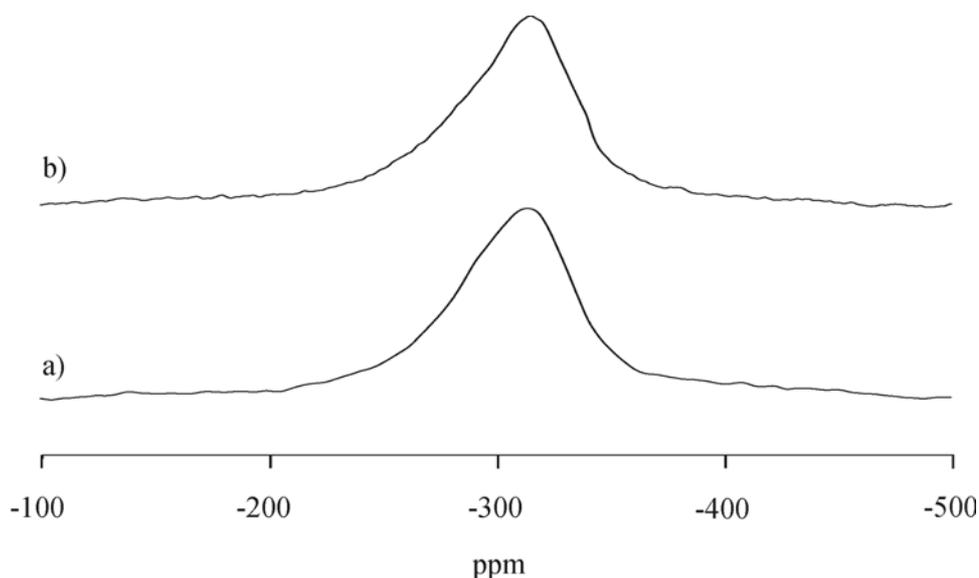


Abb. 5.6:  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektren der amorphen Keramik bei 1050 °C, aufgenommen mit der CP-Technik (a) sowie der Einpuls-Technik (b).

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß die in diesem Abschnitt gefundenen Ergebnisse der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen der amorphen Keramik sowie der Intermediate sehr gut mit den Ergebnissen der bereits diskutierten  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchungen übereinstimmen.

Die in Abb. 5.7 (links) abgebildeten  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren (Spinnrate: 12 kHz) des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinyldisilazans **1** weisen über den ganzen untersuchten Temperaturbereich wegen der starken  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  dipolaren Kopplungen eine relativ schlechte Auflösung auf.

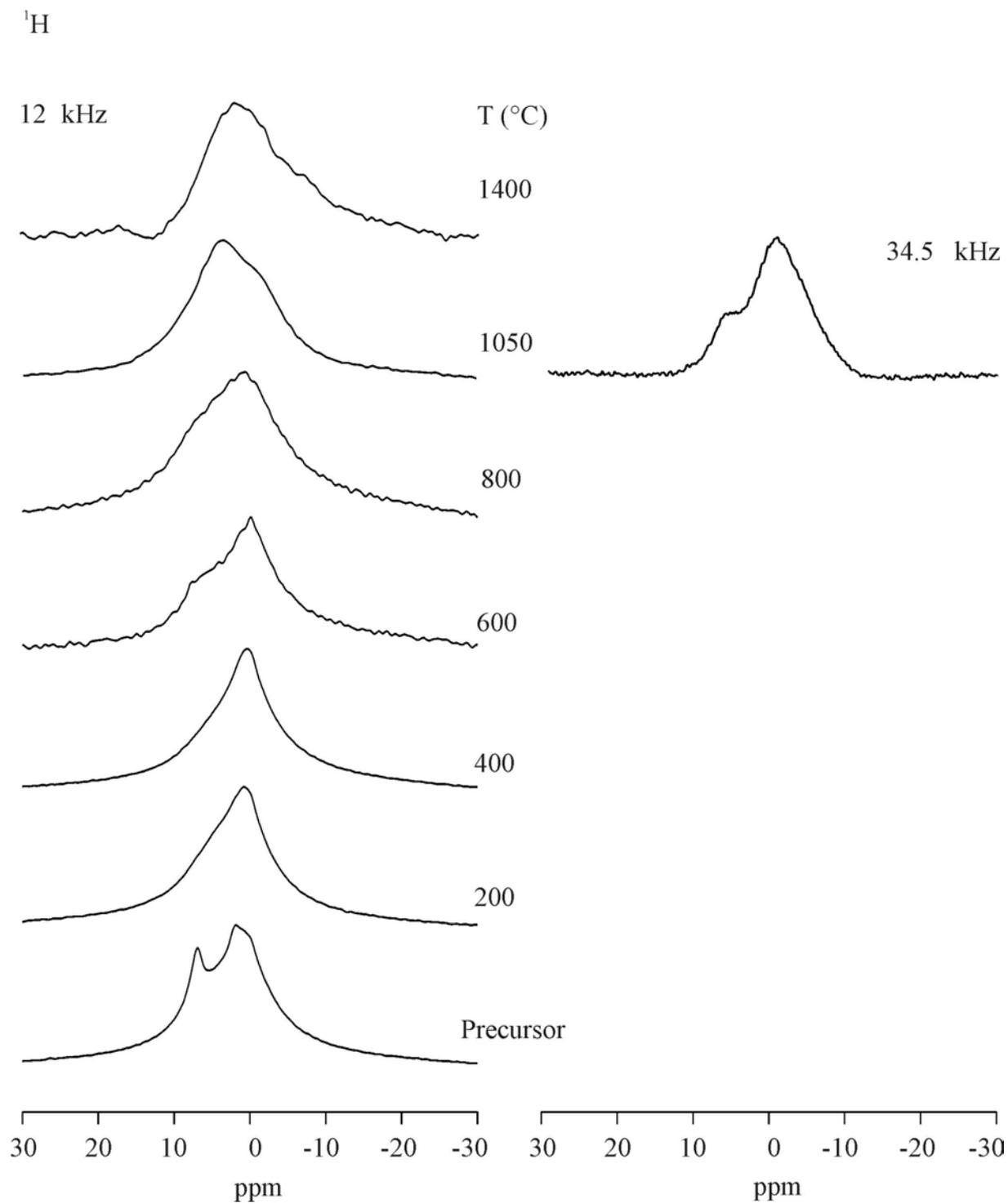


Abb. 5.7:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinylsilazans **1** und der durch Thermolyse bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.

Im Tieffeldbereich des Spektrums des Ausgangspolymers ist ein Signal bei 7 ppm [147] sichtbar, das in Übereinstimmung mit den zuvor besprochenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten des Ausgangspolymers auf H-Atome, die an Vinylgruppen gebunden sind, zurückgeführt werden kann. Die vinylischen H-Atome stammen von bei der Hydroborierungsreaktion nicht umgesetzten Vinylgruppen. Aufgrund der zu erwartenden Struktur des Precursorpolymers sollten im Spektrum des Ausgangspolymers noch Si-H-Gruppen bei 5 ppm [148] zu finden sein. Im Hochfeldbereich des Spektrums zeigt sich im aliphatischen Bereich eine Überlagerung zweier Signale bei 0 bzw. 1 ppm. Dem Signal bei 1 ppm lassen sich N-H-Gruppen zuweisen, während das Signal bei 0 ppm auf an aliphatische C-Atome gebundene H-Atome [147] zurückzuführen ist. In den Spektren der bei 200 und 400 °C hergestellten Intermediate bleiben die Signale der aliphatisch gebundenen H-Atome erhalten. Mit geringerer Intensität treten Signale der Si-H-Gruppen auf, das bedeutet, daß der Abbau der Vinyl- bzw. Si-H-Gruppen und damit die Polymerisation der Vinylgruppen bzw. die Vernetzung des Polysilazangerüsts weiter fortgeschritten ist. Dies steht in Einklang mit den bei den gleichen Temperaturen erhaltenen  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten. Im Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats ist im Tieffeldbereich ein neues, breites Signal bei 6 ppm zu erkennen. Es rührt von H-Atomen her, die vermutlich die Ränder der entstehenden freien Kohlenstoffbereiche absättigen. Zudem hat sich das Signal/Rausch-Verhältnis drastisch verschlechtert. Dieser Trend setzt sich bis zu den  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren der amorphen Keramiken bei 1050 bzw. 1400 °C fort. Im Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C sind die einzelnen Signale stark verbreitert. Daher wurde im Fall der bei 1050 °C hergestellten amorphen Keramik noch ein zusätzliches  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum bei einer höheren Probenrotation von 34.5 kHz aufgenommen, wodurch die starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen z.T. eliminiert werden konnten. Im Spektrum sind nun zwei Resonanzen bei 0 bzw. 6 ppm sichtbar. Das Maximum des Spektrums liegt hier bei 0 ppm und kann den aliphatisch gebundenen H-Atomen zugeordnet werden, während die aromatisch gebundenen H-Atome im Spektrum als Signal bei 6 ppm zu erkennen sind.

Aufgrund der oben erwähnten Probleme bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen wurden zusätzlich ESR-Messungen durchgeführt. Damit sollte überprüft werden, ob die bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen auftretenden Detektionsschwierigkeiten bei höheren Temperaturen letztlich auf Radikale zurückführbar sind. Abb. 5.8 zeigt die entsprechenden ESR-Spektren im Temperaturbereich zwischen 600 und 1400 °C. Die Abwesenheit einer Feinstruktur in den experimentellen ESR-Spektren bedeutet, daß sich die Elektronenspins nicht in unmittelbarer

Umgebung des Bors, Stickstoffs oder Siliciums befinden, da ansonsten Hyperfeinlinien (Kopplung mit den Bor- oder Stickstoffkernen) oder Hyperfeinsatelliten (Kopplung mit den Siliciumkernen) in den ESR-Spektren zu erwarten sind.

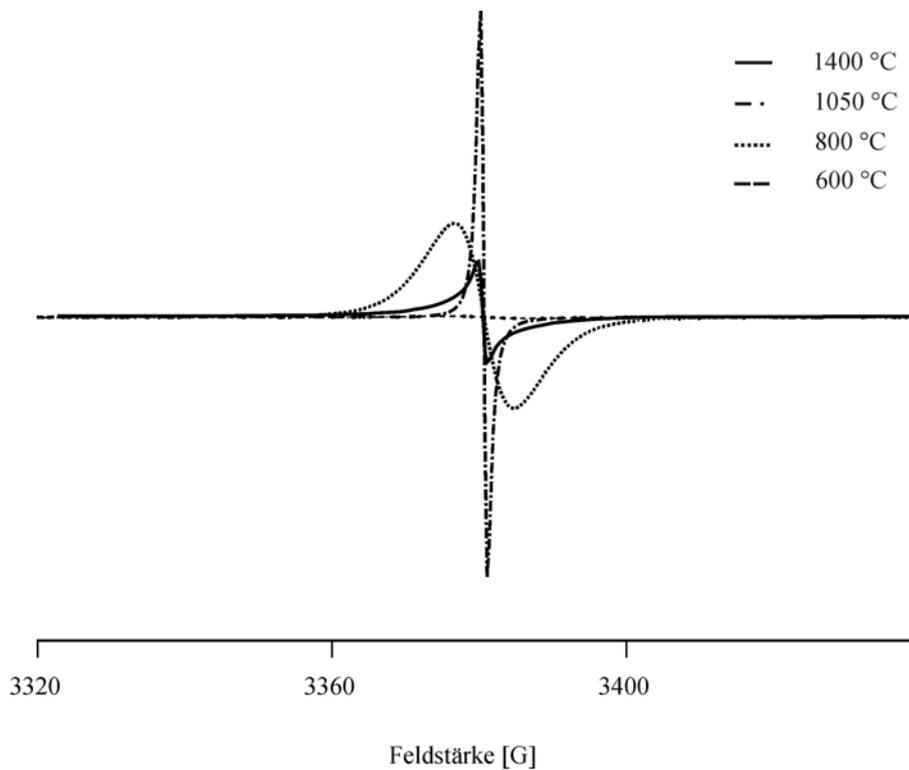


Abb. 5.8: ESR-Spektren des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinylosilazans **1** im Temperaturbereich zwischen 600 und 1400 °C.

Vielmehr lassen sich die beobachteten ESR-Signale auf Kohlenstoffradikale zurückführen, da der g-Faktor hier 2.0027 beträgt. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit denen früherer ESR-Untersuchungen an Si-B-C-N-Keramiken von Jansen [48]. Tab. 5.2 faßt die experimentell ermittelten Linienbreiten (Peak-zu Peak-Abstände) sowie relativen Signalintensitäten zusammen.

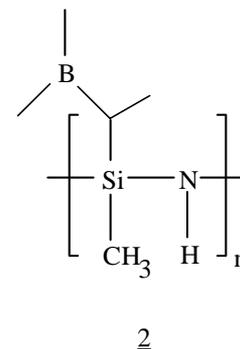
Temperatur	Relative Fläche	Peak-zu Peak-Abstand
600 °C	1.0	9.7 G
800 °C	4700	8.2 G
1050 °C	2160	0.9 G
1400 °C	1340	1.2 G

Tab. 5.2: Überblick über die aus den ESR-Untersuchungen experimentell ermittelten Linienbreiten (Peak-zu Peak-Abstände) sowie relativen Signalintensitäten.

Aus Tab. 5.2 wird ersichtlich, daß die kleinste Linienbreite (0.9 G) der ESR-Signale bei dem bei 1050 °C hergestellten Intermediat vorliegt, während die größte Signalintensität bei 800 °C auftritt. Falls sich die Linienbreite hauptsächlich von einer nicht aufgelösten Hyperfeinkopplung zwischen den Elektronen- und den Kernspins von zurückgebliebenem Wasserstoff herrührt, dann könnte die Linienverschmälerung mit steigender Temperatur mit dem Verlust von Wasserstoff erklärt werden. Dies steht im Einklang mit den  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen, bei denen bei höheren Thermolysetemperaturen sich das Signal/Rausch-Verhältnis (Abnahme der Wasserstoffkonzentration) drastisch verschlechtert hat. Eine andere mögliche Erklärung für die hier beobachteten Linienbreiten könnten Spinaustauscheffekte bedingt durch die hohe Konzentration an freien Radikalen sein. Die Auswertung der ESR-Spektren ergab, daß sich die Radikale in unserem System in unmittelbarer Umgebung von Kohlenstoffatomen befinden. Ferner kann das Fehlen von Signalen im aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen – wie bereits dort beschrieben – mit der Anwesenheit von paramagnetischen Zentren (freie Radikale) in unserem System bei höheren Temperaturen in Verbindung gebracht werden, da bei den bei 800 und 1050 °C hergestellten Proben, bei denen die höchsten Radikalkonzentrationen ermittelt werden konnten, die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale im aliphatischen Bereich ebenfalls fehlen.

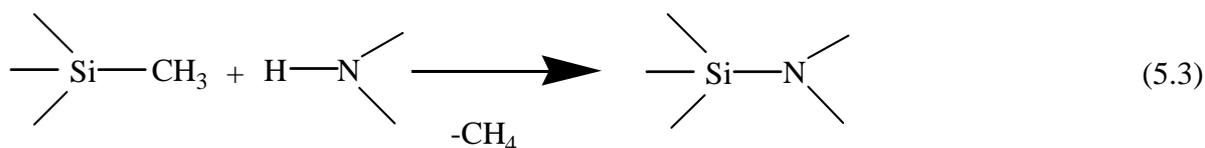
### 5.1.2.2 <sup>15</sup>N-markiertes Polymethylvinylsilazan 2

Im folgenden werden die Resultate der Festkörper-NMR-Untersuchungen zum Keramisierungsverhalten des <sup>15</sup>N-markierten Polymethylvinylsilazans 2 vorgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit konzentrierten sich die Untersuchungen zum Keramisierungsverhalten auf die NMR-aktiven Kerne <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si, <sup>11</sup>B, <sup>15</sup>N und <sup>1</sup>H. Ergänzend kamen ESR-Messungen hinzu.



In Abb. 5.9 sind die <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektren des <sup>15</sup>N-markierten Polymethylvinylsilazans 2 sowie der hieraus bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediaten abgebildet. Das Spektrum des Ausgangspolymers weist drei Signale im aliphatischen Bereich bei 2, 12 und 30 ppm auf. Diese lassen sich – ähnlich wie im Fall des hydridosubstituierten Ausgangspolymers 1 – damit erklären, daß die Hydroborierungsreaktion an der Vinylgruppe des borfreien Polymethylvinylsilazans nicht streng regioselektiv verläuft, d.h. daß sowohl ein Angriff des Bors am α-ständigen als auch am β-ständigen C-Atom der Vinylgruppe erfolgte [Gl. (5.1)]. Das breite Signal bei 2 ppm läßt sich somit den CH<sub>3</sub>Si-, das bei 12 ppm den CH<sub>2</sub>CSi-, CH<sub>2</sub>CB- und CH<sub>3</sub>C- sowie das bei 30 ppm den CHCB<sub>2</sub>Si-Einheiten im Ausgangspolymer zuordnen. Als zusätzliches Signal tritt im <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektrum des methylsubstituierten Polysilazans 2 das Signal der am Silicium gebundenen CH<sub>3</sub>-Gruppe auf.

Erhitzt man nun die Ausgangsverbindung auf 400 °C, so verschwindet das Signal bei 30 ppm, während sich nun die beiden Signale bei 2 und 12 ppm überlagern. Die Abnahme der Intensität des Signals bei 30 ppm deutet – wie schon im Fall des hydridosubstituierten Polyvinylsilazans 1 – auf einen Bruch der B-C-Bindungen hin, für den es ebenfalls Hinweise bei den entsprechenden <sup>29</sup>Si- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren gibt. Zudem werden die an das Silicium gebundenen Methylgruppen während der Thermolyse abgebaut. Dabei gehen die CH<sub>3</sub>Si-Einheiten Vernetzungsreaktionen unter Abgabe von CH<sub>4</sub> ein. Der Mechanismus dieser Vernetzungsreaktion ist in Gl. (5.3) wiedergegeben:



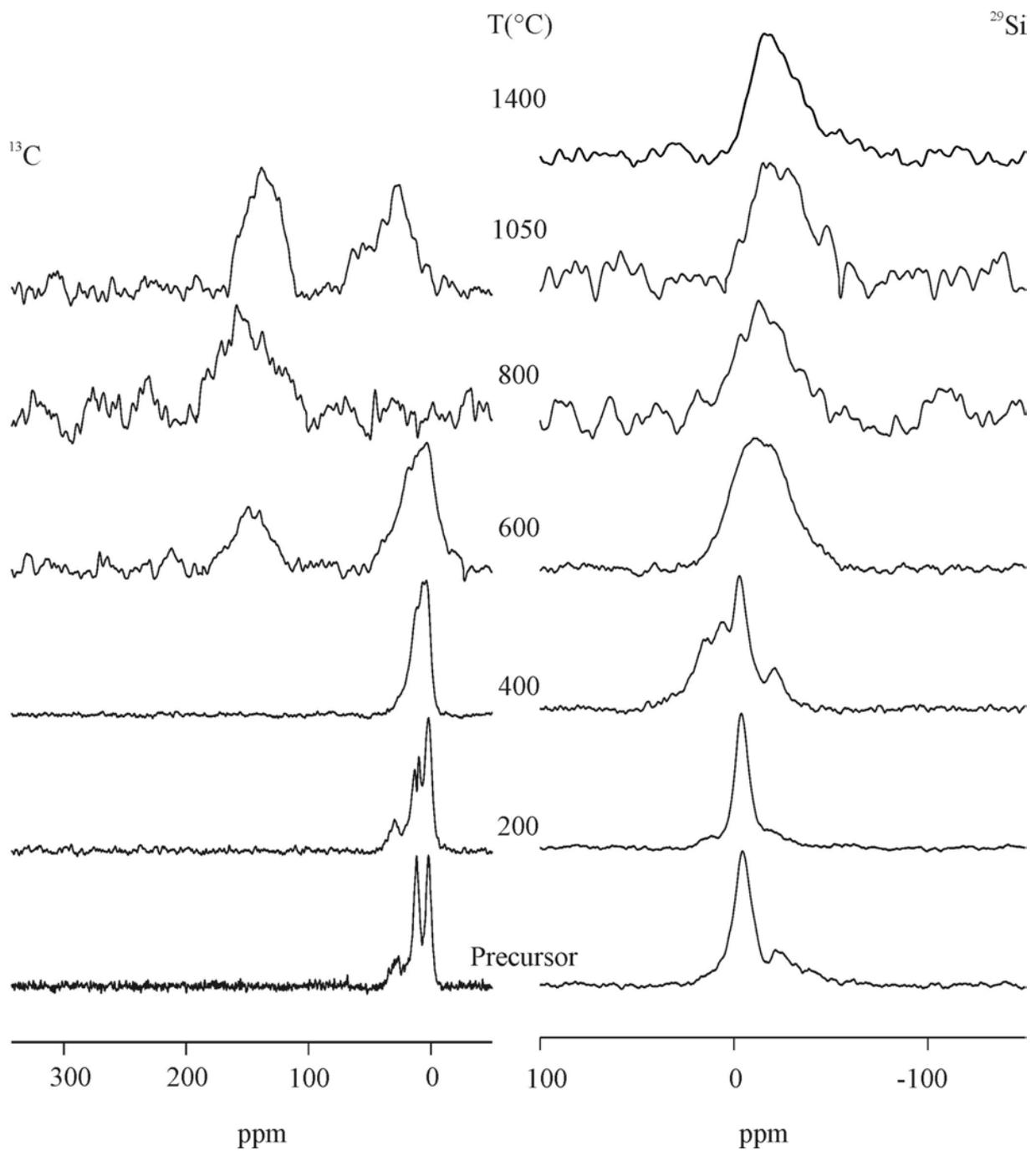


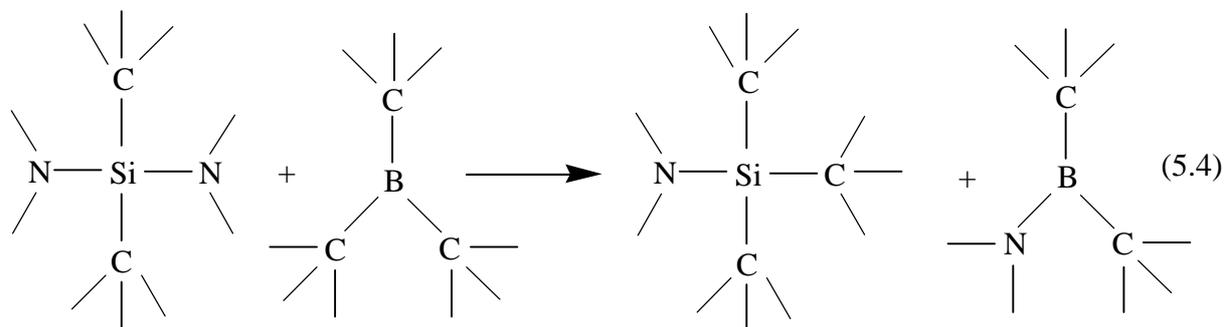
Abb. 5.9:  $^{13}\text{C}$ - (links) und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polymethylvinylsilazans **2** und der durch Thermolyse bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.

Verfolgt man nun den Thermolyseprozess weiter, so zeigt sich im Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats, daß das Signal im aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich eine deutliche Verbreiterung aufweist. Diese Verbreiterung ist – wie schon im Fall des hydridosubstituierten Polyvinylsilazans – auf die Bildung von  $\text{CH}_x\text{Si}_{4-x}$ -Gruppen ( $x = 0,1,2$ ) [136] zurückzuführen. Zudem hat sich das Signal/Rausch-Verhältnis drastisch verschlechtert. Außerdem tritt hier im Spektrum ein neues, breites Signal bei 140 ppm auf, das wiederum auf die Bildung von freiem, graphitähnlichen Kohlenstoff zurückzuführen ist. Betrachtet man das Spektrum des bei 800 °C hergestellten Intermediats, so ist hier nur noch die zuletzt genannte Spektralkomponente zu beobachten. Die Signale im aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich sind vollständig verschwunden. Im Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C liegt der Kohlenstoff nun wieder in zwei Fraktionen vor, d.h. neben dem Signal bei 140 ppm von Kohlenstoff in graphitähnlichen Bereichen findet man zusätzlich eine Signalkomponente von  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff bei 25 ppm [ $\text{CH}_x\text{Si}_{4-x}$ -Gruppen ( $x = 0,1,2$ )], die Bestandteile einer Si-C-N-Matrix sind. Für die bei 1400 °C hergestellte Probe konnte mit den üblichen Wiederholzeiten (bis 1h) für  $^{13}\text{C}$ -Kerne [149] kein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal detektiert werden.

Das  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum des Ausgangspolymers (s. Abb. 5.9) zeigt eine breite Linie bei -4 ppm. Diese läßt sich – in Übereinstimmung mit experimentell und theoretisch ermittelten chemischen Verschiebungswerten ähnlicher Struktureinheiten früherer Studien an Polysilazanen [135,136,140] –  $\text{SiC}_2(\text{sp}^3)\text{N}_2$ -Einheiten zuordnen. Zusätzlich findet man im Spektrum des Ausgangspolymers im Hochfeldbereich ein breites Signal geringer Intensität bei -21 ppm, das auf  $\text{SiC}(\text{sp}^2)\text{C}(\text{sp}^3)\text{N}_2$ -Einheiten zurückzuführen ist. Die Existenz dieser Einheiten läßt sich mit der Anwesenheit zurückgebliebener vinylischer Gruppen im Ausgangspolymer erklären, die während der Hydroborierungsreaktion mit dem Borandimethylsulfid nicht vollständig abreagiert sind. Jedoch steht dieses Ergebnis nicht in Einklang mit den Beobachtungen bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen des Ausgangspolymers, da dort im Spektrum die Signale der vinylischen Gruppen fehlen. Eine mögliche Erklärung hierfür konnte bisher nicht gefunden werden.

Erhitzt man die Ausgangsverbindung auf 200 °C, so erkennt man zwei neue Resonanzen im Tieffeldbereich des Spektrums bei 12 und 16 ppm, die von  $\text{SiC}_3(\text{sp}^3)\text{N}$ -Einheiten stammen. Gleichzeitig hat das Signal der  $\text{SiC}(\text{sp}^2)\text{C}(\text{sp}^3)\text{N}_2$ -Einheiten im Hochfeldbereich des Spektrums abgenommen, was sich auf eine Vernetzung der Vinylgruppen im Ausgangs-

polymer zurückführen läßt. Für die Ausbildung der  $\underline{\text{SiC}}_3(\text{sp}^3)\text{N}$ -Einheiten sind wiederum Umlagerungsreaktionen im Ausgangspolymer verantwortlich (s. Gl. (5.4)).



Im Spektrum der 400 °C-Probe gewinnen die beiden Resonanzen bei 12 und 16 weiter an Intensität. Außerdem ist im Spektrum ein weiteres Signal bei 6 ppm zu erkennen, das von  $\underline{\text{SiC}}_3\text{N}$ -Einheiten herrührt. Im Spektrum des bei 400 °C gewonnenen Intermediats ist ein neues Signal bei -22 ppm beobachtbar, das von  $\underline{\text{SiC}}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ -Einheiten stammt. Das Spektrum bei 600 °C ist deutlich verbreitert und unstrukturiert. Daher basiert die Zuordnung wieder auf einer Kurvenanpassung (s. Abb. 5.10), wobei für die Resonanzen Werte von -6 und -20 ppm vorgegeben wurden. Dem Signal bei -6 ppm lassen sich wiederum  $\underline{\text{SiC}}_2(\text{sp}^3)\text{N}_2$ -Einheiten zuordnen, während dem Signal bei -20 ppm zwei Struktureinheiten,  $\underline{\text{SiC}}_4$ - und  $\underline{\text{SiC}}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ -Einheiten, zugrunde liegen. In der Literatur [140,149] wird sowohl für die  $\underline{\text{SiC}}_4$ - als auch für die  $\underline{\text{SiC}}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ -Einheiten ein gleicher chemischer Verschiebungswert von -20 ppm angegeben.

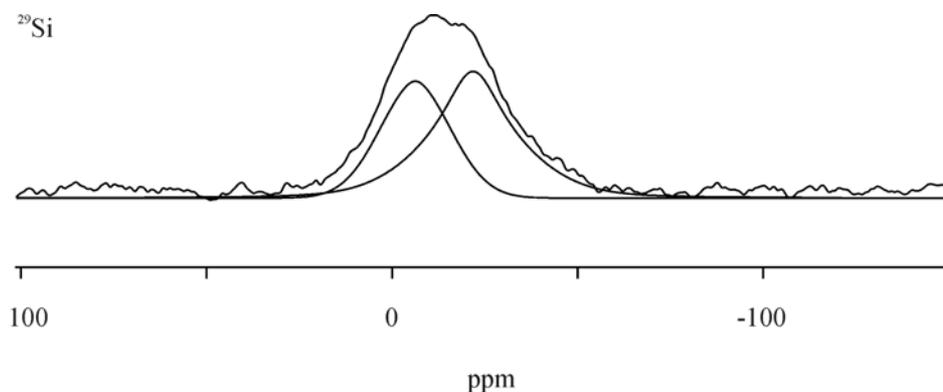
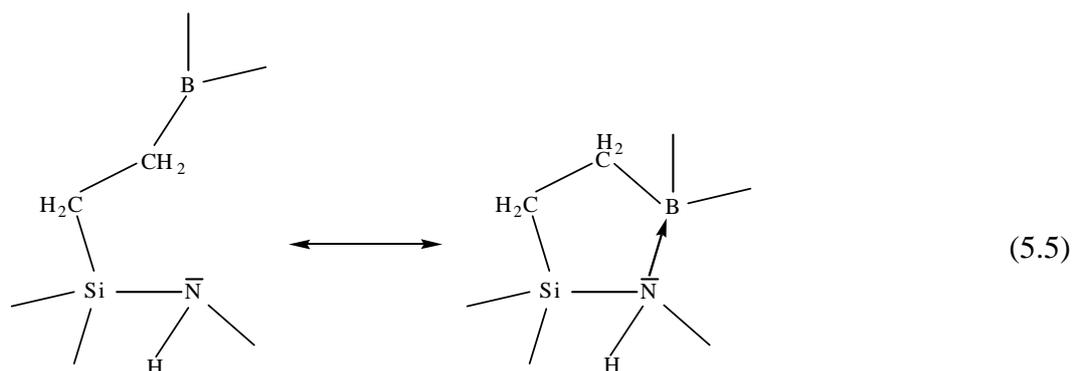


Abb. 5.10:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats und die zugehörigen Signale aus der Kurvenanpassung (s. Text).

Bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es in den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren zwischen 600 und 1050 °C zu einer drastischen Verschlechterung des Signal/Rausch-Verhältnisses. Betrachtet man nun die Spektren der amorphen Keramiken bei 1050 bzw. 1400 °C, so stellen diese wieder eine Überlagerung von Resonanzen dar, deren Spektralkomponenten die vier Struktureinheiten  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  (mit  $x = 0,1,2$  und 4) beinhalten.

Abb. 5.11 zeigt die  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polymethylvinylsilazans 2 sowie der bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediaten. Die Spektren des Ausgangspolymers sowie der 200 °C-Probe weisen eine breites Signal mit einem Maximum bei  $-2$  ppm auf. Die Lage des Signals läßt auf  $\text{BC}_3(\text{sp}^3)\text{N}$ -Einheiten schließen [142], d.h. hier liegt das Boratom tetraedrisch durch drei Kohlenstoff- sowie ein Stickstoffatom koordiniert vor. Die Ausbildung dieser Struktureinheit wird durch das nachfolgende Reaktionsgleichgewicht [Gl. (5.5)] verdeutlicht:



Gl. (5.5) zeigt, daß das Boratom des Borandimethylsulfids bei der Hydroborierungsreaktion nicht nur die Vinylgruppe angreift, sondern gleichzeitig auch eine Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms eingeht. Normalerweise würde man hier  $\text{BC}(\text{sp}^3)$ -Gruppen erwarten, die jedoch hier aufgrund ihres starken Lewis-sauren Charakters nach der Lewis-Säure-/Base-Theorie durch Reaktion mit den N-Atomen des Polysilazangerüsts eine Koordination eingehen, wodurch die verzerrten  $\text{BC}_3(\text{sp}^3)\text{N}$ -Tetraeder entstehen. Die Spektren im Temperaturbereich zwischen 600 und 1400 °C weisen wiederum das typische MAS-Linienprofil ( $C_Q = 2.8$  MHz,  $\eta = 0$ ), wie es für hexagonales Bornitrid gefunden wird [143]. Daher kann wiederum davon ausgegangen werden, daß in diesem Temperaturbereich die B-Atome trigonal planar von N-Atomen umgeben sind, d.h. planare  $\text{BN}_3$ -Schichten vorliegen.

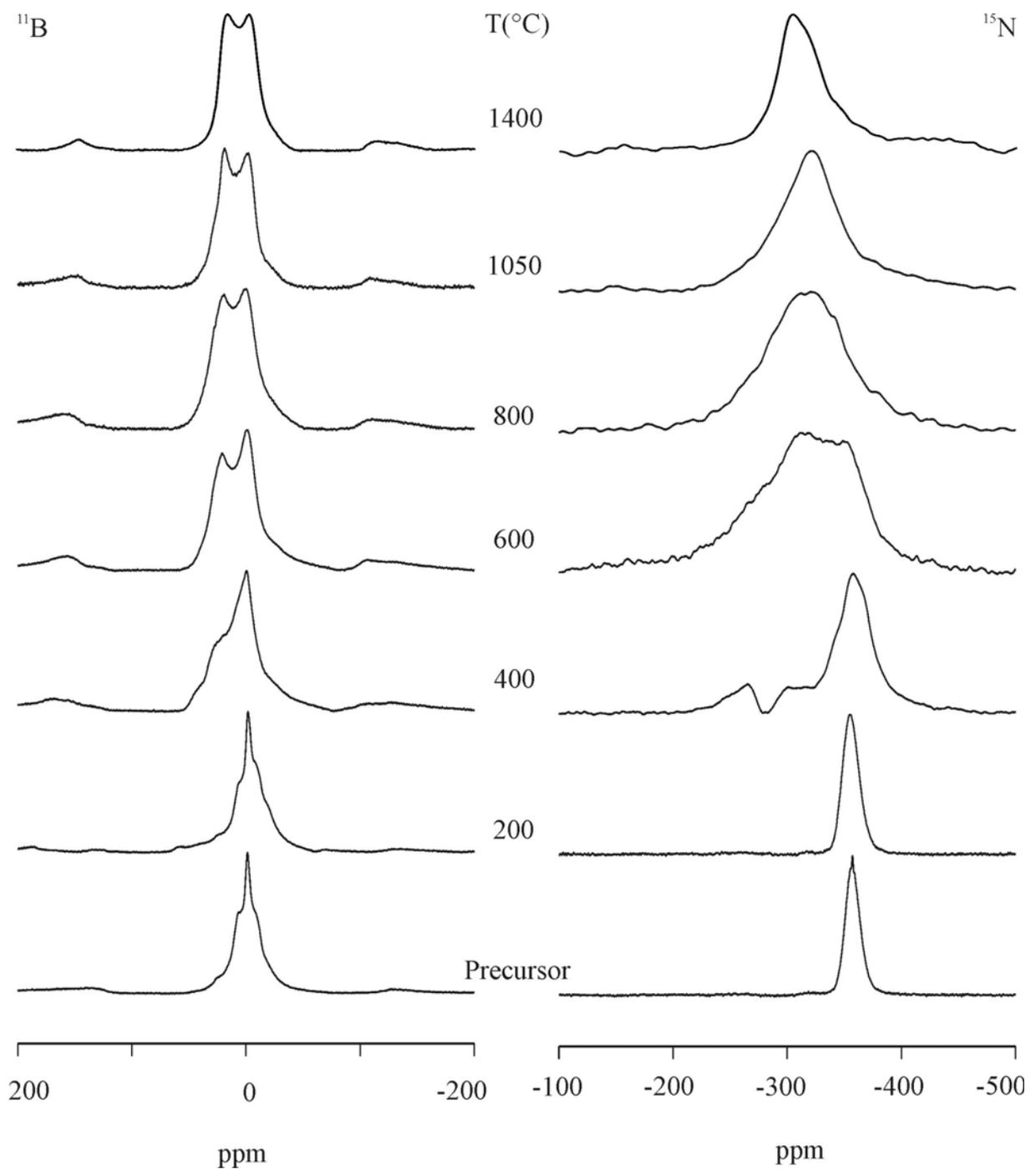


Abb. 5.11:  $^{11}\text{B}$ - (links) und  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polymethylvinylsilazans **2** und der durch Thermolyse bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.

In Abb. 5.11 sind die  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektren für die verschiedenen Intermediate dargestellt. Das Spektrum des Ausgangspolymers weist ein Signal bei  $-357$  ppm auf, welches – wie schon im Fall des hydridosubstituierten Polysilazans 1 – auf  $\text{NHSi}_2$ -Einheiten zurückgeführt werden kann. Verfolgt man den Thermolyseprozess weiter, so erkennt man im Spektrum des bei  $400$  °C hergestellten Intermediats zusätzlich neue Spektralkomponenten geringer Intensität im Tieffeldbereich bei  $-252$  und  $-265$  ppm, welche sich wiederum  $\text{NHSiB}$ - sowie  $\text{NHB}_2$ -Einheiten zuordnen lassen. Abb. 5.12 (unten) zeigt das dazugehörige Spektrum der  $400$  °C-Probe nach der Kurvenanpassung. Außerdem ist im Tieffeldbereich des Spektrums eine weitere Spektralkomponente als Schulter bei  $-317$  ppm zu beobachten, der man in Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen  $^{15}\text{N}$  chemischen Verschiebungswerten für Siliciumnitrid [144]  $\text{NSi}_3$ -Einheiten zuordnen kann. Die Anwesenheit dieser Struktureinheit im Spektrum der  $400$  °C-Probe steht auch in Einklang mit den Ergebnissen der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen, da dort ein neues Signal im Spektrum der  $400$  °C-Probe bei  $-22$  ppm zu beobachten ist, das von  $\text{SiC}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ -Einheiten stammt. Daher läßt sich von der Seite des Stickstoffs auf eine Koordination mit Siliciumatomen schließen.

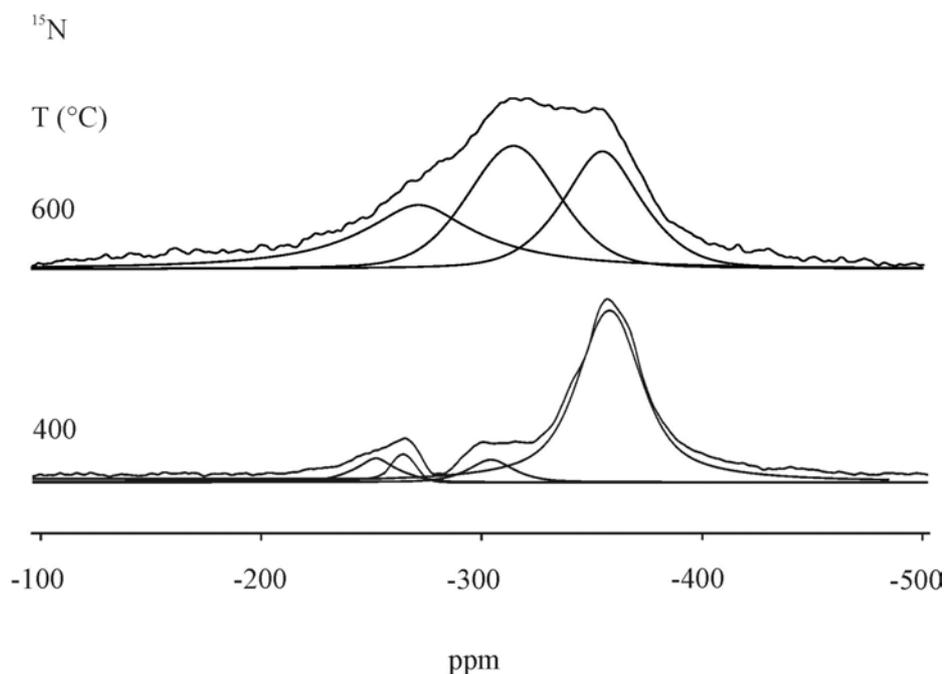


Abb. 5.12:  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektren der bei  $400$  °C (unten) sowie bei  $600$  °C (oben) hergestellten Intermediate und die zugehörigen Signale aus der Kurvenanpassung (s. Text).

Das Spektrum des bei  $600$  °C hergestellten Intermediats weist ein breites Signal auf, welches auf eine Überlagerung mehrerer Resonanzen zurückzuführen ist. Das überlagerte Spektrum

setzt sich hierbei wiederum aus den  $\underline{\text{NHSi}}_2$ -Einheiten, deren chemischen Verschiebungswert nun leicht verschoben bei  $-351$  ppm liegt, den  $\underline{\text{NSi}}_3$ -Einheiten bei  $-317$  ppm sowie einer weiteren Komponente im Tieffeldbereich des Spektrums bei  $-271$  ppm zusammen. Dabei läßt sich der Komponente im Tieffeldbereich des Spektrums bei  $-271$  ppm wiederum  $\underline{\text{NB}}_3$ -Einheiten [145,146] zuordnen. Das  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum der  $600$  °C-Probe nach der Kurvenanpassung ist in Abb. 5.12 (oben) abgebildet, wobei für die einzelnen Baugruppen  $^{15}\text{N}$  chemischen Verschiebungswerte von  $-271$ ,  $-312$  sowie  $-352$  ppm vorgegeben wurden. Im Spektrum der amorphen Keramik bei  $1050$  °C ist die Hochfeldkomponente verschwunden. Es sind nur noch die beiden bereits erwähnten Baugruppen der  $\underline{\text{NB}}_3$ - bzw.  $\underline{\text{NSi}}_3$ -Einheiten bei  $-285$  ppm bzw.  $-320$  ppm zu erkennen. Im Spektrum der amorphen Keramik bei  $1400$  °C ist eine Verschiebung des Maximums zu tieferem Feld zu beobachten, welches nun bei  $-307$  ppm liegt und die Ausbildung von isolierten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Einheiten anzeigt [150].

In Abb. 5.13 sind die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren (Spinnrate:  $12$  kHz) des methylsubstituierten Polyvinylsilazans 2 dargestellt. Im Spektrum des Precursorpolymers ist nur ein breites Signal bei  $1$  ppm zu erkennen, das in Übereinstimmung mit den zuvor diskutierten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten des Ausgangspolymers den an aliphatische C-Atome gebundenen H-Atomen zugeordnet werden kann. Setzt man nun die Ausgangsverbindungen Temperaturen bis zu  $400$  °C aus, so ändert sich die Gestalt der Spektren nicht. Erst im Spektrum des bei  $600$  °C hergestellten Intermediats zeigt sich wieder eine Veränderung. So ist im Tieffeldbereich des Spektrums ein Signal bei  $6$  ppm zu erkennen, das von an aromatischen C-Atomen gebundenen H-Atomen herrührt. Dies deckt sich auch mit den Beobachtungen der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen, da dort im Spektrum des bei  $600$  °C hergestellten Intermediats ein breites Signal im aromatischen chemischen Verschiebungsbereich zu erkennen ist. Verfolgt man den Thermolyseprozess weiter, so bleibt das Signal der aliphatisch gebundenen H-Atome über den ganzen Temperaturbereich erhalten. Zudem zeigen die Spektren eine drastische Verschlechterung des Signal/Rausch-Verhältnisses. In den Spektren der amorphen Keramiken bei  $1050$  bzw.  $1400$  °C ist das Signal wiederum so breit und strukturlos, daß zwischen einzelnen Struktureinheiten nicht mehr unterschieden werden kann. Daher wurde auch hier ein  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum der amorphen Keramik bei  $1050$  °C mit einer höheren Probenrotation von  $34.5$  kHz aufgenommen.

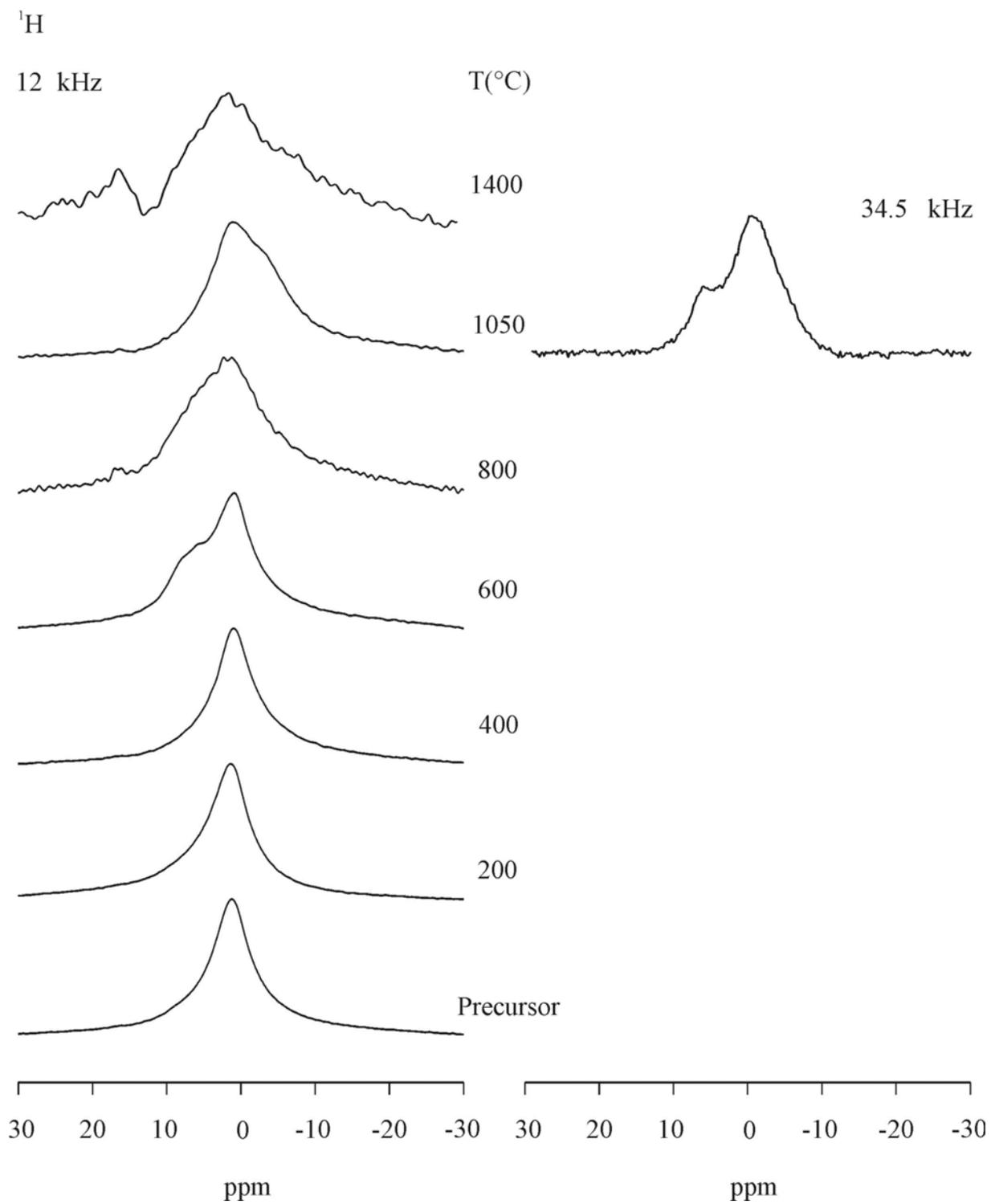


Abb. 5.13:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polymethylvinylsilazans **2** und der durch Thermolyse bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.

Es lassen sich nun zwei Struktureinheiten unterscheiden, d.h. neben den an aliphatischen C-Atomen gebundenen H-Atome als Maximum bei 0.3 ppm liegen noch an aromatische C-Atome gebundene H-Atome bei 6.6 ppm vor. Somit ist wie im Fall des hydridosubstituierten Polyvinylsilazans noch Wasserstoff in der amorphen Keramik vorhanden, der zum Großteil an aliphatischen C-Atome, die die Si-C-N-Matrix aufbauen, und zu einem geringeren Anteil an aromatischen C-Atome, die in Form von graphitähnlichen Kohlenstoff vorliegen, gebunden sind.

In Ergänzung zu den NMR-Untersuchungen wurden am  $^{15}\text{N}$ -markierten Polymethylvinylsilazan 2 noch ESR-Untersuchungen durchgeführt. In Abb. 5.14 sind die dazugehörigen ESR-Spektren im Temperaturbereich zwischen 600 und 1400 °C dargestellt. Auf der Basis dieser ESR-Spektren muß man von einer Lokalisierung der Elektronenspins in unmittelbarer Umgebung des Kohlenstoffs ausgehen, da weder Hyperfeinlinien (Kopplung mit den Bor- oder Stickstoffkernen) noch Hyperfeinsatelliten (Kopplung mit den Siliciumkernen) zu beobachten sind. Der ermittelte g-Faktor für die hier beobachteten ESR-Signale liegt bei 2.0027.

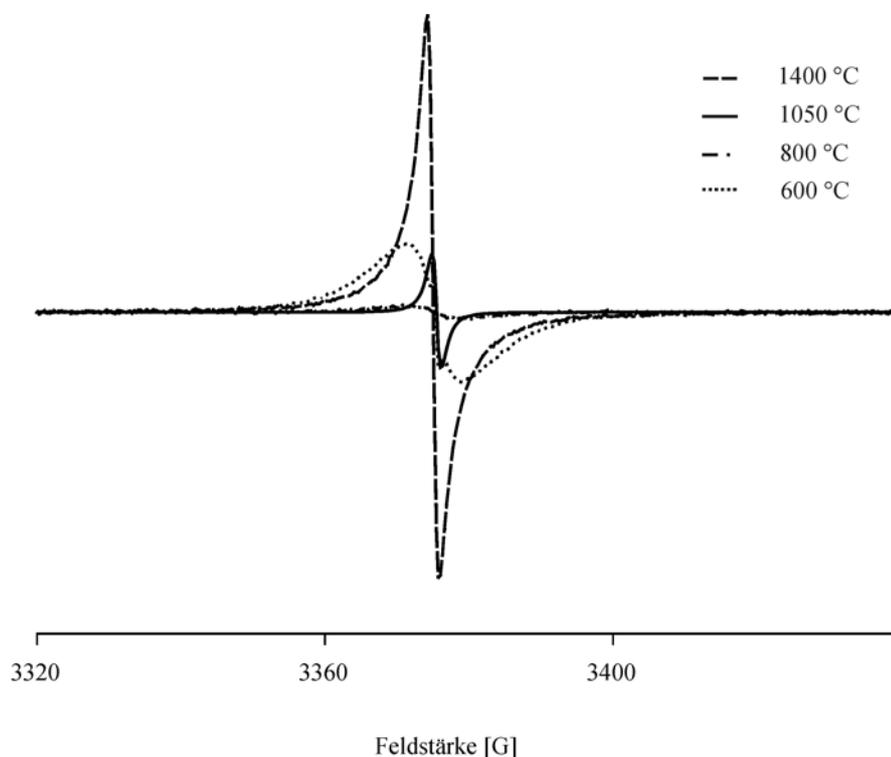


Abb. 5.14: ESR-Spektren des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polymethylvinylsilazans 2 im Temperaturbereich zwischen 600 und 1400 °C.

In Tab. 5.3 sind hierzu die experimentell ermittelten Linienbreiten (Peak-zu Peak-Abstände) sowie die relativen Signalintensitäten der ESR-Signale aufgelistet. Aus Tab. 5.3 ist ersichtlich, daß die geringste ESR-Linienbreite (1.2 G) sowie die größte Signalintensität bei dem bei 1050 °C hergestellten Intermediat vorliegt.

Temperatur	Relative Fläche	Peak-zu-Peak Abstand
600 °C	6.00	9.7 G
800 °C	1.00	7.3 G
1050 °C	785	1.2 G
1400 °C	8.00	1.8 G

Tab. 5.3: Zusammenstellung der experimentellen ESR-Linienbreiten (Peak-zu Peak-Abstände) und relativen Signalintensitäten.

Im Gegensatz zu dem zuvor besprochenen Polysilazan-System 1 kann hier eine direkte Verbindung zwischen den fehlenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen im aliphatischen Bereich der 800 °C-Probe und der Anwesenheit von Radikalzentren auf der Grundlage der hier ermittelten ESR-Daten nicht hergestellt werden, da hier bei der bei 800 °C hergestellten Probe im Vergleich zur 1050 °C-Probe eine wesentlich geringere Radikalkonzentration auftritt. Gleichzeitig treten bei der bei 1050 °C hergestellten Probe die aliphatischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale wieder auf.

### 5.1.2.3 Polyhydridomethylaminovinylsilazan 4

Im folgenden Abschnitt wird über die Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zum Keramisierungsverhalten des Polyhydridomethylaminovinylsilazans 4 berichtet. Die hier behandelte Probe weist die gleiche Summenformel auf. Im Unterschied zu dem zuvor besprochenen System des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polymethylvinylsilazans 2 erfolgte die Anbindung der Methylgruppe nicht an das Silicium sondern an den Stickstoff.

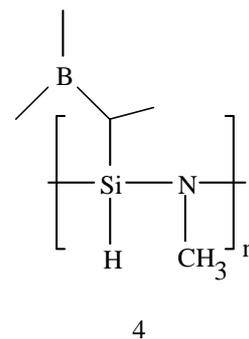


Abb. 5.15 zeigt die zugehörigen  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren. Im Spektrum des Precursorpolymers sind vier Signale im aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich bei 11, 26, 30 und 69 ppm sichtbar. Dabei lassen sich dem Signal bei 11 ppm wie bei den zuvor diskutierten Polysilazan-Systemen 1 und 2 den  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CSi}$ -,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CB}$ - und  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{C}$ -Einheiten im Ausgangspolymer zuordnen, während das Signal bei 30 ppm auf  $\underline{\text{C}}\text{HCBSi}$ -Einheiten zurückzuführen ist. Zudem tauchen im Spektrum des Ausgangspolymers zusätzliche Signale bei 26 und 69 ppm auf, die von den  $\underline{\text{C}}\text{H}$ -Gruppen des eingesetzten Lösungsmittels Tetrahydrofuran (THF) [147] stammen, welche nicht vollständig aus der Reaktionslösung entfernt wurden. Ferner ist im Spektrum noch das Signal der  $\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ -Einheiten bei 28.4 ppm zu beobachten [147], d.h. die Methylgruppe ist hier an den Stickstoff und nicht an das Silicium gebunden. In den Spektren bis zu einer Thermolysentemperatur von 400 °C ist ein Intensitätsgewinn des Signals bei 30 ppm zu beobachten, während gleichzeitig das Signal der  $\underline{\text{C}}\text{H}$ -Gruppen des eingesetzten Lösungsmittels Tetrahydrofuran (THF) ab einer Thermolysentemperatur von 200 °C verschwunden ist. Im Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats weist das Signal im aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich wie schon in den beiden vorherigen Fällen eine deutliche Verbreiterung auf und läßt sich auf die Bildung von  $\text{CH}_x\text{Si}_{4-x}$ -Gruppen ( $x = 0,1,2$ ) [136] zurückführen. Zudem ist im Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats ein weiteres Signal bei 140 ppm zu erkennen, daß von  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atomen in graphitähnlichen Bereichen herrührt. Verfolgt man den Thermolyseprozess weiter, so zeigt sich in den Spektren der bei 800 °C bzw. 1050 °C hergestellten Proben, daß die Signale im aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich vollständig verschwunden sind. Im Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C taucht nur noch das Signal bei 140 ppm, das auf graphitähnlichen Domänen im Kohlenstoff zurückzuführen ist. Ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal für die bei 1400 °C hergestellte Probe konnte hier nicht detektiert werden.

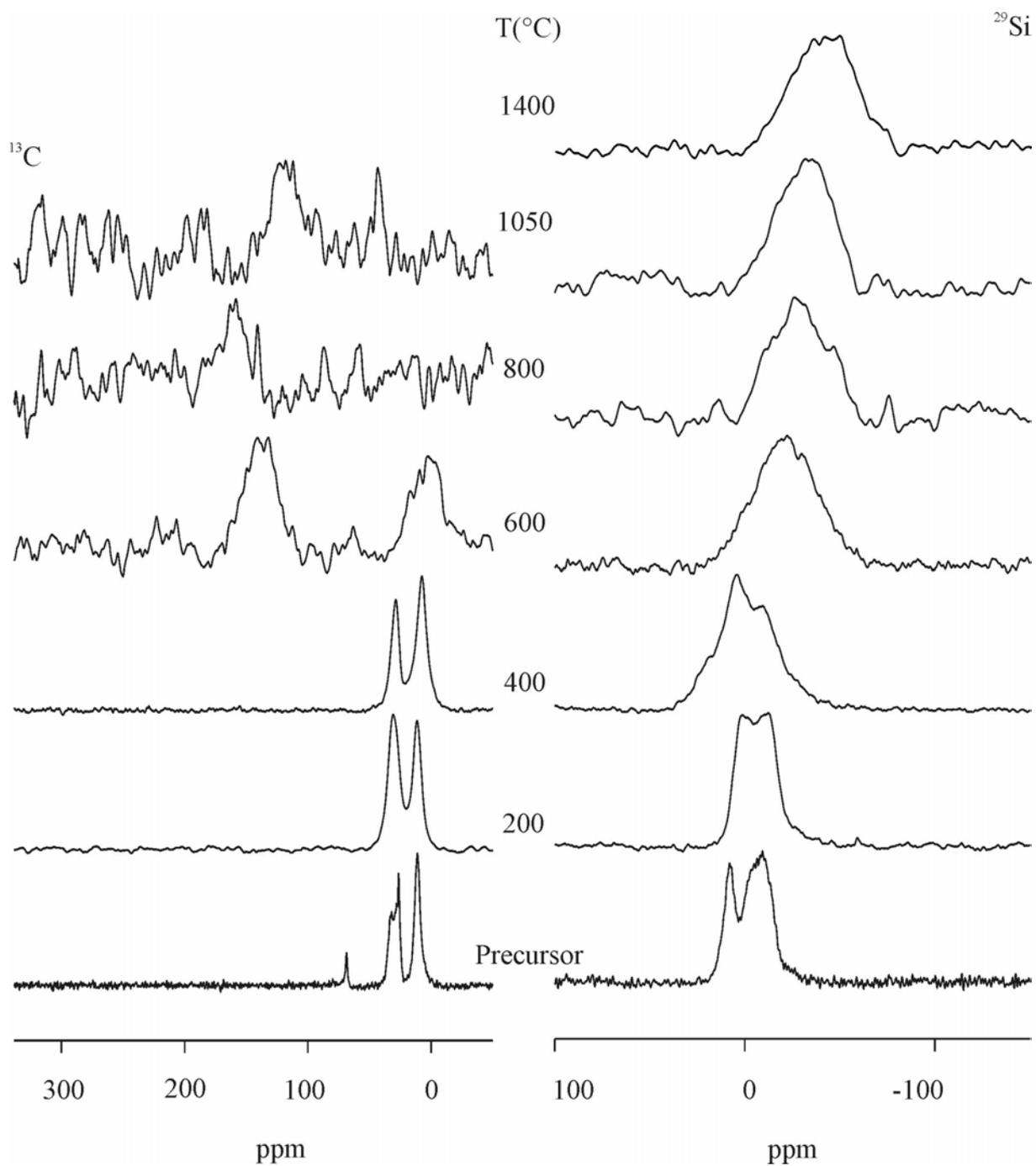


Abb. 5.15:  $^{13}\text{C}$ - (links) und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) des Polyhydridomethylaminovinylsilazans **4** und der durch Thermolyse bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.

Die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren des Polyhydridomethylaminovinylsilazans 4 sind in Abb. 5.15 abgebildet. Das Spektrum des Precursorpolymers wird durch zwei Spektralkomponenten, deren chemischer Verschiebungswert bei 8 und  $-9$  ppm liegt, dominiert. Das breite Signal im Hochfeldbereich des Spektrums bei  $-9$  ppm ist auf  $\underline{\text{Si}}\text{HC}(\text{sp}^3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Einheiten im Ausgangspolymer zurückzuführen, welche für die erwartete Baugruppe in der Ausgangsverbindung stehen, da dort kein Kohlenstoffatom in Form einer Methylgruppe am Silicium gebunden sein sollte. Die Anwesenheit der  $\underline{\text{Si}}\text{HC}(\text{sp}^3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Einheiten bei  $-9$  ppm deckt sich mit den Beobachtungen der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen des hydridosubstituierten Polyvinylsilazans 1, da dort ein  $^{29}\text{Si}$  chemischer Verschiebungswert von  $-14$  ppm für die  $\underline{\text{Si}}\text{HC}(\text{sp}^3)\text{N}_2$ -Einheiten experimentell ermittelt wurde. Die Spektralkomponente im Tieffeldbereich bei 8 ppm steht für terminale  $\underline{\text{Si}}\text{-NHCH}_3$ -Einheiten, deren Bildung sich durch sterische Hinderung der voluminösen  $\text{NHCH}_3$ -Einheiten erklären läßt, da diese eine vollständige Polymerisation der Ausgangsverbindung verhindern. Beim Erhitzen auf  $200$  °C kondensieren die Endgruppen unter Abspaltung von Methylamin. Dabei bildet sich das eigentliche Polymer aus. Diese Transaminierung beeinflusst die Si-Umgebung insoweit, daß sie die  $\underline{\text{Si}}\text{-NHCH}_3$ -Endgruppen in  $\underline{\text{Si}}\text{HC}(\text{sp}^3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Einheiten überführt. Dadurch ist das Signal bei 8 ppm im Spektrum bei  $200$  °C nicht mehr zu beobachten. Dafür taucht ein neues Signal bei  $-4$  ppm auf, welches auf  $\underline{\text{Si}}\text{C}_2(\text{sp}^3)\text{N}_2$ -Einheiten zurückgeführt werden kann. Eine mögliche Erklärung für deren Entstehung konnte bisher nicht gefunden werden, jedoch stimmt der chemische Verschiebungsbereich dieses Signals sehr gut mit den Ergebnissen der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen des methylsubstituierten Polyvinylsilazans 2 überein. Dort ist ein  $^{29}\text{Si}$  chemischer Verschiebungswert für die  $\underline{\text{Si}}\text{C}_2(\text{sp}^3)\text{N}_2$ -Einheiten von  $-4$  ppm experimentell ermittelt worden.

Im Spektrum des bei  $400$  °C hergestellten Intermediats sind im Tieffeldbereich weitere Signale als Schultern bei 4 und 18 ppm zu erkennen, welche wie im Fall des methylsubstituierten Polyvinylsilazans 2 auf  $\underline{\text{Si}}\text{C}_3(\text{sp}^3)\text{N}$ -Einheiten zurückzuführen sind. Die Ausbildung der  $\underline{\text{Si}}\text{C}_3(\text{sp}^3)\text{N}$ -Einheiten kann mit einer zu Gl. (5.4) analogen Umlagerungsreaktion erklärt werden. Außerdem zeigt das Spektrum des bei  $400$  °C hergestellten Intermediats, daß das Signal der  $\underline{\text{Si}}\text{HC}(\text{sp}^3)\text{N}_2$ -Einheiten bei  $-9$  ppm weiter an Intensität verloren hat. Die Abnahme der Intensität deutet darauf hin, daß die Vernetzungsreaktionen in den niederen Thermolysenstufen und damit die Ausbildung des präkeramischen Netzwerks weiter fortgeschritten ist. Zudem tritt hier ein weiteres Signal im Hochfeldbereich in Form einer Schulter bei  $-24$  ppm, das in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-

Untersuchungen des methylsubstituierten Polyvinylsilazans 2 auf  $\underline{\text{SiC}}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ -Einheiten zurückzuführen ist. Im Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats ist zu erkennen, daß die Intensität der Si-Atome mit kohlenstoffreicher Umgebung abnimmt, während gleichzeitig der Anteil der Si-Atome mit stickstoffreicher Umgebung weiter zunimmt. Zur Unterstützung wurde bei der Analyse des Spektrums der 600 °C-Probe wieder eine Kurvenanpassung herangezogen (s. Abb. 5.16). Dabei wurden für die einzelnen Resonanzen Werte von -4 , -20 und -42 ppm vorgegeben.

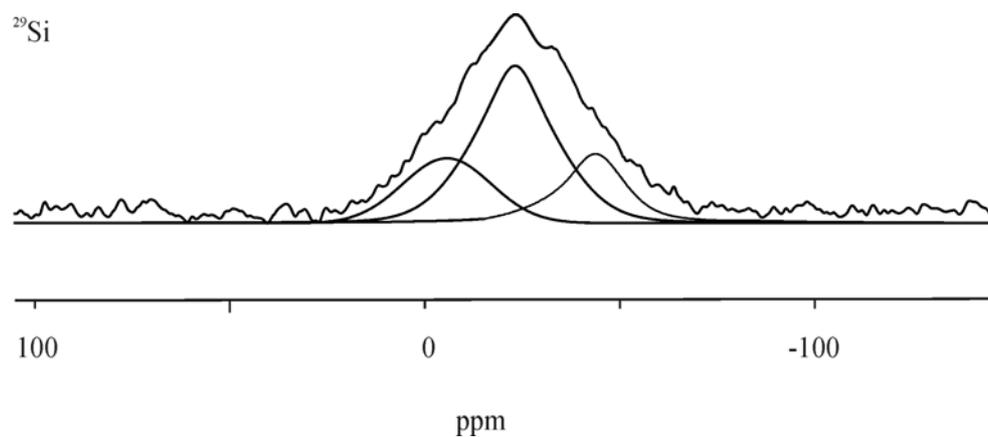


Abb. 5.16:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats und die zugehörigen Signale aus der Kurvenanpassung (s. Text).

Die Resonanz bei -4 ppm läßt sich, wie zuvor erwähnt,  $\underline{\text{SiC}}_2(\text{sp}^3)\text{N}_2$ -Einheiten zuordnen, während die Resonanz bei -20 ppm auf einer Überlagerung zweier Struktureinheiten, der  $\underline{\text{SiC}}_4$ - bzw.  $\underline{\text{SiC}}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ -Einheiten [140,149] beruht. Die Anwesenheit der  $\underline{\text{SiC}}_4$ -Einheiten steht im Einklang mit den Beobachtungen bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen dieses Polysilazan-Systems bei 600 °C, da dort  $\text{CH}_x\text{Si}_{4-x}$ -Gruppen ( $x = 0,1,2$ ) zu finden sind. Die Resonanz bei -42 ppm stammt von  $\underline{\text{SiN}}_4$ -Einheiten [140]. Gegenüber dem methylsubstituierten Polysilazan 2 ist als einziger Unterschied im  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum des Polyhydridomethylaminovinylsilazans bei 600 °C das zusätzliche Signal der  $\underline{\text{SiN}}_4$ -Einheiten zu beobachten.

Erhitzt man nun die Probe auf 1050 °C, so zeigt das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum keine wesentlichen Unterschiede in der strukturellen Zusammensetzung der amorphen Keramik verglichen mit dem des Polymethylvinylsilazans 2. Die amorphe Keramik bei 1050 °C stellt daher eine Überlagerung mehrerer Resonanzen dar, deren Spektralkomponenten die vier Struktureinheiten  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  (mit  $x = 0,1,2$  und 4) beinhalten, welche die Bausteine einer homogenen Si-C-N-Matrix bilden. Eine gleiche Zusammensetzung weist auch das Spektrum der bei 1400

°C hergestellten Probe auf, jedoch ist hier zusätzlich eine Schulter im Tieffeldbereich zu beobachten, welche auf  $\text{SiO}_4$ -Einheiten zurückzuführen ist [141], die möglicherweise schon während der Auslagerung dieser Probe bei Anwesenheit von Sauerstoff entstanden sind. Dies bedeutet, daß in dem hier betrachteten Fall der Unterschied in der chemischen Struktur der Ausgangsverbindung, Methylgruppe an Stickstoff und nicht an Silicium gebunden, keinen wesentlichen Einfluß auf die Zusammensetzung der amorphen Keramiken hat. Es treten hier lediglich nur Unterschiede in der Ausgangsverbindung sowie in den unteren Intermediaten bis einschließlich 400 °C auf.

In Abb. 5.17 sind die  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren des Polyhydridomethylaminovinylsilazans 4 dargestellt. Das Spektrum der Ausgangsverbindung weist mehrere sich überlagernde Signale mit einem Maximum bei  $-9.5$  ppm auf, welches sich wiederum  $\text{BC}_3(\text{sp}^3)\text{N}$ -Einheiten zuordnen läßt. Setzt man nun die Ausgangsverbindung einer Temperatur von 200 °C aus, so ändert sich die Gestalt des Spektrums. Das Spektrum erstreckt sich nun über einen chemischen Verschiebungsbereich von 60 ppm. Dies läßt sich wie schon im Fall des Polyhydridovinylsilazans 1 auf eine ganze Reihe sich überlagernden Subspektren zurückführen, welche von Boratomen stammen, die sich hinsichtlich der Art (Kohlenstoff und/oder Stickstoff) als auch deren Anzahl (trigonale/ tetraedrische Koordination) der Bindungspartner unterscheiden. Die Spektren der Hochtemperaturthermolysate (600 bis 1400 °C) weisen abermals eine Linienform ähnlich wie in hexagonalem Bornitrid [143] auf, d.h. in der amorphen Keramik sind die Boratome ebenfalls wieder trigonal planar von Stickstoffatomen umgeben.

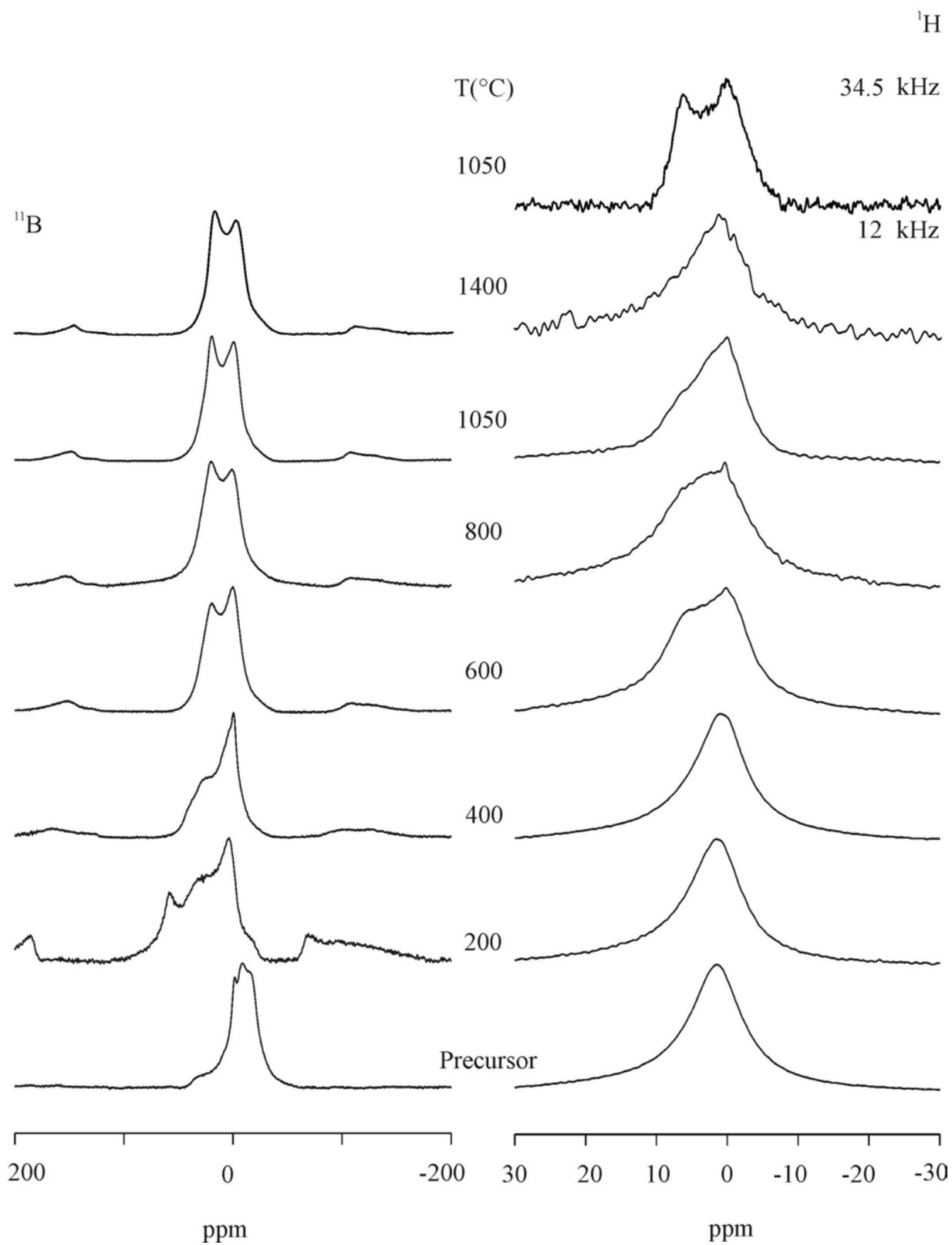
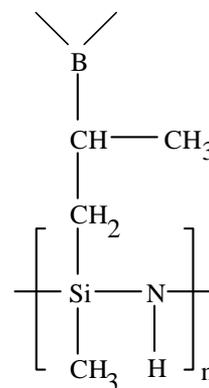


Abb. 5.17:  $^{11}\text{B}$ - (links) und  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) des Polyhydridomethylaminovinylsilazans **4** und der durch Thermolyse bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.

Die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren der Verbindung 4 (s. Abb. 5.17) wurden alle wieder bis auf das oberste Spektrum mit einer Spinnrate von 12 kHz aufgenommen. Im Spektrum des Ausgangspolymers ist ein breites Signal mit einem Maximum bei 1.5 ppm zu erkennen, welches von an aliphatischen C-Atomen gebundenen H-Atomen herrührt. Verfolgt man den Thermolyseprozess weiter, so zeigen die Spektren bis zu einer Temperatur von 600 °C keine Veränderungen in der Gestalt der Spektren. Erst im Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats ist ein weiteres Signal in Form einer Schulter bei 6 ppm zu erkennen, welches auch hier wieder auf H-Atome zurückzuführen ist, die an  $\text{sp}^2$ -hybridisierte C-Atome gebunden sind. Auch hier weisen die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren der amorphen Keramiken bei 1050 °C bzw. 1400 °C eine relativ schlechte Auflösung auf. Deshalb wurde zusätzlich bei der bei 1050 °C hergestellten Probe ein  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum mit einer höheren Probenrotation von 34.5 kHz aufgenommen [Abb. 5.17 (oberstes Spektrum)]. Man erkennt zwei relativ gut aufgelöste Spektralkomponenten bei 6.3 und 0.2 ppm, die von an  $\text{sp}^2$ - bzw.  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C-Atomen gebundenen H-Atomen stammen.

#### 5.1.2.4 Polyallylmethylvinylsilazan 5

Bei den Festkörper-NMR- und ESR-Untersuchungen zum Keramisierungsverhalten des Polyallylmethylvinylsilazans 5 ging es um das Auffinden eventueller Unterschiede im Vergleich zum Keramisierungsverhalten des bereits diskutierten Polymethylvinylsilazans 2. Die bei 200 °C hergestellten Proben konnten im Gegensatz zu den anderen Temperaturstufen aufgrund ihres gelartigen Verhaltens nur unter statischen Bedingungen gemessen werden, während es sich bei allen anderen Proben um Feststoffe handelte.



5

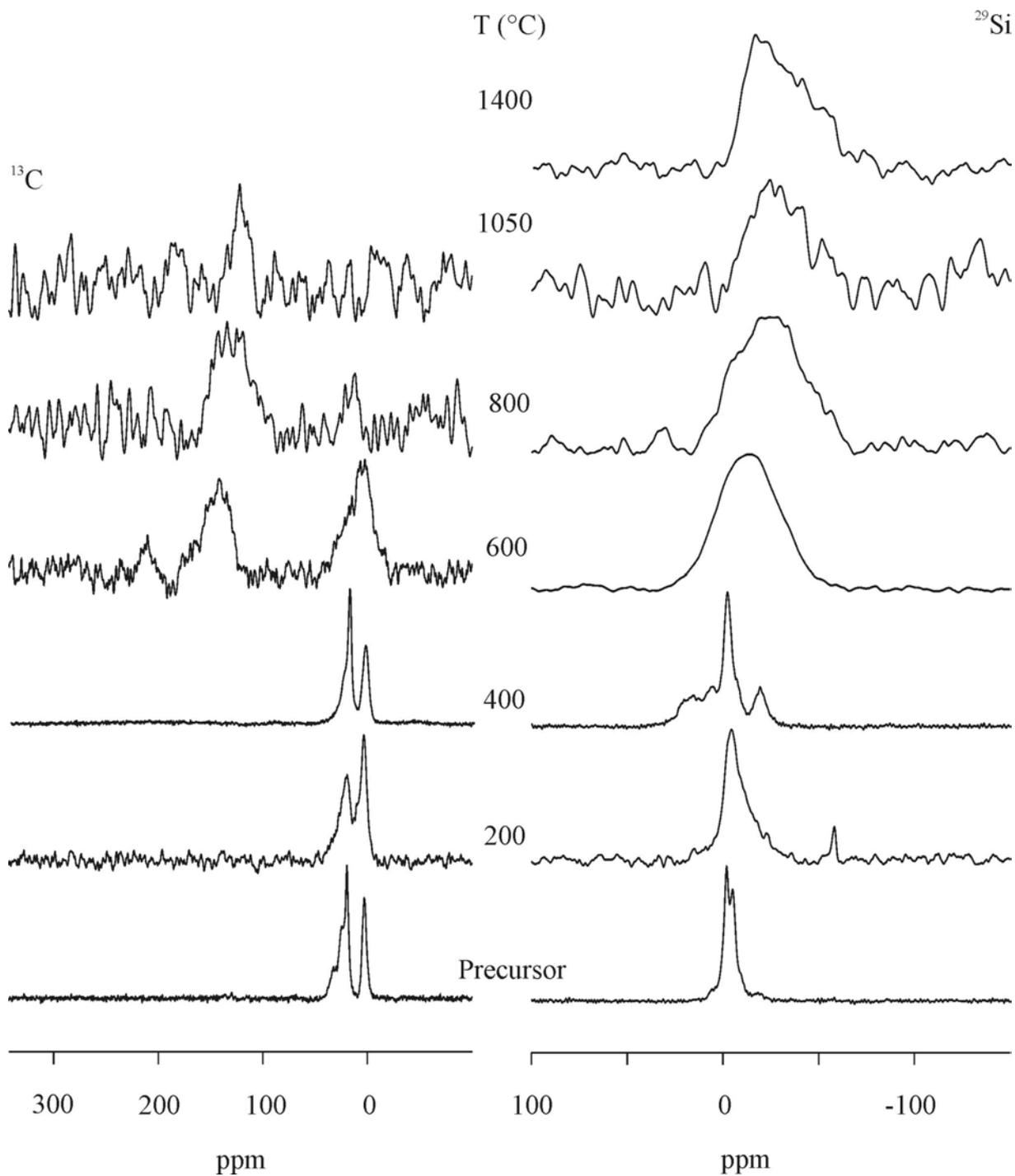


Abb. 5.18:  $^{13}\text{C}$ - (links) und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) des Polyallylmethylvinylsilazans **5** und der durch Thermolyse bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.

In Abb. 5.18 sind die  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren des Polyallylmethylvinylsilazans 5 abgebildet. Im Spektrum des Precursorpolymers sind vier Signale im aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich zu erkennen, und zwar bei 3, 19, 26 und 30 ppm. Geht man davon aus, daß die Hydroborierung der Doppelbindung der Allylgruppe nicht streng regioselektiv abläuft [vgl. Gl. (5.1)], so können den Signalen bei 26 und 30 ppm den  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{BC}$ - und den  $\underline{\text{C}}\text{HBC}$ -Einheiten bzw. bei 19 ppm den  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CB}$ -Einheiten im Ausgangspolymer zugeordnet werden. Das Signal bei 3 ppm läßt sich dabei auf  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{Si}$ -Einheiten im Ausgangspolymer zurückführen. Diese Zuordnung kann zusätzlich durch IRCP-Experimente untermauert werden, deren Spektren in Abb. 5.19 wiedergegeben sind.

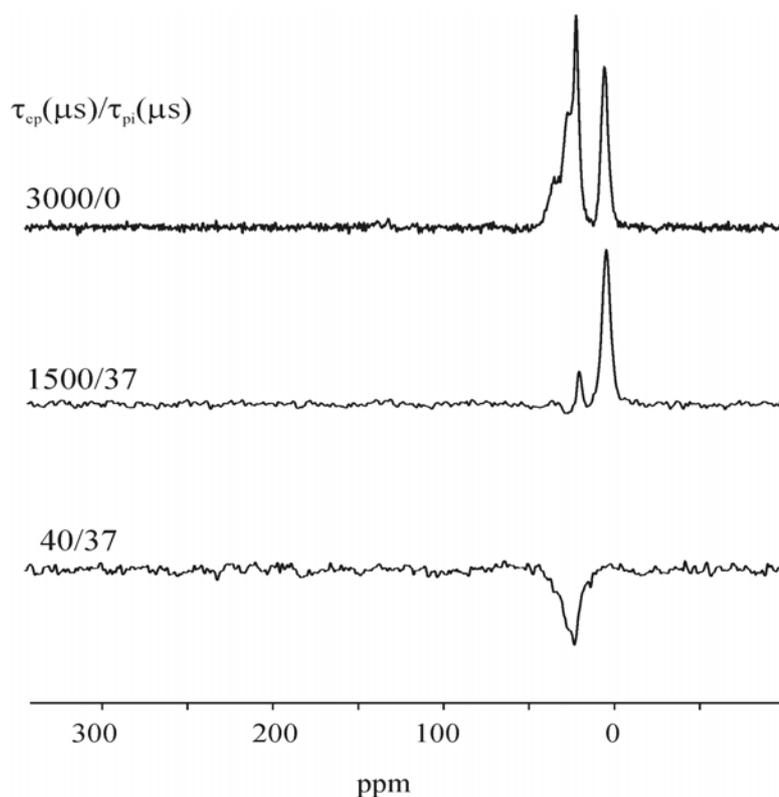


Abb. 5.19:  $^{13}\text{C}$ - CP- (oben) und IRCP-NMR-Spektren (Mitte und unten) des Polyallylmethylvinylsilazans -Precursors 5.

Wie in Kapitel 2.3.3.4 besprochen, lassen sich im IRCP-Spektrum durch geeignete Wahl der Kontaktzeit ( $\tau_{\text{CP}} = 1500$  bzw.  $40 \mu\text{s}$ ) sowie der Polarisationsinversionszeit ( $\tau_{\text{Pi}} = 37 \mu\text{s}$ )  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale unterschiedlich gebundener C-Atome diskriminieren. Bei langer Kontaktzeit ( $\tau_{\text{CP}} = 1500 \mu\text{s}$ ) besitzen die Resonanzen der  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -Gruppen im IRCP-Spektrum eine negative Intensität von  $-33 \%$ , während die Signale der  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ -Gruppen noch eine positive Intensität aufweisen. Wählt man eine kurze Kontaktzeit ( $\tau_{\text{CP}} = 40 \mu\text{s}$ ), so sind nur noch die Signale der

$\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -Gruppen zu beobachten. Daher muß das Signal bei 26 ppm im Original-CP-Spektrum hauptsächlich von  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -Gruppen stammen. Die Resonanz der  $\underline{\text{C}}\text{H}$ -Gruppen, die noch im Original-CP-Spektrum als Schulter bei 30 ppm zu finden ist, taucht in keinem der IRCP-Spektren mehr auf. Außerdem ist das im Original-CP-Spektrum beobachtbare Signal bei 3.1 ppm auch im IRCP-Spektrum mit langer Kontaktzeit ( $\tau_{\text{CP}} = 1500 \mu\text{s}$ ) mit positiver Intensität zu erkennen, während es dagegen im IRCP-Spektrum mit kurzer Kontaktzeit ( $\tau_{\text{CP}} = 40 \mu\text{s}$ ) verschwunden ist, welches von C-Atomen der an das Si-Atom gebundenen Methylgruppen stammt.

Verfolgt man den Thermolyseprozess weiter, so ist im Spektrum des bei 400 °C hergestellten Intermediats eine Veränderung in den relativen Intensitäten der Signale zu beobachten. Dort hat das Signal der  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{Si}$ -Einheiten bei 3.7 ppm an Intensität verloren. Die Intensitätsabnahme des Signals kann damit erklärt werden, daß wie schon im Fall des Polymethylvinylsilazans 2 die  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{Si}$ -Einheiten Vernetzungsreaktionen unter Abgabe von  $\text{CH}_4$  eingehen [vgl. Gl. (5.3)]. Im Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats sind die Signale im aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich deutlich verbreitert, welche sich wiederum auf die Ausbildung von  $\text{CH}_x\text{Si}_{4-x}$ -Gruppen ( $x = 0,1,2$ ) [136] zurückführen lassen. Hier tritt außerdem ein breites Signal bei 140 ppm auf, das in Übereinstimmung mit den zuvor diskutierten Systemen auf die Bildung von freiem, graphitähnlichen Kohlenstoff hinweist. In den Spektren der bei 800 bzw. 1050 °C hergestellten Intermediate sind die Signale im aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich nicht mehr beobachtbar, d.h. es tritt nur noch das Signal bei 133 ppm auf, das von graphitähnlichen Domänen im Kohlenstoff herrührt. Ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal für die bei 1400 °C hergestellte Probe konnte nicht detektiert werden.

Das  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum des Precursorpolymers des Polyallylmethylvinylsilazans 5, dargestellt in Abb. 5.18, zeichnet sich durch zwei scharfe, sich gegenseitig überlagernde Linien bei -2 und -5 ppm aus, denen sich wie schon im Fall des methylsubstituierten Polyvinylsilazans 2  $\underline{\text{Si}}\text{C}_2(\text{sp}^3)\text{N}_2$ -Einheiten zuordnen lassen. Diese sind in unterschiedlichen Struktureinheiten (Ringe und Ketten unterschiedlicher Größe) zu finden [19]. Daneben tauchen noch zwei Signale bei 6 und -17 ppm auf, denen wie beim methylsubstituierten Polyvinylsilazan 2  $\underline{\text{Si}}\text{C}_3(\text{sp}^3)\text{N}$ - bzw.  $\underline{\text{Si}}\text{C}(\text{sp}^2)\text{C}(\text{sp}^3)\text{N}_2$ -Einheiten zuzuordnen sind. Erhitzt man die Ausgangsverbindung auf 200 °C, so lassen sich die beiden Linien bei -2 und -5 ppm nicht mehr unterscheiden, da das entstehende Signal sehr stark verbreitert ist. Dies läßt sich wie schon im Fall des entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums damit erklären, daß das Spektrum

unter statischen Bedingungen aufgenommen wurde, da die Probe als eine hochviskose Flüssigkeit vorliegt. Im Spektrum des bei 400 °C hergestellten Intermediats, welches wieder als Feststoff auftritt, sind nun neben dem Signal bei -2 ppm, das von  $\underline{\text{SiC}}_2(\text{sp}^3)\text{N}_2$ -Einheiten herrührt, wieder die Signale  $\underline{\text{SiC}}_3(\text{sp}^3)\text{N}$ -Einheiten bei 6 und 16 ppm zu beobachten. Die Ausbildung der  $\underline{\text{SiC}}_3(\text{sp}^3)\text{N}$ -Einheiten kann wie bei den bereits zuvor besprochenen Systemen auf Umlagerungsreaktionen zurückgeführt werden [vgl. dazu Gl. (5.4)]. Zusätzlich ist im Hochfeldbereich des Spektrums ein Signal bei -20 ppm beobachtbar, das von  $\underline{\text{SiC}}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ -Einheiten stammt. Das Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats wird schließlich durch zwei Signale bei -3 und -18 ppm beherrscht, die  $\underline{\text{SiC}}_2(\text{sp}^3)\text{N}_2$ - und  $\underline{\text{SiC}}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ -Einheiten in einem präkeramischen Netzwerk zugeschrieben werden können. Die Zuordnung beruht hier wieder auf einer Kurvenanpassung (s. Abb. 5.20). Zudem sei erwähnt, daß dem Signal bei -18 ppm neben den  $\underline{\text{SiC}}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ -Einheiten auch noch  $\underline{\text{SiC}}_4$ -Einheiten [140,149] zugewiesen werden können.

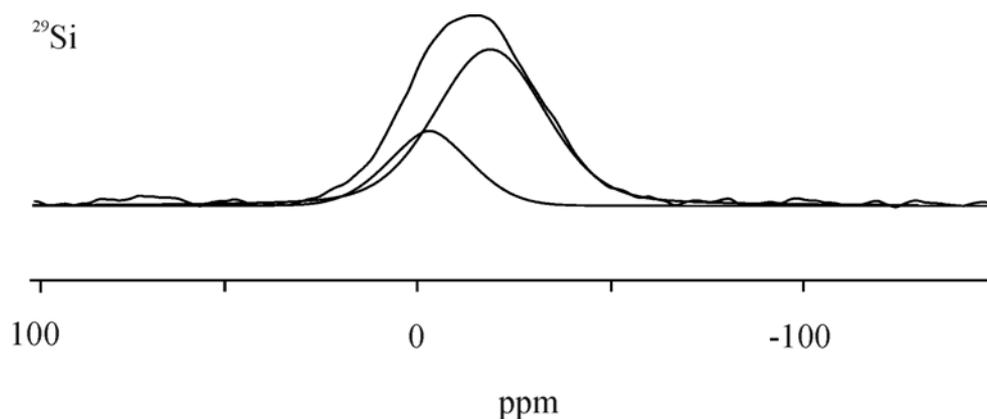


Abb. 5.20:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats und die zugehörigen Signale aus der Kurvenanpassung (s. Text).

Verfolgt man den Thermolyseprozess weiter, so ist im Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C ein weiteres Signal in Form einer Schulter bei -38 ppm zu erkennen, das wie in den zuvor diskutierten Systemen von  $\underline{\text{SiN}}_4$ -Einheiten herrührt. Daher setzt sich die amorphe Keramik bei 1050 °C wie bei den zuvor besprochenen Systemen aus mehreren, sich überlagernden Resonanzen zusammen, deren Spektralkomponenten die vier Struktureinheiten  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  (mit  $x = 0,1,2$  und  $4$ ) beinhalten. Die amorphe Keramik bei 1400 °C weist die gleichen Struktureinheiten auf.

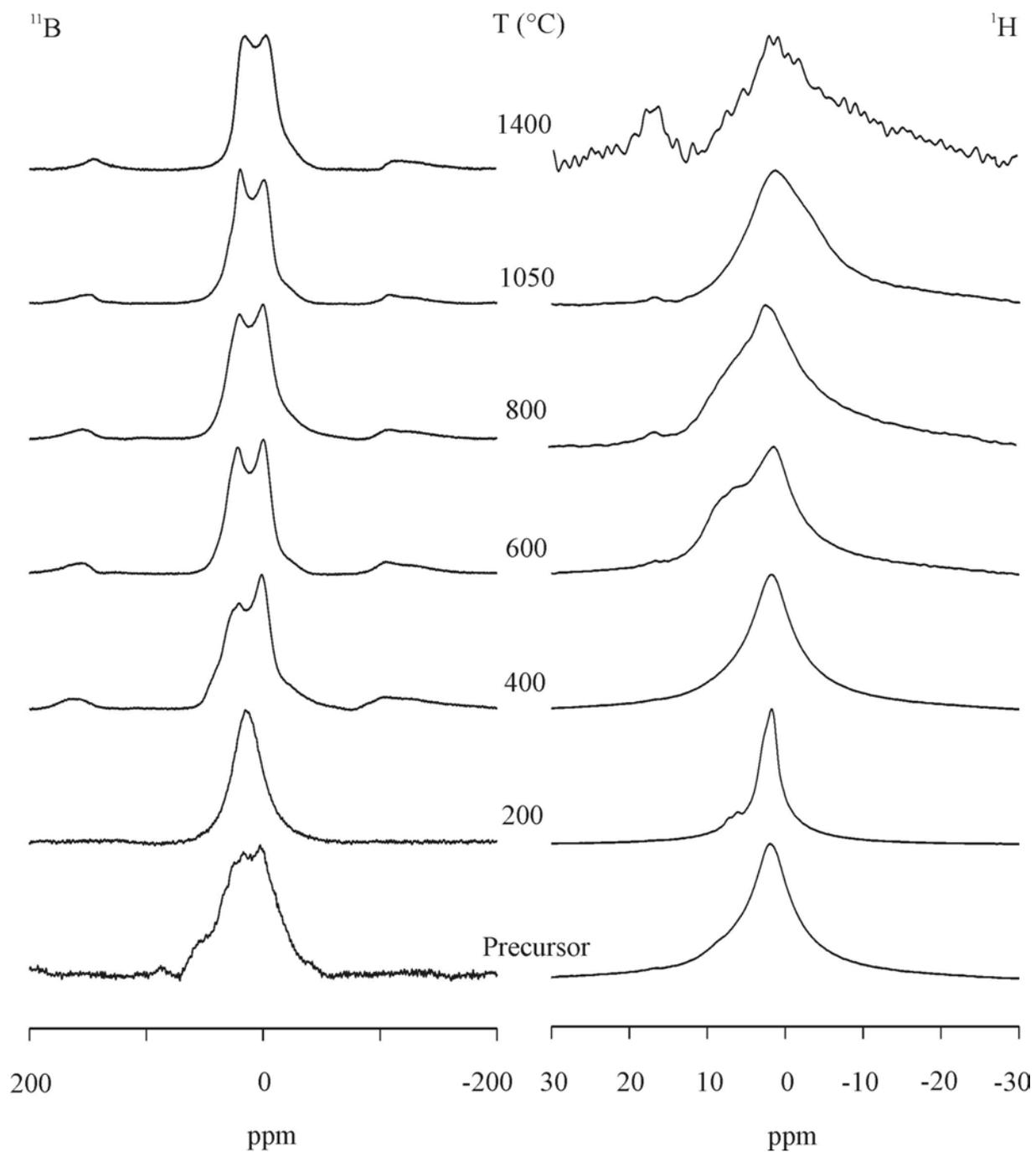


Abb. 5.21:  $^{11}\text{B}$ - (links) und  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) des Polyallylmethylvinylsilazans **5** und der durch Thermolyse bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.

Die  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren des Precursors der Verbindung 5 sowie der Intermediate bis 400 °C, dargestellt in Abb. 5.21, zeichnen sich durch eine recht komplexe Struktur aus, die wieder von verschiedenen Strukturkomponenten herrührt. Verfolgt man den Thermolyseprozess weiter, so weisen die Spektren der Hochtemperaturthermolysate (Temperaturen oberhalb von 400 °C) wie in den zuvor diskutierten Systemen das typische MAS-Linienprofil des hexagonalen Bornitrids [143] auf. Dieser Befund legt nahe, daß das Bor bei diesen Temperaturen vorzugsweise in trigonaler Koordination vorliegt, welche planare  $\text{BN}_3$ -Schichten ausbilden müßte.

Abb. 5.21 zeigt die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren (Spinnrate: 12 kHz) des Polyallylmethylvinylsilazans 5. Im Spektrum des Ausgangspolymers ist ein breites Signal mit einem Maximum bei 1.9 ppm zu erkennen, das wiederum von an aliphatischen C-Atomen gebundenen H-Atomen herrührt. Im Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats ist neben der Resonanz der H-Atome, die an aliphatische C-Atome gebunden sind, ein weiteres, neues Signal bei 6.3 ppm beobachtbar, das sich wie bei den zuvor diskutierten Systemen auf H-Atome zurückführen läßt, die vermutlich die Ränder von graphitähnlichen Kohlenstoffbereichen absättigen, d.h. die an aromatische,  $\text{sp}^2$ -hybridisierte C-Atome gebunden sind. Zudem taucht in den Spektren oberhalb von 600 °C ein weiteres Signal bei 16 ppm auf, welches auf ein Störsignal zurückzuführen ist. Ein eindeutige Erklärung für dessen Anwesenheit gibt es bisher jedoch nicht. In den Spektren der amorphen Keramiken bei 1050 °C bzw. 1400 °C sind noch Reste von Wasserstoff vorhanden, die hauptsächlich von an aliphatischen C-Atomen gebundenen H-Atomen stammen. Geringe Teile des Wasserstoffs sind noch an aromatische C-Atome gebunden. Das Spektrum der 1400 °C-Probe weist jedoch gegenüber dem der 1050 °C-Probe noch ein wesentlich schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis auf, d.h. in dieser Probe ist noch weniger Wasserstoff vorhanden.

Die bei den ESR-Untersuchungen am Polyallylmethylvinylsilazan 5 im Temperaturbereich zwischen 600 und 1400 °C beobachteten ESR-Signale (Spektren nicht gezeigt) lassen sich freien Radikalen zuordnen, die sich in unmittelbarer Umgebung von Kohlenstoffatomen befinden, da der ermittelte g-Faktor 2.0027 beträgt. Tab. 5.4 faßt die aus den ESR-Untersuchungen ermittelten experimentellen Linienbreiten (Peak-zu Peak-Abstände) sowie relativen Signalintensitäten zusammen. Aus Tab. 5.4 wird ersichtlich, daß die kleinste Linienbreite sowie die größte Signalintensität bei dem bei 1050 °C hergestellten Intermediat vorzufinden ist.

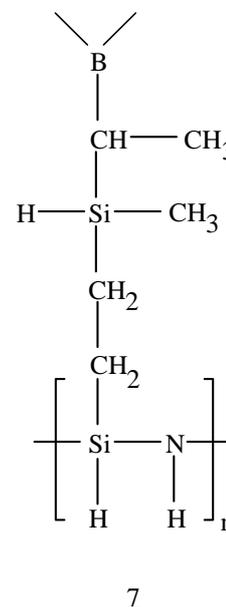
Temperatur	Relative Fläche	Peak-zu Peak-Abstand
600 °C	14.0	9.0 G
800 °C	85.0	6.4 G
1050 °C	466	1.1 G
1400 °C	1.00	4.1 G

Tab. 5.4: Überblick über die aus den ESR-Untersuchungen experimentell ermittelten Linienbreiten (Peak-zu Peak-Abstände) und relativen Signalintensitäten.

Bei dem hier untersuchten System kann eine direkte Verbindung zwischen dem Fehlen von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen und der Anwesenheit von Radikalzentren auf der Basis der hier ermittelten ESR-Daten hergestellt werden, da die höchste Konzentration an freien Radikalen bei der bei 1050 °C hergestellten Probe vorliegt, bei der die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale im aliphatischen Bereich ebenfalls fehlen.

#### 5.1.2.5 Hydrosilyliertes Polyhydridovinylsilazan 7

Die Festkörper-NMR- und ESR-Untersuchungen zum Thermolyseverhalten des hydrosilylierten Polyhydridovinylsilazans 7 wurden deshalb durchgeführt, weil die entsprechende Keramik bei TGA-Untersuchungen [117] in einer Inertgasatmosphäre eine außergewöhnlich gute Temperaturstabilität bis 2000 °C aufwies. Zudem scheint die Zusammensetzung des Ausgangspolymers interessant zu sein, da dieses ein Si:C:N-Verhältnis von 2:5:1 besitzt. Mit Hilfe von thermodynamischen Berechnungen mit der CALPHAD-Methode (calculation of phase diagrams) [151] konnte ausgehend von diesem Si:C:N-Verhältnis eine Zusammensetzung der entsprechenden amorphen Keramik von 15.7 mol %  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 41.3 mol % SiC sowie 31.8 mol % C ermittelt werden [117], d.h. diese müßte gegenüber dem zuvor untersuchten Polyallylmethylvinylsilazan-System 5 einen höheren SiC-Gehalt in der amorphen Keramik besitzen, da diese im Ausgangspolymer ein Si:C:N-Verhältnis von 1:4.5:1.2 aufweist.



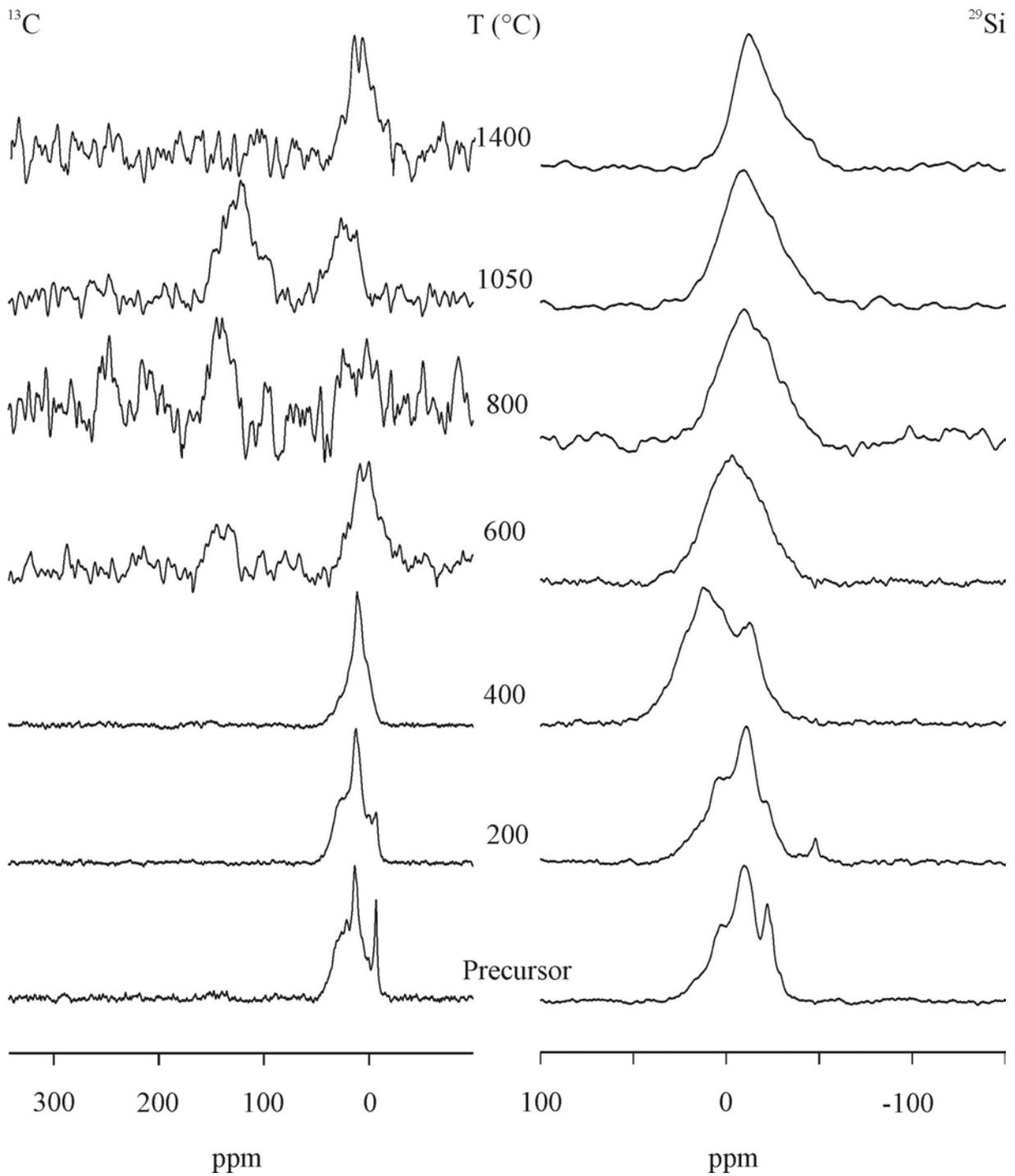
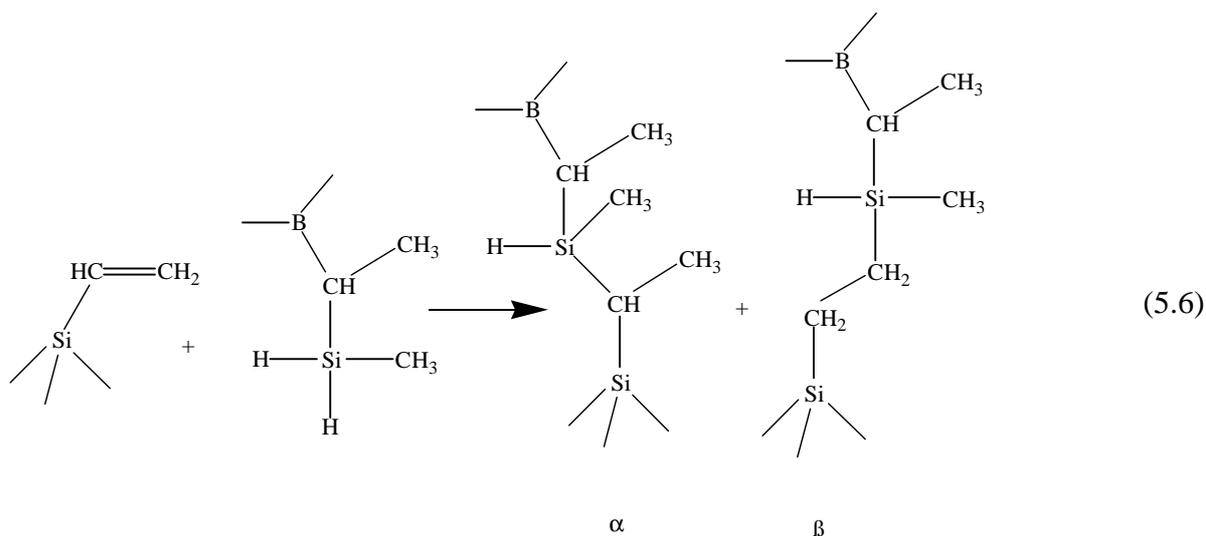


Abb. 5.22:  $^{13}\text{C}$ - (links) und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) des hydrosilylierten Polyhydrosilyl silazans **Z** und der durch Thermolyse bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.

Abb. 5.22 zeigt die  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren des hydrosilylierten Polyhydridovinylsilazans 7. Im Spektrum des Ausgangspolymers sind mehrere, sich überlagernde Signale im aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich zu erkennen, und zwar bei 26, 21, 13, 2.1 sowie  $-7.4$  ppm. Dabei können dem Signal bei  $-7.4$  ppm den  $\text{C}_2\text{SiHCH}_3$ -Einheiten im Gerüst des Polysilazans zugeordnet werden, da man diese aufgrund der Synthese [vgl. auch Kapitel 4.2.2.1] erwarten würde. Diese stammen vom Hydrosilylierungsagens  $\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2]\}$ , das bei der Hydrosilylierungsreaktion mit dem Oligovinylsilazan  $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{H})\text{NH}]_n$ , während der Precursorsynthese umgesetzt wurde. Die Zuordnung wird durch mittels Lösungsmittel-NMR-Spektroskopie experimentell ermittelte  $^{13}\text{C}$  chemische Verschiebungswerte ähnlicher Struktureinheiten aus der Literatur [117] gestützt. Zudem läßt sich dem Signal bei 2.1 ppm wie schon in den zuvor diskutierten Systemen auf  $\text{CH}_3\text{Si}$ -Einheiten im Ausgangspolymer zurückführen, welche auch Bestandteil des Hydrosilylierungsagens  $\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2]\}$  sind, da es sonst keine andere Möglichkeit aufgrund der Synthese gibt. Geht man wie in den zuvor diskutierten Systemen der Hydroborierung der Vinylgruppe auch hier im Fall der Hydrosilylierung davon aus, daß die Hydrosilylierung der Vinylgruppen nicht streng regioselektiv abläuft, so würden in diesem Fall die beiden unterschiedlich substituierten Ethyleneinheiten  $\text{Si-CH}(\text{CH}_3)\text{-Si}$  ( $\alpha$ -Hydrosilylierungsprodukt) und  $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$  ( $\beta$ -Hydrosilylierungsprodukt) nach folgendem Mechanismus Gl. (5.6) entstehen:



So lassen sich nun nach Gl. (5.6) sehr leicht den Signalen bei 26, 21 bzw. 13 ppm den Ethyleneinheiten der Hydrosilylierung, aber auch denen des Hydroborierungsagens  $\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2]\}$  zuordnen. Während das Signal bei 26 ppm von  $\text{CHCBSi}$ - bzw.  $\text{CHSi}_2\text{CH}_3$ -Einheiten stammt, kann den Signalen bei 21 ppm bzw. 13 ppm den C-Atomen in den  $\text{CH}_2\text{CSi}$ - bzw.  $\text{CH}_3\text{C}$ -Einheiten zugeordnet werden [117]. Erhitzt man nun die

Ausgangsverbindung auf 200 °C, so zeigt sich, daß das Signal der  $\underline{\text{C}}_2\text{SiHCH}_3$ -Einheiten bei  $-7.4$  ppm an Intensität verloren hat. Dies legt die Vermutung nahe, daß bei dieser Temperatur ein Teil des ursprünglichen Polymers schon Vernetzungsreaktionen eingeht, im besonderen der Teil des ursprünglichen Hydrosilylierungsagens, bei denen Si-H-Bindungen gebrochen werden. In dem Maße wie das Signal der  $\underline{\text{C}}_2\text{SiHCH}_3$ -Einheiten an Intensität verliert, gewinnen die Signale der  $\underline{\text{C}}\text{HCBSi}$ -,  $\underline{\text{C}}\text{HSi}_2\text{CH}_3$ - und  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CSi}$ -Einheiten an Intensität. Dieser Trend setzt sich auch im Spektrum des bei 400 °C hergestellten Intermediats fort. Dort ist das Signal der  $\underline{\text{C}}_2\text{SiHCH}_3$ -Einheiten ganz verschwunden. Verfolgt man den Thermolyseprozess weiter, so ist im Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats wie bei den zuvor diskutierten Systemen eine deutliche Verbreiterung des Signals im aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich zu erkennen, daß auch hier wieder auf die Bildung von  $\underline{\text{C}}\text{H}_x\text{Si}_{4-x}$ -Gruppen (mit  $x = 0,1,2$ ) [136] zurückzuführen ist. Überdies ist zusätzlich ein breites Signal geringer Intensität bei 144 ppm zu erkennen, das auf die Bildung von freien, graphitähnlichen Domänen hinweist. Im Spektrum des bei 800 °C hergestellten Intermediats ist das Signal im aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich verschwunden. Im Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C liegen nun neben den freien, graphitähnlichen Domänen auch noch in geringen Anteilen  $\underline{\text{C}}\text{H}_x\text{Si}_{4-x}$ -Gruppen (mit  $x = 0,1,2$ ) vor. Diese bilden die Bausteine einer Si-C-N-Matrix. Im Spektrum der bei 1400 °C hergestellten Probe taucht nur noch das Signal im aliphatischen Bereich auf.

In Abb. 5.22 sind die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren des hydrosilylierten Polyhydridovinyldisilazans 7 dargestellt. Das Spektrum des Precursorpolymers weist mehrere sich gegenseitig überlagernde Resonanzen bei  $-4$ ,  $-17$  und  $-29$  ppm. Hierbei kann dem ersten Signal bei  $-4$  ppm  $\underline{\text{Si}}\text{HC}(\text{sp}^3)_3$ -Einheiten als Baustein im Polysilazangerüst zugeordnet werden, welche während der Precursorsynthese bei der Hydrosilylierung des Oligovinyldisilazans  $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{H})\text{NH}]_n$  durch Umsetzung mit dem Hydrosilylierungsagens  $\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2]\}$  entstehen. Das Signal mit der größten Intensität bei  $-17$  ppm läßt sich in Übereinstimmung mit früheren Festkörper-NMR-Untersuchungen an ähnlich gebauten Polysilazanen  $\underline{\text{Si}}\text{HC}(\text{sp}^3)\text{N}_2$ -Einheiten zuordnen, während das Signal bei  $-29$  ppm eine Überlagerung von zwei Struktureinheiten, den  $\text{SiH}_2\text{C}(\text{sp}^3)_2$ - bzw.  $\underline{\text{Si}}\text{HC}(\text{sp}^2)\text{N}_2$ -Einheiten, darstellt. Die Anwesenheit der  $\underline{\text{Si}}\text{HC}(\text{sp}^3)\text{N}_2$ -Einheiten im Ausgangspolymer läßt sich auf die bei der Synthese eingesetzten Oligovinyldisilazan-Einheiten  $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{H})\text{NH}]_n$  zurückführen, die nach der Hydrosilylierungsreaktion diese Struktureinheit beinhalten. Die  $\underline{\text{Si}}\text{HC}(\text{sp}^3)\text{N}_2$ -Einheiten rühren vom Polysilazangerüst her. Im Fall der Überlagerung der beiden Struktureinheiten kann das Signal der  $\underline{\text{Si}}\text{HC}(\text{sp}^2)\text{N}_2$ -

Einheiten auch wieder mit der Polymersynthese in Verbindung gebracht werden, die hier die Reste von nicht umgesetzten Oligovinylsilazan  $[(C_2H_4)Si(H)NH]_n$  bilden, d.h. die Polymersynthese verlief hier nicht selektiv. Eine mögliche Erklärung für die Anwesenheit der  $\underline{Si}H_2C(sp^3)_2$ -Einheiten ist, daß das Hydrosilylierungsmittel  $\{B[C_2H_4Si(CH_3)H_2]\}$  während der Polymersynthese nicht vollständig umgesetzt wurde.

Erhitzt man nun die Ausgangsverbindung auf 200 °C, so hat das überlagerte Signal der  $\underline{Si}H_2C(sp^3)_2$ - bzw.  $\underline{Si}HC(sp^2)N_2$ -Einheiten bei -31 ppm an Intensität verloren. Eine mögliche Erklärung ist hier, daß sich der Anteil der  $\underline{Si}HC(sp^2)N_2$ -Einheiten aufgrund der einsetzenden Vernetzungsreaktionen verringert hat. Dies zeigt sich in einer Intensitätszunahme des Signals der  $\underline{Si}HC(sp^3)N_2$ -Einheiten im Spektrum bei 200 °C. Verfolgt man den Thermolyseprozess weiter, so ist im Spektrum des bei 400 °C hergestellten Intermediats das überlagerte Signal der  $\underline{Si}H_2C(sp^3)_2$ - bzw.  $\underline{Si}HC(sp^2)N_2$ -Einheiten nur noch andeutungsweise zu erkennen, was durch die zunehmende Vernetzung bei gleichzeitiger Ausbildung eines präkeramischen Netzwerkes erklärt werden kann. Gleichzeitig hat auch das Signal der  $\underline{Si}HC(sp^3)N_2$ -Einheiten relativ zu dem Signal der  $\underline{Si}HC(sp^3)_3$ -Einheiten an Intensität verloren. Im Spektrum des bei 400 °C hergestellten Intermediats ist nun das Maximum bei 5.6 ppm zu finden, welches auf  $\underline{Si}C_3(sp^3)N$ -Einheiten zurückgeführt werden kann. Betrachtet man nun das Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats, so weist das Signal eine deutliche Verbreiterung auf. Zudem hat sich nun das Maximum zu höherem Feld verschoben und liegt nun bei -9 ppm. Durch eine Kurvenanpassung des Spektrums der 600 °C-Probe (s. Abb. 5.23) liegen die Resonanzen nun bei -9, -20 bzw. -32 ppm, bei denen das Signal bei -9 ppm anteilmäßig das größte darstellt. Die Resonanz bei -20 ppm stellt wie bei den zuvor diskutierten Systemen eine Überlagerung von zwei Strukturkomponenten, den  $\underline{Si}C_4$ - und  $\underline{Si}C(sp^3)N_3$ -Einheiten, dar. Hierbei können nun die bereits erwähnten  $\underline{Si}HC(sp^3)N_2$ -Einheiten aus dem ursprünglichen Polysilazangerüst vernachlässigt werden, da sie bei dieser Temperatur aufgrund von Vernetzungsreaktionen bzw. Umlagerungsreaktionen bereits abgebaut sein müßten.

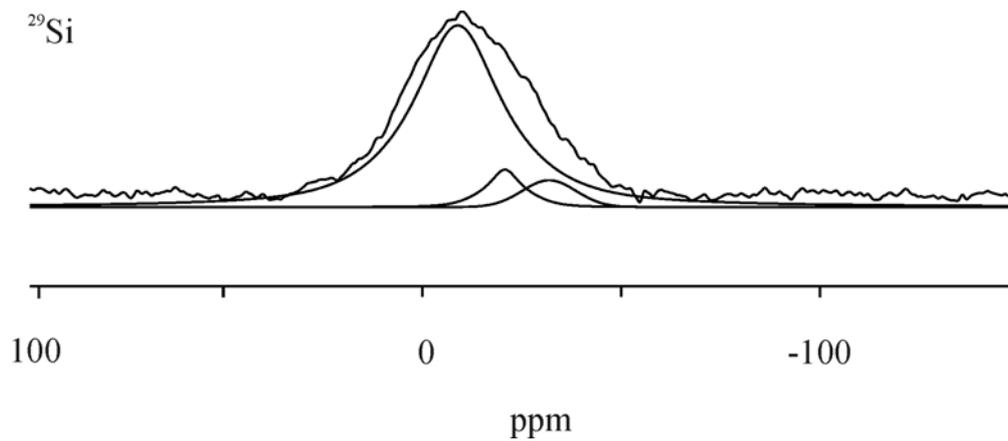
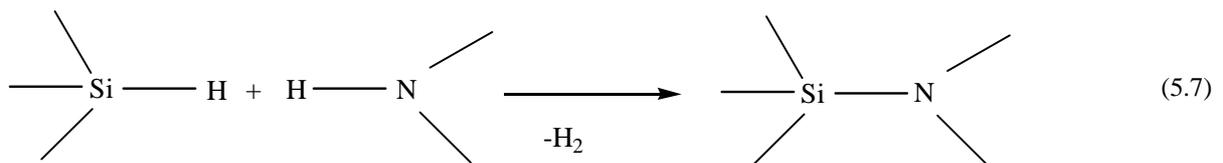


Abb. 5.23:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren des bei 600 °C hergestellten Intermediats und der zugehörigen Signale aus der Kurvenanpassung (s. Text).

Bei den Vernetzungsreaktionen bzw. Umlagerungsreaktionen werden die Si-H-Bindungen aus dem ursprünglichen Polysilazangerüst bei gleichzeitiger Abspaltung von elementarem Wasserstoff gebrochen, welches gleichzeitig zur Ausbildung von  $\underline{\text{SiC}}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ -Einheiten führt (s. Gl. (5.7)).



Daraus läßt sich folgern, daß in der Probe bei 600 °C die Si-Atome noch zum größten Teil an C-Atome gebunden sind, also in kohlenstoffreicher Umgebung vorliegen. Dies steht auch im Einklang mit den Ergebnissen der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen bei 600 °C, da dort Signale im aliphatischen chemischen Verschiebungsbereich existieren, die von  $\text{CH}_x\text{Si}_{4-x}$ -Gruppen ( $x = 0,1,2$ ) herrühren. Im weiteren Verlauf der Thermolyse verschiebt sich nun das Maximum weiter zu höherem Feld und liegt nun im Spektrum des bei 1050 °C hergestellten Intermediats bei -20 ppm. Das Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C – wie auch das der 1400 °C Probe – setzt sich nun hauptsächlich aus zwei Struktureinheiten, den  $\underline{\text{SiC}}_4$ - bzw. den  $\underline{\text{SiC}}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ -Einheiten, zusammen. Jedoch liegen zu einem geringen Teil auch noch  $\underline{\text{SiN}}_4$ -Einheiten vor.

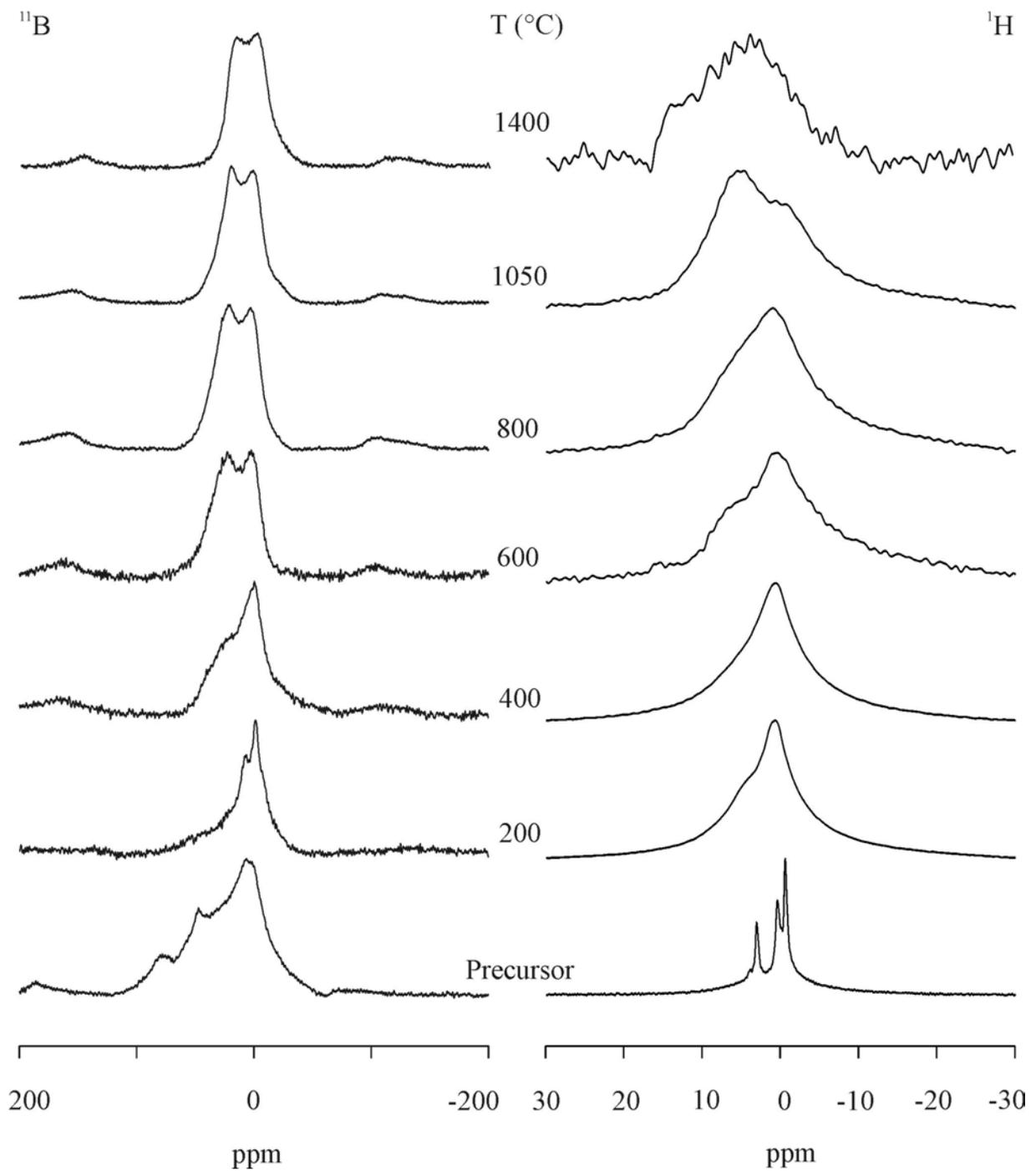


Abb. 5.24:  $^{11}\text{B}$ - (links) und  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) des hydrosilylierten Polyhydrosilyl silazans **7** und der durch Thermolyse bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.

In den  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren des hydrosilylierten Polyhydridovinylsilazans 7, die in Abb. 5.24 dargestellt sind, treten die wesentlichen Veränderungen im Linienprofil im Temperaturbereich zwischen 400 und 600 °C auf. Dort ist in den Spektren der Hochtemperaturthermolysate ( $T \geq 400$  °C) wiederum das typische MAS-Linienprofil des hexagonalen Bornitrids [143] zu beobachten, so daß man davon ausgehen muß, daß in den amorphen Keramiken bei 1050 °C bzw. 1400 °C die Boratome trigonal von N-Atomen umgeben sind.

Die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren des hydrosilylierten Polyhydridovinylsilazans 7 sind in Abb. 5.24 abgebildet. Das Spektrum des Ausgangspolymers zeichnet sich durch eine bessere Auflösung im Vergleich zu denen der höheren Intermediate aus. Daher ist es möglich, der Vielzahl von Signalen im Spektrum des Ausgangspolymers definierte Struktureinheiten bzw. Baugruppen zuzuordnen. Im Spektrum sind hierbei Signale bei 4.3, 2.9, 1.6 sowie 0.52 ppm zu finden. Aufgrund des in der Literatur angegebenen  $^1\text{H}$  chemischen Verschiebungswerts von 4.5 [117] lassen sich dem Signal bei 4.3 ppm H-Atomen, die in  $\text{N}_2\text{SiH}$ -Gruppen auftreten, zuordnen, wobei diese Gruppe wie zuvor erwähnt als Baustein des Polysilazangrundgerüsts auftritt. Außerdem stammt das Signal bei 2.9 ppm von H-Atomen, die Bestandteil von  $\text{C}_x\text{SiH}_{4-x}$ -Einheiten sind, da für diese in der Literatur ein Bereich von 2.6 bis 3.8 ppm angegeben wird. Ihre Anwesenheit kann damit erklärt werden, daß die  $\text{C}_x\text{SiH}_{4-x}$ -Einheiten schon in der Ausgangsverbindung vor der Hydrosilylierung im Hydrosilylierungsgagens  $\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2]\}$  existieren. Das Signal bei 1.6 ppm kann als Überlagerung von Signalen verschiedener H-Atome verstanden werden, die entweder an aliphatische C-Atome oder an Stickstoff gebunden sind. Trotz der sehr guten Auflösung des Spektrums des Ausgangspolymers kann man hierbei zwischen  $\text{CH}$ -,  $\text{CH}_2$ - ,  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{NH}$ -Gruppen nicht unterscheiden. Letztlich können dem Signal bei 0.52 ppm H-Atome zugeordnet werden, die an C-Atome der  $\text{Si-CH}_3$ -Gruppen gebunden sind.

Betrachtet man nun die Spektren der bei höheren Temperaturen hergestellten Intermediate (200 bis 1050 °C), so zeichnen sich alle durch eine relativ schlechte Auflösung aus. So ist in den Spektren bei 200 bzw. 400 °C nur noch ein breites Signal mit einem Maximum bei 0.75 ppm zu erkennen, welches hauptsächlich von H-Atomen, die an aliphatische C-Atome gebunden sind bzw. von N-H-Gruppen herrührt. Erst im Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats ist eine wesentliche Veränderung zu beobachten und zwar, eine Schulter im Tieffeldbereich bei 5.5 ppm, die von H-Atomen stammt, die an aromatische C-

Atome gebunden sind. Verfolgt man den Thermolyseprozess weiter, so zeigt sich, daß die Schulter bei 5.5 ppm zuerst im Spektrum bei 800 °C an Intensität verliert und schließlich wieder bei 1050 °C an Intensität gewinnt, während das Signal der H-Atome, die an aliphatische C-Atome gebunden sind, bei diesen Temperaturen erhalten bleibt. In der amorphen Keramik bei 1050 °C ist wie bereits diskutiert noch Wasserstoff vorhanden, der hauptsächlich an aromatische C-Atome gebunden ist. Im Spektrum der amorphen Keramik bei 1400 °C findet man nur noch ein breites unstrukturiertes Signal.

Am hydrosilylierten Polyhydridovinylosilazan 7 wurden noch zusätzlich ESR-Untersuchungen durchgeführt. Die bei den ESR-Untersuchungen im Temperaturbereich von 600 bis 1400 °C beobachteten ESR-Signale (Spektren nicht dargestellt) lassen sich wiederum freien Radikalen zuordnen, die sich in unmittelbarer Umgebung von Kohlenstoffzentren befinden, da der g-Faktor hier abermals 2.0027 beträgt. In Tab. 5.5 ist eine Übersicht der aus den ESR-Untersuchungen experimentell ermittelten Linienbreiten (Peak- zu Peak-Abstände) sowie relativen Signalintensitäten wiedergegeben.

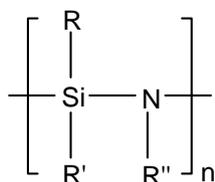
Temperatur	Relative Fläche	Peak-zu Peak-Abstand
600 °C	12.0	6.6 G
800 °C	157	4.9 G
1050 °C	1.00	0.6 G
1400 °C	1.40	5.7 G

Tab. 5.5: Überblick über die aus den ESR-Untersuchungen experimentell ermittelten Linienbreiten (Peak-zu Peak-Abstände) und relativen Signalintensitäten.

Betrachtet man nun die Veränderung der Linienbreiten (Peak- zu Peak-Abstand) der ESR-Signale mit steigender Temperatur, so ist zu beobachten, daß die kleinste Linienbreite bei dem bei 1050 °C hergestellten Intermediat vorliegt. Die größte Signalintensität liegt jedoch bei dem bei 800 °C hergestellten Intermediat vor. Die Tatsache, daß hier die größte Signalintensität bei dem bei 800 °C hergestellten Intermediat vorzufinden ist, deckt sich mit den Ergebnissen der <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen, da dort die Signale im aliphatischen Bereich ebenfalls fehlen und somit hier eine direkte Verbindung zwischen den fehlenden <sup>13</sup>C-NMR-Signalen und der Anwesenheit von Radikalzentren auf der Grundlage der ESR-Daten hergestellt werden kann.

### 5.1.2.6 Diskussion

In den vorangegangenen Kapiteln wurde das Thermolyseverhalten bormodifizierter Polysilazan-Systeme mit Hilfe der Festkörper-NMR- sowie der ESR-Spektroskopie untersucht. Es handelte sich hier um dreidimensional vernetzte Polymere vom Typ



Mit Ausnahme des Polymers 5, bei dem eine Allylgruppe vorlag, wurde für den Seitenrest R stets eine Vinylgruppe verwendet. Die Seitenreste R' und R'' waren je nach Polymer ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe. Im folgenden sollen nun die wichtigsten Ergebnisse im Zusammenhang diskutiert werden.

Bei den hier untersuchten Polysilazan-Systemen erfolgte der Einbau des Bors über eine Hydroborierung der Vinyl- bzw. Allylgruppen der Precursoren, die jedoch nicht streng selektiv ablief, d.h. der Angriff des Hydroborierungsmittels (Borandimethylsulfid) findet sowohl in  $\alpha$ - als auch  $\beta$ -Stellung der Vinyl- bzw. Allylgruppen im Precursor statt. Es werden dabei maximal drei Vinyl- bzw. Allylgruppen an ein Boratom geknüpft, wobei ein Precursor mit einem hohen räumlichen Vernetzungsgrad entsteht. Wie aus den Festkörper-NMR-Untersuchungen ersichtlich ist, entstehen hierbei neben den erwarteten  $\text{BC}_3(\text{sp}^3)$ -Einheiten eine Vielzahl verschieden koordinierter Borumgebungen, die sich nicht nur hinsichtlich der Anzahl der Bindungspartner (trigonal/tetradrisch) als auch der Art der Bindungspartner (Stickstoff/Kohlenstoff) unterscheiden. Dagegen kann man bei den amorphen Keramiken oberhalb 1000 °C davon ausgehen, daß das Bor hauptsächlich – wie aus den  $^{11}\text{B}$ - bzw. den teilweise durchgeführten  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Untersuchungen zu entnehmen ist – an Stickstoffatome gebunden ist. Die Koordination weist hierbei – ähnlich wie im hexagonalen Bornitrid – eine trigonal planare Geometrie auf. Darüber hinaus ist aus den  $^{29}\text{Si}$ - bzw.  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Experimenten zu entnehmen, daß ein Bruch der B-C-Bindungen und die gleichzeitige Ausbildung von B-N-Bindungen bei allen hier untersuchten Polysilazan-Systemen schon bei relativ niedrigen Temperaturen (200 bis 600 °C) erfolgt und bei 600 °C praktisch abgeschlossen ist. Zudem zeigte sich bei den  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Experimenten, daß in den amorphen keramischen Materialien der Kohlenstoff oberhalb von 400 °C aus den borsubstituierten Ethylen- bzw. Propenylgruppen zum Großteil als graphitähnlicher Kohlen-

stoff verbleibt. Gleichzeitig konnte mit ESR-spektroskopischen Untersuchungen an einigen Polysilazan-Systemen nachgewiesen werden, daß in den Proben im Temperaturbereich zwischen 600 und 1400 °C radikalische Zentren vorliegen, die an Kohlenstoffatome lokalisiert sind.

Wie aus den  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Experimenten der beiden Polysilazan-Systeme 1 und 2 zu entnehmen ist, bewirkt der Austausch eines H-Atoms durch eine Methylgruppe am Si-Atom im Ausgangspolymer keine wesentliche Änderung in der Zusammensetzung der amorphen Keramik, d.h. in der Si-C-N-Matrix bei 1050 bzw. 1400 °C, da bei beiden Systemen neben  $\text{SiC}_2(\text{sp}^3)\text{N}_2$ -Einheiten auch noch  $\text{SiC}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ - und  $\text{SiN}_4$ -Einheiten auftauchen. Jedoch tritt beim methylsubstituierten Polysilazan-System 2 noch eine weitere Struktureinheit, die der  $\text{SiC}_4$ -Einheiten auf, deren Existenz durch den höheren C-Gehalt im Polymer mit der zusätzlichen Methylgruppe erklärbar ist. Die Anwesenheit von Siliciumnitrid in der Si-C-N-Matrix bei 1050 bzw. 1400 °C konnte im Fall des Polysilazan-Systems 1 jedoch nur mit Hilfe der  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Experimente nachgewiesen werden. Beim Polysilazan-System 5, welches sich von Verbindung 2 durch eine Allylgruppe statt einer Vinylgruppe unterscheidet, zeigte sich, daß diese in der amorphen Keramik einen höheren SiC-Anteil besitzt. Aus den vergleichenden Untersuchungen der Verbindungen 2 und 4 zeigte sich, daß es für die Endkeramik keine Rolle spielt, ob die Methylgruppe im Precursorpolymer am Stickstoff oder am Silicium sitzt.

Die beiden Polysilazane 5 und 7 weisen einen deutlich höheren C-Gehalt als alle anderen betrachteten Polymere auf, was sich auch in einem höheren C-Gehalt der Endkeramik niederschlägt. Das trifft insbesondere auf die Verbindung 7 zu, wo man in der Keramik hauptsächlich  $\text{SiC}_4$ - und  $\text{SiC}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ -Einheiten findet. Bestätigt wird dies, durch die nach der Calphad-Methode berechnete Zusammensetzung der Keramik der Verbindung 7 von 15.7 mol %  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 41.3 mol % SiC sowie 31.8 mol % C [147] (s. Kap. 5.1.2.5), nach der ein wesentlich höherer SiC-Anteil von 41.3 mol % gegenüber 25.4 mol % bei der Verbindung 5 zu erwarten ist [146].

### 5.1.3 Vergleich borhaltiger polymerer Carbodiimid-Precursoren bei unterschiedlicher Zusammensetzung

In den beiden folgenden Kapiteln wird über die Ergebnisse der Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an borhaltigen Carbodiimid-Precursoren berichtet. Bei den untersuchten Polymer-Systemen handelt es sich um hydrido- bzw. methylsubstituierte Polyvinylsilylcarbodiimide, die mit unterschiedlichen Silan:Cyanamid-Verhältnissen hergestellt wurden. Über den Syntheseweg sowie die hierbei eingesetzten Verbindungen wurde bereits in Kapitel 4.2.2.2 berichtet. Da bei ersten Untersuchungen zum Hochtemperaturverhalten dieser Carbodiimid-Precursoren die entsprechenden Si-B-C-N-Keramiken [119,120] eine außergewöhnlich hohe Temperaturstabilität aufwiesen, wurden die Untersuchungen an den polymeren Precursoren durchgeführt, um herauszufinden, ob schon wesentliche Unterschiede in der Struktur der polymeren Precursoren vorliegen, die vielleicht für die unterschiedlichen Hochtemperaturstabilitäten der Keramiken verantwortlich sein könnten.

#### 5.1.3.1 Polyhydridovinylsilylcarbodiimide

Im folgenden wird über die Ergebnisse der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen an den verschiedenen borhaltigen Polyhydridovinylsilylcarbodiimiden H-NCN 1 – H-NCN 5 mit ihren unterschiedlichen Silan:Cyanamid-Verhältnissen (s. Tab. 5.6) berichtet. Die dazugehörigen Spektren sind in Abb. 5.25 dargestellt. In allen Spektren der Ausgangspolymere der borhaltigen Polyhydridovinylsilylcarbodiimide der Verbindungen H-NCN 1 – H-NCN 5 sind wie bei den bereits zuvor diskutierten Polysilazanen Signale im aliphatischen Bereich zu beobachten, und zwar bei 27 sowie 11 ppm. Dabei lassen sich, wenn man auch hier wieder davon ausgeht, daß die Hydroborierung der Vinylgruppe im ersten Reaktionsschritt der Synthese nicht streng regioselektiv verläuft [siehe auch Gl. (5.1)], dem Signal bei 27 ppm C-Atomen in  $\underline{\text{C}}\text{HCBSi}$ -Einheiten zuordnen, während das Signal bei 11 ppm von C-Atomen in den  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CSi}$ -,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CB}$ - bzw.  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{C}$ -Einheiten stammt.

	Silan:Cyanamid (Si:N)	idealisierte Struktur (Monomereinheit) <sup>[119,120]</sup>
H-NCN 1	1:1 (3:2)	$B[C_2H_4-SiH_2-(NCN)_{0.5}]_2[C_2H_4-SiH_3]$
H-NCN 2 (8)	1:1.5 (3:3)	$B[C_2H_4-SiH_2-(NCN)_{0.5}]_3$
H-NCN 3	1:2 (3:4)	$B[C_2H_4-SiH-(NCN)][C_2H_4-SiH_2-(NCN)_{0.5}]_2$
H-NCN 4	1:2.5 (3:5)	$B[C_2H_4-SiH-(NCN)]_2[C_2H_4-SiH_2-(NCN)_{0.5}]$
H-NCN 5	1:3 (3:6)	$B[C_2H_4-SiH-(NCN)]_3$

Tab. 5.6: Überblick über die verschiedenen borhaltigen Polyhydridovinylylsilylcarbodiimide H-NCN 1 – H-NCN 5 mit ihren unterschiedlichen Silan:Cyanamid (Silicium:Stickstoff)-Verhältnissen sowie deren idealisierten Strukturen.

Diese Zuordnung steht auch im Einklang mit früheren Studien an bormodifizierten Polysilylcarbodiimiden [121-123]. Außerdem läßt sich diese unter Zuhilfenahme von IRCP-Experimenten untermauern, die analog zu denen des Polyallylmethylvinylsilazans 5 interpretiert werden konnten (s. Abschnitt 5.1.2.4). Ein Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigt, daß sich die Intensität des Signals der CHCBSi-Einheiten gegenüber denjenigen der CH<sub>2</sub>CSi-, CH<sub>2</sub>CB- bzw. CH<sub>3</sub>C-Einheiten mit steigendem N-Gehalt im Polymer ständig erhöht. Zudem ist in den meisten Spektren der Verbindungen H-NCN 1 – H-NCN 5 eine Resonanz bei 68 ppm zu erkennen, die von Resten des eingesetzten Lösungsmittels Tetrahydrofuran (THF) stammt [147]. Dem Signal bei 27 ppm von CHCBSi-Gruppen im Ausgangspolymer ist zudem ein scharfes Signal der CH-Gruppen des eingesetzten Lösungsmittels (THF) überlagert [147]. Darüber hinaus ist in allen Spektren der Verbindungen H-NCN 1 – H-NCN 5 ein Signal bei 125 ppm zu erkennen, das in Übereinstimmung mit früheren Studien an Polysilylcarbodiimiden [121-123] C-Atomen in Carbodiimid-Gruppen zugeordnet werden kann. Überdies sind in den Spektren der Verbindungen H-NCN 1 – H-NCN 5 zwei weitere zu tieferem Feld verschobene Signale bei 190 bzw. 163 ppm zu beobachten, bei denen auch ein Anstieg der Signalintensitäten mit steigendem N-Gehalt im Polymer zu verzeichnen ist.

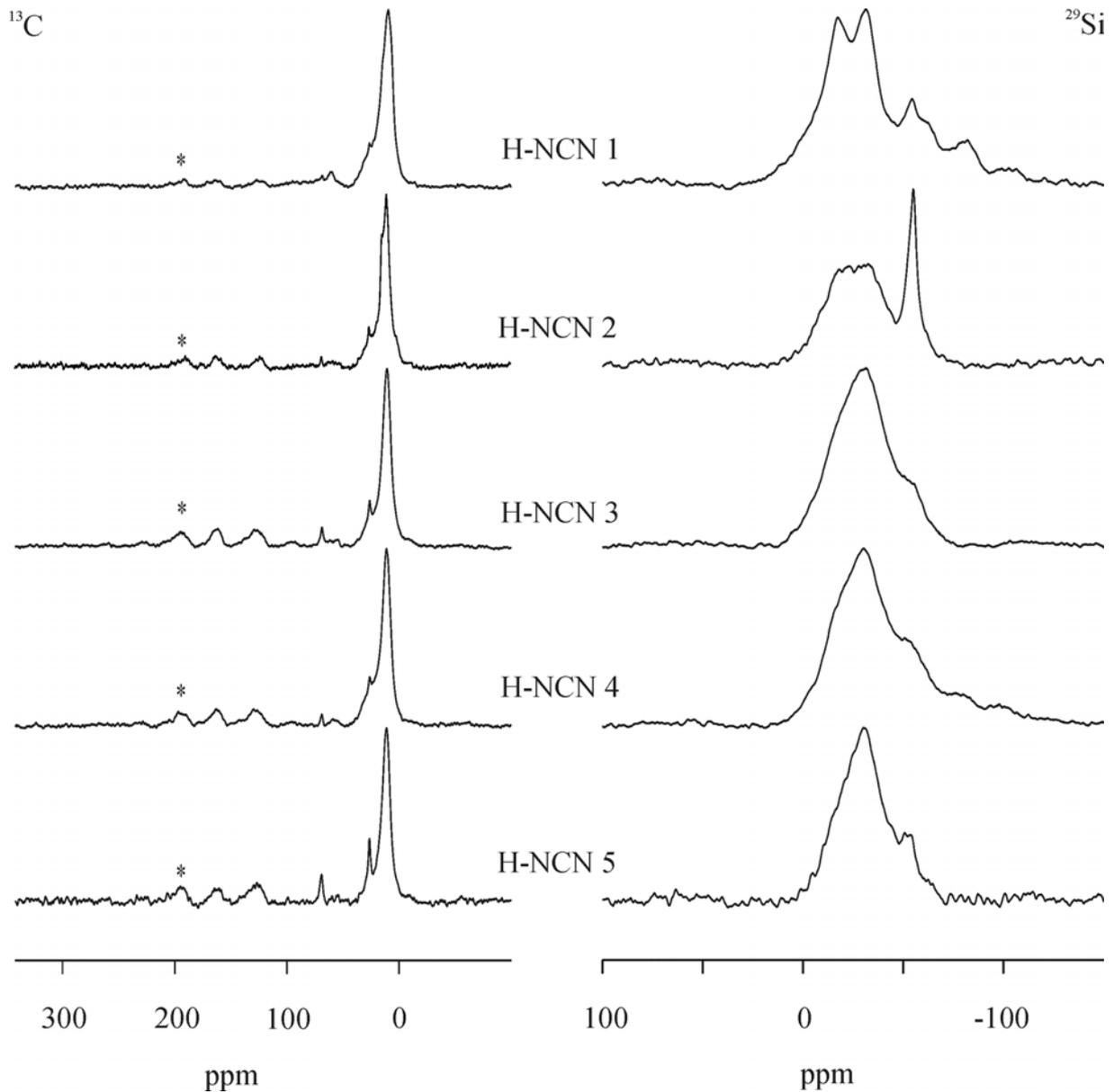


Abb. 5.25:  $^{13}\text{C}$ - (links) und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) verschiedener borhaltiger Polyhydrosilylcarbodiimide H-NCN 1 – H-NCN 5.

Wie Abb. 5.26 für die Verbindung H-NCN 3 eindeutig zeigt, kann das Signal bei 190 ppm auf eine Rotationsseitenbande der Zentralresonanz der Carbodiimid-C-Atome bei 125 ppm zurückgeführt werden. Dies wird deutlich, wenn man die Rotationsfrequenz von 5 auf 7 kHz erhöht, da man das Rotationsseitenband nun leicht verschoben bei 225 ppm wiederfindet. Schließlich ist dieses bei einer weiteren Erhöhung der Rotationsfrequenz auf 10 kHz im Spektrum nicht mehr zu erkennen.

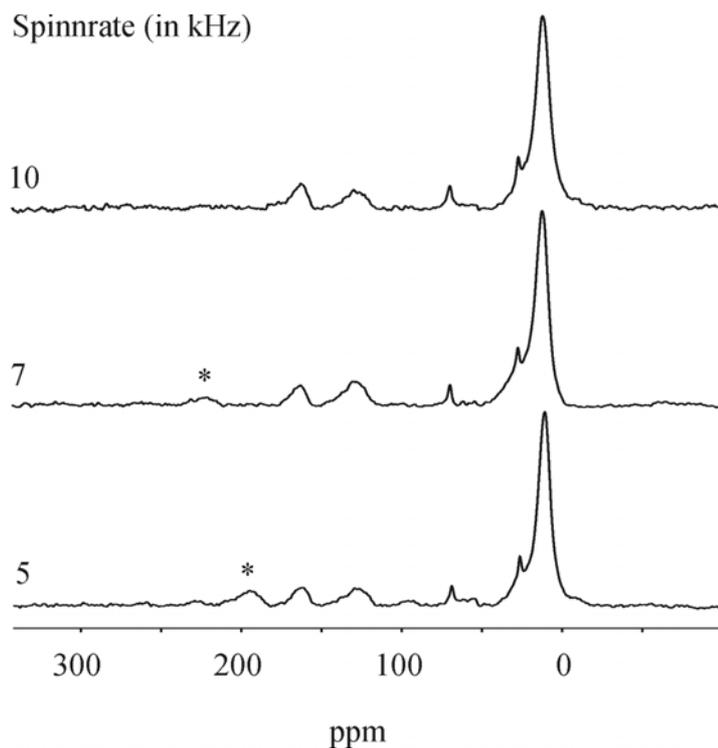


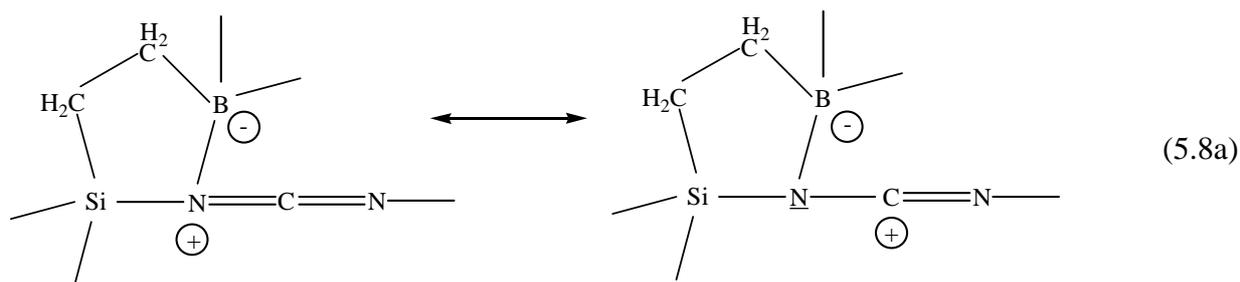
Abb. 5.26:  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der Verbindung H-NCN 3, aufgenommen mit unterschiedlichen Spinnraten.

Eine mögliche Erklärung für die Anwesenheit des Signals bei 163 ppm könnte eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares eines der Carbodiimid-N-Atome mit den Boratomzentren sein. Diese Koordination bewirkt eine Entschirmung der C-Atome und führt zu einer leichten Verschiebung der Resonanz zu tieferem Feld (vgl. dazu Rktgl. 5.8 a und b).

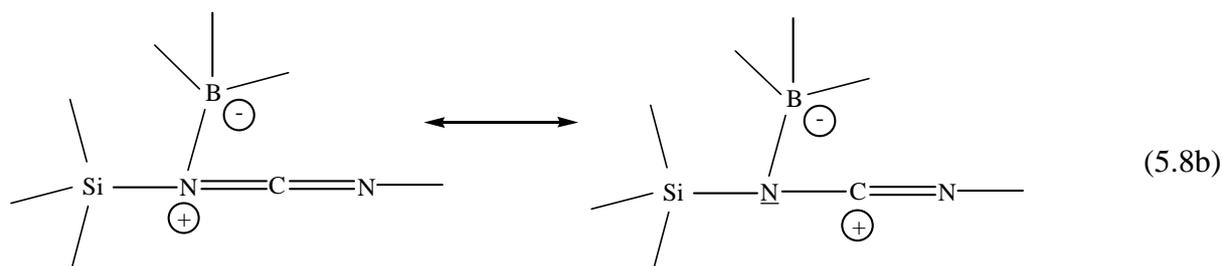
In Abb. 5.25 sind ebenfalls die zugehörigen  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der verschiedenen borhaltigen Polyhydridovinylsilylcarbodiimiden H-NCN 1 bis H-NCN 5 gezeigt. Betrachtet man das Spektrum des Ausgangspolymers der Verbindung H-NCN 1 mit einem Silan:Cyanamid-Verhältnis von 1:1, so sind aufgrund der mangelnden Selektivität der dehydrierenden Kupplung des eingesetzten Tris(hydridosilylethyl)borans  $\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{-SiH}_3]_3\}$  mit Cyanamid sechs Signale zu erkennen, wobei nur die drei Signale bei  $-17$ ,  $-30$  sowie  $-55$  ppm, die von verschiedenen Si-Umgebungen stammen, relevant sind. Dabei lassen sich die beiden Signale bei  $-17$  und  $-30$  ppm auf Si-Atome zurückführen, die sich in einer  $\text{SiH}_2\text{C}(\text{sp}^3)(\text{NCN})$ - bzw.  $\text{SiHC}(\text{sp}^3)(\text{NCN})_2$ -Umgebung befinden. Diese Zuordnung wird zusätzlich gestützt durch  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten früherer Studien an Polysilylcarbodiimiden [119-123], die eine ähnliche Struktur aufwiesen. Dem Signal bei  $-55$  ppm können  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{SiH}_3$ -Einheiten des ursprünglich eingesetzten Tris(hydridosilylethyl)borans  $\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{-SiH}_3]_3\}$

zugeordnet werden, die während der Synthese nicht vollständig umgesetzt wurden. Die drei Signale im Hochfeldbereich bei  $-60$ ,  $-80$  und  $-100$  ppm weisen auf verschiedene  $\text{SiO}_4$ -Einheiten [141] hin, deren Existenz sich mit einer teilweisen eingetretenen Hydrolyse der Ausgangsverbindung erklären läßt. Verfolgt man nun die Veränderungen in den Spektren der Verbindungen H-NCN 1 – H-NCN 5 mit steigendem N-Gehalt, so zeigt sich, daß im Spektrum der Verbindung H-NCN 2 die beiden Hauptsignale bei  $-17$  und  $-30$  ppm an Intensität verlieren und schließlich ab der Verbindung H-NCN 3 nur noch ein breites Signal bei  $-32$  ppm zu erkennen ist. Dies bedeutet, daß bei den Ausgangspolymeren der Verbindungen H-NCN 3 - H-NCN 5 hauptsächlich Si-Atome vorliegen, die sich in einer  $\underline{\text{Si}}\text{HC}(\text{sp}^3)(\text{NCN})_2$ -Umgebung befinden und nur noch zu einem geringen Teil in einer  $\underline{\text{Si}}\text{H}_2\text{C}(\text{sp}^3)(\text{NCN})$ -Umgebung auftreten. Außerdem taucht in den Spektren der Verbindungen H-NCN 1 – H-NCN 5 das Signal bei  $-55$  ppm mit Ausnahme der Verbindung H-NCN 2 als Schulter auf. Faßt man nun die Ergebnisse der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen an den verschiedenen borhaltigen Polyhydridovinylsilylcarbodiimiden H-NCN 1 – H-NCN 5 mit ihren unterschiedlichen Silan:Cyanamid-Verhältnissen zusammen, so konnte eindeutig gezeigt werden, daß die in Tab. 5.6 angegebenen idealisierten Strukturen der Monomereinheiten der verschiedenen borhaltigen Polyhydridovinylsilylcarbodiimiden H-NCN 1 – H-NCN 5 nicht mit den durch die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen erhaltenen Struktureinheiten übereinstimmen. Der Hauptgrund hierfür ist die bereits erwähnte mangelnde Selektivität der dehydrierenden Kupplung zwischen dem eingesetzten Tris(hydridosilylethyl)boran  $\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{-SiH}_3]_3\}$  und Cyanamid.

In allen  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren der Verbindungen H-NCN 1 – H-NCN 5 (s. Abb. 5.27) sind mehrere Signale zu beobachten, welche sich je nach Verbindung im chemischen Verschiebungsbereich zwischen  $0$  und  $-15$  ppm wiederfinden. Diesen lassen sich wie schon im Fall des zuvor besprochenen Polymethylvinylsilazans 2 tetraedrisch koordinierten Boratomen zuordnen. Genau genommen müßten hier verzernte  $\underline{\text{B}}\text{C}_3(\text{sp}^3)\text{N}$ -Tetraeder [142] vorliegen, deren Existenz sich mit der bei der Diskussion der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bereits erwähnten Wechselwirkung des freien Elektronenpaares eines der Carbodiimid-N-Atome oder eines der  $\pi$ -Elektronen der Carbodiimidgruppe mit den Boratomzentren erklären läßt. Jedoch ist bis jetzt noch nicht hundertprozentig geklärt, ob sich die zuvor erwähnte Wechselwirkung intramolekular nach Schema (5.8a) wie ein  $\beta$ -Hydroborierungsprodukt oder intermolekular durch Koordination eines „close-by“ Boratoms mit Carbodiimideinheiten nach Schema (5.8b) verhält [119]:



oder



Ferner liegt der in Tab. B.2 im Anhang angegebene, theoretische  $^{11}\text{B}$  chemische Verschiebungswert für  $\text{BC}_3(\text{sp}^3)\text{N}$ -Einheiten von  $-10.5$  ppm auch in dem hier ermittelten Bereich. Zudem zeigt sich bei dem Vergleich der  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren der Verbindungen H-NCN 1 – H-NCN 5, daß der N-Gehalt im Polymer einen wesentlichen Einfluß auf die Signallage und die chemischen Verschiebungswerte hat. So ist in den Spektren der Verbindungen H-NCN 2, H-NCN 3 und H-NCN 5 mit einem höheren N-Gehalt im Polymer eine leichte Verschiebung der Resonanzen zu höherem Feld auf einen Wert von  $-12$  ppm zu beobachten, wenn man diese direkt mit dem Spektrum der Verbindung H-NCN 1 vergleicht, bei der die Resonanz bei  $-2$  ppm auftritt.

Zum Abschluß werden nun die Ergebnisse der  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen an den verschiedenen borhaltigen Polyhydridovinylylsilylcarbodiimiden H-NCN 1 – H-NCN 5 vorgestellt, deren entsprechenden Spektren in Abb. 5.27 abgebildet sind. Ein Vergleich der  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren der Verbindungen H-NCN 1 – H-NCN 5 weist einige Unterschiede in der Gestalt der Spektren mit steigendem N-Gehalt im Polymer auf. So sind im Spektrum der Verbindung H-NCN 1 zwei sich überlagernde Signale bei  $3.8$  sowie  $1.6$  ppm zu erkennen, wobei das erstere als Schulter im Spektrum auftritt.

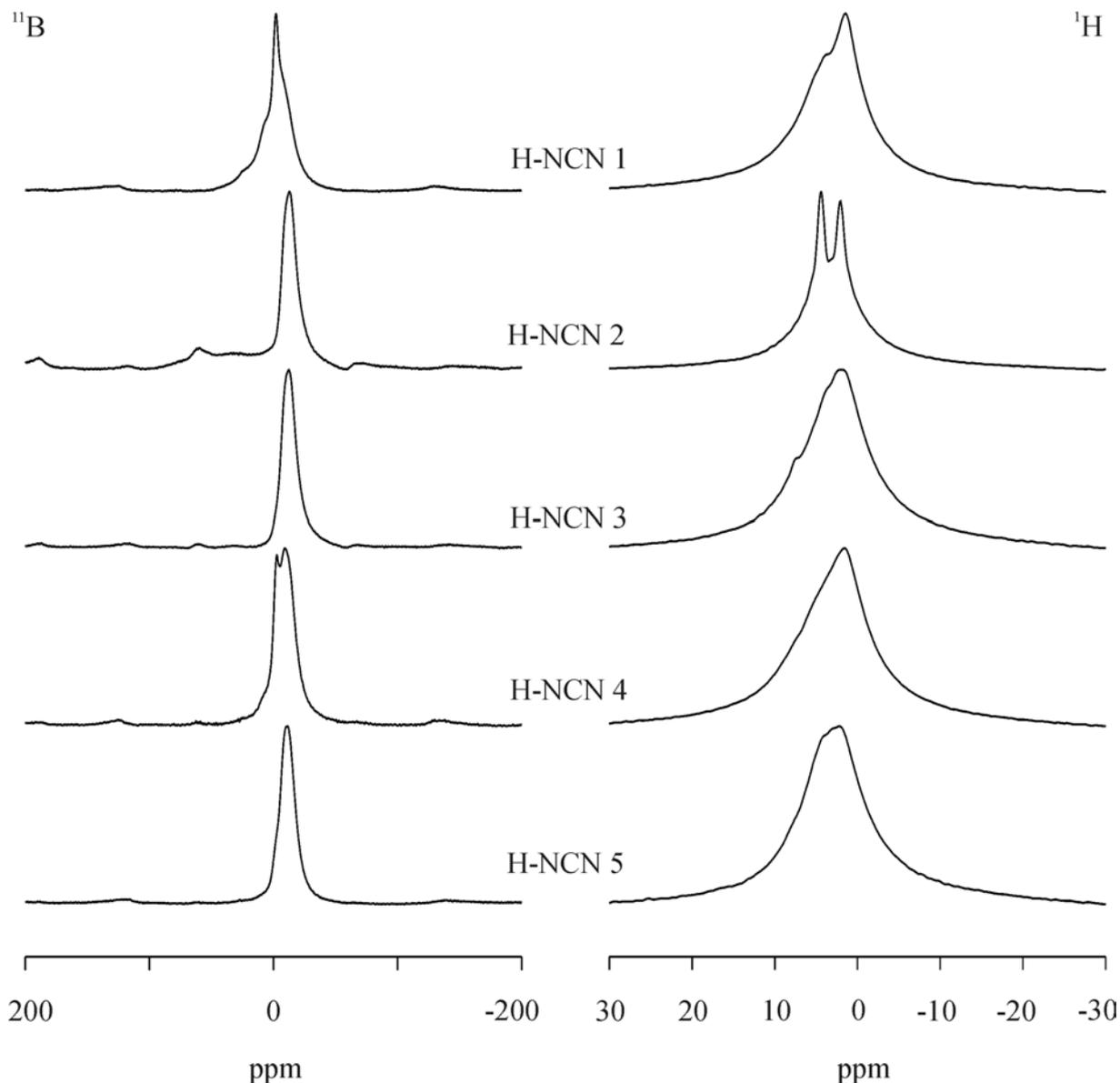


Abb. 5.27:  $^{11}\text{B}$ -(links) und  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) verschiedener borhaltiger Polyhydrosilylcarbodiimide H-NCN 1 – H-NCN 5.

Dabei lassen sich dem ersten Signal bei 3.8 ppm wiederum H-Atomen der Si-H-Gruppen zuordnen, während das zweite bei 1.6 ppm von H-Atomen stammt, die an aliphatische C-Atome gebunden sind. Die zuletzt benannten H-Atome lassen sich Ethylengruppen ( $\text{Si-CH(B)-CH}_3$  bzw.  $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{(B)}$ ) zuweisen, die durch die nicht regioselektive Hydroborierung der Vinylgruppen während der Synthese entstanden sind. Verfolgt man hier ebenfalls die Veränderungen in der Gestalt der folgenden Spektren der Verbindungen H-NCN 2 – H-NCN 5, so ist zunächst ein Auflösungsgewinn für die beiden Signale im Spektrum der Verbindung H-NCN 2 zu verzeichnen, die sich damit eindeutig unterscheiden und zuordnen lassen. Diese besitzen dabei nahezu identische Intensitäten, welche sehr gut mit der

vorgeschlagenen Zusammensetzung von 3 : 1 aus der  $\alpha,\beta$ -Hydroborierung der Vinylgruppen während der Synthese des Tris(hydridosilylethyl)borans  $\{B[C_2H_4-SiH_3]_3\}$  übereinstimmen. Jedoch geht in den Spektren der Verbindungen H-NCN 3 – H-NCN 5 mit steigendem N-Gehalt der Auflösungsgewinn verloren und es ist nur noch ein breites Signal mit einem Maximum bei 2 ppm zu erkennen, das von aliphatischen H-Atomen herrührt. Infolge des breiten Signals in den Spektren der H-NCN 3 – H-NCN 5 mit höherem N-Gehalt im Polymer ist eine eindeutige Unterscheidung zwischen den beiden ursprünglich auftretenden Signalen nicht mehr möglich.

### 5.1.3.2 Polymethylvinylsilylcarbodiimide

Als nächstes wird nun über die Ergebnisse der Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an den verschiedenen borhaltigen Polymethylvinylsilylcarbodiimiden Me-NCN 1 – Me-NCN 5 aus Tab. 5.7 berichtet (Hinweis: eine Probe mit einem Silan:Cyanamid-Verhältnis von 1:2.5 war nicht vorhanden). Abb. 5.28 zeigt die  $^{13}C$ -MAS-NMR-Spektren der verschiedenen Polymethylvinylsilylcarbodiimiden Me-NCN 1 – Me-NCN 5. Die Spektren der Ausgangspolymere der borhaltigen Polymethylvinylsilylcarbodiimide Me-NCN 1 – Me-NCN 5 weisen gegenüber den zuvor diskutierten hydridosubstituierten Polyvinylsilylcarbodiimid-Systemen noch zusätzlich ein Signal im aliphatischen Bereich bei ca. 0 ppm sowie im Fall der Verbindung Me-NCN 2 ein weiteres Signal bei  $-7$  ppm auf, die von C-Atomen der  $\underline{C}H_3Si$ -Einheiten sowie der  $\underline{C}(sp^3)_2SiH_2$ -Einheiten im Ausgangspolymer stammen. Diese beiden Signale bilden den einzigen strukturellen Unterschied im Vergleich mit den zuvor besprochenen hydridosubstituierten Polyvinylsilylcarbodiimiden.

	Silan:Cyanamid (Si:N)	idealisierte Struktur (Monomereinheit) <sup>[119,120]</sup>
Me-NCN 1	1:1 (3:2)	$B[C_2H_4-Si(CH_3)H-(NCN)_{0.5}]_2[C_2H_4-Si(CH_3)H_2]$
Me-NCN 2 (9)	1:1.5 (3:3)	$B[C_2H_4-Si(CH_3)H-(NCN)_{0.5}]_3$
Me-NCN 3	1:2 (3:4)	$B[C_2H_4-Si(CH_3)-(NCN)][C_2H_4-Si(CH_3)H-(NCN)_{0.5}]_2$
Me-NCN 5	1:3 (3:6)	$B[C_2H_4-Si(CH_3)-(NCN)]_3$

Tab. 5.7: Übersicht über die verschiedenen borhaltigen Polymethylvinylsilylcarbodiimide Me-NCN 1 – Me-NCN 5 mit ihren unterschiedlichen Silan:Cyanamid (Silicium:Stickstoff)-Verhältnissen sowie deren idealisierten Strukturen.

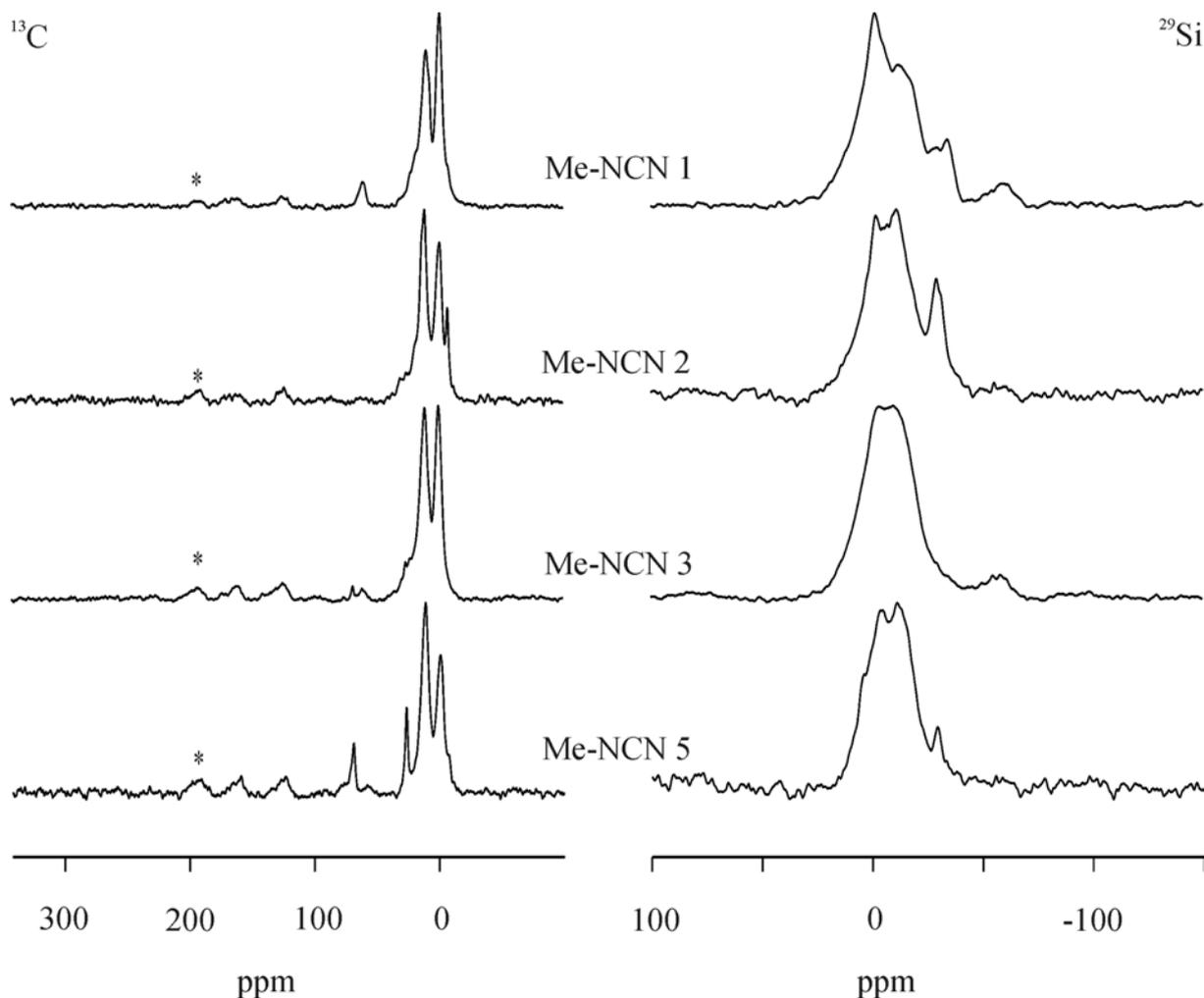


Abb. 5.28:  $^{13}\text{C}$ -(links) und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) verschiedener borhaltiger Polymethylvinylsilylcarbodiimide Me-NCN 1 – Me-NCN 5.

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der verschiedenen borhaltigen Polymethylvinylsilylcarbodiimide Me-NCN 1 – Me-NCN 5 sind in Abb. 5.28 dargestellt. Im Spektrum des Ausgangspolymers der Verbindung Me-NCN 1 sind im wesentlichen vier Signale bei  $-2$ ,  $-11$ ,  $-30$  und  $-55$  ppm zu beobachten, wobei nur die beiden sich überlagernden Signale bei  $-2$ ,  $-11$  ppm relevant sind. Das Signal bei  $-2$  ppm besitzt hierbei die höchste Intensität und ist auf Si-Atome zurückzuführen, die sich in einer  $\text{SiC}_2(\text{sp}^3)(\text{NCN})_2$ -Umgebung befinden. Währenddessen stammt das Signal mit geringerer Intensität im Hochfeldbereich bei  $-11$  ppm von Si-Atomen, die in einer  $\text{SiC}_2(\text{sp}^3)\text{H}(\text{NCN})$ -Umgebung auftreten. Zudem kann dem Signal mit geringster Intensität bei  $-30$  ppm restlichen  $\text{C}_2(\text{sp}^3)\text{SiH}_2$ -Einheiten zugeordnet werden, die von dem ursprünglich eingesetzten Tris(hydridosilylethyl)boran  $\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2]_3\}$  stammen, das bei der Synthese des Ausgangspolymers durch dehydrierenden Kupplung mit dem Cyanamid nicht vollständig umgesetzt wurde [vgl. auch Synthese Kapitel 4.2.2.2]. Die Existenz von

verschiedenen Si-Umgebungen in diesem Ausgangspolymer kann mit dessen Synthese erklärt werden. Da bei der Synthese des Ausgangspolymers das eingesetzte Silan  $\{B[C_2H_4Si(CH_3)H_2]_3\}$  mit dem Cyanamid nicht in stöchiometrischem Verhältnis umgesetzt wurde, sondern im Verhältnis Silan:Cyanamid von 1:1, werden bei der dehydrierenden Kupplung nicht alle Si-H-Gruppen des Silans berücksichtigt. Eine andere Möglichkeit für die beiden verschiedenen Si-Umgebungen wäre, daß es der dehydrierenden Kupplung an Selektivität fehlt.

Ferner ist im Hochfeldbereich des Spektrums ein Signal geringer Intensität bei  $-55$  ppm zu erkennen, das auf  $\underline{Si}C(sp^3)(NCN)_3$ -Einheiten zurückgeführt werden kann. Dieses taucht auch in den Spektren der Verbindungen Me-NCN 2 und Me-NCN 3 auf. Verfolgt man nun die Veränderungen in den Spektren mit steigendem N-Gehalt im Polymer, so nimmt bei der Verbindung Me-NCN 2 der Anteil der Si-Atome mit einer  $\underline{Si}C_2(sp^3)H(NCN)$ -Umgebung im Vergleich mit den Si-Atomen mit einer  $\underline{Si}C_2(sp^3)(NCN)_2$ -Umgebung zu. Die beiden dazugehörigen Signale besitzen hierbei die gleiche Intensität. Im Spektrum der Verbindung Me-NCN 3 ist nur noch ein breites Signal zu erkennen, so daß man zwischen den Si-Umgebungen nicht mehr unterscheiden kann. Das Signal bei  $-30$  ppm der  $C_2(sp^3)\underline{Si}H_2$ -Einheiten ist dabei verschwunden. Im Spektrum der Verbindung Me-NCN 5, dem Polymer mit dem höchsten N-Gehalt, liegen die beiden bereits zuvor erwähnten Signale bei  $-2$  sowie  $-11$  ppm in gleichen Intensitätsverhältnissen vor. Darüber hinaus ist ebenfalls wieder das Signal der  $C_2(sp^3)\underline{Si}H_2$ -Einheiten bei  $-30$  ppm zu beobachten. Diese Beobachtung der verschiedenen Si-Umgebungen aus dem Spektrum der Verbindung Me-NCN 5 steht nicht im Einklang mit der in Tab. 5.7 angegebenen idealisierten Struktur der Monomereinheit, da hier normalerweise nur eine Si-Umgebung und damit nur eine Monomereinheit zu erwarten wäre. Dies kann, wie zuvor erwähnt, damit erklärt werden, daß selbst bei einem höheren während der Synthese eingesetzten Cyanamidanteil die dehydrierende Kupplung nicht selektiv verläuft.

Die  $^{11}B$ -MAS-NMR-Spektren der verschiedenen methylsubstituierten Polyvinylsilylcarbodiimide der Verbindungen Me-NCN 1 – Me-NCN 5 sind in Abb. 5.29 dargestellt. Im Spektrum der Verbindung Me-NCN 1 sind neben dem Hauptsignal bei  $0$  ppm noch Schultern bei  $20$ ,  $5$  und  $-5$  ppm zu erkennen. Dabei weist die Lage des Hauptsignals sowie der Schultern wie bei den zuvor besprochenen Polysilylcarbodiimid-Systemen auf eine tetraedrische Umgebung der Boratome hin, d.h. es müßten hier ebenfalls verzerrte  $\underline{BC}_3(sp^3)N$ -

Tetraeder vorliegen. Aus der Vielzahl der Signale läßt sich schließen, daß hierfür wieder die bereits zuvor erwähnte mangelnde Selektivität der dehydrierenden Kupplung verantwortlich ist. In den Spektren der Verbindungen Me-NCN 2 bzw. Me-NCN 3 mit einem höheren N-Gehalt im Polymer lassen sich Veränderungen in den Intensitätsverhältnissen der einzelnen Signale sowie eine leichte Verschiebung der Signale zu höherem Feld beobachten. Das Hauptsignal liegt nun bei  $-11$  ppm. Die Spektren weisen zusätzlich zwei Schultern bei  $7$  und  $-2$  ppm auf, wobei die Schulter bei  $-2$  ppm im Spektrum der Verbindung Me-NCN 3 im Vergleich zum Spektrum der Verbindung Me-NCN 2 noch an Intensität gewinnt. Die verschiedenen Signale und damit die verschiedenen Umgebungen der Boratome sind auch hier wieder mit der mangelnden Selektivität der dehydrierenden Kupplung in Einklang zu bringen. Im Spektrum der Verbindung Me-NCN 5, dessen Polymer den höchsten N-Gehalt besitzen sollte, ist nur noch eine einzige, relativ scharfe Resonanz bei  $-11$  ppm zu erkennen.

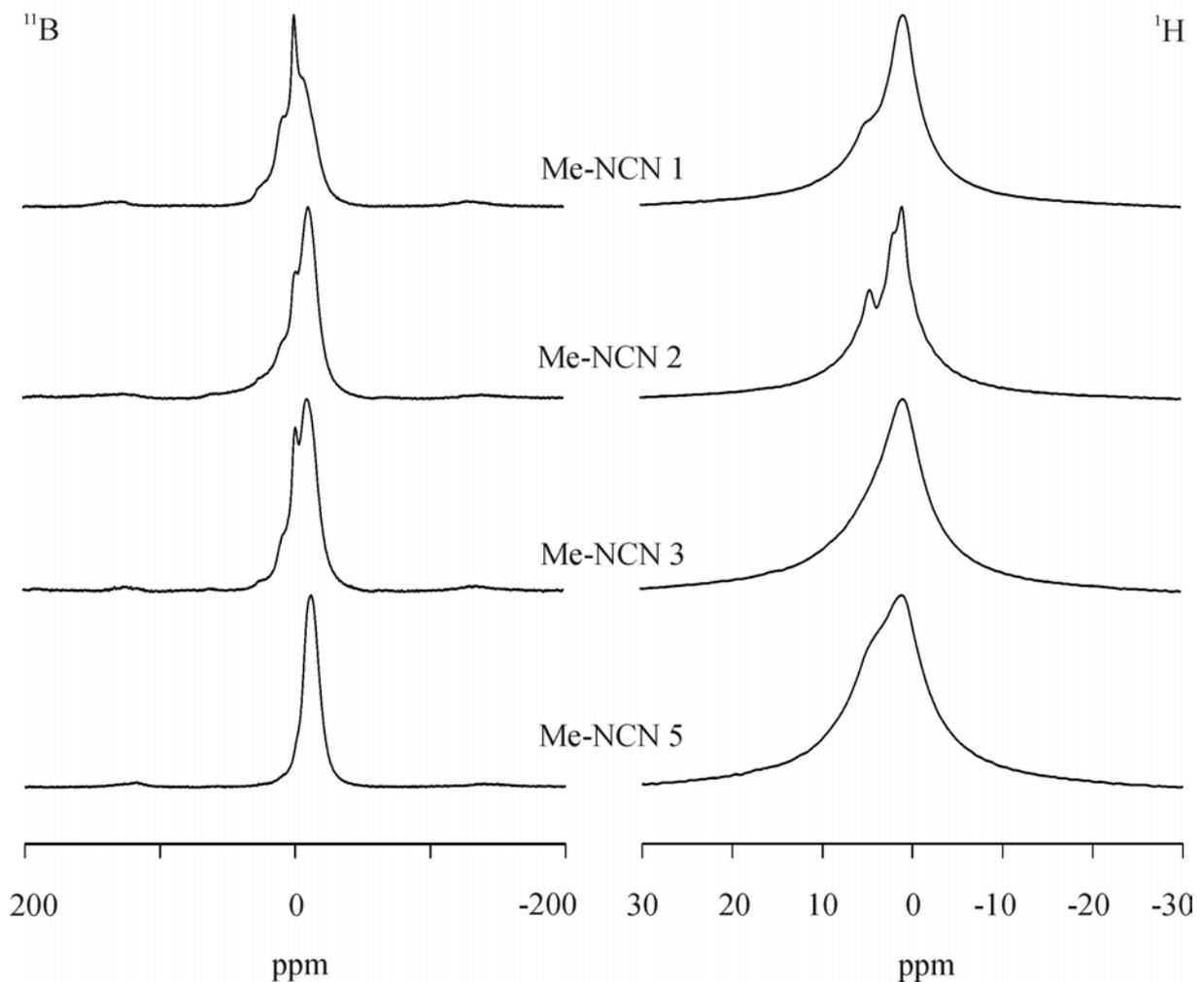


Abb. 5.29:  $^{11}\text{B}$ -(links) und  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) verschiedener borhaltiger Polymethylvinylsilyl-carbodiimide Me-NCN 1 – Me-NCN 5.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen Me-NCN 1 – Me-NCN 5 werden in Abb. 5.29 gezeigt. Das Spektrum der Verbindung Me-NCN 1, dessen Polymer den geringsten N-Gehalt besitzt, weist ein Hauptsignal im aliphatischen Bereich bei 1 ppm sowie im Tieffeldbereich eine Schulter bei 5 ppm auf. Dabei läßt sich dem Signal bei 1 ppm wieder H-Atomen zuordnen, die einerseits von Ethylengruppen ( $\text{Si-CH(B)-CH}_3$  bzw.  $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{(B)}$ ) herrühren sowie andererseits von H-Atomen einer  $\text{Si-CH}_3$ -Gruppe stammen. Darüber hinaus kann der Schulter bei 5 ppm den H-Atomen einer Si-H-Gruppe zugeordnet werden [148]. Im Fall des Spektrums der Verbindung Me-NCN 2 ist ein Auflösungsgewinn zu verzeichnen. Dies drückt sich dadurch aus, daß neben dem Signal bei 1 ppm noch ein weiteres bei 1.9 ppm zu beobachten ist, so daß jetzt die zuvor erwähnten H-Atome im aliphatischen Bereich unterschieden werden können. Das Signal bei 1 ppm ist hierbei den H-Atomen einer  $\text{Si-CH}_3$ -Gruppe zuzuordnen, während das andere auf die zuvor erwähnten H-Atome der Ethylengruppen zurückzuführen ist. Außerdem zeigt sich, daß das Signal der Si-H-Gruppen relativ zu dem des Spektrums der Verbindung Me-NCN 1 an Intensität gewonnen hat. Im Spektrum der Verbindung Me-NCN 3 ist zunächst ein Intensitätsverlust der Si-H-Gruppen zu erkennen, deren Signal jedoch wieder im Spektrum der Verbindung Me-NCN 5, dessen Polymer den höchsten N-Gehalt besitzt, an Intensität gewinnt und wieder in Form einer breiten Schulter auftritt. Im allgemeinen, ist eine Verbreiterung der Signale und damit ein Auflösungsverlust zu erkennen. Die Tatsache, daß wieder das Signal der Si-H-Gruppen im Spektrum der Verbindung Me-NCN 5 auftritt, ist darauf zurückzuführen, daß die dehydrierende Kupplung nicht quantitativ ablief.



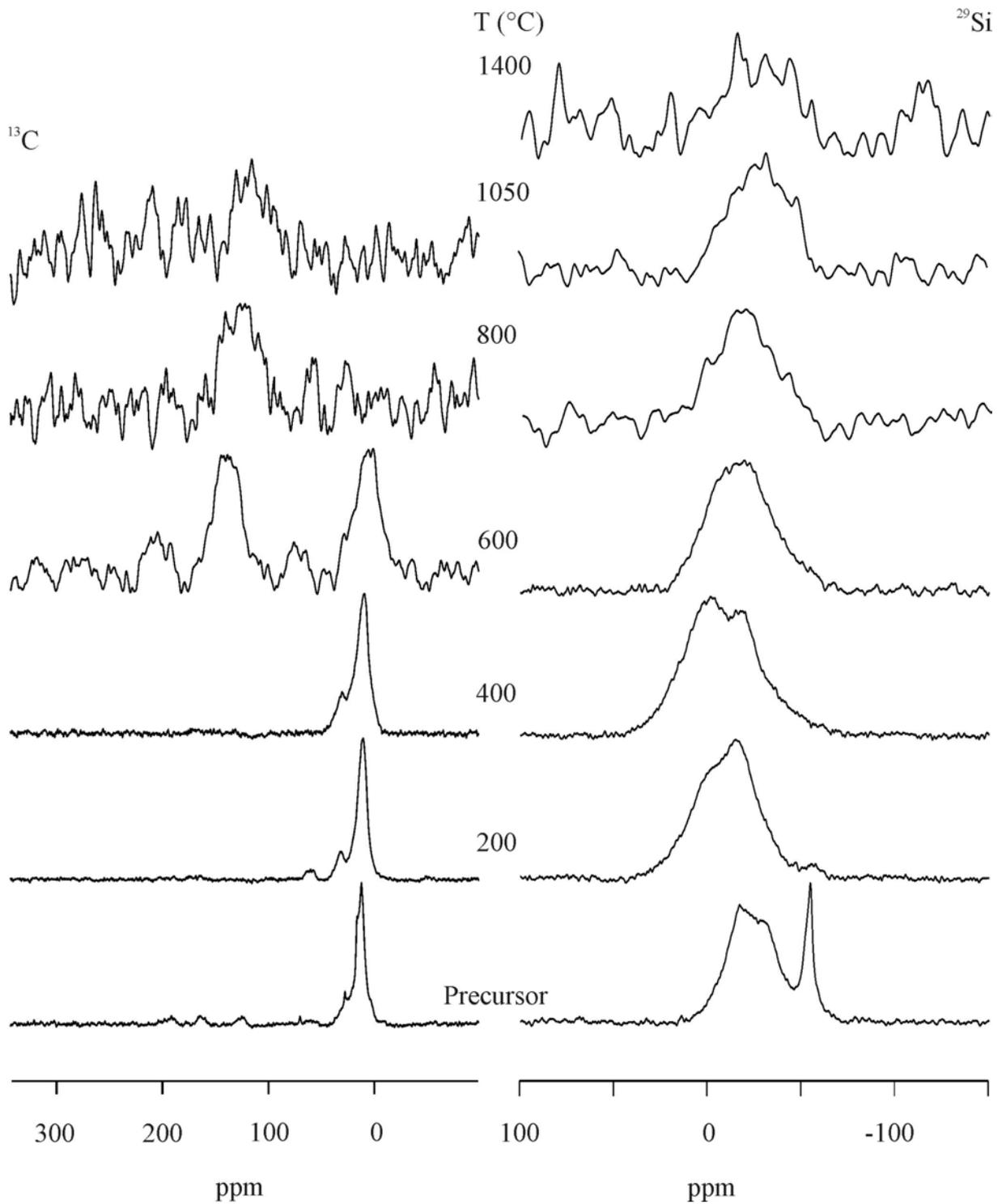


Abb. 5.30:  $^{13}\text{C}$ - (links) und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinylylsilylcarbo-  
diimids **8** und der bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.

Die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren des Carbodiimids **8** sind in Abb. 5.30 dargestellt. Erhitzt man die Ausgangsverbindung auf  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , so ist das relativ scharfe Signal der  $\text{C}(\text{sp}^3)\underline{\text{Si}}\text{H}_3$ -Einheiten bei  $-55\text{ ppm}$  verschwunden, d.h. daß bei dieser Temperatur das ursprünglich eingesetzte Tris(hydridosilylethyl)boran  $\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{-SiH}_3]_3\}$  weiter abgebaut wird, indem es mit noch vorhandenen Cyanamidgruppen weitere dehydrierende Kupplungsreaktionen eingeht. Zudem ist zu erkennen, daß eine Veränderung in den relativen Intensitäten der beiden sich überlagernden Signale eingetreten ist. Hierbei hat das Signal der Si-Atome mit einer  $\underline{\text{Si}}\text{H}_2\text{C}(\text{sp}^3)(\text{NCN})$ -Umgebung bei  $-17\text{ ppm}$  an Intensität gewonnen. Der Intensitätsgewinn des Signals bei  $-17\text{ ppm}$  ist darauf zurückzuführen, daß das Signal nicht mehr allein von einer  $\underline{\text{Si}}\text{H}_2\text{C}(\text{sp}^3)(\text{NCN})$ -Umgebung der Si-Atome stammt, sondern sich bei dieser Temperatur eine neue Struktureinheit ausgebildet hat. Es müßte sich dabei um eine  $\underline{\text{Si}}\text{C}(\text{sp}^3)_2(\text{NCN})_2$ -Umgebung der Si-Atome handeln, wenn man auf die  $^{29}\text{Si}$  chemischen Verschiebungswerte von früheren Studien an Polysilylcarbodiimiden [119-123,135] zurückgreift. Gestützt wird dies durch die Ergebnisse der FT-Raman-Untersuchungen (s. später). Außerdem ist im Tieffeldbereich des Spektrums ein weiteres Signal bei ca.  $-2\text{ ppm}$  zu beobachten, das von Si-Atomen stammt, die sich in einer  $\underline{\text{Si}}\text{C}(\text{sp}^3)_2\text{N}(\text{NCN})$ -Umgebung befinden. Zudem ähnelt die hier gefundene Resonanz bei  $-2\text{ ppm}$  der Si-Atome mit einer  $\underline{\text{Si}}\text{C}(\text{sp}^3)_2\text{N}(\text{NCN})$ -Umgebung sehr stark denen bei den Polysilazanen gefundenen  $\underline{\text{Si}}\text{C}(\text{sp}^3)_2\text{N}_2$ -Einheiten, für die ein  $^{29}\text{Si}$  chemischer Verschiebungswert von  $-4\text{ ppm}$  [135] ermittelt wurde. Betrachtet man nun das Spektrum des bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellten Intermediats, so sind nur noch die beiden Signale bei  $-2$  bzw.  $-17\text{ ppm}$  zu erkennen. Dabei hat das Signal der Si-Atome mit einer  $\underline{\text{Si}}\text{C}(\text{sp}^3)_2\text{N}(\text{NCN})$ -Umgebung bei  $-2\text{ ppm}$  gegenüber dem der Si-Atome mit einer  $\underline{\text{Si}}\text{C}(\text{sp}^3)_2(\text{NCN})_2$ -Umgebung an Intensität gewonnen. Dies kann auf einen weiteren Abbau der  $\underline{\text{Si}}\text{H}_2\text{C}(\text{sp}^3)(\text{NCN})$ -Gruppen zurückgeführt werden, welcher auch durch die FT-Raman-Untersuchungen bei dieser Temperatur bestätigt wird, da dort ebenfalls ein merklicher Intensitätsverlust der Si-H- bzw.  $\text{SiH}_2$ -Banden zu beobachten ist.

Im Spektrum der  $600\text{ }^\circ\text{C}$ -Probe sind die Signale nun so stark verbreitert, daß sie sich im Spektrum nicht mehr einzeln identifiziert lassen. Im Spektrum müßten wieder die bereits erwähnten  $\underline{\text{Si}}\text{C}(\text{sp}^3)_2\text{N}(\text{NCN})$ - bzw.  $\underline{\text{Si}}\text{C}(\text{sp}^3)_2(\text{NCN})_2$ -Umgebungen der Si-Atome zu erwarten sein. Außerdem sollten aufgrund ihres in der Literatur [136,140] angegebenen  $^{29}\text{Si}$  chemischen Verschiebungswerts von  $-20\text{ ppm}$  bzw.  $-42\text{ ppm}$   $\underline{\text{Si}}\text{C}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ -Einheiten bzw.  $\underline{\text{Si}}\text{N}_4$ -Einheiten zu finden sein, da sich das breite Signal über einen chemischen Verschiebungsbereich von  $0$  bis  $50\text{ ppm}$  erstreckt. Verfolgt man den Thermolyseprozess weiter,

so hat sich im Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C der Anteil der Si-Atome mit stickstoffreicher Umgebung erhöht, da sich im Hochfeldbereich des Spektrums eine Schulter bei -48 ppm ausgebildet hat, die von  $\text{SiN}_4$ -Einheiten herrührt. Daneben liegt wieder die zuvor diskutierte Spektralkomponente der  $\text{SiC}(\text{sp}^3)\text{N}_3$ -Einheiten vor, welche ebenfalls zum Aufbau der amorphen Keramik beiträgt. Das Spektrum der amorphe Keramik bei 1400 °C zeichnet sich durch ein extrem schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis aus, so daß hier eine Unterscheidung zwischen den einzelnen Spektralkomponenten nicht mehr getroffen werden konnte.

Die  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinylylsilylcarbodiimids **8** sind in Abb. 5.31 abgebildet. Erhitzt man nun die Ausgangsverbindung auf 200 °C, so zeigt sich, daß das Spektrum eine deutliche Verbreiterung aufweist. Das Signal erstreckt sich nun über einen chemischen Verschiebungsbereich von -10 bis 40 ppm. Das Maximum liegt nun bei -1 ppm, welches auf tetraedrisch koordinierte Boratome zurückzuführen ist [142,143]. Da sich das Signal über einen Bereich von -10 bis 40 ppm erstreckt, müßten auch noch trigonal koordinierte Boratome existieren [vgl. dazu Tab. B.2]. Die Spektren der Hochtemperaturthermolysate (600 bis 1050 °C) zeichnen sich wie bei den zuvor besprochenen Polysilazan-Systemen durch das typische MAS-Linienprofil des Zentralübergangs eines  $^{11}\text{B}$ -Kerns ( $C_Q = 2.8 \text{ MHz}$ ,  $\eta = 0$ ) aus, d.h. in der amorphen Keramik bei 1050 °C sind die Boratome – wie im hexagonalem Bornitrid [143] – hauptsächlich trigonal von N-Atomen umgeben. Das Spektrum der amorphen Keramik bei 1400 °C setzt sich nun gegenüber dem der 1050 °C-Probe aus zwei Spektralkomponenten zusammen, d.h. neben trigonal koordinierten Boratomen liegen auch noch zu geringen Teilen tetragonal koordinierte Boratome vor, sichtbar durch die isotrope Spektralkomponente bei ca. 0 ppm [143].

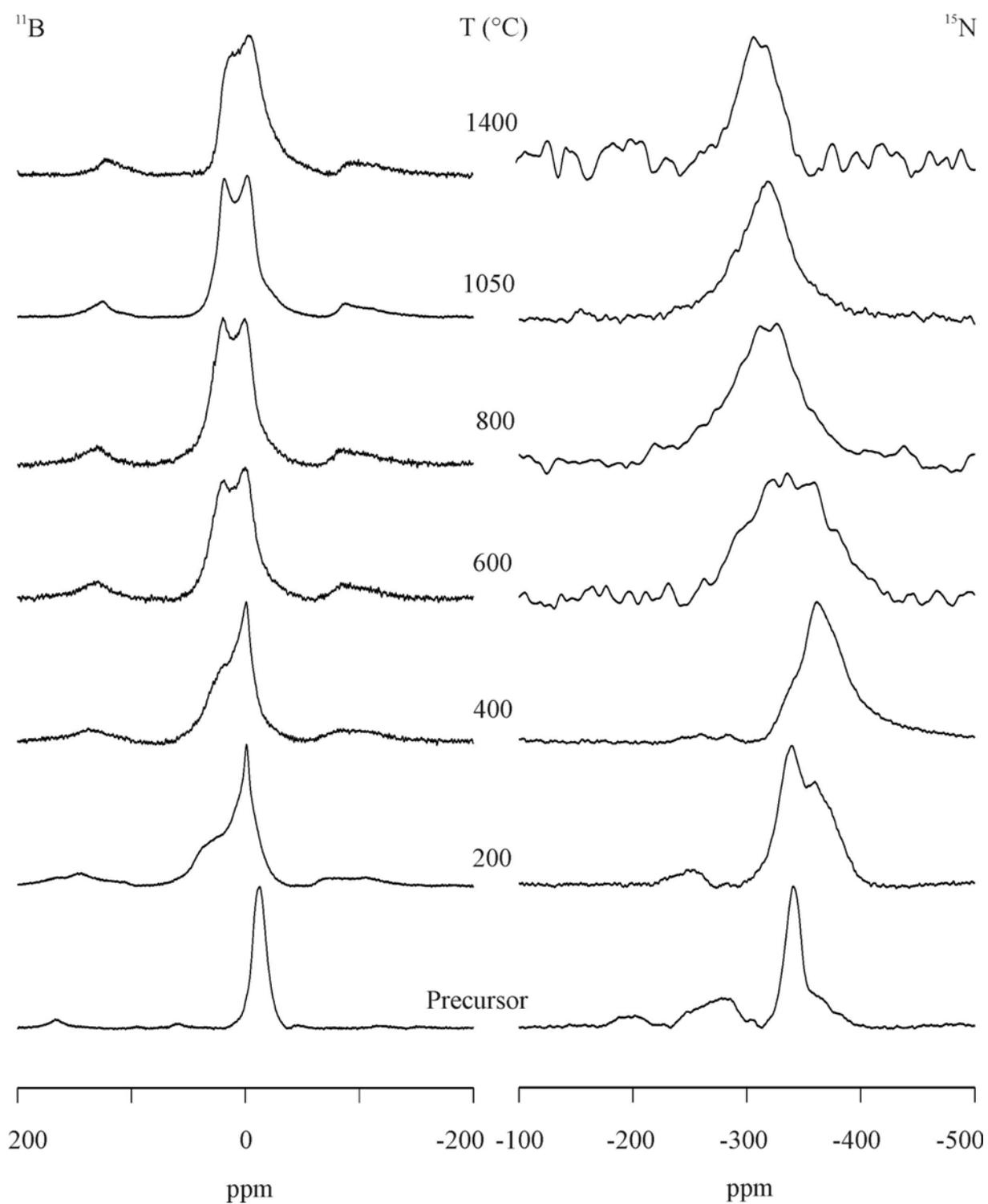


Abb. 5.31:  $^{11}\text{B}$ -(links) und  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinylylsilylcarbodiimids **8** und der bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.

Die  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektren des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinylsilylcarbodiimids **8** sind in Abb. 5.31 dargestellt. Im Spektrum des Ausgangspolymers sind mehrere Signale zu erkennen, und zwar bei  $-196$ ,  $-247$ ,  $-276$ ,  $-340$  sowie  $-360$  ppm, wobei die Spektrenanalyse hier ebenfalls durch eine Kurvenanpassung unterstützt wurde (s. Abb. 5.32 (unten)). Außerdem hat man hier aufgrund von fehlenden Referenzdaten in der Literatur bei den  $^{15}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen auf Berechnungen der  $^{15}\text{N}$  chemischen Verschiebungswerte zurückgegriffen, die mit dem Programm DeMon durchgeführt wurden.

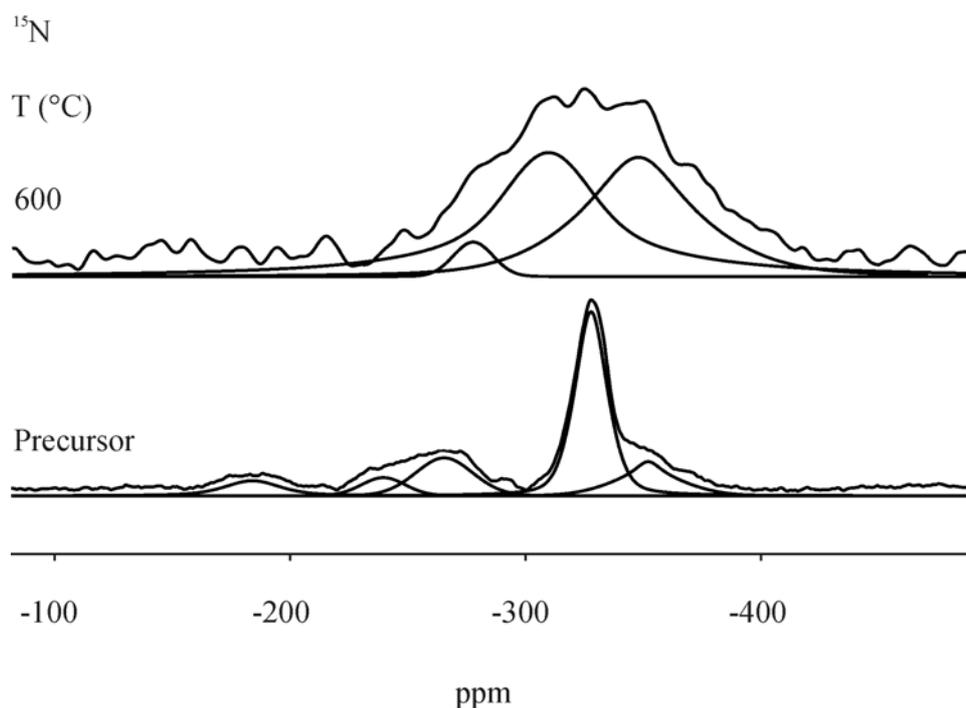


Abb. 5.32:  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektren des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinylsilylcarbodiimid-Precursors (unten) sowie des bei  $600\text{ °C}$  hergestellten Intermediats (oben) und die zugehörigen Signale aus der Kurvenanpassung (s. Text).

So lassen sich dem Maximum, welches bei  $-340$  ppm liegt, den N-Atomen der Carbodiimidgruppen zuordnen, die sich in einer  $(\text{H}_2\text{C}(\text{sp}^3)\text{Si})\underline{\text{N}}(\text{B})\text{CN}$ -Umgebung befinden, da für diese N-Umgebung ein  $^{15}\text{N}$  chemischer Verschiebungswert von  $-339$  ppm [vgl. Tab. B.1 im Anhang] berechnet werden konnte. Zudem ist neben dem Maximum im Hochfeldbereich des Spektrums eine Schulter geringer Intensität bei  $-360$  ppm zu beobachten, die sich – in Übereinstimmung mit theoretischen bzw. experimentellen Daten aus der Literatur [152,153] – tetragonal-kordinierten N-Atomen zuordnen läßt. Greift man dabei auf die Ergebnisse der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchungen zurück, so müßte es sich hierbei um eine Koordination des Stickstoffs sowohl mit Bor als auch mit Kohlenstoff handeln. Darüber hinaus sind im

Spektrum des Ausgangspolymers noch weitere Signale bei  $-196$ ,  $-247$  bzw.  $-276$  ppm zu erkennen. Dabei können dem Signal bei  $-247$   $\underline{\text{NHSiB}}$ -Einheiten [136] zugeordnet werden, während die beiden Signale bei  $-196$  bzw.  $-276$  ppm auf N-Atome der Carbodiimidgruppen, die sich in einer  $\underline{\text{SiN(B)-C=N-}}$  bzw.  $(\text{H}_2\text{C}(\text{sp}^3)\text{Si})\underline{\text{NCN}}$ -Umgebung befinden, zurückzuführen sind, da für die beiden N-Umgebungen ein  $^{15}\text{N}$  chemischen Verschiebungswert von  $-195$  ppm bzw.  $-284$  ppm theoretisch ermittelt werden konnte [vgl. Tab. B.1 im Anhang]. Erhitzt man nun das Ausgangspolymer auf  $400$  °C, so zeigt sich, daß das Signal bei  $-360$  ppm, welches von  $\underline{\text{NB}_4}$ -Einheiten des kubischen Bornitrids ( $\delta(^{15}\text{N})$ -Wert in c-BN:  $-359.7$  ppm [152,153]) herrührt, mit steigender Temperatur relativ zu dem Signal der N-Atome der Carbodiimidgruppen bei  $-340$  ppm, die sich in einer  $(\text{H}_2\text{C}(\text{sp}^3)\text{Si})\underline{\text{N(B)CN}}$ -Umgebung befinden, an Intensität gewonnen hat. Für die Anwesenheit der  $\underline{\text{NB}_4}$ -Einheiten sprechen die Beobachtungen bei den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchungen der  $400$  °C-Probe. Dort taucht im Gegensatz zum Spektrum des Ausgangspolymers eine neue Spektralkomponente bei  $0$  ppm auf, welche auf eine tetragonale Koordination des Bors mit Stickstoff hinweist. Im Spektrum der bei  $600$  °C hergestellten Probe sind die Resonanzen nun so stark verbreitert, daß diese sich zu einem breiten, relativ unstrukturierten Signal überlagern. Daher lassen sich die Resonanzen im Spektrum nicht mehr einzeln identifizieren. Die Spektrenanalyse erfolgte hier über eine Kurvenanpassung. Das entsprechende Spektrum der bei  $600$  °C hergestellten Probe ist in Abb. 5.32 (oben) dargestellt. Die hiermit ermittelten, vorgegebenen Resonanzen liegen nun bei  $-290$  ppm,  $-320$  ppm sowie  $-357$  ppm und lassen sich – wie bereits bei den  $^{15}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen der Polysilazane erwähnt – auf  $\underline{\text{NB}_3}$ - bzw.  $\underline{\text{NSi}_3}$ -Einheiten zurückführen [vgl. Tab. B.1 im Anhang], während letzteres bei  $-357$  ppm wieder von  $\underline{\text{NB}_4}$ -Einheiten herrührt. Verfolgt man nun den Thermolyseprozess weiter, so ist im Spektrum der amorphen Keramik bei  $1050$  °C wieder eine deutliche Verschmälerung des ursprünglich breiten Signals zu erkennen. Das Maximum des Spektrums liegt nun bei  $-318$  ppm, welches wiederum auf  $\underline{\text{NSi}_3}$ -Einheiten zurückzuführen ist. Das Signal der  $\underline{\text{NB}_3}$ -Einheiten bei  $-289$  ppm ist nur noch andeutungsweise zu erkennen. Das Spektrum der amorphen Keramik bei  $1400$  °C setzt sich aus den gleichen Struktureinheiten zusammen, jedoch weist es gegenüber dem der  $1050$  °C-Probe ein schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis auf. Zudem lassen sich die in diesem Abschnitt erhaltenen Ergebnisse der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen der amorphen Keramik mit den Ergebnissen der bereits diskutierten  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchungen in Einklang bringen, da dort ebenfalls Silicium- bzw. Bornitrid-Einheiten gefunden wurden.

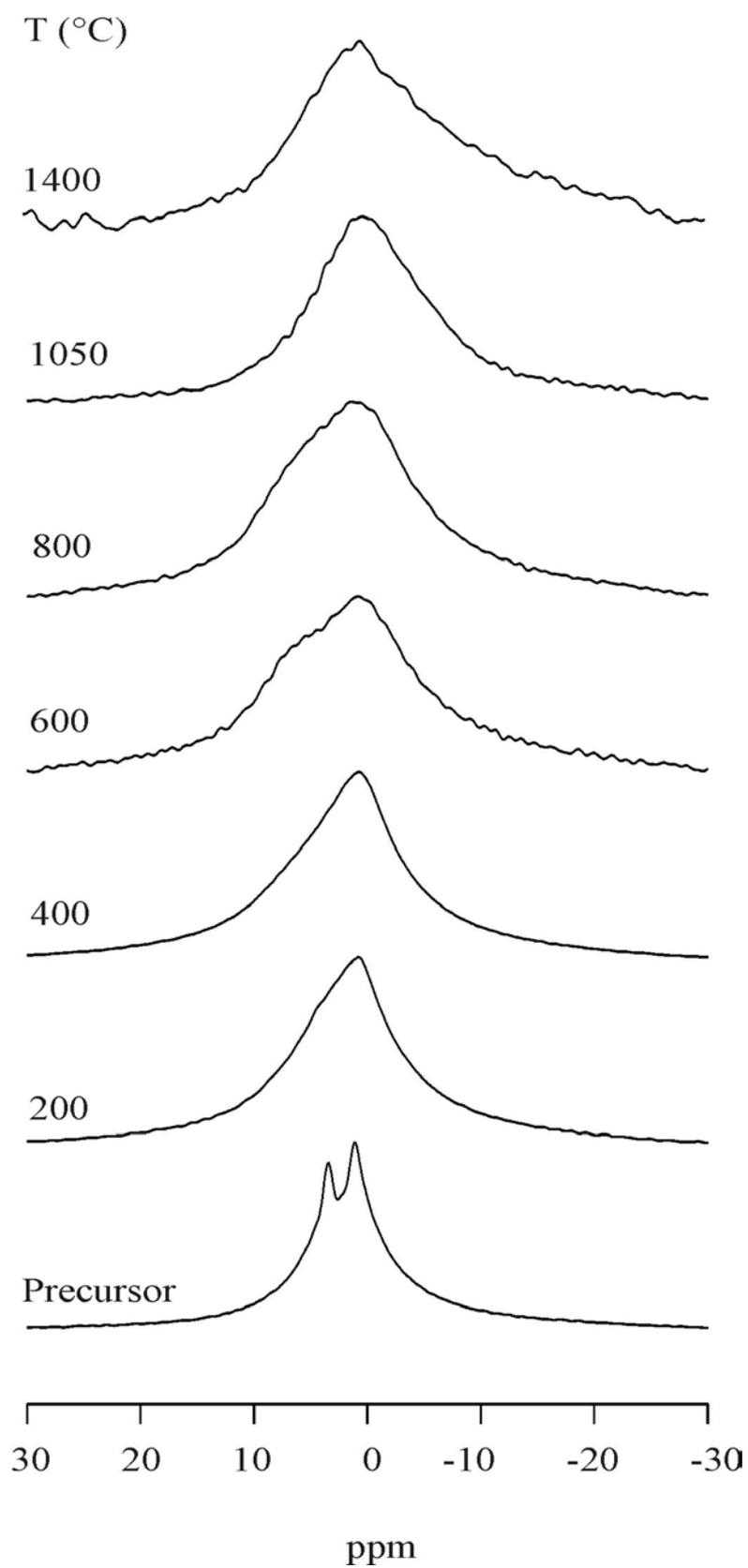


Abb. 5.33:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinylsilylcarbodiimids **8** und der bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.

Die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinylsilylcarbodiimids **8** sind in Abb. 5.33 abgebildet. Beim Erhitzen der Ausgangsverbindung auf 200 bis 400 °C zeichnen sich die Spektren durch eine deutliche Verbreiterung verglichen mit dem Spektrum des Ausgangspolymers aus, so daß eine Unterscheidung zwischen den zuvor erwähnten Struktureinheiten nicht mehr möglich ist. Dadurch kann auch nicht geklärt werden, ob das Signal bei 3.5 ppm an Intensität verloren hat, d.h. ein Abbau der Si-H-Gruppen in diesem Temperaturbereich eingetreten ist, für den es eindeutige Hinweise bei den FT-Raman-Untersuchungen gibt (s. später). Im Spektrum des bei 600 °C hergestellten Intermediats ist neben dem Signal der H-Atome, die an  $\text{sp}^3$ -hybridisierte C-Atome gebunden sind, ein weiteres Signal bei 6 ppm zu erkennen. Es kann erneut auf H-Atome zurückgeführt werden, die an aromatische,  $\text{sp}^2$ -hybridisierte C-Atome gebunden sind. In der amorphen Keramik (1050 °C bzw. 1400 °C) sind nur noch Reste an Wasserstoff vorhanden, der sowohl an aromatische als auch an aliphatische C-Atome gebunden ist.

In Abb. 5.34 sind die FT-Raman-Spektren des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinylsilylcarbodiimids **8** vom unbehandelten Ausgangspolymer bis zum bei 400 °C hergestellten Intermediat abgebildet. Im Spektrum des Ausgangspolymers sind die charakteristischen Schwingungsbanden der  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_2$ - sowie der CH-Gruppen [ $2930\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ;  $1406\text{ cm}^{-1}$   $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ;  $1255\text{ cm}^{-1}$   $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ;  $2870\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{CH})$ ] in den  $\text{CHBSiCH}_3$ - und  $\text{CH}_2\text{BSiCH}_2$ -Einheiten zu erkennen, die bei der Hydroborierung der Vinylgruppen während der Synthese entstehen. Darüber hinaus tritt bei  $1460\text{ cm}^{-1}$  die Bande der symmetrischen NCN-Valenzschwingung auf, die raman-aktiv ist, da es sich bei der Carbodiimidgruppe (ähnlich wie beim  $\text{CO}_2$ ) um eine Struktureinheit handelt, die ein Inversionszentrum besitzt, auf die das Alternativverbot [154-156] anwendbar ist.

Darüber hinaus ist im Spektrum des Ausgangspolymers eine Schwingungsbande hoher Intensität bei  $2147\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die sich aus der Überlagerung mehrerer Schwingungsbanden ergibt. Im einzelnen handelt es sich um die Schwingungsbanden der Si-H- [ $2118\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{Si-H})$ ] bzw.  $\text{SiH}_2$ -Gruppen [ $2142\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{SiH}_2)$ ] [154] sowie um die Doppelbande der asymmetrischen NCN-Valenzschwingung ( $2155$  und  $2227\text{ cm}^{-1}$ ) [154], die normalerweise IR-aktiv ist, jedoch aufgrund ihrer nicht-idealen Punktsymmetrie hier nicht mehr streng alternativ ist. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen der zuvor diskutierten  $^{29}\text{Si}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen. Außerdem ist im Spektrum des Ausgangspolymers eine weitere Schwingungsbande, die einer symmetrischen C=N-Gruppe bei 1600 bzw.  $1640\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Ihre

Anwesenheit deckt sich mit den Ergebnissen der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen, bei denen ein breites Signal bei 163 ppm zu beobachten war, welches sich mit den Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren eines der Carbodiimid-N-Atome oder eines der  $\pi$ -Elektronen der Carbodiimidgruppen mit den Boratomzentren erklären lässt.

Erhitzt man nun das Ausgangspolymer auf 400 °C, so ist im Raman-Spektrum ein merklicher Intensitätsverlust der sich überlagernden Schwingungsbanden der Si-H- bzw. SiH<sub>2</sub>-Gruppen sowie der Doppelbande der asymmetrischen NCN-Valenzschwingung zu beobachten. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der  $^{29}\text{Si}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen, bei denen ein thermischer Abbau der Si-H- bzw. SiH<sub>2</sub>-Gruppen diskutiert wurde. Darüber hinaus sind im Spektrum bei 400 °C noch die zuvor erwähnten Schwingungsbanden der CH<sub>3</sub>-, CH<sub>2</sub>-, CH-Gruppen sowie CN- bzw. NCN-Gruppen zu erkennen. Für Temperaturen ( $T \geq 400$  °C) konnten keine FT-Raman-Spektren detektiert werden.

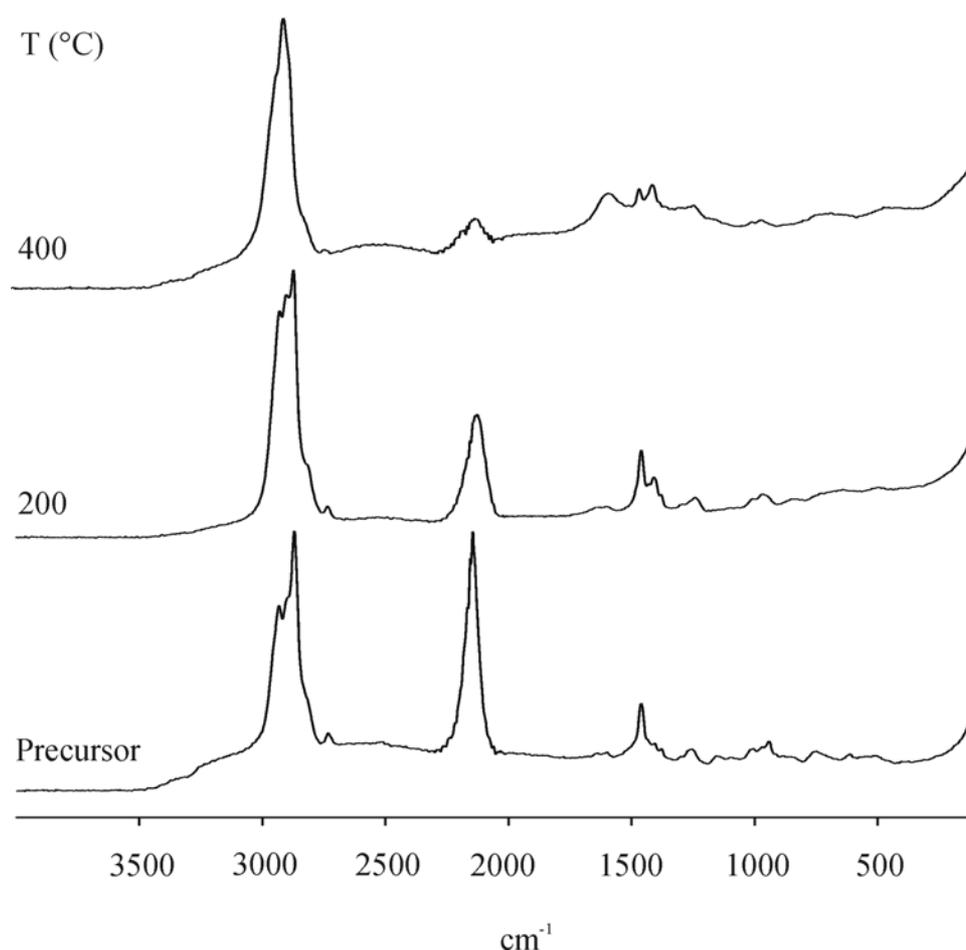
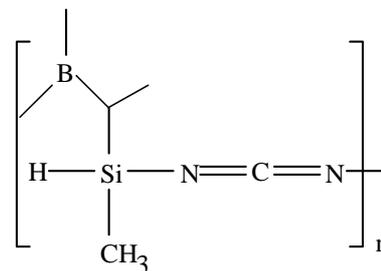


Abb. 5.34: FT-Raman-Spektren des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinylsilylcarbodiimid-Precursors **8** und der bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.

### 5.1.4.2 Polymethylvinylsilylcarbodiimid 9

Die  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren des Polymethylvinylsilylcarbodiimids 9 sind in Abb. 5.35 dargestellt. Erhitzt man die Ausgangsverbindung auf  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , so sind die Signale bei 190, 163, 124 sowie  $-7\text{ ppm}$  nicht mehr zu beobachten. Im Fall des Signals bei  $-7\text{ ppm}$  kann dies damit erklärt werden, daß die Si-H-Bindungen der  $\underline{\text{C}}(\text{sp}^3)_2\text{SiH}_2$ -Einheiten durch die Temperaturbehandlung gebrochen werden und dabei Vernetzungsreaktionen eingehen. Gestützt wird diese Aussage auch durch die Ergebnisse der  $^{29}\text{Si}$ -,  $^1\text{H}$ - sowie FT-



9

Raman-Untersuchungen, da dort ebenfalls ein Abbau der Si-H-Gruppen zu verzeichnen ist. Im Spektrum des bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellten Intermediats ist eine deutliche Verbreiterung der Signale im aliphatischen Bereich zu erkennen. Außerdem ist wie schon im Fall des zuvor besprochenen borhaltigen Polysilylcarbodiimid-Systems ein weiteres Signal geringer Intensität bei  $140\text{ ppm}$  zu finden, das wieder von  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atomen in Bereichen aus graphitähnlichem Kohlenstoff stammt. In den Spektren der amorphen Keramiken bei  $1050$  bzw.  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  tritt dieses Signal als einziges im Spektrum auf. Die Resonanzen aliphatischer Kohlenstoffatome sind dagegen nicht mehr zu erkennen. Für die Probe bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  konnte kein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal detektiert werden.

In Abb. 5.35 sind die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren des Polymethylvinylsilylcarbodiimids 9 wiedergegeben. Erhitzt man nun die Ausgangsverbindung auf  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , so verlieren die Signale bei  $-11$  sowie  $-30\text{ ppm}$  merklich an Intensität, während das Signal bei  $-2\text{ ppm}$  relativ dazu an Intensität gewinnt. Im Fall des Signals bei  $-30\text{ ppm}$  kann die Intensitätsabnahme damit erklärt werden, daß bei dieser Temperatur das ursprünglich eingesetzte Tris(hydridosilylethyl)boran  $\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2]_3\}$  weiter abgebaut wird, indem es mit noch vorhandenen Cyanamidgruppen weitere dehydrierende Kupplungsreaktionen einght. Währenddessen deutet die Intensitätsabnahme des Signals bei  $-11\text{ ppm}$  daraufhin, daß sich die Si-H-Gruppen der  $\underline{\text{SiC}}_2(\text{sp}^3)\text{H}(\text{NCN})$ -Einheiten in Folge einer Disproportionierungsreaktion in  $\underline{\text{SiC}}_2(\text{sp}^3)(\text{NCN})_2$ -Einheiten umwandeln (vgl. dazu Gl. (5.9).

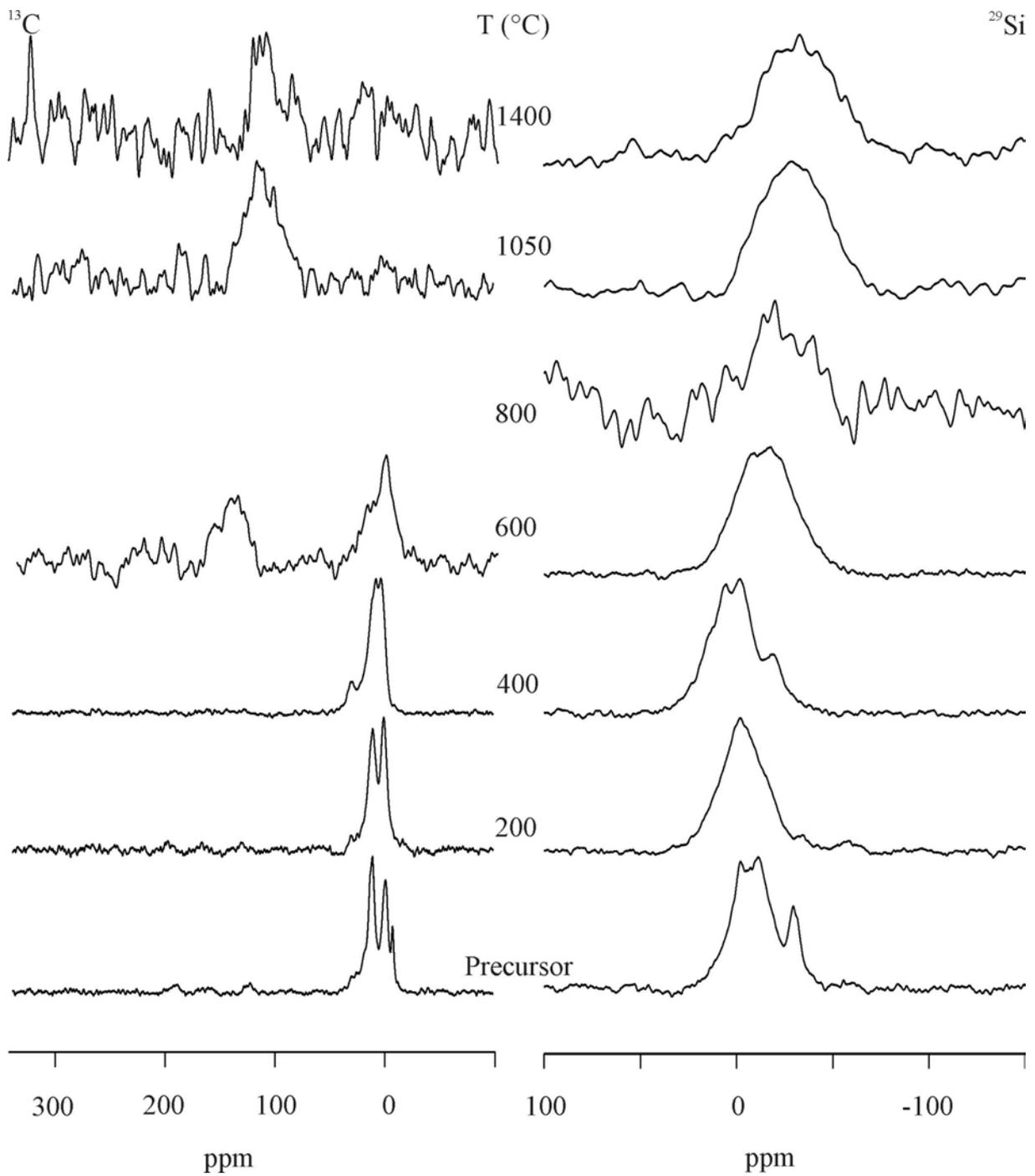
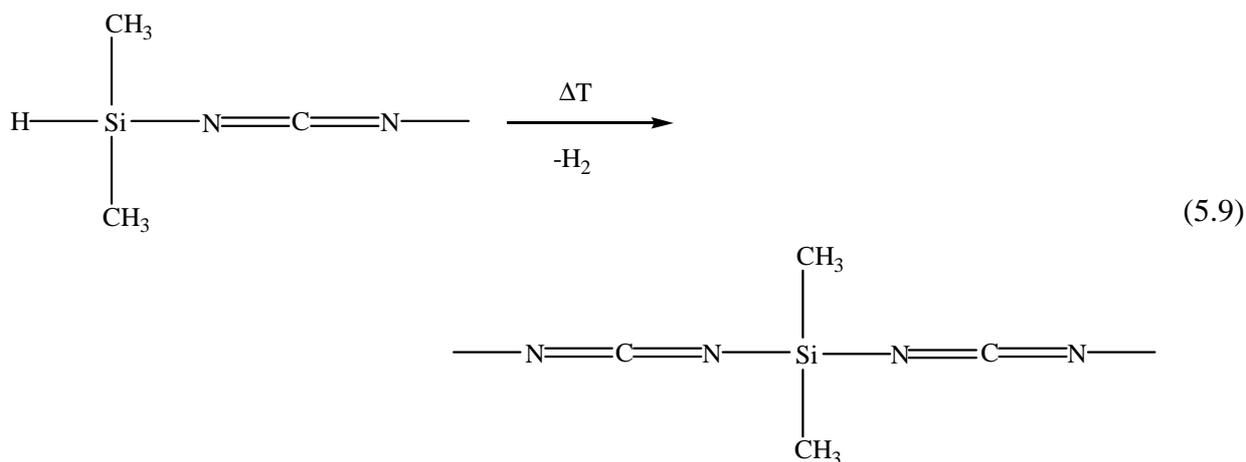


Abb. 5.35:  $^{13}\text{C}$ -(links) und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) des boromodifizierten Polymethylvinylsilylcarbo-diiimids **9** und der bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.



Dies wird durch die Intensitätszunahme des Signals bei  $-2$  ppm bestätigt. Weitere Indizien hierfür liefert das  $^1\text{H}$ -MAS-NMR- sowie FT-Raman-Spektrum bei  $200$  °C, da dort ebenfalls ein Abbau der Si-H-Gruppen zu beobachten ist. Im Spektrum des bei  $400$  °C hergestellten Intermediats sind weitere, neue Signale bei  $13, 6$  sowie  $-19$  ppm zu erkennen. Dabei lassen sich die Signale im Tieffeldbereich bei  $13$  sowie  $6$  ppm wegen ihres relativ hohen chemischen Verschiebungswerts nur auf  $\underline{\text{Si}}\text{C}_3(\text{sp}^3)(\text{NCN})$ -Einheiten zurückführen. Diese entstehen in einer zu Gl. (5.4) bei den Polysilazanen diskutierten analogen Austauschreaktion, bei der Si-N-Bindungen gespalten und hierfür Si-C-Bindungen geknüpft werden. Die Triebkraft dazu ist wieder die gegenüber dem Silicium deutlich höhere Stickstoffaffinität des Bors [siehe auch  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Studien]. Zudem kann das Signal bei  $-19$  ppm in Übereinkunft mit früheren Studien an Polysilazanen bzw. Polysilylcarbodiimiden [135,136]  $\underline{\text{Si}}\text{CN}_3$ -Einheiten zugeordnet werden. Normalerweise müßten hier  $\underline{\text{Si}}\text{C}(\text{sp}^3)(\text{NCN})_3$ -Einheiten gefunden werden, wobei diese jedoch bei einem  $^{29}\text{Si}$  chemischen Verschiebungswert von  $-63$  ppm [135] beobachtet werden können. Verfolgt man den Thermolyseprozess weiter, so weisen die Spektren ab einer Thermolysetemperatur von  $600$  °C eine deutliche Verbreiterung der Signale auf. Zur Unterstützung der Zuordnung wurde daher bei der  $600$  °C Probe eine Kurvenanpassung herangezogen (s. Abb. 5.36), wobei für die Resonanzen Werte von  $-3$  sowie  $-19$  ppm angenommen wurden. Die beiden Signale sind wie zuvor auf  $\underline{\text{Si}}\text{C}_2(\text{sp}^3)(\text{NCN})_2$ - sowie  $\underline{\text{Si}}\text{CN}_3$ -Einheiten zurückzuführen.

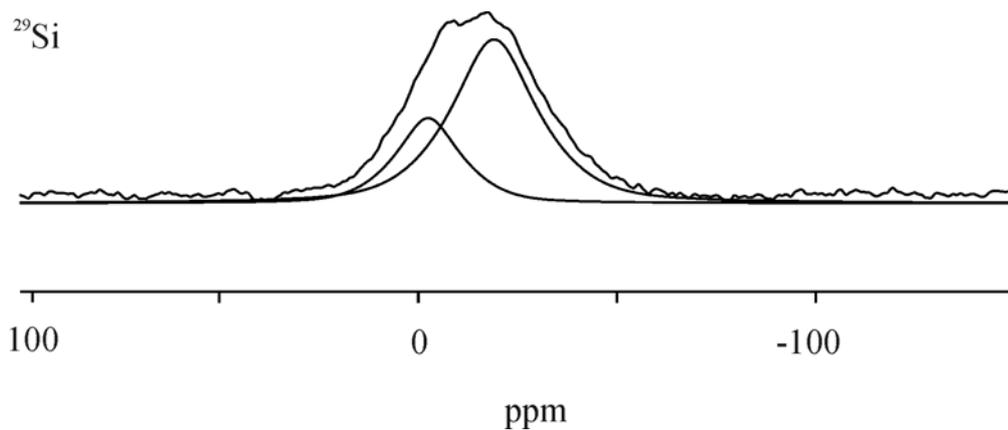


Abb. 5.36:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren des bei 600 °C hergestellten Intermediats und der zugehörigen Signale aus der Kurvenanpassung (s. Text).

In den Spektren der bei 800 °C bzw. 1050 °C hergestellten Intermediate ist neben einer drastischen Verschlechterung des Signal/Rausch-Verhältnisses (800 °C-Probe) noch eine deutliche Verbreiterung der Signale zu beobachten. Außerdem ist in den Spektren im Hochfeldbereich ein neues Signal bei -40 ppm zu finden, daß von  $\underline{\text{Si}}\text{N}_4$ -Einheiten [140] stammt. Gestützt wird diese Aussage durch das in Abb. 5.37 dargestellte Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C, wobei für die einzelnen Resonanzen Werte von -2, -19 sowie -40 ppm vorgegeben wurden. Daher setzt sich die amorphe Keramik bei 1050 °C wieder aus mehreren sich gegenseitig überlagernden Signalen der drei folgenden Struktureinheiten zusammen:  $\underline{\text{Si}}\text{C}_2(\text{sp}^3)(\text{NCN})_2$ -,  $\underline{\text{Si}}\text{CN}_3$ - und  $\underline{\text{Si}}\text{N}_4$ -Einheiten. Diese sind auch im Spektrum der bei 1400 °C hergestellten Probe vorzufinden.

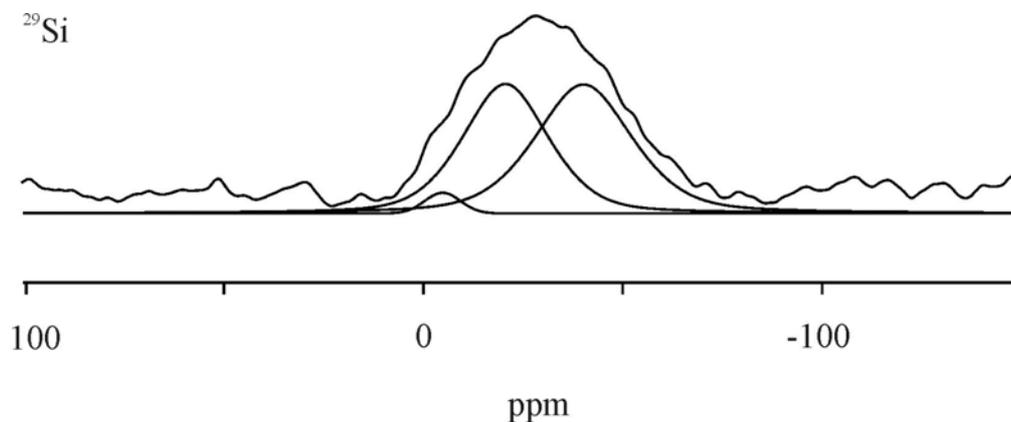


Abb. 5.37:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren des bei 1050 °C hergestellten Intermediats und der zugehörigen Signale aus der Kurvenanpassung (s. Text).

Die  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren des Polymethylvinylsilylcarbodiimids 9 sind in Abb. 5.38 dargestellt. Gegenüber der Ausgangsverbindung weist das Spektrum der 200 °C-Probe eine recht komplexe Struktur auf, die wieder von verschiedenen Strukturkomponenten herrührt. Das Maximum des Spektrums liegt nun leicht verschoben bei  $-7$  ppm, welches wieder auf eine tetragonale Koordination des Bors hinweist [vgl. dazu Tab. B.2 im Anhang]. Oberhalb von 400 °C zeigt sich wieder das typische MAS-Linienprofil für Boratome, die wie im hexagonalen Bornitrid trigonal von Stickstoffatomen umgeben sind.

Die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren des bormodifizierten Polymethylvinylsilylcarbodiimids 9 sind in Abb. 5.38 (rechts) wiedergegeben. Erhitzt man die Ausgangsverbindung auf 200 bzw. 400 °C, so ist in den Spektren eine deutliche Abnahme der Signalintensität des Signals bei 4.7 ppm zu beobachten. Dies kann wie zuvor mit einem Abbau der Si-H-Gruppen in Verbindung gebracht werden, der mit Hilfe der FT-Raman-Untersuchungen in diesem Temperaturbereich eindeutig nachgewiesen werden konnte (näheres siehe Interpretation der FT-Raman-Spektren). Oberhalb einer Thermolysetemperatur von 400 °C ist in den Spektren neben dem Signal der H-Atome, die an aliphatische C-Atome gebunden sind, ein weiteres Signal bei 6 ppm zu erkennen. Es rührt wieder von an aromatischen C-Atomen gebundenen Wasserstoffatomen her. Zudem taucht in den Spektren oberhalb von 400 °C ein Signal bei 16 ppm auf, das höchstwahrscheinlich auf ein Störsignal zurückzuführen ist. Ein eindeutige Erklärung hierfür gibt es jedoch nicht. In der amorphen Keramik bei 1050 bzw. 1400 °C liegt hauptsächlich aliphatisch gebundener Wasserstoff vor.

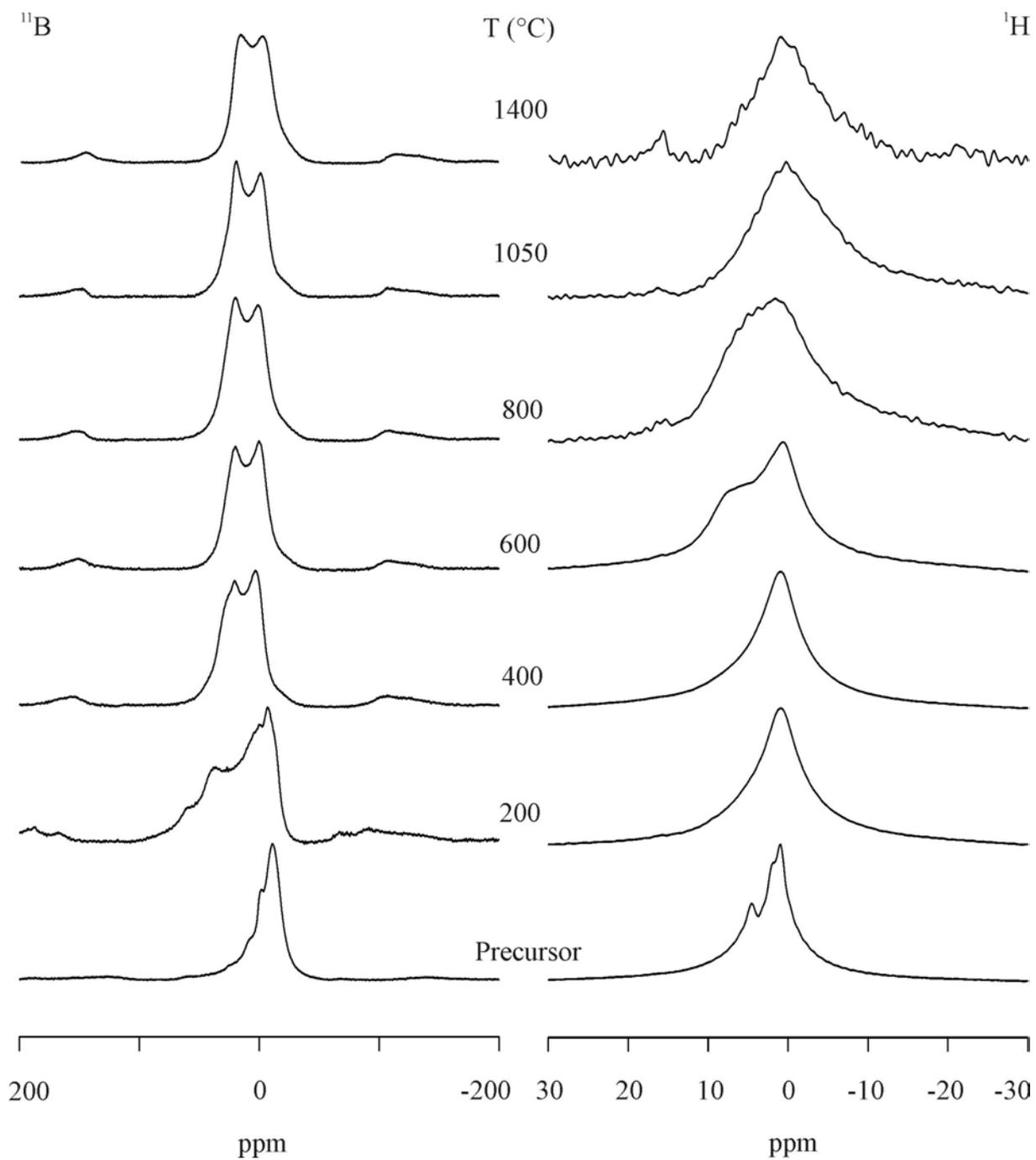


Abb. 5.38:  $^{11}\text{B}$ -(links) und  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) des Polymethylvinylsilylcarbodiimids **9** und der bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.

In Abb. 5.39 sind die FT-Raman-Spektren des Polymethylvinylsilylcarbodiimids **9** bis zu einer Temperatur von 400 °C dargestellt. Wie im Fall der zuvor besprochenen Ausgangsverbindung des hydridosubstituierten Polysilylcarbodiimids **8** ist im Spektrum des Ausgangspolymers eine Schwingungsbande mittlerer Intensität bei 2123 cm<sup>-1</sup> zu finden, welche durch eine Überlagerung mehrerer Schwingungsbanden zustande kommt. Im einzelnen handelt es sich um die Schwingungsbande der Si-H-Gruppen [2118 cm<sup>-1</sup>  $\nu(\text{Si-H})$ ] [154] sowie um die Doppelbande der asymmetrischen NCN-Valenzschwingung (2155 und 2227 cm<sup>-1</sup>) [154], die hier aufgrund ihrer nicht-idealen Punktsymmetrie nicht mehr streng dem Alternativverbot gehorcht. Erhitzt man nun die Ausgangsverbindung auf 200 °C, so ist im FT-Raman-Spektrum ein merklicher Intensitätsverlust der sich überlagernden Schwingungsbanden der Si-H-Gruppen sowie der Doppelbande der asymmetrischen NCN-Valenzschwingung zu beobachten, die im Spektrum der bei 400 °C hergestellten Probe vollständig verschwunden sind. Dies lässt sich – wie es bereits bei der Diskussion der <sup>29</sup>Si- und <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen erwähnt wurde – mit Vernetzungsreaktionen im Polymergerüst erklären. Bei Temperaturen oberhalb von 400 °C konnten keine FT-Raman-Spektren detektiert werden.

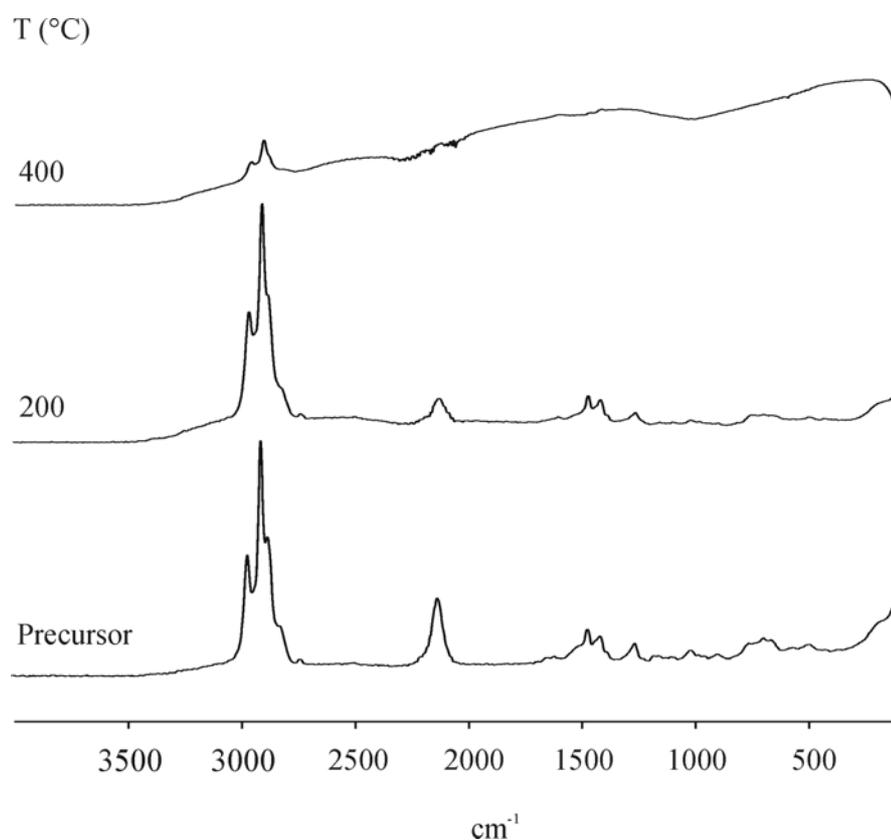
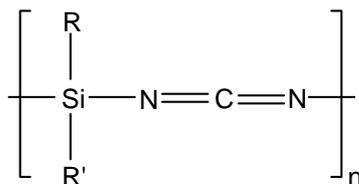


Abb. 5.39: FT-Raman-Spektren des Polymethylvinylsilylcarbodiimid-Precursors **9** und der bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate.

### 5.1.4.3 Diskussion

Der zweite Teil dieser Arbeit befaßte sich mit den Festkörper-NMR- sowie FT-Raman-spektroskopischen Untersuchungen bormodifizierter Polyvinylsilylcarbodiimid-Systeme, bei denen zunächst die Polymere mit unterschiedlichen Silan:Cyanamid-Verhältnissen und anschließend das Thermolyseverhalten an zwei, der zuvor besprochenen Polysilylcarbodiimid-Systeme untersucht wurden. Bei den Systemen handelte es sich um dreidimensional vernetzte Polymere des Typs



Dabei bildete die Vinylgruppe stets den Seitenrest R, die bei allen hier untersuchten Polyvinylsilylcarbodiimid-Systemen hydroboriert vorlag. Bei dem Seitenrest R' handelte sich entweder um das Wasserstoffatom oder um eine Methylgruppe.

Dabei zeigte sich bei den Untersuchungen der Polymere mit ihren unterschiedlichen Silan:Cyanamid-Verhältnissen, daß der Einbau des Bors durch eine Hydroborierung der Vinylgruppe, wie aus den  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Experimenten zu entnehmen ist, nicht streng regio-selektiv ablief. Außerdem wurde bei den Untersuchungen der Polymere deutlich, daß unabhängig von den jeweiligen eingesetzten Silazan:Cyanamid-Verhältnissen, diese keinen wesentlichen Einfluß auf die Umgebung und damit auf die Koordination der Boratome haben. Wie den  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Experimenten zu entnehmen ist, sind die Boratome hier vorwiegend tetraedrisch koordiniert, welche in Form von verzerrten  $\text{BC}_3(\text{sp}^3)\text{N}$ -Tetraeder vorliegen. Die Ausbildung der  $\text{BC}_3(\text{sp}^3)\text{N}$ -Tetraeder wurde mit der Wechselwirkung eines der Carbodiimid-N-Atome oder eines der  $\pi$ -Elektronen der Carbodiimid-Gruppe mit den Boratomzentren erklärt [vgl. dazu Rktgl. (5.8 a und b)].

Aus den  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Experimenten konnte entnommen werden, daß unabhängig von dem jeweiligen Seitenrest R' (H-Atom oder Methylgruppe) in beiden Fällen mit einem Silan:Cyanamid-Verhältnis von 1:1 hauptsächlich zwei verschiedene Si-Umgebungen auftreten, die sich damit erklären lassen, daß es der dehydrierenden Kupplung zwischen dem eingesetzten Silan und dem Cyanamid an Selektivität fehlt. Zudem werden nicht alle Si-H-Gruppen des Silans durch das Cyanamid abgesättigt, wie es bei ausreichender Menge z.B. bei einem Silan:Cyanamid-Verhältnis von 1:3 der Fall ist. Bei den Polymeren (Silan:Cyanamid-

Verhältnis von 1:1), die als Seitenrest R' ein H-Atom besitzen, handelt es sich um Si-Atome, die sich in einer  $\underline{\text{SiH}_2\text{C}(\text{sp}^3)(\text{NCN})}$ - bzw.  $\underline{\text{SiHC}(\text{sp}^3)(\text{NCN})_2}$ -Umgebung befinden. Bei den entsprechenden methylosubstituierten Polymeren sind es Si-Atome, die in einer  $\underline{\text{SiC}_2(\text{sp}^3)(\text{NCN})_2}$ - bzw.  $\underline{\text{SiC}_2(\text{sp}^3)\text{H}(\text{NCN})}$ -Umgebung vorliegen.

Geht man nun zu den Untersuchungen des Thermolyseverhaltens der beiden hydrido- bzw. methylosubstituierten Polyvinylsilylcarbodiimid-Systemen (Silan:Cyanamid-Verhältnis von 1:1.5) über, so zeigte sich in beiden Fällen, daß die beiden anfänglich vorliegenden Si-Umgebungen –  $\underline{\text{SiH}_2\text{C}(\text{sp}^3)(\text{NCN})}$  und  $\underline{\text{SiHC}(\text{sp}^3)(\text{NCN})_2}$  bei den hydridosubstituierten Polymeren bzw.  $\underline{\text{SiC}_2(\text{sp}^3)(\text{NCN})_2}$  und  $\underline{\text{SiC}_2(\text{sp}^3)\text{H}(\text{NCN})}$  bei den methylosubstituierten Polymeren – einen wesentlichen Einfluß auf die Zusammensetzung der bei 1050 bzw. 1400 °C sich ausbildenden amorphen Si-C-N-Matrix haben. Demzufolge weisen bereits die Ausgangspolymere einen höheren Kohlenstoffgehalt auf, was auch nach der Thermolyse in der Keramik bei 1050 bzw. 1400 °C erhalten bleibt. Deshalb liegen in beiden Fällen neben  $\underline{\text{SiN}_4}$ -Einheiten auch noch kohlenstoffreichere Bereiche vor, die von  $\underline{\text{SiC}(\text{sp}^3)\text{N}_3}$ -Einheiten stammen. Die Anwesenheit der  $\underline{\text{SiC}(\text{sp}^3)\text{N}_3}$ -Einheiten in der amorphen Keramik der beiden hier untersuchten Systeme ist der wesentliche Unterschied in deren Zusammensetzung gegenüber denen von früheren Studien an bor-modifizierten Polyvinylsilylcarbodiimiden [121-123], bei denen ausschließlich  $\underline{\text{SiN}_4}$ -Einheiten auftraten. Wie aus den  $^1\text{H}$ -NMR- sowie FT-Raman-Untersuchungen zu entnehmen ist, sind bei beiden Ausgangspolymeren Si-H-Gruppen vorhanden, welche in Vernetzungsreaktionen bei niedrigen Thermolysetemperaturen eine aktive Rolle spielen. Diese sind bei beiden Systemen während der Thermolyse bis 400 °C praktisch abgebaut. Zudem verbleiben bei beiden Systemen die Kohlenstoffatome der nach der Hydroborierung entstandenen bor-substituierten Ethylengruppen – wie aus den  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Experimenten zu entnehmen ist – zum Großteil als graphitähnlicher Kohlenstoff in beiden keramischen Materialien. Ein gleiches Verhalten wiesen bereits die zuvor diskutierten Polyvinylsilazan-Systeme auf. Mit den  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Experimenten konnte nachgewiesen werden, daß Bornitrid-Einheiten zum Aufbau der beiden Keramiken beitragen, bei denen die Boratome eine trigonal-planare Geometrie aufweisen. Die entsprechende Umwandlung der ursprünglich vorliegenden verzerrten  $\underline{\text{BC}_3(\text{sp}^3)\text{N}}$ -Tetraedern in Bornitrid-Einheiten ist schon bei einer Temperatur von 400 bis 600 °C abgeschlossen. Im Fall des hydridosubstituierten Polyvinylsilylcarbodiimid-Systems 8 kann dies durch zusätzlich durchgeführte  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Experimente untermauert werden, bei denen  $\underline{\text{NB}_3}$ -Einheiten ebenfalls gefunden wurden.

## 5.2 Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten

### 5.2.1 Vorbemerkung

In den bisherigen Kapiteln wurde nur über das Thermolyseverhalten bis zu einer Temperatur von 1400 °C, dem Zustand der amorphen Keramik, ausgehend von Polymeren borhaltiger Polyvinylsilazane sowie Polyvinylsilylcarbodiimide, berichtet. Zum Übergang von der amorphen in die kristalline Keramik und damit zum Kristallisationsverhalten in Precursor-keramiken liegen bisher nur wenige Untersuchungen vor. Aus diesem Grund wurde das Verhalten während der Auslagerung bei Temperaturen bis 2000 °C mit der Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten konzentrieren sich dabei im wesentlichen auf Si-B-C-N-Keramiken. Daneben wurden auch noch amorphe B-C-N-Keramiken untersucht, die hier als Modellverbindungen eingesetzt wurden. Die Untersuchungen an den amorphen B-C-N-Keramiken, ausgehend von Poly(borsesquicarbodiimiden) [124], wurden deshalb durchgeführt, um zusätzliche Informationen über den strukturellen Aufbau der bereits in der Literatur [126,127] postulierten turbostratischen Bornitrid-Schicht, die in diesem Temperaturbereich auftritt, zu gewinnen. Bisher geht man bei der turbostratischen Bornitrid-Schicht von einer intergranularen Phase in den Keramiken aus, bei der sich entweder Graphit- und Bornitrid-Schichten innerhalb einer Schicht bzw. ganze Graphit- und Bornitrid-Schichten sich gegenseitig abwechseln, d.h. interkalierte Schichten ausbilden. Im Fall der Si-B-C-N-Keramiken ist aus der Literatur [126,127] bekannt, daß im Temperaturbereich zwischen 1050 und 2000 °C nano-Komposite von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und SiC vorliegen, in die die turbostratischen Bornitrid-Schicht (t-BN) eingelagert ist.

Im folgenden werden zudem die Ergebnisse der Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten von Si-B-C-N-Keramiken ausgehend von borhaltigen Polyvinylsilazanen vorgestellt. Dabei handelt es sich um die bormodifizierten Polyvinylsilazan-Systeme: Polyaminovinylsilazan 3, Polyallylmethylvinylsilazan 5, hydrosilyliertes  $^{15}\text{N}$ -markiertes Polyhydridovinylsilazan 6 sowie Polyhydridovinylsilazan 1. Von besonderem Interesse war hierbei, wie sich neben einer Veränderung der Temperatur auch eine Variation der Auslagerungsbedingungen – wie Druck, Zeit sowie Atmosphäre (Ar,  $\text{N}_2$ ) – auf das Kristallisationsverhalten dieser Si-B-C-N-Keramiken auswirkt. Zu Vergleichszwecken werden zu den mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie erhaltenen Ergebnissen zum Kristallisationsverhalten dieser Keramiken noch die Daten von Röntgen- bzw. TEM-Untersuchungen sowie thermogravimetrischen Analysen herangezogen.

### 5.2.2 B-C-N-Precursorkeramiken

Um weitere Informationen über den strukturellen Aufbau und damit über die Nahordnung der turbostratischen B-C-N-Schicht, die sich bei diesen Temperaturen ausbildet, zu erhalten, wurden die Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten der amorphen B-C-N-Keramiken vom Typ  $[B_2(^{15}NCN)_3]_n$ , ausgelagert bei 1200 und 1600 °C jeweils für 16 h unter Stickstoffatmosphäre (1 bar), durchgeführt.

In Abb. 5.40 sind die  $^{13}C$ -MAS-NMR-Spektren, der bei 1200 °C ausgelagerten Proben dargestellt, aufgenommen sowohl mit Hilfe des CP- (a) als auch des Einpuls-Experiments (b). In beiden Fällen weisen die Spektren ein breites Signal bei 130 ppm auf, das – wie bei den zuvor besprochenen Untersuchungen zum Thermolyseverhalten der borhaltigen Polyvinylsilazan- sowie Polyvinylsilylcarbodiimid-Systeme – auf  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome in Bereichen aus amorphem, graphitähnlichem Kohlenstoff hindeutet. Dabei zeigen auch die  $^{13}C$ -MAS-NMR-Untersuchungen an dieser Probe, daß bei dieser Temperatur noch eine gewisse Restmenge an Wasserstoff vorhanden sein muß, da sonst die Aufnahme des  $^{13}C$ -MAS-NMR-Spektrums mit der CP-Technik nicht möglich wäre. Dies bestätigt auch ein bei dieser Temperatur aufgenommenes  $^1H$ -MAS-NMR-Spektrum [Spektrum nicht gezeigt], das ein breites, relativ unstrukturiertes Signal aufweist. Es sei noch angemerkt, daß für die bei 1600 °C ausgelagerten Proben keine  $^{13}C$ -MAS-NMR-Spektren mit den üblichen Wiederholzeiten (bis 1h) aufgenommen werden konnten. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die sehr langen  $T_1$ -Relaxationszeiten zurückzuführen, wie es auch schon bei Untersuchungen anderer kohlenstoffhaltigen, amorphen oder kristallinen Keramiken [149] in diesem Temperaturbereich zu beobachten war.

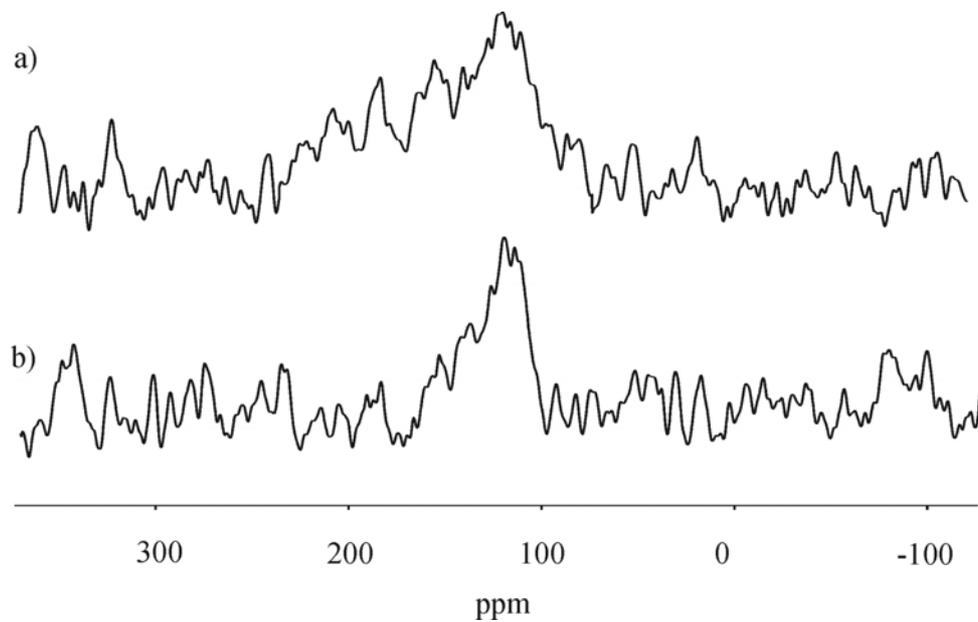


Abb. 5.40:  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der bei  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  ausgelagerten Probe, aufgenommen mit der CP-Technik (a) sowie der Einpuls-Technik (b).

An den amorphen B-C-N-Keramiken wurden auch  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Untersuchungen durchgeführt. In Abb. 5.41 sind die entsprechenden Spektren, der jeweils bei  $1200$  und  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  ausgelagerten Probe dargestellt.

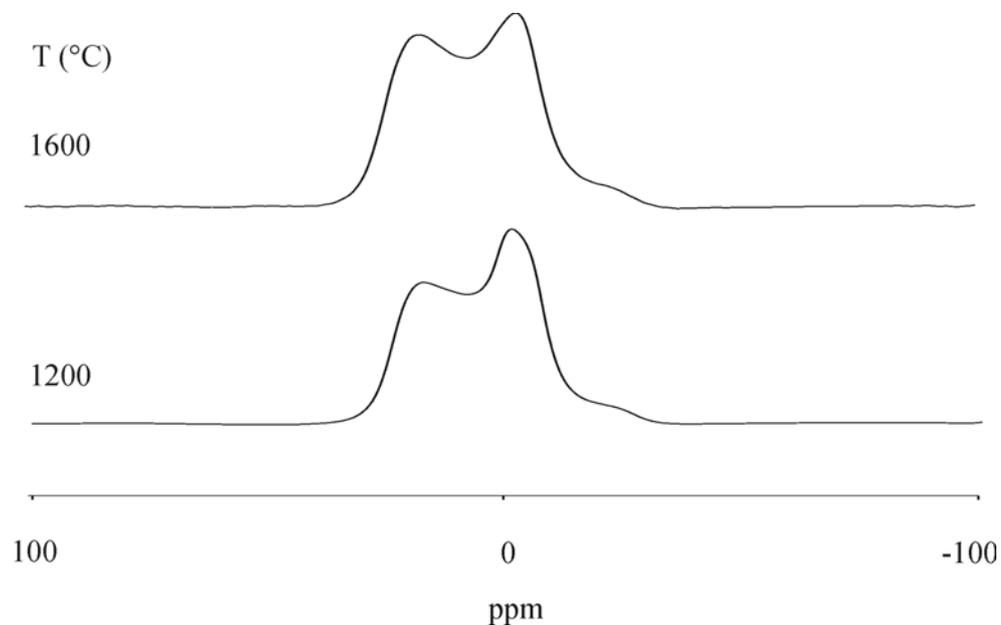


Abb. 5.41:  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren der jeweils bei  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (unten) und  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  (oben) ausgelagerten Probe.

Während sich das Spektrum der bei 1200 °C ausgelagerten Probe Abb. 5.41 (unten) noch aus zwei Spektralkomponenten zusammensetzt, bei denen Bor in zwei unterschiedlichen Koordinationen (trigonal/tetraedrisch) bzgl. Stickstoff auftritt, weist das Spektrum der bei 1600 °C ausgelagerten Probe nur noch eine Koordination auf, bei der Bor – ähnlich wie im Fall des hexagonalen Bornitrids [143] – trigonal koordiniert mit Stickstoff vorliegt. Im Spektrum der bei 1200 °C ausgelagerten Probe überwiegt jedoch die trigonale Koordination des Bors, nur zu geringen Teilen ist hier Bor tetragonal koordiniert, verdeutlicht durch die isotrope Spektralkomponente bei 0 ppm. Literaturdaten bestätigen diese Aussage, da für die isotrope Spektralkomponente ein  $^{11}\text{B}$  chemischer Verschiebungswert für tetragonal koordiniertes Bornitrid [143] von 1.6 ppm angegeben wird. Ferner bietet die Aufnahme von  $^{11}\text{B}$ -SATRAS-NMR-Spektren eine Möglichkeit, um unterschiedlich koordinierte Boratome zu differenzieren, welches im Fall der bei 1600 °C ausgelagerten Probe angewandt wurde. In Abb. 5.42 ist das dazugehörige  $^{11}\text{B}$ -SATRAS-NMR-Spektrum der bei 1600 °C ausgelagerten Probe dargestellt, welches ein weitauslaufendes Seitenbandmuster aufweist.

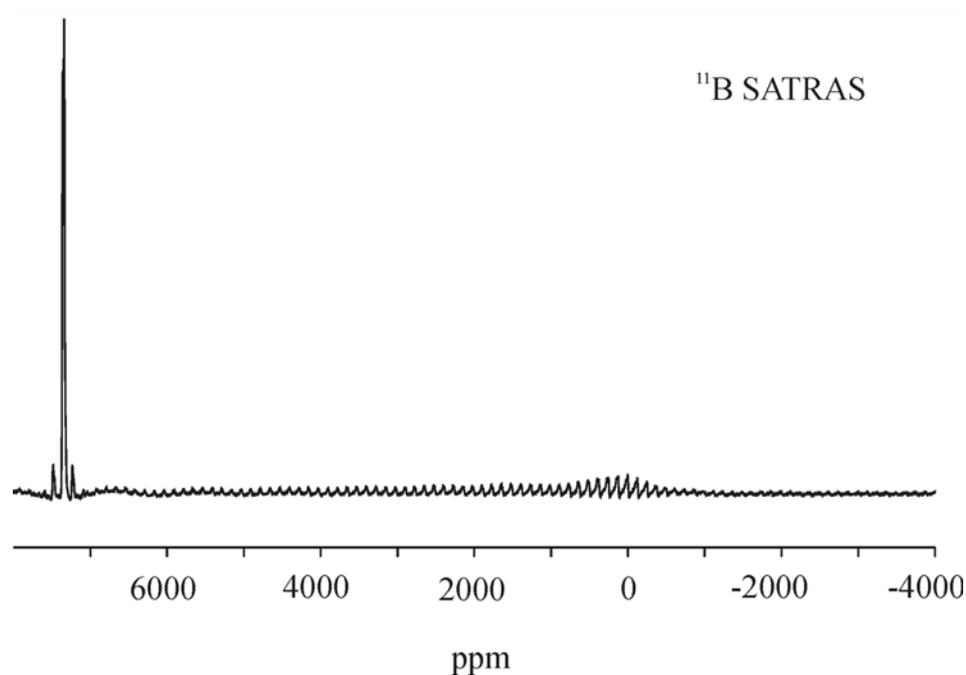


Abb. 5.42:  $^{11}\text{B}$ -SATRAS-NMR-Spektrum der bei 1600 °C ausgelagerten Probe.

Da sich das Seitenbandmuster der bei 1600 °C ausgelagerten Probe ähnlich wie im Fall des in der Literatur angegebenen Seitenbandmusters für hexagonales Bornitrid [157,158] über einen weiten Frequenzbereich (8000 ppm) erstreckt, kann wieder davon ausgegangen werden, daß das Bor hier ebenfalls trigonal koordiniert vorliegen muß. Dies deckt sich mit der oben

beschriebenen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchung, daß in der bei 1600 °C ausgelagerten B-C-N-Keramik Bor hauptsächlich trigonal koordiniert vorliegt. Aufgrund der Ergebnisse der beiden Experimente läßt sich die Anwesenheit von tetragonal-koordinierten Bor ausschließen. Zudem scheidet Kohlenstoff als Bindungspartner des Bors aus, wenn man auf die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten aus der Literatur [142] für B-C-Einheiten, gemessen in Lösung, zurückgreift. Dort werden  $^{11}\text{B}$  chemischen Verschiebungswert für  $\underline{\text{B}}\text{N}_3$ -,  $\underline{\text{B}}\text{CN}_2$ -,  $\underline{\text{B}}\text{C}_2\text{N}$ - bzw.  $\underline{\text{B}}\text{C}_3$ - Einheiten im Bereich von 25 – 30 ppm, 30 – 35 ppm, 40 – 50 ppm bzw. 65 – 85 ppm angegeben.

Zum Abschluß der Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten der amorphen B-C-N-Keramiken werden noch die Ergebnisse der  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Untersuchungen vorgestellt. Abb. 5.43 zeigt die  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektren, der bei 1200 und 1600 °C ausgelagerten,  $^{15}\text{N}$ -markierten Probe. Vergleicht man die Spektren beider Proben, so ist in beiden ein Signal bei –280 ppm zu erkennen, das von  $\underline{\text{N}}\text{B}_3$ -Einheiten herrührt [145,146]. Darüber hinaus ist im Spektrum der 1200 °C ausgelagerten Probe noch ein weiteres Signal bei –357 ppm zu beobachten, das auf  $\underline{\text{N}}\text{B}_4$ -Einheiten zurückzuführen ist [152,153]. Die Existenz der  $\underline{\text{N}}\text{B}_4$ -Einheiten im Spektrum der bei 1200 °C ausgelagerten Proben steht in Einklang mit den zuvor diskutierten Ergebnissen der  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Untersuchungen dieser Probe.

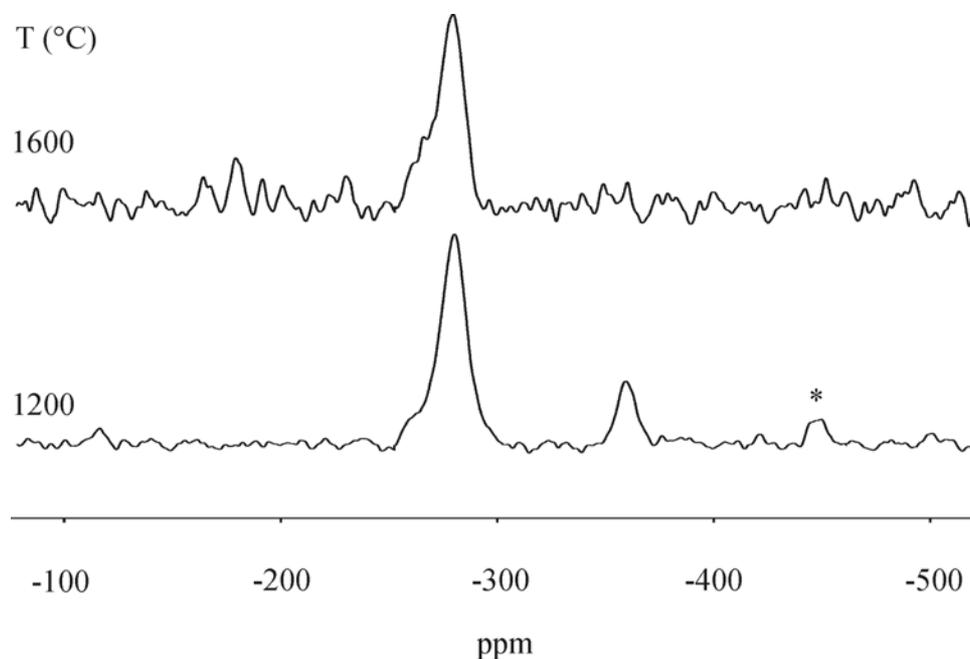
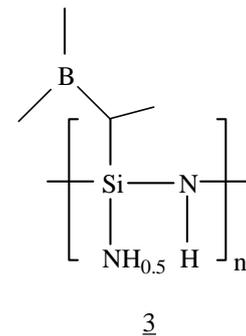


Abb. 5.43:  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektren der jeweils bei 1200 °C (unten) und 1600 °C (oben) ausgelagerten,  $^{15}\text{N}$ -markierten Probe.

## 5.2.3 Si-B-C-N-Precursorkeramiken

### 5.2.3.1 Polyaminovinylsilazan 3

Im folgenden wird über die Ergebnisse der Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{11}\text{B}$ ) zum Kristallisationsverhalten des Polyaminovinylsilazans 3 berichtet, dessen Proben jeweils bei dem in Abb. 5.45 angegebenen Temperaturbereich von 1400 – 2000 °C für 3h unter Stickstoffatmosphäre (1 bar) ausgelagert wurden.



In Abb. 5.44 sind die  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der bei 1400 und 1500 °C hergestellten Auslagerungsprodukte abgebildet. Für die bei noch höheren Temperaturen ( $T > 1500$  °C) hergestellten Auslagerungsprodukte [siehe Abb. 5.44] konnten keine  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren mit den üblichen Wiederholzeiten (bis 1h) detektiert werden, was wiederum höchstwahrscheinlich auf die sehr langen  $T_1$ -Relaxationszeiten zurückzuführen ist [149]. In den beiden Spektren der bei 1400 und 1500 °C hergestellten Auslagerungsprodukte ist jeweils ein breites Signal mit einem Maximum bei 120 ppm zu erkennen, das – in Übereinstimmung mit früheren Studien an borhaltigen Polysilazanen [136,138,139] – auf  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome in Bereichen aus amorphem, graphitähnlichem Kohlenstoff hinweist.

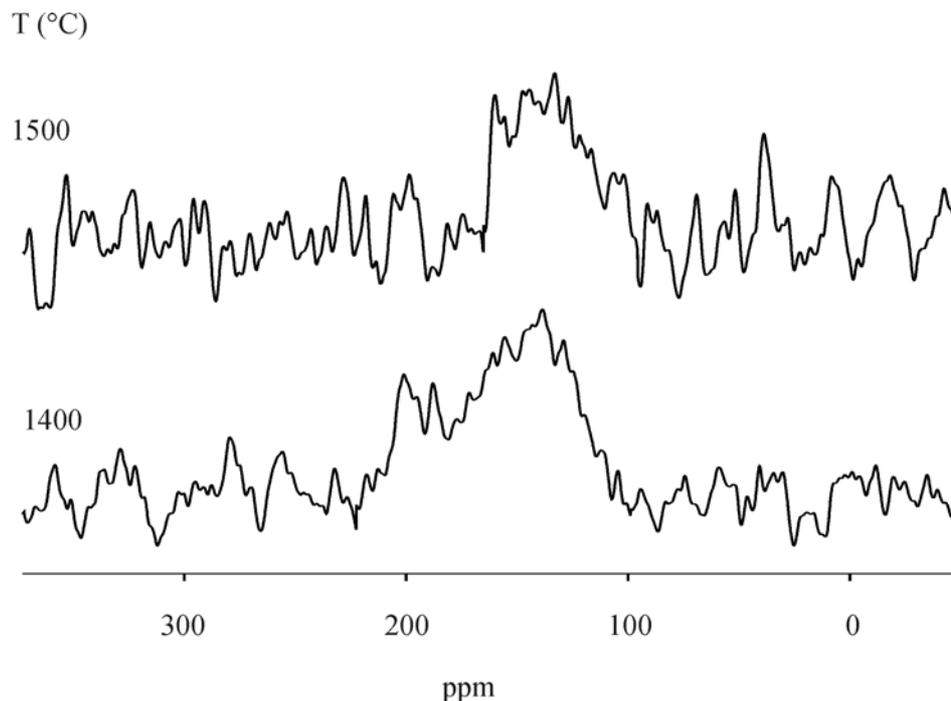


Abb. 5.44:  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der bei 1400 °C (unten) und 1500 °C (oben) hergestellten Auslagerungsprodukte des Polyaminovinylsilazans 3.

In Abb. 5.45 sind die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren der bei den angegebenen Temperaturen entstehenden Auslagerungsprodukte dargestellt. Die beiden Spektren der bei 1400 und 1500 °C hergestellten Auslagerungsprodukte weisen jeweils ein breites Signal bei  $-47$  ppm auf, das wieder  $\text{SiN}_4$ -Einheiten ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ :  $-48$  ppm [140]) zugeordnet werden kann. Die Tatsache, daß hier nur  $\text{SiN}_4$ -Einheiten zu beobachten sind, läßt sich damit erklären, daß bereits ein höherer Stickstoffgehalt im Ausgangspolymer verglichen mit denen anderer borhaltiger Polyvinylsilazane [114] vorliegt, der die Bildung dieser  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bereiche fördert. Betrachtet man nun die Spektren oberhalb einer Auslagerungstemperatur von 1500 °C, so ist das Signal der  $\text{SiN}_4$ -Einheiten nicht mehr zu beobachten.

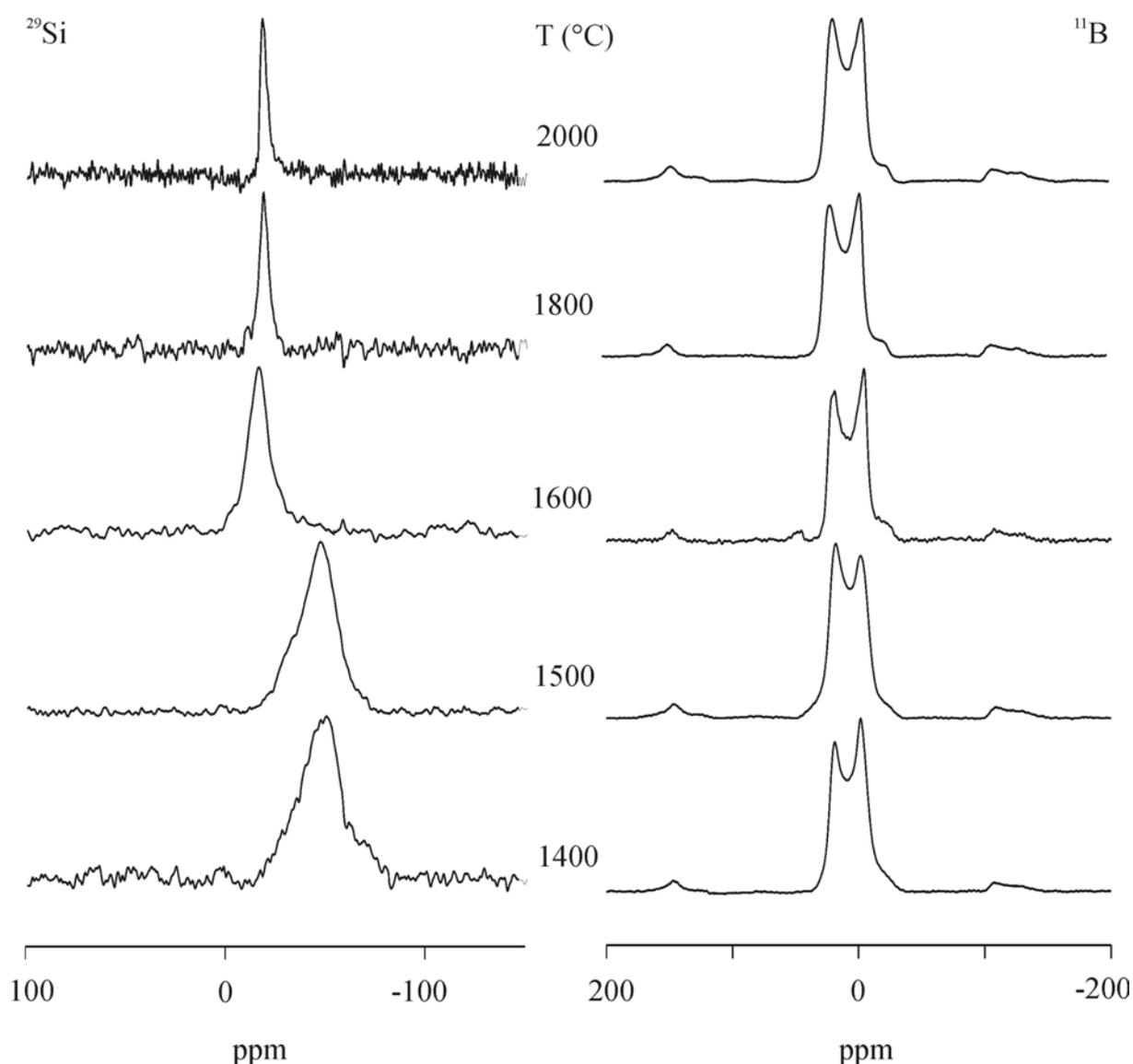


Abb. 5.45:  $^{29}\text{Si}$ - (links) und  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) der Auslagerungsprodukte des Polyaminovinylsilazans **3**.

Statt dessen tritt ein neues, relativ scharfes Signal bei  $-17$  ppm auf, das auf  $\underline{\text{SiC}}_4$ -Einheiten ( $\beta$ -SiC:  $-20$  ppm [149]) zurückzuführen ist, d.h. in der nach Röntgenuntersuchungen [114] nun kristallinen Keramik liegen ausschließlich SiC-Bereiche vor. Zuvor war die Keramik röntgenamorph, d.h. sie besaß amorphen oder nanokristallinen Charakter. Außerdem wird das Signal der  $\underline{\text{SiC}}_4$ -Einheiten mit steigender Temperatur zunehmend schärfer, d.h. der kristalline Charakter in den Proben nimmt stetig zu [159,160]. Bestätigt wird dies durch die Daten der röntgenographischen Untersuchungen [114]. Im Spektrum des bei  $2000$  °C hergestellten Auslagerungsproduktes ist nur noch die relativ scharfe Linie geringer Linienbreite bei  $-18$  ppm zu erkennen. Die Tatsache, daß in den Spektren oberhalb einer Auslagerungstemperatur von  $1500$  °C das Signal der  $\underline{\text{SiN}}_4$ -Einheiten nicht mehr zu beobachten ist, dafür aber ein neues Signal, das der  $\underline{\text{SiC}}_4$ -Einheiten auftritt, kann damit erklärt werden, daß sich  $\text{Si}_3\text{N}_4$  schon bei diesen Temperaturen entweder nach Gl. (4.9) in Gegenwart von freiem Kohlenstoff unter Ausbildung von SiC bereits umgewandelt hat oder nach Gl. (4.10) [Kapitel 4.2.4] direkt in die Elemente zersetzt hat. Elementares Silicium ist in den oberhalb einer Auslagerungstemperatur von  $1500$  °C aufgenommenen  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren jedoch nicht nachweisbar. Darüber hinaus steht die Annahme der Zersetzung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  unter Ausbildung von SiC auch in Einklang mit den Ergebnissen der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen, da dort bis zu einer Auslagerungstemperatur von  $1500$  °C noch amorphe, graphitähnliche Kohlenstoffbereiche zu beobachten sind. Gestützt werden diese Aussagen durch eine Hochtemperatur-TGA-Untersuchung [114] an diesem System, welche eine Zersetzung des Materials unter Ausbildung von SiC schon bei  $1450$  °C anzeigt.

Abb. 5.45 zeigt die  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren der bei den angegebenen Temperaturen entstehenden Auslagerungsprodukte. Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich weisen die Spektren die typische MAS-Linienform eines Zentralübergangs eines  $^{11}\text{B}$ -Kerns ( $C_Q = 2.8$  MHz,  $\eta = 0$ ) auf, d.h. die Boratome liegen in den Proben hauptsächlich in trigonaler Koordination vor [143]. Diese Interpretation wird darüber hinaus durch das  $^{11}\text{B}$ -SATRAS-NMR-Spektrum des bei  $1600$  °C entstehenden Auslagerungsproduktes [s. Abb. 5.46] gestützt.

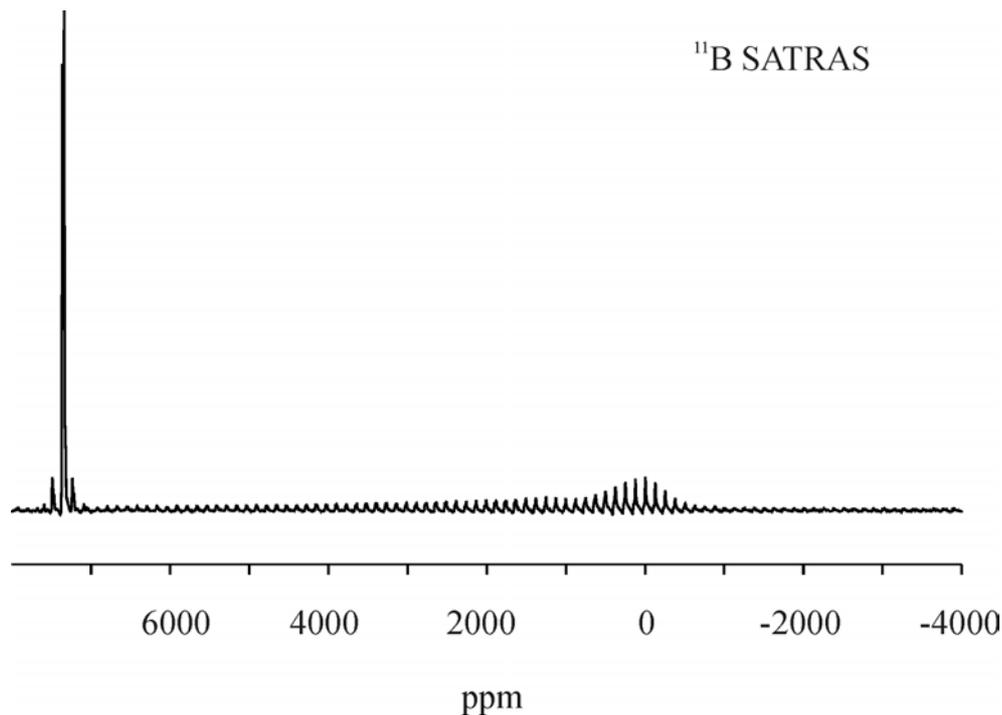


Abb. 5.46:  $^{11}\text{B}$ -SATRAS-NMR-Spektrum des bei 1600 °C hergestellten Auslagerungsproduktes des Polyaminovinylsilazans **3**.

Ein weitauslaufendes Seitenbandmuster ist hier deutlich zu erkennen. Es erstreckt sich hierbei über einen Frequenzbereich von 8000 ppm, welcher mit dem entsprechenden Frequenzbereich des Spektrums von hexagonalem Bornitrid [157,158], in dem die Boratome trigonal koordiniert mit Stickstoff vorliegen, vergleichbar ist. Wie zuvor erwähnt, weisen die in diesem Temperaturbereich erhaltenen Röntgenaufnahmen [114] ab einer Auslagerungstemperatur von 1550 °C nur Reflexe von SiC, aber keine borhaltiger, kristalliner Phasen und damit keine Reflexe von h-BN auf. Daher kann Bornitrid hier nur – wie bereits eingangs erwähnt – in turbostratischer Form vorliegen, d.h. in eine B-C-N-Matrix eingebaut sein, bei der sich entweder Graphit- und Bornitrid-Schichten innerhalb einer Schicht bzw. ganze Graphit- und Bornitrid-Schichten sich gegenseitig abwechseln [126,127].

### 5.2.3.2 Polyallylmethylvinylsilazan 5

Im folgenden wird nun über die Ergebnisse der Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{11}\text{B}$  und  $^1\text{H}$ ) zum Kristallisationsverhalten des Polyallylmethylvinylsilazans 5 im Temperaturbereich zwischen 1050 und 2000 °C berichtet, dessen Proben oberhalb einer Temperatur von 1050 °C jeweils für 5 h unter Argonatmosphäre bei Normaldruck (1 bar) ausgelagert wurden. Die dazugehörigen Spektren sind in Abb. 5.47 und 5.48 dargestellt. Im Gegensatz zu den Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten des Polyaminovinylsilazans 3 konnten hier oberhalb einer Temperatur von 1050 °C mit den üblichen Wiederholzeiten (bis 1h) keine  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren mehr aufgenommen werden.

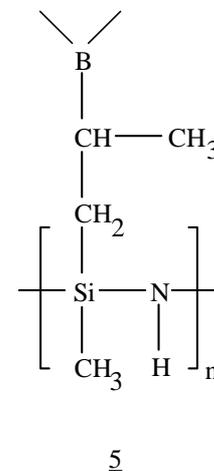


Abb. 5.47 zeigt die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren der bei den angegebenen Temperaturen entstehenden Auslagerungsprodukte. Im Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C ist ein breites, relativ unstrukturiertes Signal zu erkennen, das sich wieder aus den vier verschiedenen  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$ -Einheiten ( $x = 0,1,2$  und  $4$ ) zusammensetzt. Oberhalb einer Auslagerungstemperatur von 1400 °C ist in den Spektren ein Auflösungsgewinn zu verzeichnen. Gleichzeitig werden mit zunehmender Temperatur zwei Signale bei  $-19$  sowie  $-50$  ppm sichtbar, denen sich  $\underline{\text{SiC}}_4$ - sowie  $\underline{\text{SiN}}_4$ -Einheiten zuordnen lassen, d.h. in diesem Temperaturbereich beginnen sich die ehemals in der amorphen Keramik nachweisbaren gemischten  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$ -Tetraeder der Si-C-N-Matrix unter Ausbildung von SiC- und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bereichen zu entmischen. Dabei werden die Signale zunehmend schärfer, d.h. in den Proben nimmt der kristalline Charakter stetig zu [159,160]. Im Spektrum der kristallinen Keramik bei 1800 °C sind nur noch die zwei, gut separierten Signale der  $\underline{\text{SiC}}_4$ - sowie  $\underline{\text{SiN}}_4$ -Einheiten bei  $-18$  sowie  $-47$  ppm zu beobachten. Betrachtet man nun die Intensitätsverhältnisse der beiden Signale, so zeigt sich, daß die kristalline Keramik bei 1800 °C größtenteils aus SiC-Bereichen und nur zu einem geringen Teil aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bereichen aufgebaut sein muß. Im Spektrum der kristallinen Keramik bei 2000 °C ist wegen des schlechteren Signal/Rausch-Verhältnisses das Signal der  $\underline{\text{SiN}}_4$ -Einheiten nur noch andeutungsweise zu erkennen. Eine mögliche Erklärung für das schlechtere Signal/Rausch-Verhältnis könnten einerseits die sehr langen Spin-Gitter-Relaxationszeiten der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne [140]. Andererseits könnte es sein, daß sich das Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) bei dieser Temperatur zu zersetzen beginnt.

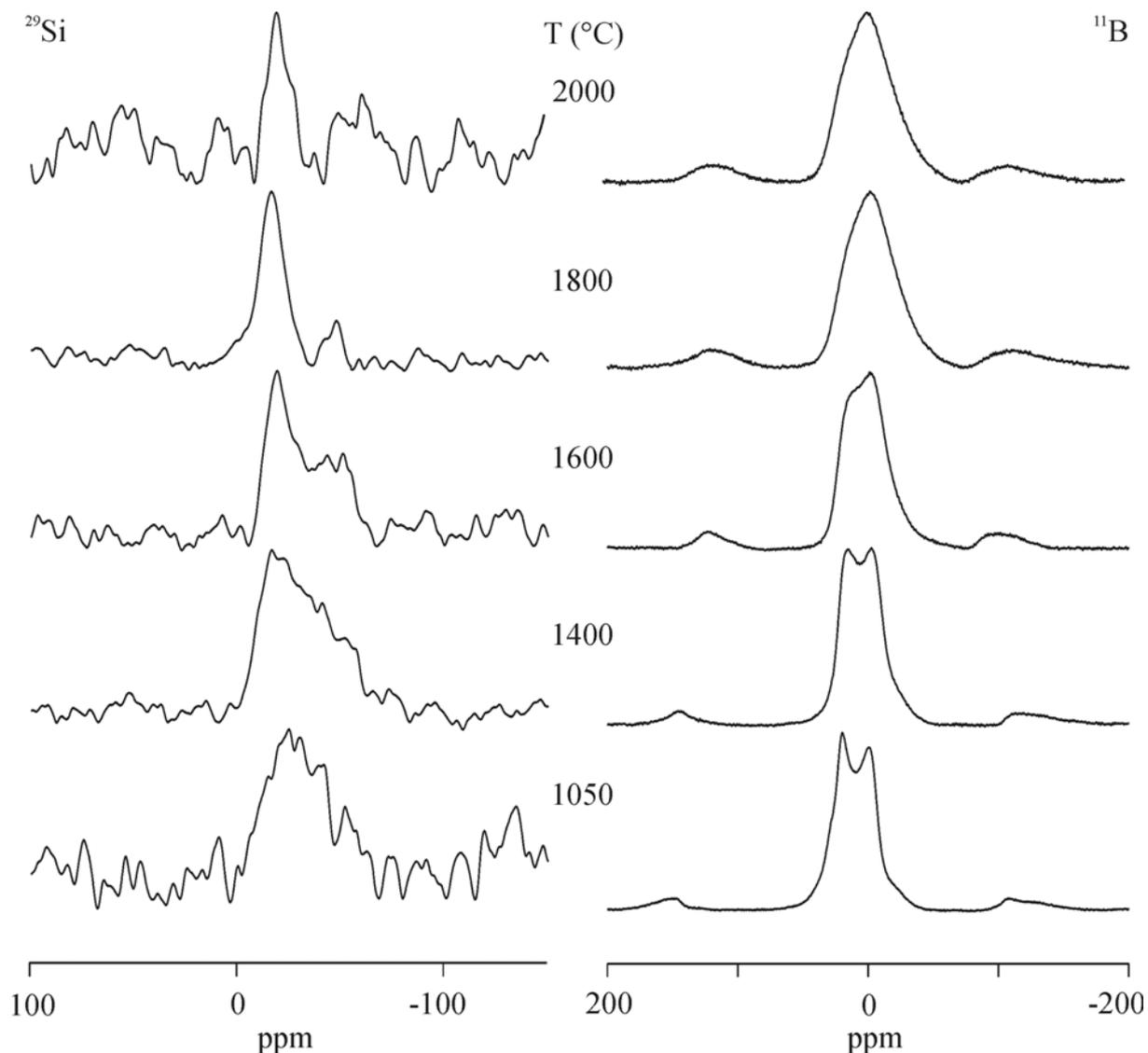


Abb. 5.47:  $^{29}\text{Si}$ - (links) und  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) der Auslagerungsprodukte des Polyallylmethylvinylsilazans **5**.

Vergleicht man nun die Ergebnisse der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen mit denen der röntgenographischen Untersuchungen an dieser Keramik aus der Literatur [116], so zeigt sich, daß die Ergebnisse beider Untersuchungsmethoden sehr gut in Einklang gebracht werden können. So weisen die Röntgenaufnahmen erstmals ab einer Temperatur von 1600 °C Reflexe von SiC auf, d.h. hier beginnt die Keramik zu kristallisieren. Reflexe von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sind hier nur andeutungsweise zu erkennen. Der zunehmend kristalline Charakter in den Proben, gegeben durch die vollständige Separierung der beiden Signale der SiC- und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bereiche im Spektrum bei 1800 °C, zeigt sich durch den stetigen Intensitätsanstieg der Reflexe von SiC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in den Röntgenuntersuchungen bis 2000 °C. Jedoch kann der oben postulierte Zersetzungsbeginn von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bei 2000 °C verworfen werden, da weder die an diesem System

durchgeführten Röntgenuntersuchungen noch die thermogravimetrische Analyse dies bestätigen [116].

In Abb. 5.47 sind die  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren der bei den angegebenen Temperaturen entstehenden Auslagerungsprodukte dargestellt. Sowohl das Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C als auch das des bei 1400 °C hergestellten Auslagerungsprodukts weisen erneut Linienprofile auf, die trigonal koordinierte Boratome anzeigen. Oberhalb einer Auslagerungstemperatur von 1400 °C weichen die Spektren von dem Linienprofil des hexagonalen Bor-nitrids für trigonal koordinierte Boratome ab, welche nur sehr schwer zu interpretieren sind. Da die Röntgenaufnahmen der Auslagerungsprodukte in diesem Temperaturbereich – wie bereits bei der Diskussion der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren erwähnt – nur Reflexe von SiC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aufweisen, jedoch keine borhaltiger, kristalliner Phasen (h-BN), sind die Boratome hier wieder in eine turbostratische B-C-N-Phase (t-BN) eingebettet. Dies bestätigen auch TEM-Untersuchungen [116] an dieser Keramik, da dort bei der bei 1800 °C ausgelagerten Probe eine B-C-N-Phase zu erkennen ist.

Abschließend werden noch die Ergebnisse der  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Untersuchungen an den bei den angegebenen Temperaturen entstehenden Auslagerungsprodukte vorgestellt. Die entsprechenden Spektren, die bei einer Probenrotation von 34.5 kHz aufgenommen wurden, sind in Abb. 5.48 dargestellt. Erstaunlich ist bei den  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Untersuchungen, daß selbst bei der bei 2000 °C ausgelagerten Probe noch eine gewisse Menge an restlichen Protonen detektiert werden konnte, obwohl bei Temperaturen oberhalb von 1050 °C maximal noch ein Wasserstoffgehalt von 1 % [116] in den Proben vorhanden ist. Bisherige  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Untersuchungen an borhaltigen Polysilazan- sowie Polysilylcarbodiimid-Systemen [135] zeigten dies nur bis zu einer Temperatur von 1050 °C. Die Spektren weisen über den gesamten untersuchten Temperaturbereich im wesentlichen zwei Signale auf und zwar bei 6 und 1 ppm. Dabei lassen sich den beiden Signalen H-Atomen zuordnen, die größtenteils an  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome und nur zu einem geringen Teil an  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome gebunden sind. Eine Ausnahme stellt das bei 1050 °C aufgenommene Spektrum dar, da dort der größte Teil der H-Atome an  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome gebunden ist.

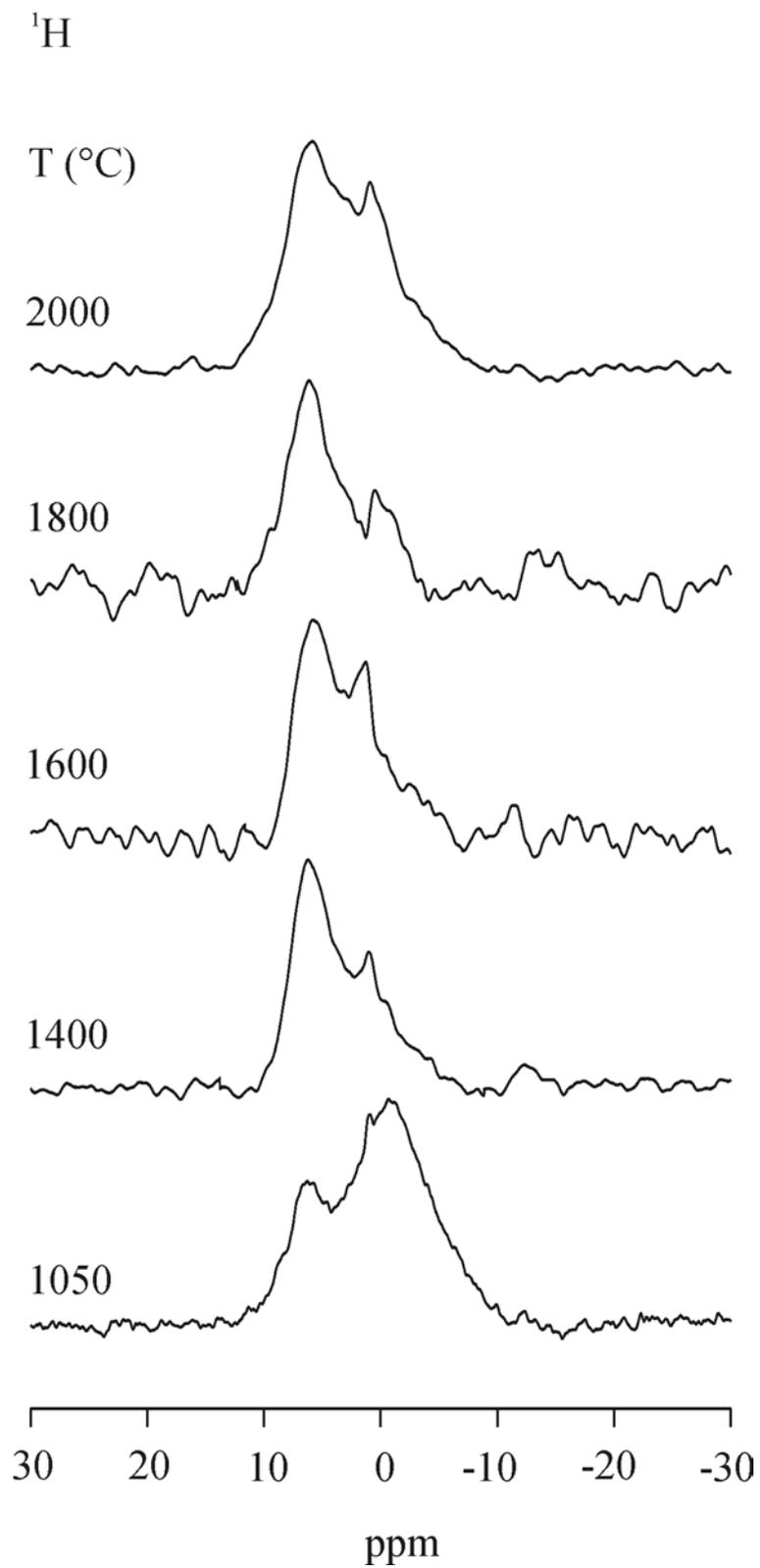
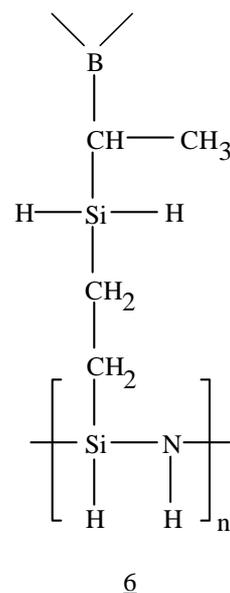


Abb. 5.48:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren der Auslagerungsprodukte des Polyallylmethylvinylsilazans 5 (Spinnrate: 34.5 kHz).

### 5.2.3.3 Hydrosilyliertes <sup>15</sup>N-markiertes Polyhydridovinylsilazan 6

Im folgenden wird über die Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen (<sup>29</sup>Si, <sup>11</sup>B und <sup>15</sup>N) zum Kristallisationsverhalten des hydrosilylierten <sup>15</sup>N-markierten Polyhydridovinylsilazans 6 berichtet, dessen Proben jeweils bei den in Abb. 5.49 und 5.50 angegebenen Temperaturen für 3 h unter Stickstoffatmosphäre (1 bar) ausgelagert wurden. Die Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten an diesem System wurden deshalb durchgeführt, weil die entsprechende Keramik bei TGA-Untersuchungen [117] in einer Inertgasatmosphäre eine annähernd hohe Temperaturstabilität wie die des hydrosilylierten Polyhydridovinylsilazans 7 bis 1850 °C zeigte.



In Abb. 5.49 sind die <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektren der bei den angegebenen Temperaturen entstehenden Auslagerungsprodukte dargestellt. Das Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C zeigt ein breites Signal mit einem Maximum bei -11 ppm, das sich aus den Resonanzen zweier Struktureinheiten, denen der SiC<sub>4</sub>- sowie der SiC(sp<sup>3</sup>)N<sub>3</sub>-Einheiten zusammensetzt, wie es schon bei den zuvor diskutierten Polyvinylsilazan-Systemen der Fall war, da für beide Struktureinheiten in der Literatur [135,136,149] ein gleicher <sup>29</sup>Si chemischer Verschiebungswert angegeben wird. Daneben sollten im Hochfeldbereich des Spektrums auch noch SiN<sub>4</sub>-Einheiten [140] vorliegen. Gestützt wird diese Aussage durch die entsprechenden <sup>15</sup>N-NMR-Untersuchungen an diesem System, da dort im Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C (Spektrum später gezeigt) NSi<sub>3</sub>-Einheiten zu erkennen sind, welche von Siliciumnitrid-Einheiten stammen. Oberhalb einer Auslagerungstemperatur von 1400 °C tritt in den Spektren eine Verschmälerung der Signale auf, d.h. der kristalline Charakter in den Proben nimmt stetig zu [159,160]. Zudem ist ab einer Auslagerungstemperatur von 1400 °C das Maximum der Spektren nun leicht verschoben bei -18 ppm zu finden, welches den Beginn der Ausbildung von SiC-Bereichen andeutet (β-SiC: -20 ppm [149]). Während man in den Spektren bis zu einer Auslagerungstemperatur von 1800 °C das Signal der SiN<sub>4</sub>-Einheiten in Form einer Schulter bei -40 ppm noch andeutungsweise erkennen kann, taucht es im Spektrum der bei 1960 °C ausgelagerten Probe nicht mehr auf.

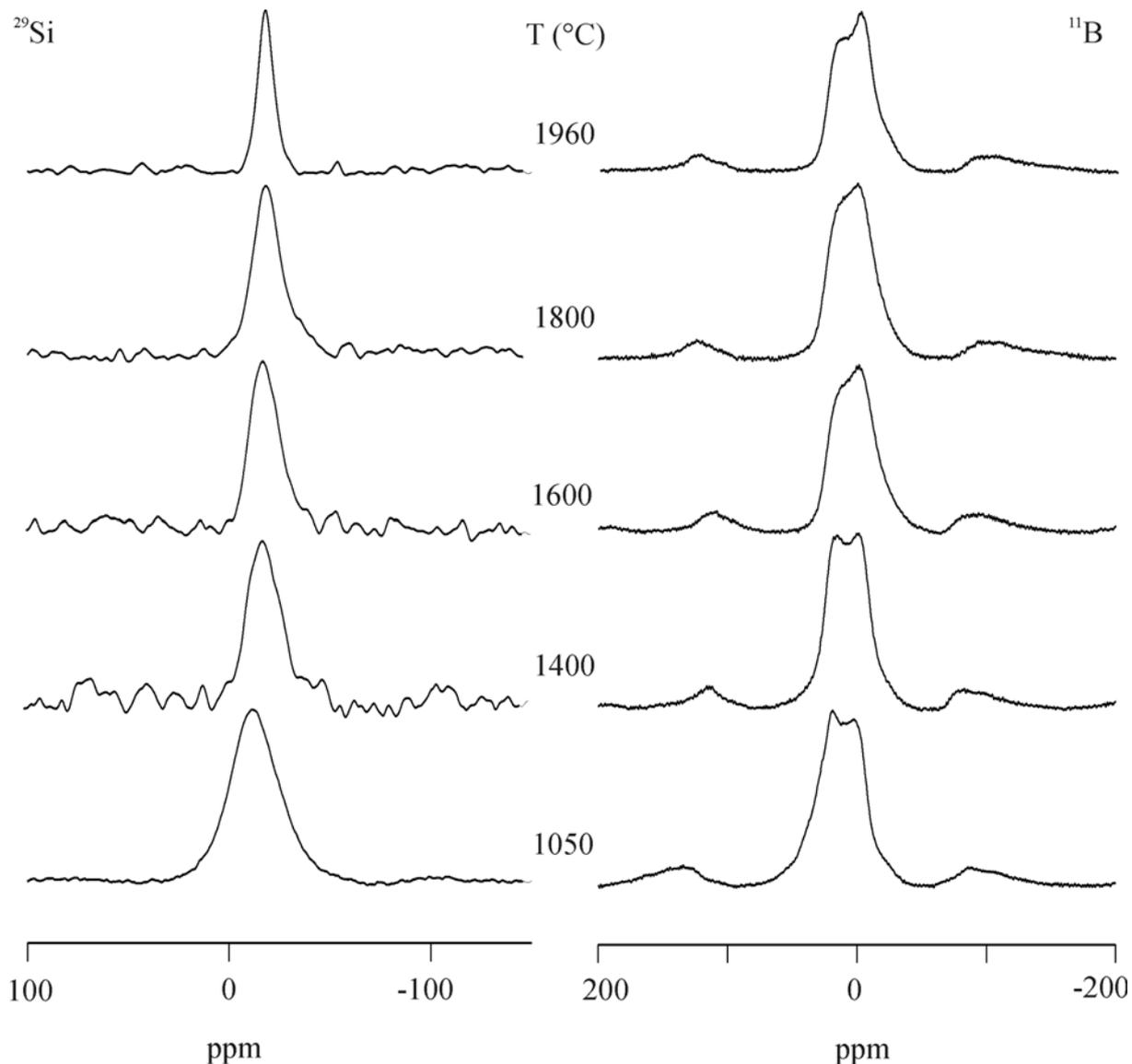


Abb. 5.49:  $^{29}\text{Si}$ - (links) und  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) der Auslagerungsprodukte des hydrosilylierten  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinylsilazans **6**.

Dies deckt sich mit den entsprechenden  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren dieses Systems (s. unten), da dort ebenfalls  $\text{N}\text{Si}_3$ -Einheiten bis zu einer Auslagerungstemperatur von 1800 °C zu erkennen sind. Greift man nun auf die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen an dieser Keramik aus der Literatur [117] zurück, so zeigt sich, daß die Ergebnisse beider Untersuchungsmethoden sehr gut übereinstimmen. So weisen die Röntgenaufnahmen erstmals ab einer Temperatur von 1550 °C Reflexe von SiC auf, d.h. hier beginnt die Keramik zu kristallisieren. Davor ist diese Keramik noch röntgenamorph. Darüber hinaus wird der zunehmende kristalline Charakter in den Proben mit steigender Temperatur, d.h. die Kristallisation, wie es bereits bei den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen erwähnt wurde, durch den

stetigen Intensitätsanstieg der SiC-Reflexe bei den Röntgenuntersuchungen bis zu einer Temperatur von 2000 °C sichtbar. Im Gegensatz dazu verlieren die Reflexe von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, die erstmals bei einer Temperatur von 1750 °C auftreten, mit steigender Temperatur zunehmend an Intensität und sind bei einer Temperatur von 2000 °C nur noch andeutungsweise zu erkennen. Dies ist jedoch erstaunlich, wenn man bedenkt, daß sich Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> normalerweise unter diesen Auslagerungsbedingungen nach Gl. (4.10) schon bei einer Temperatur von 1850 °C direkt in die Elemente zersetzen müßte.

In Abb. 5.49 sind die entsprechenden <sup>11</sup>B-MAS-NMR-Spektren dargestellt. Wie schon im Fall des zuvor diskutierten Polyallylmethylvinylsilazan-Systems 5 weisen hier sowohl das Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C als auch das des 1400 °C hergestellten Auslagerungsprodukts die für trigonal koordinierte Boratome typische MAS-Linienform des hexagonalen Bornitrids [143] auf. Oberhalb einer Temperatur von 1400 °C ist in den Spektren bis zu einer Temperatur von 1960 °C eine Überlagerung von zwei Signalen zu beobachten. Bedingt dadurch müßte das Bor hier in zwei unterschiedlichen Koordinationen vorliegen, d.h. neben trigonal koordinierten Boratomen (BN<sub>3</sub>) gibt es auch noch Boratome, die tetragonal koordiniert sind (BN<sub>4</sub>).

In Abb. 5.50 sind die <sup>15</sup>N-MAS-NMR-Spektren dargestellt. Das Spektrum der amorphen Keramik bei 1050 °C wird dominiert durch ein Signal bei -320 ppm, das von NSi<sub>3</sub>-Einheiten ( $\delta(^{15}\text{N})$ -Wert in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: -310 ppm [144]) stammt. Darüber hinaus ist im Tieffeldbereich des Spektrums eine weitere Spektralkomponente bei -285 ppm zu erkennen, welche den NB<sub>3</sub>-Einheiten ( $\delta(^{15}\text{N})$ -Wert in h-BN: -285 ppm [145,146]) zugeordnet werden kann. Im weiteren Verlauf der Kristallisation ist zu beobachten, daß in den Spektren bis zu einer Auslagerungstemperatur von 1800 °C das Maximum zunehmend zu tieferem Feld verschoben ist und im Spektrum der bei 1800 °C ausgelagerten Probe nun bei -308 ppm auftritt, d.h. es liegen hier isolierte Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bereiche vor. Außerdem weist das Spektrum der bei 1800 °C ausgelagerten Probe ein wesentlich schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis gegenüber den zuvor abgebildeten Spektren auf. Oberhalb einer Auslagerungstemperatur von 1800 °C konnte mit den üblichen Wiederholzeiten (bis 10 min) für <sup>15</sup>N-Kerne kein <sup>15</sup>N-MAS-NMR-Signal mehr detektiert werden. Eine mögliche Erklärung hierfür könnten die sehr langen Spin-Gitter-Relaxationszeiten der <sup>15</sup>N-Kerne sein.

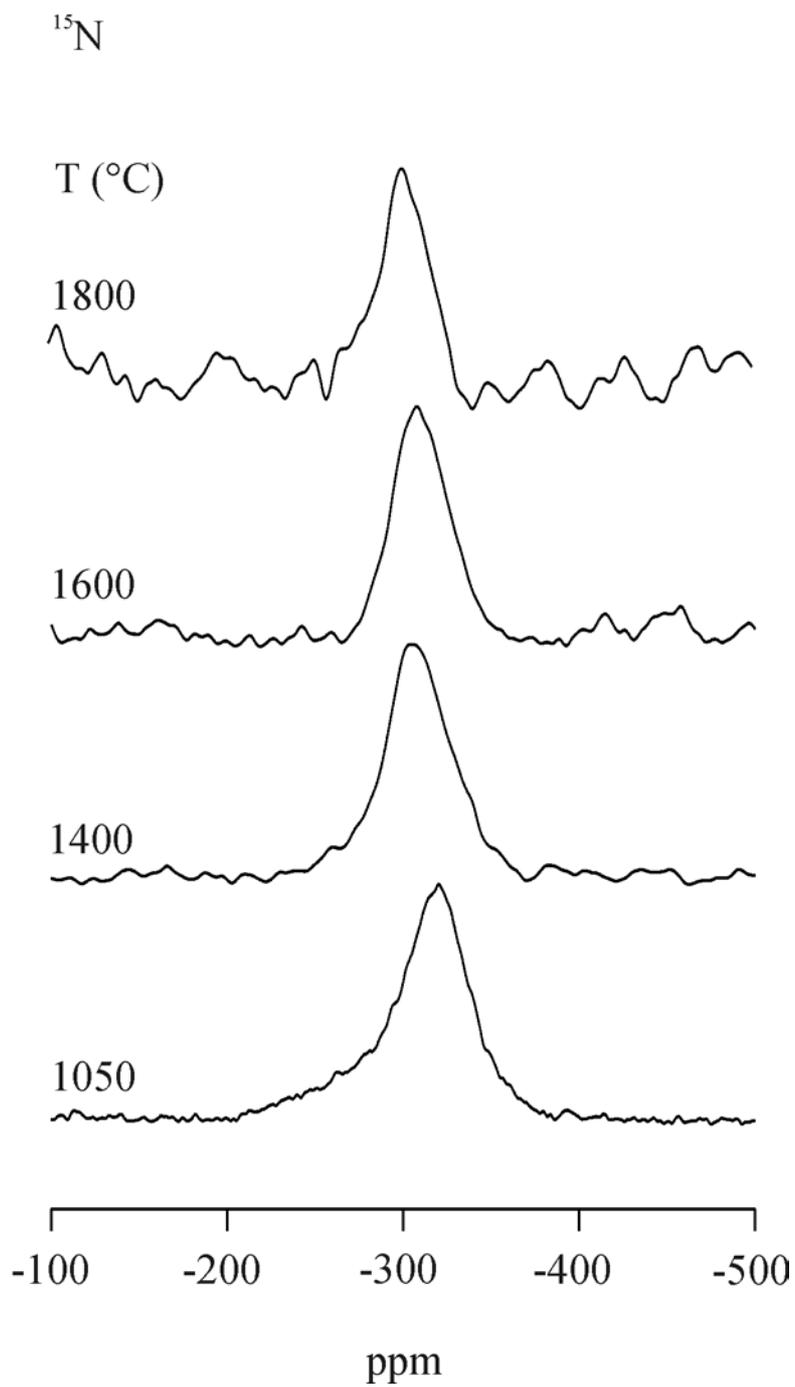
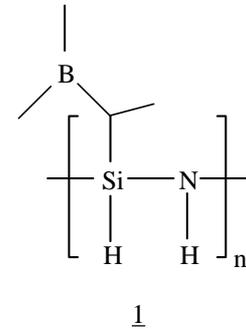


Abb. 5.50:  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektren der Auslagerungsprodukte des hydrosilylierten  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinylsilazans **6**.

#### 5.2.3.4 Polyhydridovinylsilazan 1 bei unterschiedlichen Auslagerungsbedingungen

Neben dem Thermolyseverhalten, das bereits in Kapitel 5.1.2.1 ausführlich diskutiert wurde, soll nun im Fall des Polyhydridovinylsilazans 1 auch noch das Kristallisationsverhalten mittels der Festkörper-NMR-Spektroskopie ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{11}\text{B}$ ) untersucht werden. Von besonderem Interesse war bei den hier durchgeführten Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten die Frage, wie sich die Veränderungen in den Auslagerungsbedingungen wie Zeit und Druck auf das Kristallisationsverhalten der Keramiken auswirken, da über diese bisher wenig bekannt ist. Die hier untersuchten Proben wurden unter den in den Abb. 5.51 und 5.52 angegebenen Bedingungen ausgelagert.



In Abb. 5.51 (links) sind die  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der verschiedenen Auslagerungsprodukte dargestellt. Das Spektrum der bei einer Auslagerungszeit von 1 Stunde sowie einem Stickstoffdruck von 10 bar hergestellten Probe Abb. 5.51 (links, oben) weist zwei breite Signale bei 120 sowie 20 ppm auf. Während das breite Signal bei 120 ppm – in Übereinstimmung mit früheren Studien an borhaltigen Polysilazanen [135,136,138,139] – auf  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome in Bereichen aus amorphem, graphitähnlichem Kohlenstoff zurückgeführt werden kann, stammt das Signal im aliphatischen Bereich bei 20 ppm von  $\text{CH}_x\text{Si}_{4-x}$ -Einheiten (mit  $x = 0,1$  oder  $2$ ) [135,136]. Erhöht man nun die Auslagerungszeit auf 3 Stunden, läßt jedoch den Stickstoffdruck konstant bei 10 bar, so ist im zweiten Spektrum in Abb. 5.51 (links) nur noch ein einzelnes Signal im Hochfeldbereich bei 20 ppm zu erkennen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, dessen Probe bei einem Stickstoffdruck von 100 bar (Auslagerungszeit: 1 Stunde) hergestellt wurde, sind wieder die beiden Signale bei 120 und 20 ppm zu beobachten, wie es schon bei der mit 10 bar für 1 Stunde ausgelagerten Probe der Fall war. Für die bei einer Auslagerungszeit von 3 Stunden sowie einem Stickstoffdruck von 100 bar hergestellten Probe konnte kein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal detektiert werden, welches jedoch nicht ungewöhnlich ist. Frühere NMR-Studien an solchen aus Precursoren hergestellten Keramiken hatten gezeigt, daß im allgemeinen die Aufnahme von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei Auslagerungstemperaturen oberhalb von 1100 °C sehr schwierig ist [149].

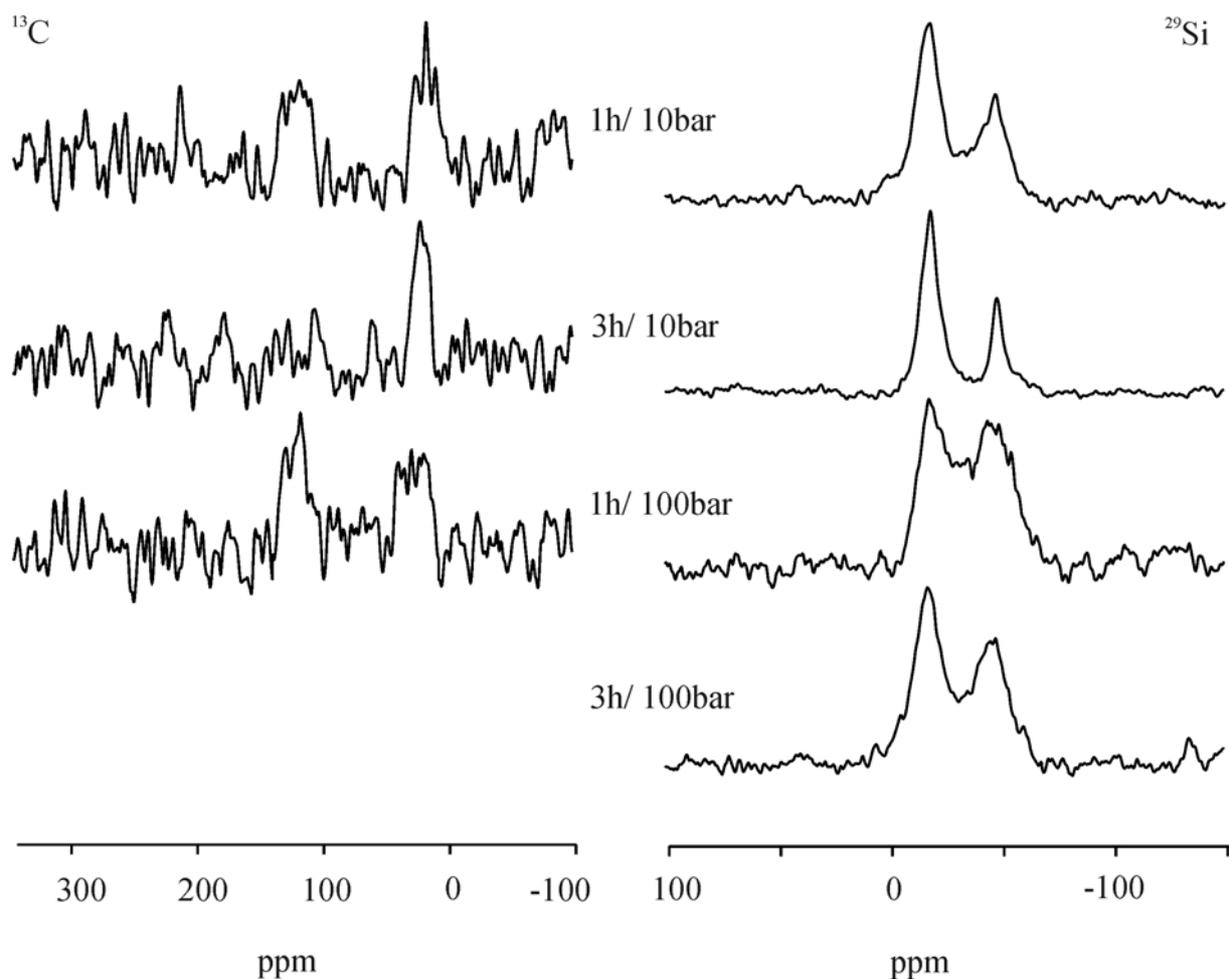


Abb. 5.51:  $^{13}\text{C}$ -(links) und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) der bei den angegebenen Auslagerungsbedingungen entstehenden Auslagerungsprodukte des Polyhydridovinylsilazans **1**.

Die entsprechenden  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren sind in Abb. 5.51 (rechts) gegeben. Ein Vergleich der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren zeigt, daß unabhängig von den jeweiligen Auslagerungsbedingungen zwei Signale bei  $-18$  sowie  $-48$  ppm zu erkennen sind. Die beiden Signale stammen wieder von  $\text{SiC}_4$ - ( $\beta$ -SiC:  $-20$  ppm [149] bzw.  $\text{SiN}_4$ -Einheiten ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ :  $-48$  ppm [140]), jedoch variiert ihre relative Größe sowie Breite mit den jeweiligen aktuellen Auslagerungsbedingungen. Es ist dabei ziemlich offensichtlich, daß die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale der Proben, welche unter einem niedrigerem Druck von 10 bar ausgelagert wurden, eine wesentlich bessere Auflösung besitzen als diejenigen, welche mit einem höheren Stickstoffdruck behandelt wurden. Ebenso zeigt sich, daß die relativen Signalintensitäten der  $\text{SiN}_4$ -Einheiten mit dem Stickstoffdruck wachsen und sich mit längerer Auslagerungszeit verringern, während die Signalintensitäten der  $\text{SiC}_4$ -Einheiten den umgekehrten Trend aufweisen. Dabei decken sich die Ergebnisse der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen mit denen der

$^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen und lassen sich auf der Grundlage der zuvor erwähnten Reaktion zwischen Siliciumnitrid und freiem, amorphem Kohlenstoff (Gl. 4.9) erklären. Demnach läßt sich die Zersetzung des Siliciumnitrids während der Auslagerung bei einem relativ niedrigen Stickstoffdruck von 10 bar direkt verfolgen. Daraus folgt, daß ein längeres Auslagern einen Anstieg in der Signalintensität des Siliciumcarbids bewirkt ( $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal bei  $-18$  ppm,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei 20 ppm), während gleichzeitig das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei 120 ppm („freier Kohlenstoff“) verschwindet und das des Siliciumnitrids ( $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal bei  $-48$  ppm) an Intensität verliert. Gleichzeitig bedeutet eine Verringerung in der Linienbreite von NMR-Signalen, hier im Fall der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale, eine höhere Kristallinität der Probe [159,160], welche mit den Beobachtungen der röntgenographischen Untersuchungen [161] des hier untersuchten Systems übereinstimmt. Daher weist die Probe, welche einem Stickstoffdruck von 10 bar bei einer Temperatur von  $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 3 Stunden ausgesetzt war, die höchste Kristallinität auf. Zudem zeigte sich, daß eine Erhöhung des Stickstoffdrucks auf 100 bar im allgemeinen die Zersetzung des Siliciumnitrids behindert. Obwohl wiederum Siliciumcarbid ausgebildet wird, bleibt bei den bei 1 sowie 3 Stunden ausgelagerten Proben eine beträchtliche Menge an Siliciumnitrid übrig. Gleichzeitig bewirkt eine längere Auslagerungszeit eine leichte Abnahme des relativen Gehalts an Siliciumnitrid, was darauf hinweist, daß die Zersetzung dennoch eintritt. Außerdem weisen die relativ großen Linienbreiten der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale darauf hin [159,160], daß diese Proben eine niedrigere Kristallinität besitzen, welches sich mit den entsprechenden Röntgendaten deckt.

Zum Abschluß werden noch die Ergebnisse der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchungen vorgestellt, deren entsprechenden Spektren in Abb. 5.52 dargestellt sind. Die Spektren weisen alle zwei Spektralkomponenten auf. Eine breite Spektralkomponente, bedingt durch eine Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung, welche typisch für trigonal koordinierte Boratome ( $\text{BN}_3$ -Einheiten [143]) wie im hexagonalen Bornitrid ist. Die zweite Spektralkomponente stellt ein isotropes Signal bei 0 ppm dar, welches auf tetragonal koordinierte Boratome ( $\text{BN}_4$ -Einheiten [173]) zurückgeführt werden kann. Offensichtlich dominiert hierbei die erste Spektralkomponente das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der bei einer Auslagerungszeit von 1 Stunde sowie einem Stickstoffdruck von 100 bar ausgelagerten Probe. Im Fall der isotropen Spektralkomponente zeigt sich, daß diese mit steigender Auslagerungszeit und niedrigerem Stickstoffdruck anwächst. Folglich kann dabei ausgeschlossen werden, daß sich während der Ausbildung des Siliciumcarbids und der Probenkristallisation die Koordination des Boratoms verändert. Das bedeutet, daß eine bestimmte Anzahl der Borkerne, welche ursprünglich

hexagonale Bornitrid-Domänen ausbilden, ihre Koordination von trigonal zu tetraedrisch ändern. Ferner konnte bei einer zuvor durchgeführten NMR-Studie an diesem Precursor-System, bei denen die Proben unter Argonatmosphäre [135] ausgelagert wurden, ein ähnliches Verhalten beobachtet werden, d.h. die Atmosphäre (Argon oder Stickstoff) übt bei dem hier untersuchten System keinen wesentlichen Einfluß auf die Bor-Koordination aus.

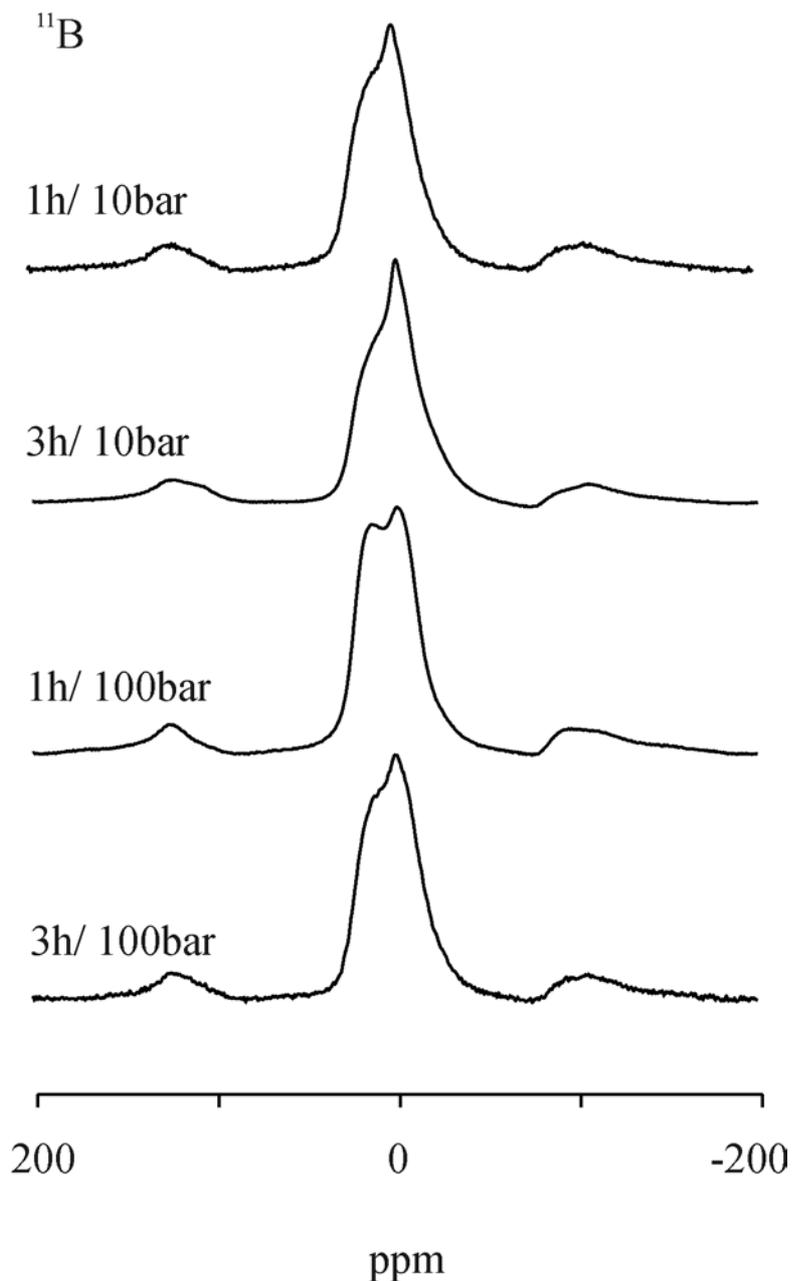
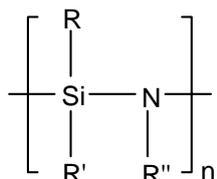


Abb. 5.52:  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren der bei den angegebenen Auslagerungsbedingungen entstehenden Auslagerungsprodukte des Polyhydridovinylosilazans **1**.

#### 5.2.4 Diskussion

Im diesem Kapitel ist über die Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten von B-C-N- sowie Si-B-C-N-Keramiken berichtet worden. Dabei ging man im Fall der B-C-N-Keramiken von Polymeren der Poly(borosesquicarbodiimide) vom Typ  $[B_2(^{15}NCN)_3]_n$  aus, während es sich bei den Si-B-C-N-Keramiken um Polymere bormodifizierter Polysilazan-Systeme vom Typ



handelte, wobei die Vinylgruppe stets den Seitenrest R bildete. Im Fall des Seitenrests R' handelte es sich je nach Polymer um ein Wasserstoffatom, eine Methyl- sowie Aminogruppe. Den Seitenrest R'' bildete stets das Wasserstoffatom.

Bei den Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten der B-C-N-Keramiken zeigte sich, daß bei den bei 1200 °C ausgelagerten Proben in den noch amorphen B-C-N-Keramiken neben trigonal koordinierten Boratomen mit Stickstoff auch noch geringe Anteile an tetragonal koordinierten Boratomen mit Stickstoff vorliegen. Daneben existieren auch noch Bereiche von  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff. In den bei höheren Temperaturen (1600 °C) ausgelagerten Proben sind nur noch Bereiche von trigonal koordiniertem Bor, ähnlich wie im hexagonalen Bornitrid, neben Bereichen aus  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff vorzufinden. Die tetragonale Koordination der Boratome konnte nicht mehr detektiert werden. Es konnte bei den hier durchgeführten Untersuchungen an den B-C-N-Keramiken jedoch nicht geklärt werden, ob diese Bereiche vermischt oder voneinander separiert vorliegen.

Bei den Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten der Si-B-C-N-Keramiken an einigen Polysilazan-Systemen konnte herausgearbeitet werden, daß die Zusammensetzung des Ausgangspolymers einen wesentlichen Einfluß auf das Kristallisationsverhalten der entsprechenden Keramik hat. So konnte anhand der  $^{29}Si$ -MAS-NMR-Experimente an den drei Polyvinylsilazan-Systemen 3, 5 und 6 gezeigt werden, daß im Fall der Verbindung 5, dessen Polymer wegen der zusätzlichen Aminogruppe hochvernetzt vorliegt, die Anwesenheit von Siliciumnitrid-Einheiten in der amorphen Keramik bis 1500 °C die frühzeitige Zersetzung des amorphen Materials begünstigt, da oberhalb von 1500 °C in den  $^{29}Si$ -MAS-NMR-Spektren

nur noch Siliciumcarbid-Einheiten vorzufinden sind, d.h. daß sich das Siliciumnitrid im Gegenwart von freiem Kohlenstoff unter gleichzeitiger Ausbildung von Siliciumcarbid zersetzt hat [vgl. dazu Kap. 4.2.4]. Die Anwesenheit von freiem Kohlenstoff bis zu diesen Temperaturen (1500 °C) konnte mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Experimente nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu setzt bei den beiden anderen Polyvinylsilazan-Systemen 5 und 6, bei denen durch den Austausch einer hydroborierten Vinylgruppe durch eine hydroborierte Allylgruppe bzw. einer hydrosilylierten Vinylgruppe schon im Ausgangspolymer ein wesentlich höherer C-Gehalt vorliegt und sich daraus im amorphen Zustand eine Si-C-N-Matrix ausbildet, die Zersetzung erst bei einer Temperatur von 1800 bis 2000 °C ein. Dort konnte sowohl mit den  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Experimenten als auch im Fall der Verbindung 6 mit den  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Experimenten die Anwesenheit von Siliciumnitrid-Einheiten bis zu einer Temperatur von 1800 °C nachgewiesen werden. Außerdem ist den  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Experimenten der beiden Polyvinylsilazan-Systemen 5 und 6 zu entnehmen, daß die Kristallisation schon bei einer Auslagerungstemperatur von 1600 °C einsetzt, da dort eine Entmischung der ursprünglich amorphen Si-C-N-Matrix zu beobachten ist, wobei in den  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren zwei separierte Signale geringer Linienbreite auftauchen, die auf Siliciumnitrid- bzw. Siliciumcarbid-Einheiten zurückzuführen sind. Bei den entsprechenden  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Experimenten der Polyvinylsilazan-Systeme 3, 5 und 6 zeigte sich, daß die Spektren mit Ausnahme der Verbindung 3 nur bis zu einer Temperatur von 1600 °C das typische Linienprofil für trigonal koordinierte Boratome – ähnlich wie im hexagonalen Bornitrid – aufwiesen. Oberhalb von 1600 °C trat in den  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren im Fall der beiden Systeme 5 und 6 neben einer trigonalen auch noch eine tetragonale Koordination des Bors auf, das bedeutet, daß höchstwahrscheinlich die zusätzliche tetragonale Koordination des Bors bei beiden Si-B-C-N-Keramiken für deren späte Zersetzung verantwortlich ist, da normalerweise eine Bor-Dotierung die Zersetzung keramischer Materialien verzögert [10].

Wie aus den  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Experimenten des Polyhydridovinylsilazans 1 zu entnehmen ist, liegen bei allen hier untersuchten Proben, ausgelagert bei einer Temperatur von 1800 °C, neben Siliciumcarbid- auch noch Siliciumnitrid-Einheiten vor, jedoch variiert ihre relative Größe sowie Breite mit den jeweiligen aktuellen Auslagerungsbedingungen. So konnte bei der Probe (Auslagerungszeit: 3 Stunden; Stickstoffdruck: 10 bar), welche die höchste Kristallinität aufwies, im  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum neben der geringsten Linienbreite der NMR-Signale auch die höchste Signalintensität des Siliciumcarbids sowie die geringste Signalintensität des Siliciumnitrids beobachtet werden. Im Gegensatz dazu, besaßen die

Proben, welche unter einem höheren Druck von 100 bar ausgelagert wurden, eine wesentlich schlechtere Auflösung, das bedeutet, daß ein erhöhter Stickstoffdruck unabhängig von der jeweiligen Auslagerungszeit die Kristallisation verzögert.

## **5.3 Spin-Echo-Experimente an Si-B-C-N-Precursorkeramiken**

### **5.3.1 Vorbemerkung**

Im folgenden werden nun die Ergebnisse der  $^{11}\text{B}$ -Spinecho-Experimente an einigen ausgewählten, bormodifizierten Polysilazan- sowie Polysilylcarbodiimid-Systemen vorgestellt. Dabei handelt es sich im einzelnen um das Polyallylmethylvinylsilazan 5, das hydro-silylierte  $^{15}\text{N}$ -markierte Polyhydridovinylsilazan 7 sowie um das  $^{15}\text{N}$ -markierte Polyhydridovinylsilylcarbodiimid 8. Schließlich werden noch verschiedene borhaltige Precursorkeramiken im amorphen Zustand bei 1050 °C mit unterschiedlicher Zusammensetzung untereinander verglichen. Der Hintergrund für diese Hahnschen Spinecho-Experimente ist, daß damit homonukleare Abstände zwischen zwei benachbarten Kernen (hier  $^{11}\text{B}$ -Kerne) experimentell ermittelt werden können, woraus man zusätzliche Informationen über den strukturellen Aufbau in der ersten Koordinationssphäre dieser amorphen sowie kristallinen Materialien erhält.

Zu Vergleichszwecken wurden die  $^{11}\text{B}$ -Spinecho-Experimente auch an einer Modellverbindung durchgeführt, um abschätzen zu können, in welcher Größenordnung die  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -Abstände liegen müßten bzw. ob die experimentell ermittelten Abstände auch realistisch sind. Hierbei wurde das hexagonale Bornitrid verwendet, da bei zuvor durchgeführten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchungen an den hier untersuchten Polysilazan- bzw. Polysilylcarbodiimid-Systemen die Spektren über den gesamten untersuchten Temperaturbereich ein Linienprofil – ähnlich dem des hexagonalen Bornitrids [143] – aufwiesen.

## 5.3.2 $^{11}\text{B}$ -Spinecho-Experimente an bormodifizierten Polysilazanen

### 5.3.2.1 Polyallylmethylvinylsilazan 5

Im folgenden wird nun über die Ergebnisse der  $^{11}\text{B}$ -Spinecho-Experimente am Polyallylmethylvinylsilazan 5 berichtet. In Tab. 5.8 sind die für die bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediaten experimentell ermittelten  $T_2$ -Zeiten, berechneten homonuklearen zweiten Momenten sowie Bindungsabständen zusammengefaßt.

Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_2$ (in $\mu\text{s}$ )	$M_{2E}$ (in $\text{rad}^2/\text{s}^2$ )	$r_{\text{B-B}}$ ( $\text{\AA}$ )
400	180	$6.17 \cdot 10^7$	3.25
600	385	$1.35 \cdot 10^7$	4.19
800	555	$6.49 \cdot 10^6$	4.72
1050	625	$5.12 \cdot 10^6$	4.91
1400	385	$1.4 \cdot 10^7$	4.19
1600	238	$3.5 \cdot 10^7$	3.56
1800	217	$4.25 \cdot 10^7$	3.46

Tab. 5.8: Übersicht über für die bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediaten experimentell ermittelten  $T_2$ -Zeiten, berechneten homonuklearen zweiten Momenten sowie Bindungsabständen.

Betrachtet man nun die in Tab. 5.8 angegeben experimentell ermittelten  $T_2$ -Zeiten, so sind zwei Trends im Temperaturbereich zwischen 400 und 1800  $^{\circ}\text{C}$  zu erkennen. So zeigt sich, daß sich die experimentell ermittelten  $T_2$ -Zeiten mit steigender Thermolysetemperatur bis zu einer Temperatur von 1050  $^{\circ}\text{C}$  verlängern, wobei die maximale  $T_2$ -Zeit bei dem bei 1050  $^{\circ}\text{C}$  hergestellten Intermediat mit einem Wert von 625  $\mu\text{s}$  vorzufinden ist. Geht man nun zu den bei höheren Temperaturen hergestellten Intermediaten über, so ist dort wieder eine Abnahme der  $T_2$ -Zeiten zu verzeichnen, welche sich durch das bei 1800  $^{\circ}\text{C}$  hergestellte Intermediat mit einem Wert von 217  $\mu\text{s}$  widerspiegelt. Damit besitzt das bei 1050  $^{\circ}\text{C}$  hergestellte Intermediat das kleinste zweite Moment  $M_{2E} = 5.12 \cdot 10^6 \text{ rad}^2/\text{s}^2$  sowie den längsten  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -Abstand  $r_{\text{B-B}} = 4.91 \text{ \AA}$ . Oberhalb von 1050  $^{\circ}\text{C}$  verkürzen sich wieder – wie oben bereits erwähnt – die  $T_2$ -Zeiten mit steigender Thermolysentemperatur, welches ebenfalls wieder zu einer Erhöhung des zweiten Moment um ca. eine Zehnerpotenz führt [1800  $^{\circ}\text{C}$  Probe:  $M_{2E} = 4.25 \cdot 10^7 \text{ rad}^2/\text{s}^2$ ] und damit eine Verkürzung des  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -Abstands [1800  $^{\circ}\text{C}$  Probe:  $r_{\text{B-B}} = 3.46 \text{ \AA}$ ] bewirkt.

Wie oben bereits erwähnt, wurden die  $^{11}\text{B}$ -Spinecho-Experimente auch am hexagonalen Bornitrid durchgeführt. Dabei konnte experimentell ein  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -Abstand von  $2.42 \text{ \AA}$  ( $T_2 = 82 \text{ \mu s}$ ,  $M_{2E} = 3.0 \cdot 10^8 \text{ rad}^2/\text{s}^2$ ) ermittelt werden. Ein Vergleich mit in der Literatur [162-164] angegebenen  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -Abständen für hexagonales Bornitrid zeigt, daß die Bindungsabstände in der gleichen Größenordnung liegen, da dort ein  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -Abstand für das hexagonale Bornitrid von  $2.51 \text{ \AA}$  angegeben wird und damit im Fall des hexagonalen Bornitrids Experiment und Literaturwert sehr gut übereinstimmen. Diese weichen jedoch sehr stark von denen für das Polysilazan-System ermittelten Abständen ab. Ein Grund hierfür könnte sein, daß es sich im Fall des Polysilazan-Systems um keine idealisierte Waben- bzw. Schichtstruktur wie beim hexagonalen Bornitrid (Abb. 5.53) mehr handelt, da die  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -Abstände durchschnittlich um  $2 \text{ \AA}$  länger als im hexagonalen Bornitrid sind. Vielmehr muß man hier im BN-Bereich davon ausgehen, daß dort keine Fernordnung auftritt und wie in einem Glas Bindungslängen und -winkelverteilungen zu diskutieren sind. Für eine abschließende Diskussion fehlen allerdings noch weitere experimentelle Daten.

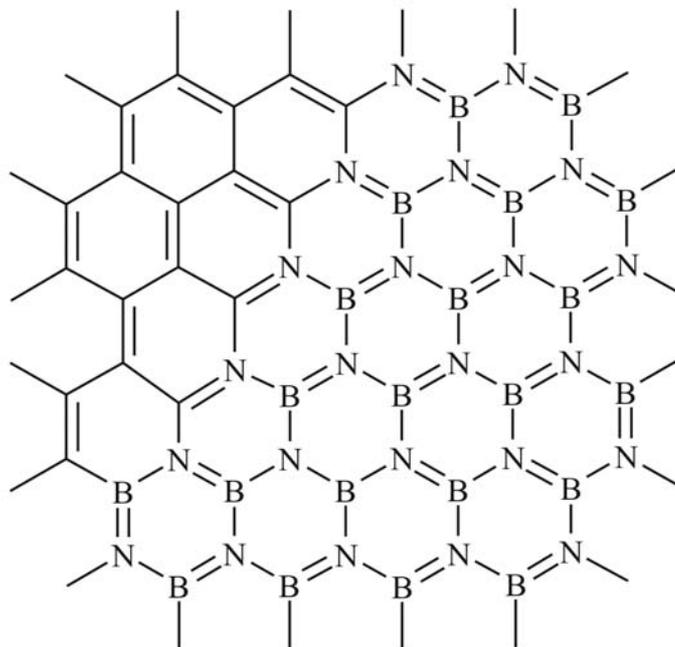


Abb.5.53: Ausschnitt aus der idealen Waben- bzw. Schichtstruktur im hexagonalen Bornitrid.

### 5.3.2.2 Hydrosilyliertes <sup>15</sup>N-markiertes Polyhydridovinylsilazan 6

In Tab. 5.9 werden die Ergebnisse der <sup>11</sup>B-Spin echo-Experimenten am hydrosilylierten <sup>15</sup>N-markierten Polyhydridovinylsilazan 6 zusammengefaßt.

Temperatur (°C)	T <sub>2</sub> (in µs)	M <sub>2E</sub> (in rad <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> )	r <sub>B-B</sub> (Å)
1050	500	8.0*10 <sup>6</sup>	4.57
1400	625	5.12*10 <sup>6</sup>	4.91
1600	833	2.88*10 <sup>6</sup>	5.41
1800	556	6.5*10 <sup>6</sup>	4.72
1960	303	2.22*10 <sup>7</sup>	3.85

Tab. 5.9: Übersicht über für die bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate experimentell ermittelten T<sub>2</sub>-Zeiten, berechneten homonuklearen zweiten Momenten sowie Bindungsabständen.

Aus den in Tab. 5.9 angegebenen T<sub>2</sub>-Zeiten wird ersichtlich, daß diese mit Ausnahme der bei 1600 °C hergestellten Probe in der gleichen Größenordnung wie beim zuvor besprochenen Polysilazan-System liegen, da für die bei 1050 sowie 1400 °C hergestellten Intermediate T<sub>2</sub>-Zeiten von 500 sowie 625 µs ermittelt werden konnten. Die für die beiden Intermediate berechneten <sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B-Abstände liegen bei 4.57 sowie 4.91 Å [vgl. dazu Tab. 5.9]. Das bedeutet, daß hier die <sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B-Abstände – bedingt durch die hohen Temperaturen oder durch den Einbau von Atomen wie z.B. Kohlenstoff – ebenfalls um 2 Å gegenüber denen im hexagonalen Bornitrid verlängert sind. Zum Schluß sei noch erwähnt, daß die längste T<sub>2</sub>-Zeit, das kleinste zweite Moment und folglich der größte <sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B-Abstand für das bei 1600 °C hergestellte Intermediat ermittelt wurde.

### 5.3.3 <sup>11</sup>B-Spinecho-Experimente an bor-modifizierten Polysilylcarbodiimiden

#### 5.3.3.1 <sup>15</sup>N-markiertes Polyhydridovinylsilylcarbodiimid 8

In Tab. 5.10 sind im Unterschied zu Tab. 5.9 die Ergebnisse der <sup>11</sup>B-Spinecho-Experimente am <sup>15</sup>N-markierten Polyhydridovinylsilylcarbodiimid 8 aufgezeigt.

Temperatur (°C)	T <sub>2</sub> (in μs)	M <sub>2E</sub> (rad <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> )	r <sub>B-B</sub> (Å)
400	200	5.0*10 <sup>7</sup>	3.36
600	238	3.5*10 <sup>7</sup>	3.56
800	556	6.5*10 <sup>6</sup>	4.72
1050	500	8.0*10 <sup>6</sup>	4.57

Tab. 5.10: Übersicht über für die bei den angegebenen Temperaturen hergestellten Intermediate experimentell ermittelten T<sub>2</sub>-Zeiten, berechneten homonuklearen zweiten Momenten sowie Bindungsabständen.

Ein Vergleich der hier in Tab. 5.10 angegebenen Daten mit denen der zuvor untersuchten und besprochenen Polysilazan-Systeme zeigt, daß diese in der gleichen Größenordnung liegen, da z.B. für die beiden bei 800 und 1050 °C hergestellten Intermediate <sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B-Abstände von 4.72 und 4.57 Å ermittelt wurden, d.h. auch bei diesem System sind die <sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B-Abstände durchschnittlich um 2 Å verlängert. Hier konnte für das bei 800 °C hergestellte Intermediat die längste T<sub>2</sub>-Zeit, das kleinste zweite Moment sowie der größte <sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B-Abstand ermittelt werden.

### 5.3.4 Vergleich borhaltiger Precursorkeramiken bei unterschiedlicher Zusammensetzung

Zum Abschluß der <sup>11</sup>B-Spinecho-Experimente an Si-B-C-N-Precursorkeramiken werden noch die Ergebnisse borhaltiger polymerer Precursoren unterschiedlicher Zusammensetzung, die zuvor einer Temperaturbehandlung von 1050 °C unterzogen wurden, d.h. die sich im amorphen Zustand befinden, vorgestellt und miteinander verglichen. Es handelt sich dabei bei den borhaltigen Precursoren um das <sup>15</sup>N-markierte Polyhydrido- 1 bzw. Polymethylvinylsilazan 2, das <sup>15</sup>N-markierte Polyhydridovinylsilylcarbodiimid 8, das hydrosilylierte <sup>15</sup>N-markierte Polyhydridovinylsilazan 6 sowie das Polyallylmethylvinylsilazan 5.

Temperatur (°C)	Probe	T <sub>2</sub> (in μs)	M <sub>2E</sub> (in rad <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> )	r <sub>B-B</sub> (Å)
1050	<u>1</u>	476	8.8*10 <sup>6</sup>	4.49 (exp.)
1050	<u>2</u>	476	8.8*10 <sup>6</sup>	4.49 (exp.)
1050	<u>8</u>	500	8.0*10 <sup>6</sup>	4.57 (exp.)
1050	<u>6</u>	500	8.0*10 <sup>6</sup>	4.57 (exp.)
1050	<u>5</u>	625	5.1*10 <sup>6</sup>	4.91 (exp.)

Tab. 5.11: Übersicht über für die im amorphen Zustand borhaltiger polymerer Precursoren unterschiedlicher Zusammensetzung experimentell ermittelten T<sub>2</sub>-Zeiten, berechneten homonuklearen zweiten Momenten sowie Bindungsabständen.

Vergleicht man nun die in Tab. 5.11 angegebenen Daten, so wird ersichtlich, daß bei allen hier untersuchten Polysilazan- sowie Polysilylcarbodiimid-Systemen im amorphen Zustand die experimentell ermittelten T<sub>2</sub>-Zeiten in der gleichen Größenordnung von 500 bis 600 μs liegen, d.h. verglichen mit denen für das hexagonale Bornitrid ca. um den Faktor 5-7 verlängert haben. Bezieht man noch die zweiten Momente M<sub>2E</sub> mit ein, so sind diese im Fall der hier untersuchten Polysilazan- sowie Polysilylcarbodiimid-Systemen durchschnittlich um zwei Zehnerpotenzen kleiner verglichen mit denen im hexagonalen Bornitrid [M<sub>2E</sub> = 3.8\*10<sup>8</sup> rad<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>], d.h. in all diesen Polysilazan- sowie Polysilylcarbodiimid-Systemen müßten bedingt durch die Anwesenheit von Kohlenstoff verdünnte BN-Bereiche vorliegen, welches sich auch durch die im Durchschnitt um 2 Å verlängerten <sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B-Abstände gegenüber denen im hexagonalen Bornitrid widerspiegelt.

## 5.4 Doppelresonanzexperimente an Si-B-C-N-Precursorkeramiken

### 5.4.1 Vorbemerkung

In dem nun folgenden Kapitel wird über die Ergebnisse der  $^{11}\text{B}\{^{15}\text{N}\}$ -REDOR-Experimente an zwei verschiedenen bormodifizierten Polysilazanen sowie eines Polysilylcarbodiimids berichtet und anschließend diskutiert. Im einzelnen handelt es sich bei den Polysilazanen um das  $^{15}\text{N}$ -markierte Polyhydrido- 1 bzw. Polymethylvinylsilazan 2 sowie bei dem Polysilylcarbodiimid um das  $^{15}\text{N}$ -markierte Polyhydridovinylsilylcarbodiimid 8. Dabei stellte sich im Fall der  $^{11}\text{B}$ - bzw.  $^{15}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen heraus, daß im amorphen Zustand bei einer Thermolysetemperatur von 1050 °C diese drei Systeme aus planaren Bornitrid-Einheiten aufgebaut sind, bei denen sowohl die Boratome von drei Stickstoffatome als auch die Stickstoffatome von drei Boratomen umgeben sind, d.h. jeweils eine trigonal planare Koordination vorliegt. Um noch mehr Informationen über den molekularen Aufbau dieser drei Systeme im amorphen Zustand hinsichtlich dieser beiden Kerne ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) zu erhalten, wurden zusätzlich  $^{11}\text{B}\{^{15}\text{N}\}$ -REDOR-Experimente an den drei zuvor erwähnten Systemen durchgeführt. Dabei lassen sich aus den experimentell ermittelten  $^{11}\text{B}\{^{15}\text{N}\}$ -REDOR-Kurven die dipolare Kopplungskonstante und daraus den Abstand zwischen zwei verschiedenen Kernen bestimmen.

### 5.4.2 $^{11}\text{B}\{^{15}\text{N}\}$ -REDOR-Experimente an bormodifizierten Polysilazanen sowie an einem Polysilylcarbodiimid

In Abb. 5.54 sind die experimentell ermittelten  $^{11}\text{B}\{^{15}\text{N}\}$ -REDOR-Kurven der drei zuvor erwähnten Polysilazan- sowie Polysilylcarbodiimid-Systeme im amorphen Zustand, deren Proben zuvor einer Temperaturbehandlung von 1050 °C unterzogen wurden, dargestellt. Vergleicht man nun die REDOR-Kurven der drei Systeme untereinander, so zeigt sich, daß im Fall des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinylsilazans 1 nach einem anfänglich schnellen Anstieg, das REDOR-Differenzsignal im Gegensatz zu den beiden anderen Systemen auf einen Wert von 1 ansteigt und damit bei diesem System eine komplette Unterdrückung der Echos durch eine vollständige Wiedereinführung der dipolaren Kopplungen erreicht wird.

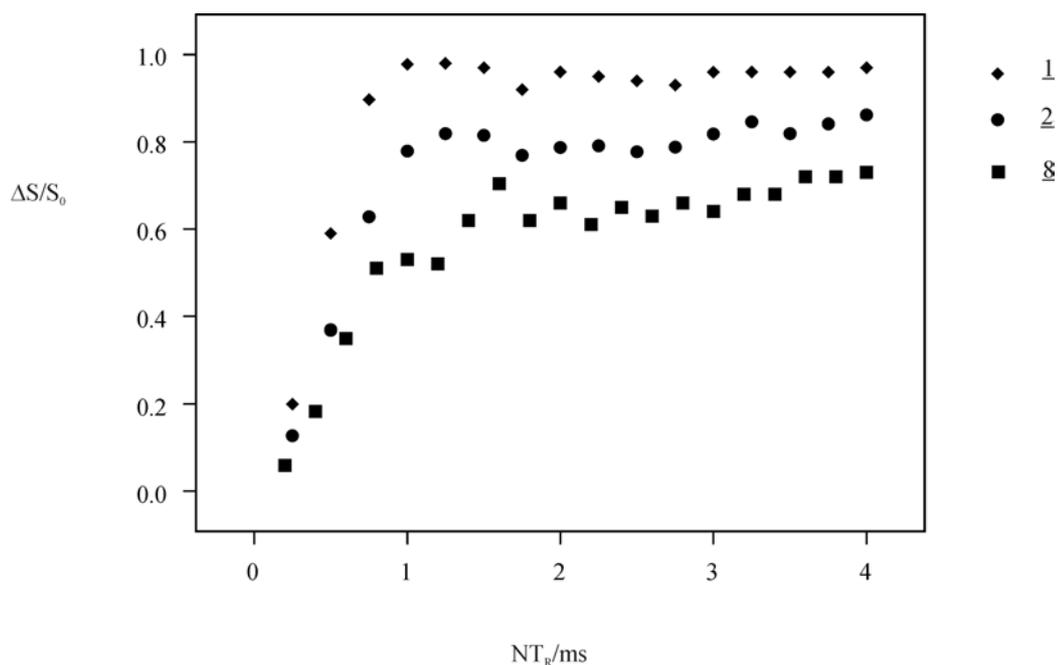


Abb. 5.54: Experimentell ermittelte  $^{11}\text{B}\{^{15}\text{N}\}$ -REDOR-Kurven von drei verschiedenen Polysilazan- bzw. Polysilylcarbodiimid-Systemen im amorphen Zustand.

Aus der Literatur [77,78] ist bekannt, daß normalerweise eine vollständige Wiedereinführung der dipolaren Kopplungen auch ein Maß für deren Stärke ist, so kann man im Fall des  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinyllsilazans 1 davon ausgehen, daß dort die stärkste dipolare Kopplung zwischen den beiden betrachteten Kernen vorliegt und diese folglich den kürzesten  $^{11}\text{B}$ - $^{15}\text{N}$ -Bindungsabstand besitzt. Bei den beiden anderen Systemen steigt das REDOR-Differenzsignal dagegen nur maximal auf einen Wert von 0.7 für das  $^{15}\text{N}$ -markierte Polymethylvinyllsilazan 2 bzw. 0.5 – 0.65 für das  $^{15}\text{N}$ -markierte Polyhydridovinyllsilylcarbodiimid 8. Man kann hier also davon ausgehen, daß schwächere dipolare Kopplungen vorliegen, welches zu einer Verlängerung der  $^{11}\text{B}$ - $^{15}\text{N}$ -Bindungsabstände führt. Bestätigt wird dies, durch die in Tab. 5.11 zusammengefaßten  $^{11}\text{B}$ - $^{15}\text{N}$ -Bindungsabstände. Die Berechnung der  $^{11}\text{B}$ - $^{15}\text{N}$ -Bindungsabstände erfolgte über das zweite Moment  $M_2$  der Anfangssteigung der jeweiligen  $^{11}\text{B}\{^{15}\text{N}\}$  REDOR-Kurven nach Gl. (2.66), die nach Gl. (2.67) umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des Bindungsabstandes ist [vgl. dazu Kapitel 2.3.3.5]. Im Gegensatz zu den Systemen 2 und 8 wurde bei dem  $^{15}\text{N}$ -markierten Polyhydridovinyllsilazan 1 ein kürzerer  $^{11}\text{B}$ - $^{15}\text{N}$ -Bindungsabstand ermittelt.

Temperatur (°C)	Probe	M <sub>2</sub> (in rad <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> )	r <sub>B-N</sub> (Å)
-	h-BN	-	1.45 [165] <sup>1</sup>
-	h-BN	-	3.33 [165] <sup>2</sup>
1050	<u>1</u>	5.8*10 <sup>6</sup>	2.53 (exp.)
1050	<u>2</u>	5.0*10 <sup>6</sup>	2.59 (exp.)
1050	<u>8</u>	3.7*10 <sup>6</sup>	2.73 (exp.)

Tab. 5.11: Übersicht über die aus den <sup>11</sup>B{<sup>15</sup>N}-REDOR-Kurven der drei hier untersuchten Systeme ermittelten zweiten Momenten sowie <sup>11</sup>B-<sup>15</sup>N-Bindungsabständen. Zum Vergleich sind noch die <sup>11</sup>B-<sup>15</sup>N-Bindungsabstände im hexagonalen Bornitrid [165] aufgelistet (<sup>1</sup> Abstand innerhalb einer Schicht; <sup>2</sup> Interschichtabstand).

So beträgt der <sup>11</sup>B-<sup>15</sup>N-Bindungsabstand im Fall des <sup>15</sup>N-markierten Polyhydridovinylosilazans 1 2.53 Å, während dieser bei den beiden anderen Verbindungen 2 und 8 eine Länge von 2.59 bzw. 2.73 Å besitzt. Der Vergleich der Werte mit denen aus der Literatur [165] zeigt, daß alle aus den <sup>11</sup>B{<sup>15</sup>N}-REDOR-Kurven ermittelten Abstände um 1 Å bzgl. des B-N-Abstands im hexagonalen Bornitrid innerhalb der Schichten (r<sub>B-N</sub> (Å) = 1.45) zu lang und zwischen den Schichten (r<sub>B-N</sub> (Å) = 3.33) um 1 Å zu kurz ist. Daher muß man davon ausgehen, daß man bei den hier untersuchten Systemen von einer idealisierten Waben- bzw. Schichtstruktur - wie sie normalerweise im hexagonalen Bornitrid auftritt - absehen muß, da die B-N-Abstände entweder zu kurz oder zu lang sind. Greift man noch auf die Ergebnisse der <sup>11</sup>B-Spinecho-Experimente an den drei hier untersuchten Systeme zurück, so stehen diese in Einklang mit denen der hier gefundenen Ergebnissen, da dort eine Verlängerung der B-B-Abstände um 2 Å beobachtet werden konnte. Zieht man nun zum Verständnis der aus den <sup>11</sup>B{<sup>15</sup>N}-REDOR- bzw. <sup>11</sup>B-Spinecho-Experimenten gefundenen Ergebnissen die Schichtstruktur des hexagonalen Bornitrids heran, so zeigt sich, daß eine Verlängerung des B-N-Abstands um 1 Å gleichzeitig auch eine Verlängerung des B-B-Abstands mit sich bringt. Mißt man nun die Abstände aus und verlängert den B-N-Abstand um 1 Å, so zeigt sich, daß sich der B-B-Abstand um ca. 2 Å verlängert hat, wie es bei den <sup>11</sup>B-Spinecho-Experimenten der Fall war. Betrachtet man zum Schluß noch die Form der in Abb. 5.54 dargestellten REDOR-Kurven und vergleicht diese mit Kurven aus der Literatur [82,83] für z.B. ein Vier-Spinsystem (SI<sub>3</sub>-System) [vgl. dazu Kapitel 2.3.3.5], wie es bei unseren Systemen aufgrund der zuvor durchgeführten <sup>11</sup>B- bzw. <sup>15</sup>N-NMR-Untersuchungen zu erwarten wäre, so erkennt man, daß im Fall der beiden Polysilazan-Systeme eine trigonal-planare Umgebung der Boratome mit

Stickstoff vorliegt, während man bei dem Polysilylcarbodiimid-System auf eine trigonal-pyramidale Umgebung des Bors mit Stickstoff schließen kann. Im Fall der beiden Polysilazan-Systeme decken sich die Ergebnisse der  $^{11}\text{B}\{^{15}\text{N}\}$ -REDOR-Experimente mit denen der bereits zuvor durchgeführten  $^{11}\text{B}$ - bzw.  $^{15}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen, da dort ebenfalls eine trigonal-planare Koordination des Bors bzw. Stickstoffs beobachtet werden konnte. Im Fall des Polysilylcarbodiimid-Systems zeigt der qualitative Vergleich der experimentell und theoretisch berechneten REDOR-Kurven, daß hier eine trigonal-pyramidale Koordination der Boratome vorliegen sollte, was im Widerspruch zu den entsprechenden  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren steht. Eine endgültige Diskussion dieser Befunde ist noch verfrüht. Hier müssen erst noch weitere Experimente durchgeführt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die hier gefundenen Ergebnisse der  $^{11}\text{B}\{^{15}\text{N}\}$ -REDOR-Experimente mit denen der zuvor durchgeführten  $^{11}\text{B}$ -Spin-echo-Experimenten dahingehend übereinstimmen, daß eine im Vergleich zum hexagonalen Bornitrid Verlängerung des B-N-Abstandes um  $1 \text{ \AA}$  als auch eine Verlängerung des B-B-Abstands um  $2 \text{ \AA}$  beobachtet wird. Beide Befunde sprechen dafür, daß man in den hier untersuchten keramischen Materialien von der hexagonalen BN-Struktur absehen muß und es sich eher um „glasartige“ Strukturen handeln muß. Endgültige Aussagen über den Aufbau der BN-Einheiten oder über die Fernordnung sind derzeit noch nicht möglich.

## 6 Experimentelle Durchführung

### 6.1 Synthese der Precursorpolymere

Die Synthese aller in dieser Arbeit untersuchten Precursorpolymere wurde am Max-Planck-Institut für Metallforschung im Pulvermetallurgischen Laboratorium in Stuttgart durchgeführt. Tabelle 6.1 zeigt eine Übersicht über die eingesetzten Precursorpolymere sowie die dazugehörigen Literaturstellen, aus der die Synthesevorschriften entnommen sind.

	R	R'	Synthese
<b>Polysilazane</b> [RR'SiNH] <sub>n</sub>	CH(B=)CH <sub>3</sub>	H	[114]
	CH(B=)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	[114]
	CH(B=)CH <sub>3</sub>	NH	[114]
	CH(B=)C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	[116]
	(CH(B=)CH <sub>3</sub> )SiH <sub>2</sub> CH=CH <sub>3</sub>	H	[117]
	(CH(B=)CH <sub>3</sub> )SiH(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>3</sub>	H	[117]
	<b>Polysilazane</b> [RR'SiN(CH <sub>3</sub> )] <sub>n</sub>	CH(B=)CH <sub>3</sub>	H
<b>Polysilylcarbodiimide</b> [RR'SiNCN] <sub>n</sub>	CH(B=)CH <sub>3</sub>	H	[119,120]
	CH(B=)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	[119,120]

Tab. 6.1: Übersicht über die Synthesevorschriften für die Precursorpolymere, die im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der Festkörper-NMR-, ESR- sowie FT-Raman-Spektroskopie untersucht wurden

### 6.2 Probenpräparation

Alle Thermolysezwischenstufen wurden mit Hilfe des in Abb. 5.1 dargestellten Temperaturprogramms aus den jeweiligen Precursormaterialien hergestellt. Für die Thermolyse stand ein Ofen der Firma Gero vom Typ HTRV 40-250 zur Verfügung. Dabei wurden 1 bis 2 g des Ausgangspolymers in ein Schlenk-Rohr aus Aluminiumoxid oder Quarzglas gegeben und in Abhängigkeit des Ausgangspolymers in Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre thermisch behandelt. Das Temperaturprogramm des Ofens hatte dabei folgende Einstellungen: zunächst

wurde das Ausgangspolymer in Schritten von 1K/min auf die gewünschte Temperatur erhitzt, danach 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und zum Schluß in Schritten von 2K/min auf Raumtemperatur wieder abgekühlt.

### 6.3 NMR-Messungen

Die NMR-Spektren aller untersuchten Kerne ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{15}\text{N}$  und  $^1\text{H}$ ) wurden an einem Festkörper-NMR-Spektrometer der Firma Bruker – MSL 300 – bei einer Feldstärke von 7.05 T aufgenommen. Sämtliche Messungen fanden in Probenköpfen der Firma Bruker (HP WB 73A MAS 4 BL CP BB VTN, Frequenzbereich: 40 – 122 MHz, Bornitrid-Stator und HP WB 73A MAS 4 BL CP BB WVT, Frequenzbereich: 30 – 122 MHz, Magnesiumoxid-Stator) unter MAS-Bedingungen (magic angle spinning) sowie teilweise unter statischen Bedingungen statt. Die hierfür verwendeten Rotoren hatten einen Außendurchmesser von 4 mm bei einer Länge von 15 mm und konnten eine Füllmenge an Probenmaterial von 0.1 ml fassen. Im Rahmen der  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Untersuchungen wurde zusätzlich ein Hochgeschwindigkeitsprobenkopf der Firma Bruker (HP WB 73A MAS BL 2.5 CP BB VTN, Frequenzbereich: 40 – 122 MHz) mit einem Bornitrid-Stator verwendet, der für eine Probenrotation von bis zu 35 kHz ausgelegt war. Die hierfür verwendeten Rotoren hatten dabei einen Außendurchmesser von 2.5 mm bei einer Länge von 12 mm und konnten ein Probenvolumen von 12  $\mu\text{l}$  fassen. Bei den mit einem Bornitrid-Stator ausgestatteten Probenköpfen hatte man das Problem eines Hintergrundsignals von Bornitrid, so daß diese Probenköpfe für die  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Untersuchungen ungeeignet waren.

Die Messung der  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektren erfolgte bis zu einer Temperatur von 600 °C mit dem CP-MAS-Experiment. Oberhalb von 600 °C wurde die Einpuls-Sequenz eingesetzt, während für die  $^{11}\text{B}$ - und  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren die Einpuls-Sequenz über den gesamten untersuchten Temperaturbereich verwendet wurde. Die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektren erfolgte unter gleichzeitiger Protonenbreitbandentkopplung. Die dabei verwendeten Pulslängen betragen bei den  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$  und  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Untersuchungen 4.0  $\mu\text{s}$  ( $\pi/2$ -Impuls), bei den  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Untersuchungen 5.5  $\mu\text{s}$  ( $\pi/2$ -Impuls) sowie bei den  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Studien 1.2  $\mu\text{s}$  ( $\pi/6$ -Impuls). Im Falle der Aufnahme der  $^{11}\text{B}$ -SATRAS-NMR-Spektren betrug die verwendete Pulslänge nur 0.6  $\mu\text{s}$  ( $\pi/12$ -Impuls für tetraedrisch koordiniertes Bor, sowie  $\pi/6$ -Impuls für trigonal koordiniertes Bor), um eine ausreichende Anregung des sich über 2.5 MHz reichenden Frequenzbereichs zu erhalten. Desweiteren wurde in Falle der Aufnahme der  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren, die bei einer

Probenrotation von bis zu 35 kHz durchgeführt wurden, eine Pulslänge von 2  $\mu\text{s}$  ( $\pi/2$ -Impuls) verwendet.

	$^{13}\text{C}$	$^{29}\text{Si}$	$^{11}\text{B}$	$^{15}\text{N}$	$^1\text{H}$
<i>Meßfrequenz (MHz)</i>	75.47	59.62	96.26	30.42	300.13
<i>Spektrale Breite</i>	50 kHz	40 kHz	100 kHz (CT) 2.5 MHz (ST)	50 kHz	200 kHz
<i>Wiederholzeiten</i>	6 s – 5 min	6 s – 5 min	2 – 3 s (CT) 1 s (ST)	4 s – 1 min	2 – 10 s
<i>Zahl der Akkumulationen</i>	1024 – 2048 (CP) 100 – 250 (SP)	1024 – 2048 (CP) 100 – 250 (SP)	1024 - 4096 (CT) > 50000 (ST)	1024 – 4096 (CP) 100 – 250 (SP)	512 - 1024
<i>Pulslänge (<math>\mu\text{s}</math>)</i>	4.0 ( $\pi/2$ )	4.0 ( $\pi/2$ )	1.2 ( $\pi/6$ ) (CT) 0.6 ( $\pi/12$ ) (ST)	5.5 ( $\pi/2$ )	2.0/4.0 ( $\pi/2$ )
<i>Spinnraten (kHz)</i>	5	5	10 – 12 kHz	5	12 bzw. 34.5
<i>Exponentielle Multiplikation</i>	bis 250 Hz	bis 250 Hz	bis 500 Hz	bis 250 Hz	bis 250 Hz
<i>Externer Standard</i>	Adamantan	$\text{Q}_8\text{M}_8$	$\text{H}_3\text{BO}_3$ (aq.)	$^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
<i>Referenz-Substanz</i>	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

Tab. 6.2: Meßparameter der Kreuzpolarisations (CP)- bzw. Einpuls (SP)- Experimente für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kerne. Die Abkürzungen „CT“ bzw. „ST“ stehen für Zentral- bzw. Satellitenübergang.

Bei den  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{15}\text{N}$ -Kernen wurden neben der bereits erwähnten Einpulsfolge auch Doppelresonanzpulsfolgen wie das Kreuzpolarisationsexperiment (CP oder RAMP-CP) sowie das Inversion-Recovery-Cross-Polarization-Experiment (IRCP) verwendet. Beim Einsatz des Kreuzpolarisationsexperiments (CP) betrug die Stärke des eingestrahlten Spin-Lock-Feldes im Falle von  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  (62.5 kHz) und bei  $^{15}\text{N}$  (45.5 kHz), während die Kontaktzeit in der Regel bei 3 ms ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) bzw. 5 ms ( $^{15}\text{N}$ ) lag. Zudem wurde bei Verwendung der RAMP-CP-Technik ( $^{15}\text{N}$ ) die Kontaktzeit (5 ms) in 25 Stufen mit jeweils einer Länge von 200  $\mu\text{s}$  aufgeteilt. Die Zeit bis zur Wiederholung der Impulssequenz betrug in allen drei Fällen ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{15}\text{N}$ ) zwischen 4 und 8s. Die Spinnrate betrug wie schon im Fall der Einpuls-Experimente 5 kHz. Die Zahl der Datenakkumulationen lag im Falle von  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  zwischen

1024 und 2048 im Bereich tieferer Temperaturen (Precursor bis 600 °C), während im Falle von  $^{15}\text{N}$  über den gesamten Temperaturbereich (Precursor bis 1050 °C) Werte von bis zu 4000 gewählt wurden. Im Bereich tieferer Temperaturen (Precursor bis 400 °C) wurde zusätzlich bei den  $^{13}\text{C}$ -Kernen das IRCP-Experiment eingesetzt. Dabei betrug auch hier die Stärke des Spin-Lock-Feldes 62.5 kHz. Die Kreuzpolarisationszeit (CP) wurde hierbei wahlweise zu 1500  $\mu\text{s}$  (klassisches IRCP-Experiment) bzw. zu 40  $\mu\text{s}$  („methylene only“-Subspectrum) gewählt, während die Polarisationsinversionszeit (PI-Zeit) jeweils 37  $\mu\text{s}$  betrug. Wie im Fall der CP-Experimente betrug die Spinnrate 5 kHz und die Zahl der Datenakkumulationen lag im wesentlichen bei einem Wert von 1024 bis 2048. Die Spektren erhielt man aus den FIDs durch Fouriertransformation, einer exponentiellen Multiplikation und sowie einer anschließenden Phasenkorrektur. Gegebenenfalls folgte auf die Phasenkorrektur der Spektren noch eine Basislinienkorrektur. Durch Messung eines externen Standards wurden die chemischen Verschiebungswerte geeicht und auf die eines jeden Kerns festgelegte Referenzsubstanz bezogen.

Außerdem wurde zu den bereits erwähnten Einpulsexperimenten bei den  $^{11}\text{B}$ -Kernen noch statische  $^{11}\text{B}$ -Spinecho-Experimente durchgeführt. Hierbei lagen die verwendeten Pulslängen bei 1.8  $\mu\text{s}$  ( $\pi/4$ -Impuls) bzw. 3.6  $\mu\text{s}$  ( $\pi/2$ -Impuls). Die  $\tau$ -Werte, also der Abstand zwischen zwei Impulsen, lagen bei reinem hexagonalem Bornitrid im Bereich von 10 bis 100  $\mu\text{s}$ , während sie im Fall der untersuchten Si-B-C-N-Precursorkeramiken im Bereich von 10 bis 800  $\mu\text{s}$  betrugen. Die Zeit bis zur Wiederholung der Impulssequenz betrug bis zu 30s. Für die Zahl der Datenakkumulationen wurde in allen Fällen Werte von 32 und 64 gewählt. In Tabelle 6.2 sind die Meßparameter für die einzelnen Kerne nochmals zusammengestellt.

### 6.3.1 REDOR-Experimente

Die REDOR-Experimente wurden an einem Avance DSX 400 Spektrometer der Firma Bruker mit einer Feldstärke 9.4 T bei der gleichnamigen Firma durchgeführt. Die Messungen fanden in einem 4 mm Tripelresonanz-Probenkopf (HP WB 73A MAS 4 BL CP Triple) statt, der speziell für die Durchführung des Experiments auf die beiden benötigten Frequenzen von der Firma Bruker verändert und abgestimmt wurde. So lagen die Meßfrequenzen für den X-Kanal ( $^{11}\text{B}$ ) bei 128.38 MHz sowie für den Y-Kanal ( $^{15}\text{N}$ ) bei 40.548 MHz. Zudem wurden zwischen den Probenkopf und Vorverstärker entsprechende Bandpassfilter geschaltet. Von der Spektrometerseite her standen zwei Heterokern-Verstärker zur Verfügung. Für  $^{11}\text{B}$  wurde ein 1 kW-Verstärker (X-Kanal) benutzt, für  $^{15}\text{N}$  einen 300 W-Verstärker (Y-Kanal), der bei voller Leistung betrieben wurde. Darüber hinaus wurde die softwaregesteuerte

Abschwächung (power level „pl“) des 1 kW-Verstärkers auf eine „mittlere Leistung“ festgesetzt. Die bei den REDOR-Experimenten eingesetzten Rotoren waren die selben wie bei den CP- sowie Einpuls-Experimenten eingesetzten Rotoren. Zudem wurden die jeweiligen Experimente mit und ohne  $\pi$  (I)-Pulse direkt aufeinander folgend mit dem gleichen Pulsprogramm realisiert, wobei die Leistung dieser Pulse jeweils ein- (pl(X) = 8.1 dB, bzw. pl(Y) = 6 dB) und ausgeschaltet (pl = 120 dB) wurde. Die einzelnen Pulslängen wurden am Signal direkt optimiert, indem durch Variation der S-Pulslängen ein Intensitätsmaximum, durch Variation der I-Pulslängen ein Minimum gesucht wurde. Die Rotationsgeschwindigkeiten lagen bei 8000 bzw. 10000 Hz. Die typischen Pulslängen auf den einzelnen Kanälen sowie weitere Meßparameter können der Tab. 6.3 entnommen werden.

I{S}	<sup>15</sup> N{ <sup>11</sup> B}
$\pi/2$ (S)	2 $\mu$ s
$\pi$ (S)	5.6 $\mu$ s
$\pi$ (I)	10.4 $\mu$ s
Wiederholzeit	2 s
Zahl der Akkumulationen	128/400
Länge der Rotorperiode	100/125 $\mu$ s
Spektrale Breite	200000 Hz

Tab. 6.3: Meßbedingungen für die REDOR-Experimente.

## 6.4 ESR-Messungen

Die Aufnahme der ESR-Spektren erfolgte an einem Bruker EMX ESR-Spektrometer bei einer Feldstärke von 9.5 GHz (X-Band) bei einer Leistung von 10 mW. Das verwendete Magnetfeld hatte dabei eine Stärke von 338.0 mT. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur (25 °C) durchgeführt. Die Untersuchung der fein verriebenen keramischen Proben erfolgte in einem speziellen Kapillar-Röhrchen, das in das Spektrometer eingebracht war.

## 6.5 FT-Raman-Messungen

Die Aufnahme der FT-Raman-Spektren erfolgte an einem Bruker IFS 100 FT-Raman-Spektrometer. Der Wellenlängenbereich des hier verwendeten Laserlichtes lag im NIR. Die Leistung des Lasers wurde zu 200 bis 500 mW gewählt. Die zu untersuchenden Proben wurden in eine zum Spektrometer gehörige Meßvorrichtung gebracht und anschließend vermessen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur (25 °C) durchgeführt.

## 6.6 Rechnungen

### 6.6.1 DeMon

Zur theoretischen Berechnung der  $^{11}\text{B}$  und  $^{15}\text{N}$  chemischen Verschiebungswerte für verschiedene, im Verlauf der Thermolyse sowie Kristallisation auftretenden  $^{11}\text{B}$ - und  $^{15}\text{N}$ -Umgebungen wurde das Programm DeMon herangezogen, das auf der Dichtefunktionaltheorie beruht [133,134]. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in den Tab. B.1 und B.2 im Anhang zusammengestellt.

Bei der praktischen Durchführung ging man dabei so vor, daß man zunächst in einer Eingabe-Datei die strukturellen Daten (kartesischen Koordinaten) der dazugehörenden Baugruppe und die bei der Berechnung zu verwendenden Basis-Sätze (stets IGLO-II) festlegt. Anschließend wurde die Elektronenstruktur für die betrachtete Struktureinheit berechnet. In einem nachfolgenden Schritt wurden hieraus die chemischen Verschiebungswerte (isotroper Wert sowie die einzelnen Tensorwerte im PAS) für sämtliche in der Struktureinheit enthaltenen Atomkerne ermittelt. Die so erhaltenen chemischen Verschiebungswerte wurden schließlich wieder auf den jeweiligen Standard [ $^{11}\text{B}$ :  $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$  bzw.  $^{15}\text{N}$ :  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ] bezogen.

Dabei zeigten erste Berechnungen an wohldefinierten, experimentell gut untersuchten Verbindungen, daß die berechneten chemischen Verschiebungswerte sehr empfindlich auf Veränderungen in der Struktur (Bindungslängen und -winkel) reagieren. Bei der Ermittlung der Strukturdaten ging man so vor:

Die Struktur wurde zunächst im Programm SYBYL der Firma Tripos bzw. im Programm HyperChem der Firma Hyper Cube erzeugt und mit Hilfe der in diesen Programmen enthaltenen Kraftfeldern minimiert. In einem weiteren Schritt wurde die Struktur mit Hilfe des Moduls MOPAC [166,167] optimiert, das ebenfalls zu dem Programmpaket SYBYL gehört. Bei MOPAC handelt es sich um eine Sammlung semi-empirischer Modellierungsverfahren, wobei zur Optimierung der Geometrie hier stets das Modul PM3

[168] verwendet wurde. Erzeugt man die Struktur mit dem Programm HyperChem, so wurde das Modul MM<sup>+</sup> verwendet, bei dem es sich um ein molekular-mechanisches Verfahren handelt, das in diesem Programmpaket enthalten war.

## **6.7 Linienformanalyse**

Bei der Analyse der Festkörper-NMR-Spektren wurde ein Kurvenanpassungsprogramm im Programm NMR1 der Firma NMRi herangezogen, mit dem es möglich war, die Kurven von breiten NMR-Signalen anzupassen, falls es Probleme bei der Zuordnung der gemessenen Signale gab. Man ging dabei so vor, daß man zunächst chemische Verschiebungswerte von bekannten Referenzverbindungen aus der Literatur dem Programm vorgab und anschließend mit ihnen versuchte die Linienform des gemessenen NMR-Signals anzupassen. Stimmten nun die Linienprofile des simulierten und des gemessenen NMR-Signals überein, so konnte hiermit eine Zuordnung der Signale erfolgen.

## 7 Zusammenfassung

In der Vergangenheit hatten sich Siliciumnitrid und Siliciumcarbid bzw. hieraus gewonnene Mischkeramiken (Si-C-N-Keramiken) für Anwendungen in chemisch aggressiven Medien, als feuerfestes Material bei gleichzeitiger mechanischer Belastung und als Schneidwerkzeuge bewährt. Diese wurden jedoch nach der Pulvertechnologie hergestellt, die einige Nachteile mit sich brachte. So konnten beispielsweise ohne den Zusatz von Sinteradditiven keine dichten Formteile hergestellt werden. Diese setzten jedoch die thermomechanischen Stabilitäten herunter, so daß es aufgrund von Gefügeschwankungen im Material zum frühzeitigen Versagen des Materials kommen kam. Eine neue, vielversprechende Methode zur Darstellung von Si-C-N-Keramiken, die diese Probleme nicht mit sich brachte und auch kein Zusatz von Sinteradditiven mehr notwendig war, stellt die thermolytische Umwandlung von element-organischen Polymeren, sog. Precursoren dar. Hierbei werden als Precursorpolymere bevorzugt Polysilazane und Polysilylcarbodiimide eingesetzt. Der Vorteil dieser Methode ist, daß aus den Precursoren mit den für Polymere üblichen Verfahren Fasern, Schichten oder Formkörper hergestellt werden können, die sich anschließend thermolytisch in den gewünschten Werkstoff überführen lassen. Die aus den Precursoren hergestellten keramischen Materialien weisen zudem verbesserte thermomechanische Eigenschaften (Temperaturstabilität bis ca. 1500 °C) auf. Untersuchungen aus neuerster Zeit zeigten, daß die Temperaturstabilität in einigen Fällen bis auf 2100 °C gesteigert werden kann, wenn man die Precursorkeramiken schon im Ausgangspolymer mit Bor dotiert. Diese Temperaturstabilität tritt jedoch nicht in allen Fällen ein. Ein möglicher Grund hierfür könnte der unterschiedliche molekulare Aufbau der Keramiken sein, der seinerseits sich aus dem Einsatz unterschiedlicher Precursorpolymere bei der Thermolyse sowie Kristallisation ergibt. Daher sind auch die beobachteten Unterschiede in den makroskopischen Eigenschaften eng mit den Variationen in der atomaren Struktur der Materialien verknüpft.

Dabei galt der Schwerpunkt bisheriger Strukturuntersuchungen den Studien des Thermolyse- sowie Kristallisationsverhaltens amorpher bzw. kristalliner Precursorkeramiken. Hierfür standen auch eine Reihe von Methoden zur Verfügung, wie zum Beispiel die Röntgenstrukturanalyse (XRD) oder die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), die sich jedoch hauptsächlich auf den kristallinen Zustand konzentrierten, da diese bei der Aufklärung der während der Thermolyse auftretenden Intermediate versagen. Eine Methode die nun Informationen über den amorphen Zustand der Keramiken sowie den Verlauf der Thermolyse, d.h. über die strukturelle Beschaffenheit der dabei auftretenden amorphen

keramischen Vorstufen liefert, stellt die in dieser Arbeit eingesetzte hochauflösende Festkörper-NMR-Spektroskopie dar, da sie die Möglichkeit bietet, Aussagen über die Nahordnung in der Umgebung der betrachteten Kernspinsorte zu treffen. Diese läßt sich zudem auch auf den kristallinen Zustand ausweiten. Generell liefern diese  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{15}\text{N}$ - und  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-spektroskopischen Verfahren wichtige Informationen über die strukturelle Umgebung der jeweils betrachteten Kernsorte in den hier betrachteten Si-B-C-N-Keramiken.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl das Thermolyseverhalten als auch das Kristallisationsverhalten bormodifizierter, formal linear aufgebauter Polysilazan- und Polysilylcarbodiimid-Systeme des Typs  $\{\text{R}'[\text{C}_2\text{H}_4\text{SiRX}]_3\}_n$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{NH}_{0,5}$ ;  $\text{R}' = \text{B}, \text{SiR}_3$ ;  $\text{X} = \text{NH}, \text{NCH}_3, \text{NCN}$ ) sowie  $\{\text{R}'[\text{C}_3\text{H}_6\text{SiRX}]_3\}_n$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}' = \text{B}$ ;  $\text{X} = \text{NH}$ ) mit Hilfe der Multikern-NMR-, ESR- sowie der FT-Raman-Spektroskopie untersucht. Diese gingen alle aus borfreien Precursoren durch Hydroborierung von Vinyl- bzw. Allylgruppen oder durch Hydrosilylierung von Vinylgruppen hervor. Ziel der Arbeit war es, den Einfluß der verschiedenen in den Precursorpolymeren vorhandenen funktionellen Gruppen auf den Keramisierungs- bzw. Kristallisationsprozeß aufzuklären.

Formal ist dabei der wichtigste Unterschied zwischen der Substanzklasse der Polysilazane und der Polysilylcarbodiimide die Brückengruppe X im Polymerrückgrat. So beträgt das Si:N-Verhältnis bei den Polysilazanen 1:1, während bei den Polysilylcarbodiimiden zwei N-Atome pro Formeleinheit im Precursorpolymer vorhanden sind, welches direkte Auswirkungen auf die Struktur der thermolytisch gewonnenen amorphen bzw. kristallinen Keramiken hat. Dabei enthalten die aus den Polysilazanen sowie Polysilylcarbodiimiden gewonnenen amorphen Materialien stets eine Si-C-N-Matrix, wobei der Anteil der durch Thermolyse gebildeten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Phase im Fall der Polysilylcarbodiimide – bedingt durch den höheren N-Gehalt schon im Ausgangspolymer – wesentlich höher liegt als bei den Polysilazanen, so daß der Kohlenstoffanteil dort auch wesentlich geringer ist. Darüber hinaus konnte der höchste C-Gehalt in der amorphen Si-C-N-Matrix gerade im Fall der hydrosilylierten Polyhydridovinylosilazane 6 und 7 festgestellt werden. Dies läßt sich damit erklären, daß wegen der Hydrosilylierung der Vinylgruppen schon im Ausgangspolymer zwei Kohlenstoffatome mehr vorhanden sind.

Ferner wird bei beiden Substanzklassen im Temperaturbereich zwischen 400 und 600 °C eine Erhöhung der Anzahl der Stickstoffatome in der ersten Koordinationssphäre der Si-Atome

beobachtet, die jedoch im Fall der Polysilazane – bedingt durch den geringen N-Gehalt schon im Ausgangspolymer – geringer ausfällt. Darüber hinaus ist schon seit längerem bekannt, daß bei borhaltigen Keramiken die Si-C-N-Matrix wesentlich stickstoffärmer ist als wie es bei borfreien Materialien der Fall ist, da ein Teil des Stickstoffs für die Ausbildung sogenannter „B-C-N-Domänen“ verbraucht wird. Daher bleiben auch die Brückengruppen der Si-N-Einheiten bis 400 °C stabil. Ferner findet im Temperaturbereich bis 400 °C sowohl im Fall der Polysilazane als auch bei den Polysilylcarbodiimiden – falls Si-H-Gruppen im Ausgangspolymer vorliegen – eine Abspaltung des Wasserstoffs unter Bildung von elementarem Wasserstoff statt, wobei die Si-H-Gruppen für Vernetzungsreaktionen im Material verantwortlich sind. Bei den Polysilylcarbodiimiden werden die Carbodiimidgruppen unter Abspaltung cyanhaltiger Kondensationsprodukte in diesem Temperaturbereich abgebaut.

Ferner erfolgt – wie bereits eingangs erwähnt – der Einbau des Bors der hier untersuchten Polysilazan- bzw. Polysilylcarbodiimid-Systeme über eine Hydroborierung der Vinyl- bzw. Allylgruppen in den Precursor, die jedoch bei all den hier untersuchten Systemen nicht streng regioselektiv verläuft. Dabei werden drei Vinyl- bzw. Allylgruppen an ein Boratom geknüpft, wobei ein Precursor mit einem hohen räumlichen Vernetzungsgrad entsteht. Dabei entstehen neben den erwartenden  $\text{BC}_3(\text{sp}^3)$ -Einheiten eine Vielzahl verschieden koordinierter Borumgebungen, die sich nicht nur hinsichtlich der Anzahl der Bindungspartner (trigonal, tetraedrisch) als auch der Art der Bindungspartner (Stickstoff, Kohlenstoff und/oder Wasserstoff) unterscheiden. Dagegen kann man bei den amorphen Keramiken der hier untersuchten Polysilazan- bzw. Polysilylcarbodiimid-Systeme davon ausgehen, daß das Bor vorzugsweise an Stickstoffatome gebunden ist. Die Koordination weist hierbei – ähnlich wie im hexagonalen Bornitrid – eine trigonal-planare Geometrie auf. Die Umwandlung in  $\text{BN}_3$ -Einheiten ist hierbei bei Temperaturen zwischen 400 bis 600 °C abgeschlossen. Dabei waren die N-Atome in den  $\text{BN}_3$ -Einheiten ursprünglich an Si-Atome gebunden, d.h. die Si-Umgebungen werden im Verlauf der Thermolyse zunächst stickstoffärmer (200 bis 400 °C) [vgl. dazu Gl. (5.2) und (5.4)]. Die zuvor beschriebene Erhöhung der Anzahl der Stickstoffatome in der ersten Koordinationssphäre der Si-Atome setzt erst wieder bei Temperaturen ( $T > 600$  °C) ein. Da in den amorphen Keramiken neben Bornitrid- und Si-C-N-Einheiten auch noch Bereiche von graphitähnlichem Kohlenstoff vorliegen, muß man davon ausgehen, daß sich schließlich B-C-N-Domänen ausbilden, die möglicherweise als Gemisch schichtartiger Struktureinheiten aus graphitähnlichem Kohlenstoff und hexagonalem Bornitrid vorliegen. Jedoch stellte sich bei den Festkörper-NMR-Experimenten, mit denen

homonukleare sowie heteronukleare Abstände ermittelt werden konnten, heraus, daß in diesen B-C-N-Domänen keine reinen hexagonalen Bornitrid-Schichten vorliegen können. Die homonuklearen Bindungsabstände zwischen zwei benachbarten Borkernen waren hierfür zu groß. Gleiches gilt auch für die aus den REDOR-Experimenten ermittelten heteronuklearen Bindungsabstände zwischen benachbarten Bor- und Stickstoffkernen, in denen die Boratome wohl trigonal koordiniert mit Stickstoff vorliegen, jedoch es wegen der zu langen B-N-Abstände nicht ausreicht, um eine Waben- bzw. Schichtstruktur – wie sie normalerweise im hexagonalen Bornitrid vorliegt – auszubilden.

Aus den ESR-spektroskopischen Untersuchungen an einigen Polysilazan-Systemen zeigte sich, daß in den Proben im Temperaturbereich zwischen 600 und 1400 °C paramagnetische Zentren vorliegen, die sich in unmittelbarer Umgebung der Kohlenstoffatome befinden. Dies ist vermutlich eine der Ursachen dafür, daß bei einigen Polysilazan-Systemen in diesem Temperaturbereich bestimmte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale nicht mehr detektiert werden konnten.

Bei den Untersuchungen des Kristallisationsverhalten im Temperaturbereich zwischen 1050 und 2000 °C der Polysilazan-Systeme wurden weitere Trends sichtbar. So konnte nachgewiesen werden, daß selbst bei einer Temperatur von 2000 °C noch eine gewisse Restmenge an Wasserstoff in den keramischen Materialien vorhanden ist. Zudem konnte im Fall zweier Polysilazan-Systeme gezeigt werden, daß die Kristallisation bei einer Temperatur von 1600 °C einsetzt, was in Einklang mit entsprechenden Röntgendaten steht. Dort ist eine Entmischung der ursprünglich amorphen Si-C-N-Matrix zu beobachten, wobei sich zwei kristalline Phasen, die des Siliciumnitrids und des Siliciumcarbids, ausbilden. Weiterhin konnte ebenfalls gezeigt werden, daß die Bor-Dotierung die Zersetzung dieser Si-B-C-N-Keramiken verzögert und diese erst bei Temperaturen von 1800 bis 2000 °C einsetzt. Außerdem zeigte sich bei den Kristallisationsuntersuchungen, daß die jeweiligen Auslagerungsbedingungen wie Stickstoffdruck und Zeit einen starken Einfluß auf die molekulare Zusammensetzung der entsprechenden Si-B-C-N-Keramiken und damit auf deren Kristallisationsverhalten haben. So konnte nachgewiesen werden, daß ein erhöhter Stickstoffdruck unabhängig von der jeweiligen Auslagerungszeit die Kristallisation verzögert.

Ferner wurde das Kristallisationsverhalten von amorphen B-C-N-Keramiken untersucht, um zusätzliche Informationen über die atomare Zusammensetzung der „turbostratischen“ B-C-N-Schichten zu erhalten, da hierfür bisher keine gesicherten Erkenntnisse aus der Literatur vor-

liegen. Diese amorphen B-C-N-Keramiken vom Typ  $[B_2(NCN)_3]$  wurden ausgehend von Poly(borsesquicarbodiimiden) thermolytisch hergestellt. Bei den hierbei durchgeführten NMR-Untersuchungen zeigte sich, daß die amorphen B-C-N-Keramiken bei 1600 °C sowohl aus BN-Einheiten, bei denen die Boratome trigonal von Stickstoff umgeben sind, als auch aus Bereichen von graphitähnlichem Kohlenstoff aufgebaut sind. Inwieweit die beiden Bereiche vermischt oder voneinander separiert vorliegen, konnte auf der Basis der hier vorliegenden experimentellen Daten nicht endgültig geklärt werden.

## 8 Summary

In the past, non-oxide ceramics such as silicon nitride, silicon carbide and silicon nitride/silicon carbide-based composite materials (Si-C-N ceramics) have proven that they are suitable candidates for applications in chemical aggressive media, as fire resistant materials, cutting tools, etc.. These materials most commonly are prepared via the powder technology which, however, possesses some disadvantages. For example, dense monoliths can only be prepared with this preparation route in the presence of sintering additives, which, at the same time, can lead to a deterioration of the thermomechanical stabilities. In addition, structure fluctuations can occur which are accompanied by an earlier failure of these materials. A completely new and promising method for the preparation of Si-C-N ceramics is the thermolytic conversion of suitable precursor polymers, which does not require any sintering additives. Common precursor polymers are polysilazanes and polysilylcarbodiimides. Apart from the renunciation of sintering additives, the derived ceramics exhibit a much better homogeneity on the molecular level. In addition, with this preparation route a better flexibility in the design of ceramic tools can be achieved. A further advantage of this precursor route is that fibres, layers or fibre composite materials can be prepared with the usual procedures. These precursor-derived covalent ceramics in general exhibit enhanced thermomechanical properties, i.e., temperature stabilities until approximately 1500 °C. Recent investigations have shown that in some cases the high temperature stability can be increased even until 2100 °C, if the polymeric precursors are doped with boron. However, this enhanced temperature stability does not occur in all cases. A possible reason might be found in different molecular constitutions of the ceramics, which are a result of the actual chemical structure of the polymeric precursors. Therefore, the observed differences in the macroscopic properties are also closely related to the variation of the atomic structure in these materials.

So far, the structural investigations were mainly focused on the crystallisation behaviour of the precursor ceramics. Here, several methods were available, like X-ray diffraction analysis (XRD) or transmission electron microscopy (TEM), which are mainly applicable for the crystalline state. In general, these methods, however, fail for the structural investigations of the amorphous intermediate stages which also arise during the thermolysis. Solid state NMR spectroscopy can be used to overcome this problem, since it also provides information about the various amorphous intermediate stages during the preparation of such ceramic materials. Hence, solid state NMR spectroscopy provides an opportunity to derive information about the short range order, i.e., the local environment of a distinct NMR-active nuclei of interest. In

addition, this method can also be extended to the crystalline state. Multinuclear  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{15}\text{N}$  and  $^1\text{H}$  MAS NMR spectroscopic techniques thus can be used to probe the structural evolution in the vicinity of a particular (NMR active) nucleus in the Si-B-C-N ceramics considered in the present work.

In the present work the thermolysis as well as the crystallisation behaviour of boron-modified polysilazanes and polysilylcarbodiimides of the following types  $\{\text{R}''\text{R}'\text{SiRX}\}_n$  ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_{0.5}$ ;  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_4\text{B}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{B}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{SiR}_3''''$ ;  $\text{R}'' = \text{H}$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{NCH}_3$ ,  $\text{NCN}$ ;  $\text{R}'''' = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ;  $\text{X} = \text{NH}$ ,  $\text{NCH}_3$ ,  $\text{NCN}$ ), shown in figure 1, were investigated by multinuclear solid state NMR, EPR as well as FT Raman spectroscopy.

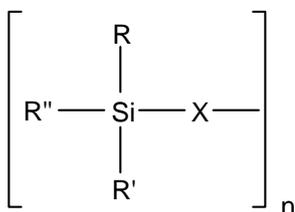


Figure 1: Basic structure of the polymeric precursors of the investigated boron-modified polysilazanes and polysilylcarbodiimides.

These polysilazane and polysilylcarbodiimide systems arise from the corresponding boron-free polymeric precursors via hydroboration of vinyl or propenyl groups, respectively, or via hydrosilylation of vinyl groups. The aim of this work was to investigate the influence of different functional groups on the ceramization and crystallisation process.

The most significant difference between the polysilazanes and polysilylcarbodiimides is the bridging group X in the polymer backbone. The polysilazanes with  $\text{X} = \text{NH}$  possess a Si:N ratio of 1:1, while the polysilylcarbodiimides with  $\text{X} = \text{NCN}$  exhibit two nitrogen atoms per monomeric unit (Si:N ratio of 1:2). In both cases, it is found that the Si:N ratios interfere directly with the structure of the thermolytic derived amorphous or crystalline ceramics. Furthermore, the investigations have shown that the derived amorphous ceramics based on the polysilazane and polysilylcarbodiimide systems always contain a Si-C-N matrix (i.e.  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  with  $x = 0, 1, 2$  and 4). In figure 2 a comparison of experimental  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra of the amorphous intermediates at 1050 °C of the polysilazane systems (1, 2, 4, 5, 7) is given which

were investigated during this work. The basic structures of the polysilazane and polysilylcarbodiimide systems 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8 and 9 are shown in figure 3.

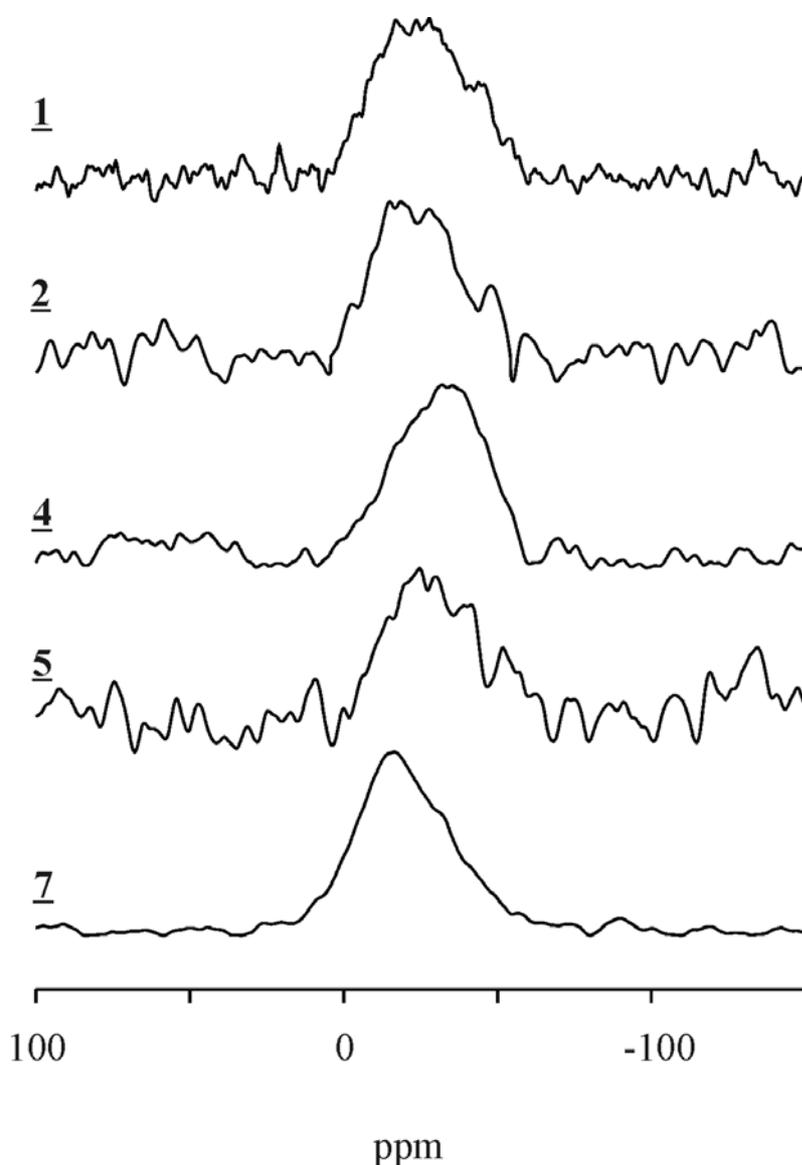


Figure 2: Comparison of experimental  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra of the amorphous intermediates at 1050 °C of the polysilazane systems (1, 2, 4, 5, 7).

In the case of the polysilylcarbodiimides the Si-C-N matrix possesses a substantially higher amount of silicon nitride as compared to the polysilazanes. This can be explained by a higher content of nitrogen in the polymeric precursor of the polysilylcarbodiimides. Furthermore, the highest carbon content in the amorphous Si-C-N matrix could be found for the polyhydrido-vinylsilazanes 6 and 7. This can be explained by the fact that in both cases the polymeric precursor contains two additional carbon atoms as compared to the other polysilazanes.

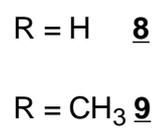
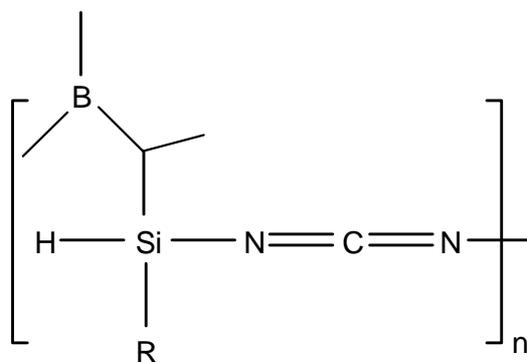
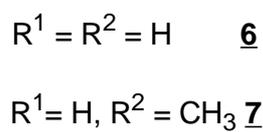
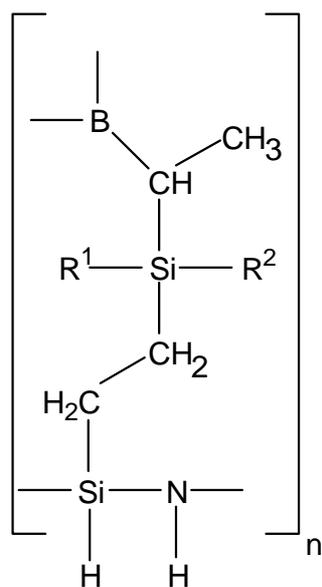
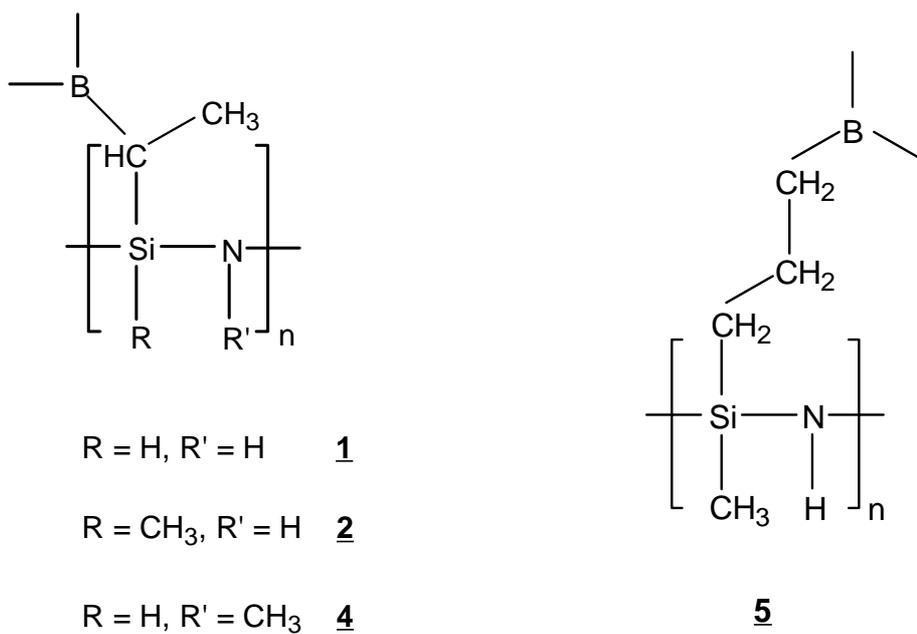


Figure 3: Basic structures of the polysilazane systems (1, 2, 4, 5, 6, 7, 8 and 9).

Furthermore, for both polymer systems (i.e. polysilazanes, polysilylcarbodiimides) an increase in the number of nitrogen atoms in the first co-ordination sphere of the silicon atoms is registered in the temperature range between 400 and 600 °C. For the polysilazanes this increase in the number of nitrogen atoms in the first co-ordination sphere of the silicon atoms turned out to be smaller, which can be attributed to the lower nitrogen content in the polymeric precursor. It is well-known from earlier studies that in the case of the boron-modified ceramics the Si-C-N matrix exhibits a substantially smaller amount of nitrogen as compared to the boron-free materials, since nitrogen is also needed for the formation of the so-called B-C-N domains. Moreover, it should be mentioned, that the bridging groups remain stable until 400 °C.

If the polymeric precursors in the polysilazanes or in the polysilylcarbodiimides contain Si-H groups, then a cleavage of hydrogen with formation of elemental hydrogen occurs in the temperature range until 400 °C. These Si-H groups thus play an important role for cross-linking reactions in this temperature range. In the case of the polysilazanes the presence of the Si-H groups could be proven via  $^1\text{H}$  NMR measurements, whereas FT Raman spectroscopy could be used in the case of the polysilylcarbodiimides. In the latter case, the carbodiimide groups decompose via the formation of compounds such as dicyan.

As mentioned earlier, the integration of boron in the polymeric precursors of the investigated polysilazanes and polysilylcarbodiimides occurs by a hydroboration of the vinyl or the propenyl groups. It could be proven that in all investigated systems the hydroboration reaction was not regio-selective. A typical mechanism for the hydroboration of vinyl groups is shown in figure 4.

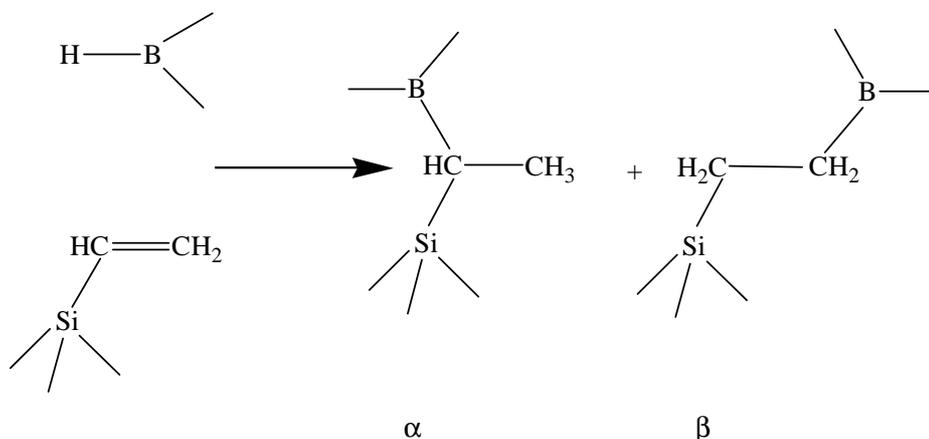


Figure 4: Typical mechanism of the hydroboration of vinyl groups ( $\alpha, \beta$ : position of the boron atoms).

Therefore, a polymeric precursor with a high degree of cross-linking results, where three vinyl or propenyl groups are attached to one boron atom. The  $^{11}\text{B}$  NMR investigations have shown that besides the expected  $\text{BC}_3(\text{sp}^3)$  units a manifold of different co-ordinated boron atoms result. They differ not only with respect to the number (trigonal/tetrahedral) but also by the kind of connected atoms (nitrogen, carbon and/or hydrogen). However, in the amorphous ceramic (1050 °C/1400 °C) of the investigated polysilazanes and polysilylcarbodiimides boron is preferentially bonded to nitrogen atoms. Here, the boron atoms exhibit a trigonal planar geometry like in the case of hexagonal boron nitride. A typical experimental  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum of a amorphous ceramic at 1050 °C is given in figure 5, which is in good agreement with the  $^{11}\text{B}$  NMR lineshape of hexagonal boron nitride, as reported in literature. In figure 6 a part of the ideal honeycomb structure of the hexagonal boron nitride is given.

Furthermore, it is found, that the transformation into BN units is completed at temperatures between 400 and 600 °C. Obviously, during the thermolysis at temperatures between 200 and 400 °C the amount of the SiN units decreases, whereas the number of the BN units increases, i.e., nitrogen moves from silicon to boron. The amorphous ceramics at 1050/1400 °C contain – apart from the Si-C-N matrix – B-C-N domains which consists of BN units as well as domains of amorphous (graphite-like) carbon. These B-C-N domains therefore have been ascribed to a mixture of interdigitated carbon and boron nitride layers.

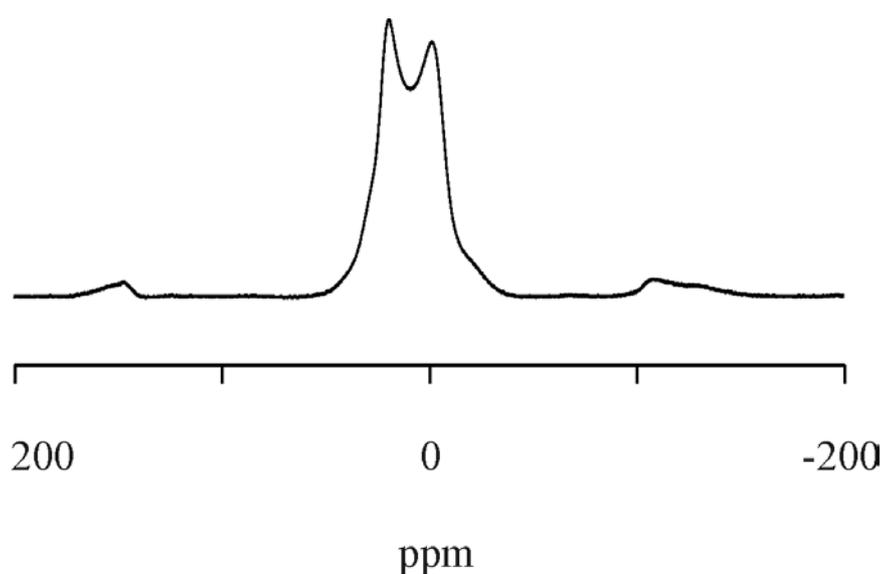


Figure 5: Typical experimental  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum of a amorphous ceramic at 1050 °C.

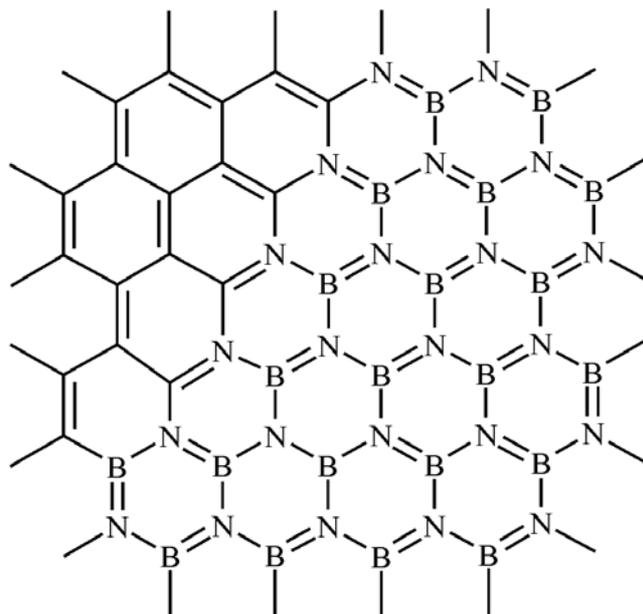


Figure 6: Ideal honeycomb structure of the hexagonal boron nitride.

However, further solid state NMR spectroscopic investigations have shown, that in these B-C-N domains no pure hexagonal boron nitride layers could exist. In this context,  $^{11}\text{B}$  spin-echo investigations were performed from which homonuclear distances could be determined. It was observed that the shortest distance between two boron atoms are about 2 Å longer as compared to the B-B distances in hexagonal boron nitride. It is therefore concluded that in the BN domains no long-range order exists and – like in glasses – distribution of different bond distances and angles should be discussed. In addition,  $^{11}\text{B}\{^{15}\text{N}\}$  rotational echo double resonance (REDOR) experiments were done to obtain more information about the intermediate-range order in our amorphous systems. This technique utilises the dipole-dipole coupling strength between two nuclear spins I and S, in our case  $^{11}\text{B}$  and  $^{15}\text{N}$ , to obtain information about heteronuclear bond distances (B-N). It is found, that the experimental determined B-N distances again do not fit with the expected hexagonal BN structure. Because of that it can be excluded, that in the amorphous ceramic a honeycomb network or a hexagonal boron nitride layer structure exists.

Furthermore, the additional EPR spectroscopic investigations on some polysilazane systems clearly prove the existence of carbon-centred free radicals between 600 and 1400 °C, whose amounts vary with temperature and which might exist in clusters, as deduced from the derived line width effects. It can be observed, that in most of the investigated polysilazane systems the smallest line width is accompanied by the maximum signal intensity for the intermediate at

1050 °C (i.e. spin exchange). It is therefore very likely that the existence of the carbon-centred free radicals is the reason for the difficulties during the detection of the  $^{13}\text{C}$  NMR signals in some polysilazane systems.

Furthermore, the crystallisation behaviour in the temperature range between 1050 and 2000 °C of some polysilazane systems was investigated. It can be proven that a considerable amount of hydrogen is even present in the ceramic materials at temperatures near 2000 °C. Furthermore, in the case of the polysilazane systems 5 and 6 it can be shown, that the crystallisation sets in at temperatures around 1600 °C in agreement with X-ray diffraction measurements. In the temperature range between 1400 and 1600 °C the  $^{29}\text{Si}$  NMR investigations of the polysilazane systems 5 and 6 have shown, that the amorphous Si-C-N matrix demixes and starts to split up in two main fractions of crystalline silicon carbide and silicon nitride. The corresponding experimental  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra of the polysilazane system 5 between 1050 and 2000 °C are given in figure 7, which reflect the aforementioned structural changes in this temperature range.

Likewise, with the help of the  $^{11}\text{B}$  NMR investigations it could be shown, that the incorporation of boron inhibits the decomposition of the Si-B-C-N ceramics and first sets in at temperatures between 1800 and 2000 °C. The ceramic decomposition at around 2000 °C is characterised in the  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra by the reaction of silicon nitride to give silicon carbide or its disintegration to yield elemental silicon. Furthermore, the investigations of the crystallisation behaviour of sample 1 have demonstrated that the particular annealing conditions (gas pressure, annealing time) has a strong impact on the actual molecular constitution of the particular Si-B-C-N ceramics and especially for their crystallisation behaviour. It was found that a maximum in crystallinity can be achieved by an annealing time of 3 hours and a nitrogen pressure of 10 bar. In general, it can be demonstrated that a higher nitrogen pressure – independent of the particular annealing times – inhibits the crystallisation of such materials.

In addition, the crystallisation behaviour of amorphous B-C-N ceramics was investigated in order to obtain further insight into the atomic arrangement of the “turbostratic” B-C-N layers. Until now, the results on this topic only offer a speculative knowledge on the nature of such layers. These amorphous B-C-N ceramics were produced by thermolysis of poly(borosilicocarbodiimides) of idealised formula  $[\text{B}_2(\text{NCN})_3]$ .

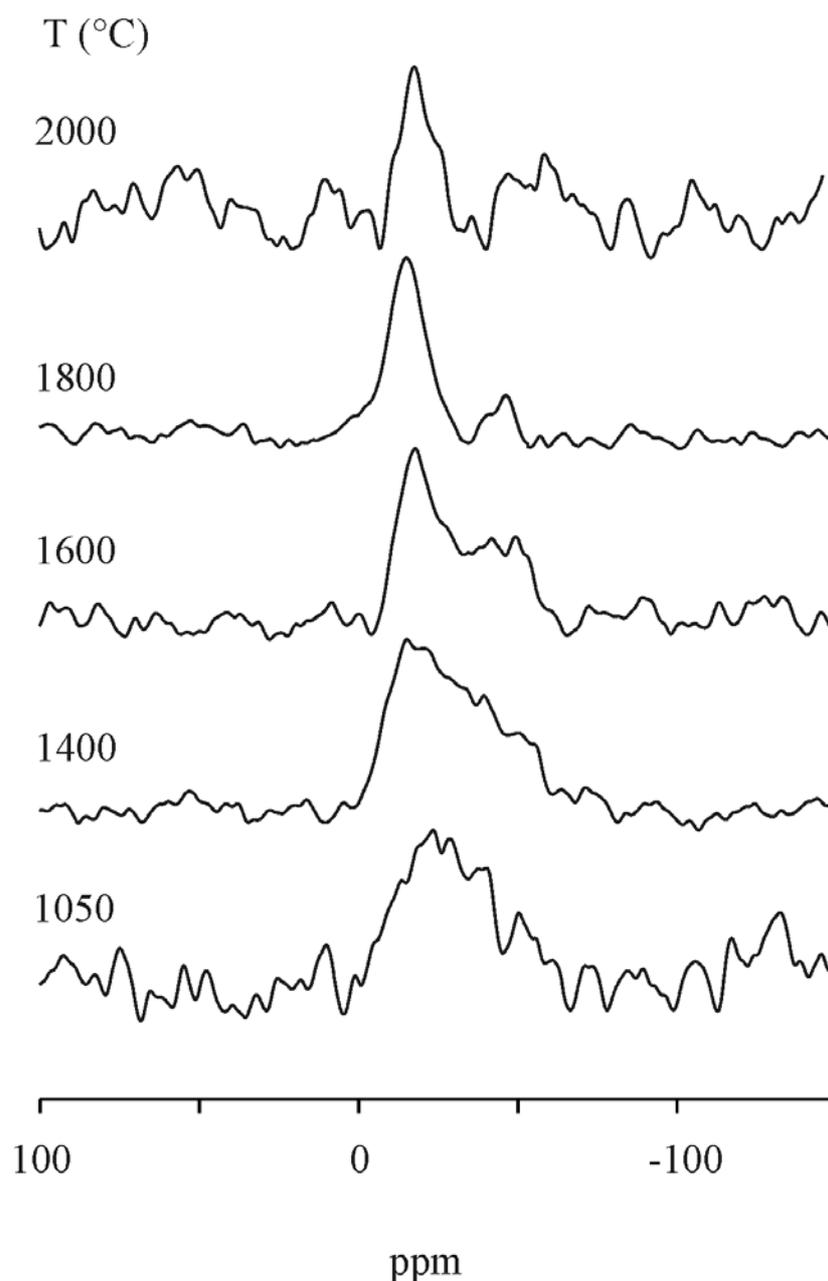


Figure 7: Experimental  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra of the polysilazane system 5 between 1050 and 2000 °C.

The present NMR investigations have shown, that at 1600 °C the amorphous B-C-N ceramics are built up by BN units, in which the boron atoms are co-ordinated trigonally with nitrogen, as well as amorphous (graphite-like) carbon domains. However, on the basis of the present investigations it was again not possible to distinguish between separate amorphous carbon and BN domains or a homogenous B-C-N phase with interdigitated carbon and BN layers.

In summary, the present work has demonstrated that the combination of multinuclear solid-state NMR, EPR and FT-Raman techniques is a powerful tool for the study of ceramization and crystallisation processes of boron-modified polysilazane and polysilylcarbodiimide systems. From this, a detailed picture about the structural changes that occur during the thermolysis process up to the crystalline state is available. It should be emphasized that such methods are of particular help for the characterisation of the amorphous intermediates, for which most other experimental techniques fail.

## Literaturverzeichnis

1. J. Falbe, M. Regitz, *Römpp, Chemie-Lexikon*, George Thieme Verlag, Stuttgart, (1995), 9. Auflage
2. H. W. Hennike, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **44** (1967) 209
3. E. M. Lence, R.N. Katz, J.J. Burke, *Ceramics for High Performance Applications III*, Plenum, New York, 1979
4. W. Bunk, M. Böhmer, H. Kißler, *Keramische Komponenten für Fahrzeuggasturbinen*, Springer, Berlin, 1984
5. O. Ruff, *Die Chemie der hohen Temperaturen*, C. Bermejo, Madrid, 1935
6. H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **103** (1991) 1606
7. J. T. Smith, C. L. Quackenbush in S. Somiya, S. Saito, *Proc. Int. Symp. Factors in Densification and Sintering of Oxide and Nonoxide Ceramics*, Hakone, 1978
8. H. Tanaka, P. Greil, G. Petzow, *Int. J. High Technology Ceram.* **1** (1985) 107
9. R. Laine, A. Sellinger in S. Patai, Z. Rappoport, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Wiley, 1998, 2245
10. J. Bill, F. Aldinger, *Adv. Mater.* **7** (1995) 775
11. H.-P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **109** (1997) 338
12. R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, *Nature* **382** (1996) 796
13. M. Peukert, T. Vaahs, M. Brück, *Ceramics from Organometallic Polymers*, *Adv. Mater.* **2** (1990), 398.
14. R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder, R. J. Brook, *Synthesis of dense silicon based ceramics at low temperature*, *Nature* **335** (1992) 714
15. H.-P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **271** (1992) 821
16. H. W. Spiess, *Adv. Polym. Sci.* **66** (1985) 23
17. H. Eckert, *Prog. NMR. Spectrosc.* **24** (1992) 159
18. R. H. Lewis, G.E. Maciel, *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 5020
19. J. Seitz, J. Bill, N. Egger, F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** (1996) 885
20. D. M. Narvasage, L. V. Interrante, P. S. Marchetti, G. E. Maciel, *Chem. Mater.* **3** (1991) 721
21. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1961
22. R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford, 1987

23. M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983.
24. C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1990
25. K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, London (1994)
26. U. Haberland, *High Resolution NMR in Solids*, Academic Press, New York, 1976
27. G. Engelhardt, G. Michel, *High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolithes*, John Wiley and Sons, Chichester, New York, Brisbane, 1988
28. B. L. Silver, *Irreducible Tensor Methods*, Academic Press, New York, 1976
29. M. E. Rose, *Elementary Theorie of Angular Momentum*, John Wiley and Sons, New York, 1976
30. C. Jäger, W. Müller-Warmuth, C. Mundus, L. van Wüllen, *J. Non-Cryst. Solids* **149** (1992) 209
31. E. Fukushima, S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR – A Nuts and Bolts Approach*, Addison-Wesley, Reading, 1981
32. A. Samoson, E. Lippmaa, *Phys. Rev.* **B28** (1983) 6567
33. D. Freude, J. Haase, *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 29, Springer Verlag, 1993, 1
34. B. C. Sancutary, T. K. Halstead, *Adv. Magn. Opt. Reson.* **15** (1990) 79
35. I. J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* **2** (1959) 285
36. E. R. Andrew, *Nuclear Magnetic Resonance*, Cambridge University Press, Cambridge, 1955
37. M. M. Maricq, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 3300
38. M. M. Maricq, J. S. Waugh, *Chem. Phys. Lett.* **242** (1995) 449
39. A. Samoson, E. Kundla, E. Lippmaa, *J. Magn. Reson.* **49** (1982) 350
40. E. Kundla, A. Samoson, E. Lippmaa, *Chem. Phys. Lett.* **83** (1981) 229
41. A. Samoson, *Chem. Phys. Lett.* **119** (1985) 29
42. H. Jakobsen, J. Skibsted, H. Bildsoe, *J. Magn. Reson.* **85** (1989) 173
43. J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. Bildsoe, H. Jakobsen, *J. Magn. Reson.* **95** (1991) 88
44. G. Kunath, P. Losso, S. Steuernagel, H. Schneider, C. Jäger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1** (1992) 261
45. C. Jäger, G. Kunath, P. Losso, G. Scheler, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2** (1993) 73
46. C. Jäger, *NMR Basic Principles and Progress* Vol. 31, Springer Verlag, 1994, 135

47. L. van Wüllen, U. Müller, M. Jansen, *Chem. Mater.* **12** (2000) 2347
48. G. Jeschke, M. Kroschel, M. Jansen, *J. Non-Cryst. Solids* **260** (1999) 216
49. E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80** (1950) 580
50. T. C. Farrar, E. D. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR – Introduction to Theory and Methods*, Academic Press, New York, 1971
51. J. C. C. Chan, *Con. Magn. Reson.* **11** (1999) 363
52. J. H. van Vleck, *Phys. Rev.*, **33** (1948) 1168
53. B. Gee, H. Eckert, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **5** (1995) 113
54. B. Gee, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **19** (2001)
55. J. Haase, E. Oldfield, *J. Magn. Reson. A* **101** (1993) 30
56. D. Lathrop, D. Frank, R. Maxwell, T. Tepe, R. Flesher, Z. Zhang, H. Eckert, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1** (1992) 73
57. J. A. Reimer, T. M. Duncan, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 4895
58. D. Lathrop, H. Eckert, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 7279
59. D. Lathrop, H. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3536
60. A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 569
61. M. G. Gibby, A. Pines, J. S. Waugh, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6231
62. S. R. Hartmann, E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **128** (1962) 2042
63. E. O. Stejskal, J. D. Memory, *High Resolution NMR in the Solid State*, Oxford University Press, New York, Oxford, 1994, 77
64. J. Schaefer, E. O. Stejskal, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1031
65. E. O. Stejskal, J. Schaefer, J. S. Waugh, *J. Magn. Reson.* **28** (1997) 105
66. D. E. Demco, J. Tegenfeldt, J. S. Waugh, *Phys. Rev. B* **11** (1975) 4133
67. O. B. Peersen, X. Wu, I. Kustanovich, S. O. Smith, *J. Magn. Reson. A* **104** (1993) 334
68. O. B. Peersen, X. Wu, S. O. Smith, *J. Magn. Reson. A* **106** (1994) 127
69. G. Metz, X. Wu, S. O. Smith, *J. Magn. Reson. A* **110** (1994) 219
70. N. Zumbulyadis, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 1162
71. D. G. Cory, *Chem. Phys. Lett.* **152** (1988) 431
72. X. Wu, S. Zhang, *J. Magn. Reson.* **77** (1988) 343
73. J. S. Hartman, J. A. Ripmeester, *Chem. Phys. Lett.* **168** (1990) 219
74. L. B. Alemany, D. M. Grant, R. J. Pugmire, T.D. Alger, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2133
75. X. Wu, K. W. Zilm, *J. Magn. Reson. A* **102** (1993) 205
76. X. Wu, K. W. Zilm, *J. Magn. Reson. A* **104** (1993) 119

77. T. Gullion, J. Schaefer, *Adv. Magn. Reson.* **13** (1989) 57
78. T. Gullion, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **81** (1989) 196
79. T. Gullion, *J. Magn. Reson.* **85** (1989) 614
80. Y. Pan, T. Gullion, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **90** (1990) 330
81. J. R. Garbow, T. Guillon, *Chem. Phys. Let.* **192** (1992) 71
82. M. Bertmer, H. Eckert, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 1999; **15**: 139
83. C. C. J. Chan, M. Bertmer, H. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* 1999; **121**: 5238
84. L. van Wüllen, B. Gee, L. Züchner, M. Bertmer, H. Eckert, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **100** (1996) 1539
85. L. van Wüllen, L. Züchner, W. Müller-Warmuth, H. Eckert, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **6** (1996) 203
86. A. Carrington, A. D. Mc Lachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper & Row, New York, (1975)
87. F. Schneider, M. Plato, *Elektronenspinresonanz*, Thiemig-Taschenbücher, Verlag Karl Thieme, München, (1971)
88. N. Atherton, *Electron Spin Resonance*, J. Wiley, New York (1973)
89. W. Schatt, *Pulvermetallurgie, Sinter- und Verbundwerkstoffe*, 3. Aufl., Hüthing, Heidelberg, 1988
90. F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.* **56** (1973) 445
91. P. Greil, G. Petzow, H. Tanaka, *Ceram. Int.* **13** (1987) 19
92. F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 84
93. R. Raj, K. Borida, *Acta Met.* **32** (1984) 1003
94. W. Verbeek, Offenlegungsschrift 2218960 (1973)
95. W. Verbeek, G. Winter, Offenlegungsschrift 2236078 (1974)
96. W. Verbeek, US Patent 3853567 (1974)
97. D. Seyferth, G. H. Wiseman, *High-Yield Synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Ceramic Materials by Pyrolysis of a Novel Polyorganosilazane*, *J. Am. Chem. Soc.* (1984) C 132
98. A. Kienzle, A. Obermeyer, R. Riedel, F. Aldinger, *Chem. Ber.* **126** (1993) 2569
99. A. Kienzle, J. Bill, F. Aldinger, R. Riedel in *Proceedings of Nano 94, the 2<sup>nd</sup> International Conference on Nanostructured Materials*, Oktober 3 - 7, 1994 *Nanostructured Mater.* **6** (1995) 349
100. S. Yajima, J. Hayashi, K. Okumura, *Nature* (1977) 521
101. M. Takamizawa, T. Kobayashi, A. Hayashida, Y. Takeda; US Patent 4604367 (1986)

102. M. Takamizawa, T. Kobayashi, A. Hayashida, Y. Takeda, N. Joetsu; DE Patent 3500962 (1985)
103. D. Seyferth, H. Plenio, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 2131
104. H. Nöth, *Z. Naturforsch. Teil B* (1961) 618
105. K. Su, E. E. Remsen, G. A. Zank, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **5** (1993) 547
106. P. J. Fazon, E. E. Remsen, J. S. Beck, P. J. Carroll, A. R. McGhie, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **7** (1995) 1942
107. H.-P. Baldus, M. Jansen, O. Wagner, *Key Eng. Mat.* **89-91** (1994) 75
108. A. Kienzle, Dissertation, Universität Stuttgart, 1994
109. R. Riedel, J. Bill, A. Kienzle, *Appl. Organomet. Chem.* **10** (1996) 241
110. L. M. Ruwisch, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 1998
111. R. L. Matsumoto, J. M. Schwark, US Patent 5206327 (1993)
112. R. L. Matsumoto, J. M. Schwark, US Patent 5386006 (1993)
113. P. R. Jones, J. K. Meyers, *J. Organomet. Chem.* **34** (1972) C9
114. M. Weinmann, J. Schuhmacher, H. Kummer, S. Prinz, J. Peng, H.-J. Seifert, M. Christ, K. Müller, J. Bill, F. Aldinger, *Chem. Mater.* , Vol. 12 (3) (2000) 623
115. M. Weinmann, S. Nast, F. Berger, G. Kaiser, K. Müller, F. Aldinger, *Appl. Organomet. Chem.* **15** (2001) 867
116. A. Müller, A. Zern, P. Gerstel, J. Bill, F. Aldinger, *J. Europ. Ceram. Soc.* **22** (2002) 1631
117. M. Weinmann, T. W. Kamphowe, J. Schuhmacher, K. Müller, F. Aldinger, *Chem. Mater.* , Vol. 12 (8) (2000) 2112
118. N. S. Choong Kwet Yive, R. J. Corriu, D. Leclerq, P. H. Mutin, A. Vioux, *New J. Chem.* **15** (1991) 85
119. M. Weinmann, M. Hörz, F. Berger, A. Müller, K. Müller, F. Aldinger, *J. Organomet. Chem.* **00** (2002) 1
120. M. Weinmann, A. Zern, M. Hörz, F. Berger, K. Müller, F. Aldinger, *J. Met. Nano. Mat.*, eingereicht
121. M. Weinmann, R. Haug, J. Bill, F. Aldinger, J. Schuhmacher, K. Müller, *J. Organomet. Chem.* **541** (1997) 345
122. M. Weinmann, R. Haug, J. Bill, M. De Guire, F. Aldinger, *Appl. Organomet. Chem.* **12** (1998) 725
123. R. Haug, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, *J. Europ. Ceram. Soc.* **19** (1999) 1

124. D. Sauter, M. Weinmann, F. Berger, P. Lamparter, K. Müller, F. Aldinger, *Chem. Mater.* **14** (2002) 2859
125. Polyhydridomethylsilazane NCP 200, Chisso Corp. Tokyo, Japan.
126. A. Jalowiecki, J. Bill, F. Aldinger, J. Mayer, *Composites* **27A** (1996) 717
127. A. Jalowiecki, J. Bill, M. Friess, J. Mayer, F. Aldinger, R. Riedel, *Nanostruct. Mater.* **6** (1995) 279
128. J. Bill, J. Seitz, G. Thurn, J. Dürr, J. Canel, B. Z. Janos, A. Jalowiecki, D. Sauter, S. Schempp, H.-P. Lamparter, J. Mayer, F. Aldinger, *Phys. Stat. Sol.* **166** (1998) 269
129. J. Dürr, S. Schempp, H.-P. Lamparter, J. Bill, S. Steeb, F. Aldinger, *Solid State Ionics* **101-103** (1997) 1041
130. S. Schempp, H.-P. Lamparter, J. Bill, F. Aldinger in J. Heinrich, G. Ziegler, W. Hermel, H. Riedel, *Werkstoffwoche 98 – Band VII: Keramik/ Simulation Keramik*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1999, S. 327
131. M. E. Smith, J. H. Strange, *Meas. Sci. Technol.* **7** (1996) 449
132. G. R. Hatfield, K. R. Carduner, *J. Mater. Sci.* **24** (1989) 4209
133. V. G. Malkin, O. L. Malkina, M. E. Casida, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 5898
134. V. G. Malkin, O. L. Malkina, L. A. Eriksson, D. R. Salahub in P. Politzer, J. M. Seminario (Hrsg.), *Theoretical and Computational Chemistry*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, Oxford, 1995
135. J. Schuhmacher, Dissertation, Universität Stuttgart, 2000
136. J. Schuhmacher, F. Berger, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, K. Müller, *Appl. Organometal. Chem.* **15** (2001) 1
137. J. Schuhmacher, K. Müller, S. Schempp, J. Seitz, J. Dürr, H.-P. Lamparter, M. Weinmann, J. Golcewski, J. Peng, H.-J. Seifert, J. Bill, F. Aldinger, eingereicht bei *Chem. Mater.*
138. J. Schuhmacher, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, K. Müller, *Chem. Mater.* **10** (1998) 3913
139. K. Müller, In *Grain Boundary Dynamics of Precursor-Derived Covalent Ceramics*, J. Bill, F. Wakai, F. Aldinger (eds). Wiley-VCH: Weinheim, 1999, 197
140. K. R. Carduner, III R. O. Carter, M. E. Milberg, G. M. Crosbie, *Anal. Chem.* **59** (1987) 2794
141. H. Marsmann, <sup>29</sup>Si-NMR Spectroscopic Results, 66

142. H. Nöth, B. Wrackmeyer, in *NMR Basic Principles and Progress*, P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (ed); Springer-Verlag, Berlin, 1978; Vol. 14, 1
143. P. S. Marchetti, D. Kwon, W. R. Schmidt, L. V. Interrante, G. E. Maciel, *Chem. Mater.* **3** (1991) 482
144. F. Brendler, E. Ebrecht, B. Thomas, G. Boden, T. Breuning, *Fresenius Anal. Chem.* **363** (1999) 185
145. M. Gastreich, C.M. Marian, *J. Comp. Chem.* **19** (1998) 711
146. G. Jeschke, W. Hoffbauer, M. Jansen, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **12** (1998) 1
147. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, 5. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995, 185
148. J. A. Barth, *Z. anorg. Allg. Chem.* **455** (1979) 103
149. J. S. Hartman, M. F. Richardson, B. L. Sherriff, B. G. Winsborrow, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6059
150. M. J. Leach, D. P. Thompson, R. K. Harris, *Chem. Mater.* **2** (1990) 320
151. H. J. Seifert, H. L. Lukas, F. Aldinger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102,9** (1998) 1303
152. C. Gervais, F. Babonneau, J. Maquet, C. Bonhomme, D. Massiot, M. Vaultier, *Magn. Res. Chem.* **36** (1998) 407
153. M. Gastreich, C. M. Marian, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **19** (1998) 711
154. J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen, Band 1*. Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1981.
155. H. Haken, H.-C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1992
156. B. Schrader, (Ed.), *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH, Weinheim, 1995
157. J. Schuhmacher und K. Müller, *Werkstoffwoche 98 –Band V II: Keramik/Simulation Keramik* (Wiley-VCH, 1998), Kap. Festkörper-NMR-sepektroskopische Untersuchungen der Keramisierung anorganischer Precursorpolymere zu Si-(B)-C-N-Keramiken, S. 321
158. L. van Wüllen, W. Müller-Warmuth, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2** (1993) 279
159. D. L. VanderHart, W. L. Earl, *Macromolecules* **Vol. 12,4** (1979) 762
160. D. L. VanderHart, A. N. Garroway, *J. Chem. Phys.* **71,7** (1979) 2773
161. S. Prinz, private Mitteilung
162. R. S. Pease, *Acta Cryst.* **5** (1952) 356
163. D. Sauter, Dissertation, Universität Stuttgart, 2000

164. R. M. Hagemayer, U. Müller, C. J. Benmore, J. Neuefeind, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 2865
165. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, Basel, 1988, S. 260
166. W. M. F. Fabian, *J. Comput. Chem.* **12** (1991) 17
167. J. E. Gano, E. J. Jacob, R. Roesner, *J. Comput. Chem.* **12** (1991) 126
168. JJP. Stewart, *J. Computer-Aided Molecular Design* 1990, **4**: 1.

## Anhang

### Ergebnisse der DeMon-Rechnungen

In den Tabellen B1 und B2 sind die Ergebnisse der experimentell sowie theoretisch ermittelten  $^{15}\text{N}$  sowie  $^{11}\text{B}$  chemischen Verschiebungen der in den polymeren Precursoren bzw. den Intermediaten auftretenden Baugruppen zusammengefaßt. Die theoretischen Werte wurden mit Hilfe des Programms DeMon [133,134] berechnet.

	<i>experimentell</i>	<i>theoretisch</i>
$\underline{\text{N}}\text{Si}_3$	-315/-328 <sup>[144]</sup>	-310
$\underline{\text{N}}\text{Si}_2\text{H}$	-357/-345 <sup>[144]</sup>	-338
$\underline{\text{N}}\text{SiH}_2$	-370 <sup>[144]</sup>	-388
$\underline{\text{N}}\text{B}_3$	-285/-285 <sup>[145]</sup>	-277
$\underline{\text{N}}\text{B}_2\text{H}$	-243/-252	-274
$\underline{\text{N}}\text{HBSi}$	-265	-266
$(\text{H}_2\text{C}(\text{sp}^3)\text{Si})\underline{\text{N}}(\text{B})\text{CN}$	-340	-339
$\text{Si}\underline{\text{N}}(\text{B})-\text{C}=\text{N}$	-276	-284
$(\text{H}_2\text{C}(\text{sp}^3)\text{Si})\underline{\text{N}}\text{CN}$	-196	-195

Tab. B.1:  $\delta(^{15}\text{N})$ -Werte (in ppm) von N-sites in Polysilazanen und Polysilylcarbodiimiden.

	<i>experimentell</i>	<i>theoretisch</i>
$\underline{\text{B}}\text{C}_3$	65 – 85 <sup>[142]</sup>	86
$\underline{\text{B}}\text{NC}_2$	40 – 50 <sup>[142]</sup>	47.8
$\underline{\text{B}}\text{N}_2\text{C}$	30 – 35 <sup>[142]</sup>	32.4
$\underline{\text{B}}\text{N}_2\text{H}$	31	20
$\underline{\text{B}}\text{N}_3$	25 – 30 <sup>[142]</sup>	20.5
$\underline{\text{B}}\text{N}_4$	0/1	0
$\underline{\text{B}}\text{C}_3\text{N}$	0 – (-15)	-10.5

Tab. B.2:  $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte (in ppm) von B-sites in Polysilazanen und Polysilylcarbodiimiden.

