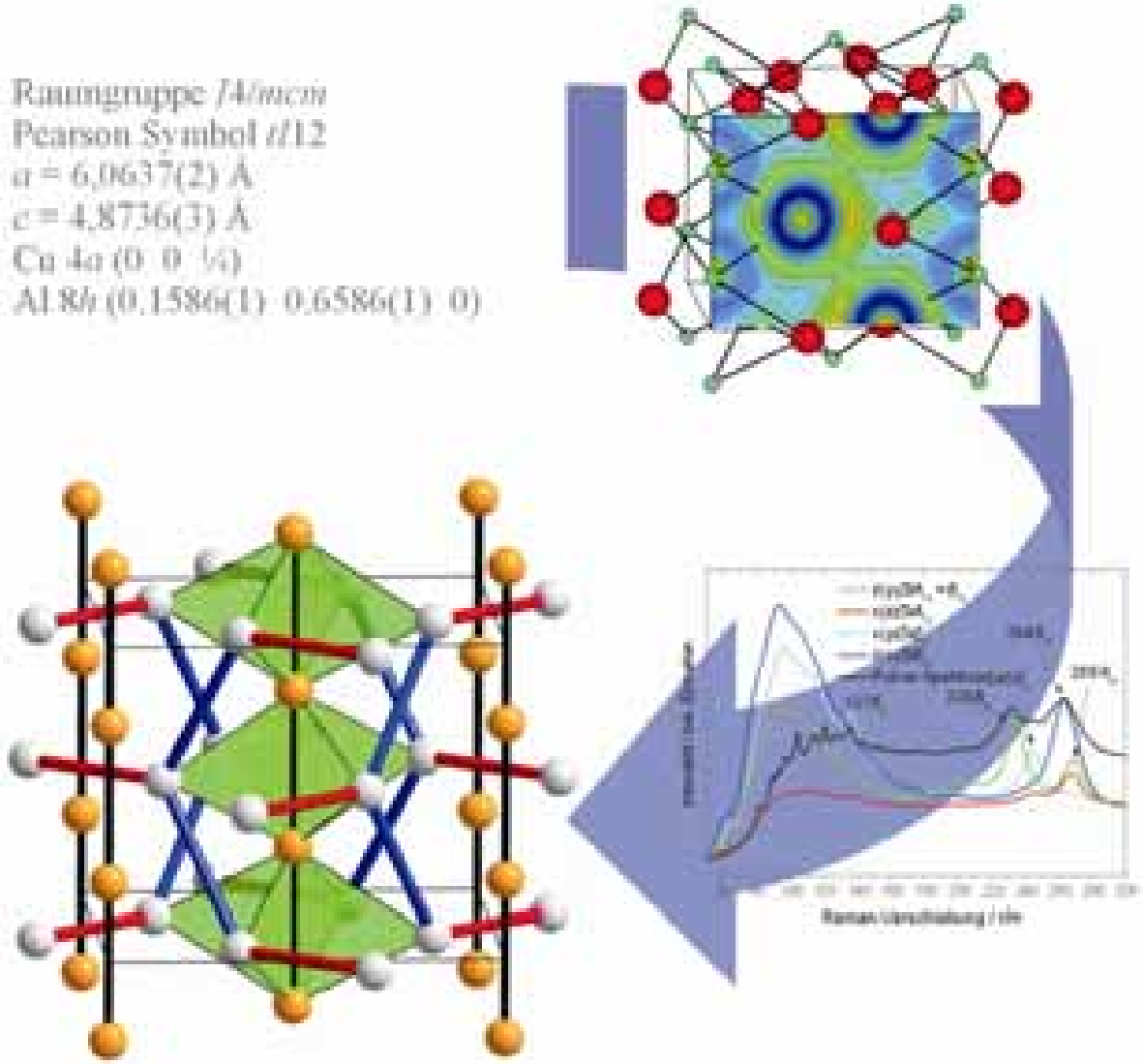
Bindungsmodelle für intermetallische Verbindungen mit der Struktur des $CuAl_2$-Typs

Marc Armbrüster



Cuvillier Verlag Göttingen

Bindungsmodelle für intermetallische Verbindungen mit der Struktur des $CuAl_2$-Typs

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Diplomchemiker Marc Armbrüster
geboren am 22.10.1975 in München

Gutachter:

Prof. Dr. Yu. Grin (MPI für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden)
Prof. Dr. M. Ruck (Technische Universität Dresden)
Prof. Dr. B. Harbrecht (Philipps-Universität Marburg)

Eingereicht: 05.08.2004
Tag der Verteidigung: 08.12.2004

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.ddb.de abrufbar.
1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2005
Zugl.: (TU) Dresden, Univ., Diss., 2004
ISBN 3-86537-335-6

⊕ CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2005
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2005
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-335-6

Bindungsmodelle für intermetallische Verbindungen mit der Struktur des $CuAl_2$-Typs

There is one aspect of the chemical bond that seems to me still to be in an unsatisfactory state. This is the question of the nature of the chemical bonds in metals and intermetallic compounds. I am sure that there is still much room for progress in this field.

L. Pauling[1]

Inhalt

1 Einleitung 5

2 Verwendete Methoden 10

2.1 Präparative Methoden 10

2.1.1 Edukte 10

2.1.2 Darstellung der Verbindungen 10

2.1.3 Darstellung der Einkristalle 12

2.1.4 Kristallbearbeitung 16

2.2 Charakterisierungsmethoden 18

2.2.1 Röntgenographische Methoden 18

2.2.2 Metallographie 22

2.2.3 Elektronenmikroskopie 23

2.2.4 Dynamische Differenzkalorimetrie 24

2.2.5 Element-Analysen 25

2.2.6 Raman-Spektroskopie 25

2.2.7 Hall-Messungen 27

2.2.8 Dichtebestimmung 28

2.3 Quantenchemische Berechnungen 28

2.3.1 LMTO-Berechnungen 29

2.3.2 LAPW-Berechnungen 29

2.3.3 Eigenschaftsberechnungen 30

3 Untersuchungsergebnisse und chemische Bindung 33

3.1 $CuAl_2$ 33

3.1.1 Darstellung 33

3.1.2 Bildungsbedingungen und Homogenitätsbereich 36

3.1.3 Physikalische Eigenschaften 40

3.1.4 Quantenchemische Berechnungen 50

3.1.5 Diskussion der chemischen Bindung 55

3.1.6 Zusammenfassung 65

3.2 Stannide 66

3.2.1 Darstellung 66

3.2.2 Bildungsbedingungen und Homogenitätsbereiche 70

3.2.3 Physikalische Eigenschaften 83

3.2.4 Quantenchemische Berechnungen 91

3.2.5 Diskussion der chemischen Bindung 98

3.2.6 Zusammenfassung 108

3.3 Antimonide 109

3.3.1 Darstellung 109

3.3.2 Bildungsbedingungen und Homogenitätsbereiche 112

3.3.3 Physikalische Eigenschaften 121

3.3.4 Quantenchemische Berechnungen 126

3.3.5 Diskussion der chemischen Bindung 132

3.3.6 Zusammenfassung 141

4 Zum Verständnis des $CuAl_2$-Strukturtyps 142

4.1 Vergleichende Betrachtungen 142

4.1.1 Topologie der chemischen Bindung 142

4.1.2 Art der chemischen Bindung 144

4.1.3 Stärke der chemischen Bindung 148

4.2 Allgemeine Betrachtungen zum $CuAl_2$-Strukturtyp 150

5 Zusammenfassung 153

6 Ausblick 156

7 Anhang 157

7.1 Verwendete Chemikalien 157

7.2 Abkürzungsverzeichnis 158

8 Literatur 159

Danksagung 189

Versicherung 191

Lebenslauf 192

1 Einleitung

Seit über 6000 Jahren[2] nutzt die Menschheit die speziellen Eigenschaften der Metalle, ihrer Legierungen und Verbindungen, wie z. B. Härte (Werkzeugen und Waffen), Leitfähigkeit (elektronische Bauteile), Farbe und Glanz (Schmuck). Sehr lange Zeit wurden diese Eigenschaften als gegeben hingenommen und erst durch die Entwicklung der Elektronentheorie im Jahr 1909 durch H. A. Lorentz[3] wurde ein systematisches Hinterfragen der Herkunft der Eigenschaften möglich.

Da die Eigenschaften eines Materials mit dessen atomarer Struktur verbunden sind, beschäftigen sich Wissenschaftler verschiedener Disziplinen intensiv mit der Frage, was die Metalle und intermetallischen Verbindungen in ihrem Innersten zusammenhält und somit die physikalischen Eigenschaften bestimmt. Im Laufe der Zeit wurden verschiedenste Konzepte entwickelt, von denen die wichtigsten im Folgenden kurz genannt werden.

Die Theorie des freien Elektronengases in Metallen wurde von H. A. Lorentz entwickelt und stellte die erste Erklärung für die metallische Leitfähigkeit dar. Demnach werden die Atome eines Metalles durch die Coulomb-Wechselwirkungen der negativ geladenen Elektronen und positiv geladenen Atomrümpfe zusammengehalten. Da damals der atomare Aufbau der Kristalle noch nicht bewiesen war – die dazu nötigen Kenntnisse über die Natur der Röntgenstrahlung wurden erst 1912 von W. Friedrich, P. Knipping und M. F. T. von Laue[4] erarbeitet – stellte sich auch nicht die Frage nach der Kristallstruktur der Metalle.

In den folgenden Jahrzehnten wurden zahlreiche Metalle und intermetallische Verbindungen röntgenographisch charakterisiert, d. h. es wurden zunehmend Daten bezüglich der atomaren Struktur dieser Verbindungen zugänglich. Basierend auf diesem Wissen wurde 1926 von W. Hume-Rothery[5] die sogenannte Valenzelektronen-Konzentrations-Regel aufgestellt und bis 1931 durch A. F. Westgren und G. Phragmén[6-8] sowie W. Ekman[9] erweitert. Demnach bilden intermetallische Verbindungen bestimmte Kristallstrukturen wie z. B. die des γ-Messings aus, wenn die Zahl der Valenzelektronen pro Atom charakteristische Werte annimmt.

Im Jahre 1932 wurde mit der strukturellen Charakterisierung des NaTl durch E. Zintl[10] eine intermetallische Verbindung aufgefunden, die der vorstehenden Valenzelektronen-Konzentrations-Regel widersprach. Durch weitere Arbeiten wurde von E. Zintl[11-13] das Konzept des Elektronenübertrages und der Ausbildung kovalenter Bindungen in der Anionen-Teilstruktur der Verbindung aufgebaut und bis 1963 von W. Klemm und E. Busmann[14,15] erweitert. Demnach stellt die elektropositivere Komponente ihre Valenzelektronen der elektronega-

tiveren Komponente zur Verfügung, und diese bildet dann ein-, zwei- oder dreidimensionale kovalente Baugruppen oder Netzwerke aus. Diese entsprechen in ihrer Struktur der von Elementen mit der gleichen Valenzelektronenzahl und erfüllen somit die (8 – N)-Regel[16]. Das Konzept wurde von H. Schäfer[17] erweitert, so dass auch Verbindungen hinzu zu zählen sind, bei denen in der Anionen-Teilstruktur die gleiche Bindigkeit, jedoch nicht die räumliche Anordnung wie im entsprechenden Element vorliegt. Dieses sehr erfolgreiche Konzept beschreibt vor allem die Strukturen der Verbindungen mit großer Elektronegativitäts-Differenz der konstituierenden Elemente. Aufgrund der ionischen Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen-Teilstruktur sind diese Verbindungen halbleitend[18].

Ebenfalls in den 30er Jahren des vergangenen Jahrhunderts beschäftigten sich F. Laves[19,20] und E. Zintl[21] mit einer Reihe von Verbindungen, die entweder im $MgCu_2$-, $MgNi_2$- oder $MgZn_2$-Typ kristallisieren, den sogenannten Laves-Phasen. Bei diesen spielt im Gegensatz zu den Hume-Rothery- und Zintl-Phasen nicht die Valenzelektronen-Konzentration oder die Elektronegativitäts-Differenz, sondern das Radienverhältnis der beteiligten Atome eine entscheidende Rolle.

Weitere Modelle zur Klassifizierung intermetallischer Verbindungen wurden 1960 von L. Pauling (Theorie der asynchronen Resonanz[22,23]), 1964 von K. Schubert (Ortskorrelationsmodell[24,25]) sowie 1972 von W. B. Pearson (Nachbarschaftsdiagramme[26]) entwickelt. Daneben gibt es noch eine Vielzahl weiterer Konzepte, von denen z. B. die der interstitiellen Elektronen (1988, R. P. Messmer, R. C. Tatar und C. L. Briant[27]) oder der Frank-Kasper-Phasen (1958, F. C. Frank, J. S. Kasper[28,29]) genannt seien.

Die große Anzahl an sehr unterschiedlichen Konzepten zeigt bereits, dass trotz der intensiven Bemühungen noch kein allgemein gültiges Konzept zum Verständnis der chemischen Bindung in intermetallischen Phasen zur Verfügung steht. Zudem können aus den Konzepten, mit Ausnahme des Zintl-Konzeptes, nur unzureichende Erkenntnisse bezüglich der chemischen Bindung in Metallen und intermetallischen Verbindungen gewonnen werden. Dies führt bei der Strukturbeschreibung intermetallischer Verbindungen zu einem großen Maß an Willkür, wie Abbildung 1-1 beispielhaft für die Kristallstruktur des $CuAl_2$-Typs, als einen Vertreter der AB_2-Verbindungen, zeigt.

Die Anordnung der Atome in dieser Struktur wird in der Literatur sehr unterschiedlich interpretiert. Je nachdem welche Brille[30] zur Betrachtung der Struktur aufgesetzt wird, wird die Struktur als Anordnung von Tetraedersternen[24,31,32], gestapelten und gegeneinander verdreh-

ten 3^2.4.3.4-Netzen[26], sich durchdringenden graphitartigen 6^3-Netzen[33] oder als zu Säulen verknüpfte quadratische Antiprismen[24] beschrieben.

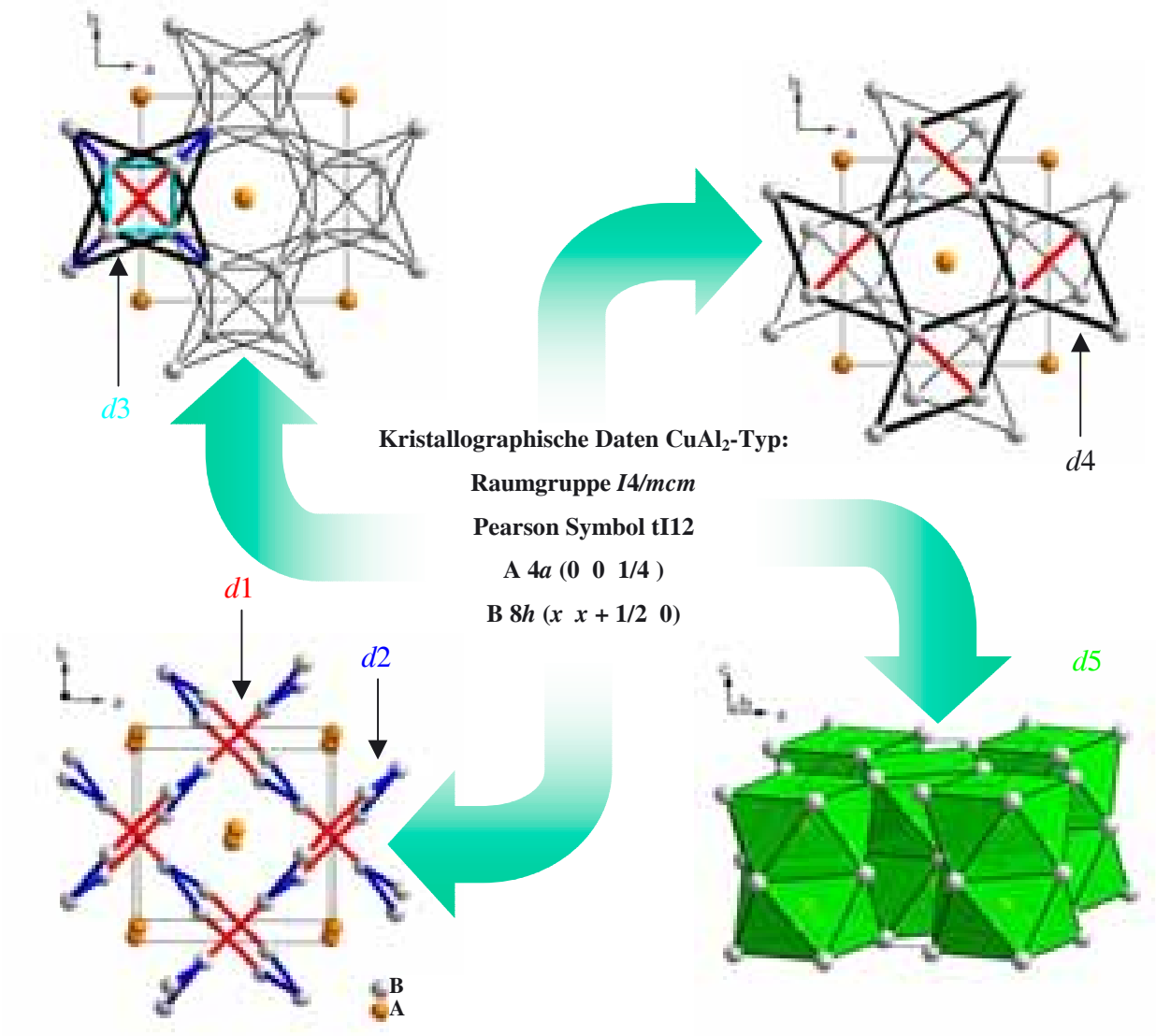


Abbildung 1-1: Unterschiedliche Darstellungen des $CuAl_2$-Typs.

Diese unterschiedlichen Beschreibungen folgen aus einer verschiedenen Gewichtung der Wechselwirkungen in der Struktur und sind rein intuitiv bzw. basieren auf der Verknüpfung der Atome entlang der kürzesten Abstände (B-B: $d1 < d2 < d3 < d4$; A-B: $d5$; A-A: $d6$). Bei der Betrachtung der Abbildung sind zunächst einmal alle vier Interpretationen der kristallographischen Daten gleich bedeutend. Keine der Darstellungen ist durch experimentelle Fakten belegt, und somit verschwimmen bei der Strukturdarstellung die Grenzen zwischen Kunst und Wissenschaft.

Was daraus resultieren kann, zeigt ein Beispiel aus der Kunst: In Abbildung 1-2 ist der Eiffelturm in verschiedenen künstlerischen Darstellungen gezeigt[34-38].

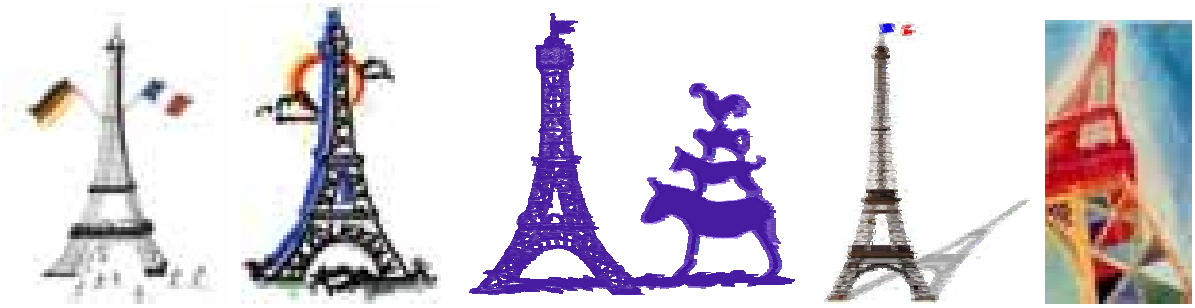


Abbildung 1-2: Einige künstlerische Darstellungen des Eiffelturms.

Ist es hier noch möglich, den konstruktiven Aufbau des Turms aus den unterschiedlichen Interpretationen zu rekonstruieren?

Wenn man ehrlich ist, wohl eher nicht. Bereits bei der Frage der Anzahl der Stützpfeiler muss man sich zwischen zwei und drei entscheiden, die richtige Anzahl von vier ist in keiner Darstellung enthalten. Noch schwieriger wird es bei der Größe des Turmes. Hier gibt es zwei sehr unterschiedliche Standpunkte: Schaffen es die Bremer Stadtmusikanten, fast die Spitze des Turmes zu erreichen? Oder ist der Turm doch so hoch, dass Menschen daneben wie Ameisen aussehen? Die Probleme setzten sich fort, will man etwas über die zugrunde liegende Konstruktion, die Farbe des Turmes usw. erfahren.

Im übertragenen Sinne tritt die gleiche Situation bei den Strukturbeschreibungen, speziell derjenigen der intermetallischen Verbindungen, auf. Die relevante Bindungsinformation wird durch die nicht auf Tatsachen basierenden Strukturdarstellungen verdeckt. Das bedeutet nicht, dass es grundsätzlich falsch ist, eine Ansammlung von Atomen mit einer auf ein spezielles Problem fokussierten Brille (vgl. oben) zu betrachten. Zu unserem Verständnis der chemischen Bindung hingegen trägt es nur selten bei.

Um die relevanten Baueinheiten im $CuAl_2$-Typ zu ermitteln wurden die intermetallischen AB_2-Verbindungen $CuAl_2$, $MnSn_2$, $FeSn_2$, $CoSn_2$, $TiSb_2$ und VSb_2 als Studienobjekte gewählt, die isostrukturell im $CuAl_2$-Typ kristallisieren. Die Wahl fiel auf diese einfache tetragonale Struktur, da sie nur drei freie Parameter – die Längen der Achsen a und c sowie einen freien Parameter (Ortsparameter x der Lage 8h) – besitzt und es über 100 bekannte Vertreter gibt, die ternären Verbindungen eingeschlossen[39,40]. Die räumliche Anordnung der Atome wird durch die Raumgruppe $I4/mcm$ beschrieben, wobei die A-Atome die Lage 4a und die B-Atome die Lage 8h besetzen.

Vom Molekülkristall $(CH_4)H_2$[41] über Salze BaC_4O_4[42] und ionisch/kovalent aufgebaute Festkörper, $BaTe_2$[43] und SrS_2[44,45], die dem Zintl-Konzept folgen, bis hin zu vielen intermetallischen Verbindungen[39] wird der $CuAl_2$-Strukturtyp verwirklicht. Unter Druck wird von den Elementen Antimon und Bismut[46] eine dem $CuAl_2$-Typ eng verwandte, modulierte Struktur ausgebildet. Anhand dieser Beispiele zeigt sich bereits, welchen weiten Bereich der drei Haupteinflussfaktoren Radienverhältnis (r_A/r_B), Elektronegativitäts-Differenz (ΔEN) und Valenzelektronen-Konzentration (VEK) die Verbindungen mit der Struktur des $CuAl_2$-Typs umfassen. Diese Vielfalt an Verbindungsklassen lässt erwarten, dass trotz gleichem Strukturtyp sehr unterschiedliche Bindungsverhältnisse vorliegen. Ein weiterer Grund für die Wahl des $CuAl_2$-Typs liegt in der großen Verbreitung der enthaltenen topologischen Baueinheiten bei den Strukturen der intermetallischen Phasen. So kommt sowohl das quadratische Antiprisma als auch das 3^2.4.3.4-Netz in zahlreichen Strukturtypen mit vielen Vertretern vor (vgl. K. Schubert[24] und P. I. Kripyakevich[47]).

Wie können aber die relevanten Baueinheiten in intermetallischen Verbindungen ermittelt werden? Diese Arbeit zeigt in den folgenden Kapiteln experimentelle sowie quantenchemische Methoden auf, mit denen die chemische Bindung in intermetallischen Verbindungen erfasst und charakterisiert werden kann. Basierend auf diesen Daten kann anschließend eine Entscheidung getroffen werden, welche Darstellung am geeignetsten ist, um die chemische Bindung in den Verbindungen zu veranschaulichen. Somit wird der Weg zu neuen Konzepten durch das Herausfiltern der relevanten Daten geebnet.

2 Verwendete Methoden

Im Folgenden werden die präparativen, analytischen, physikalischen und quantenchemischen Methoden, die in dieser Arbeit angewendet werden, kurz beschrieben.

2.1 Präparative Methoden

2.1.1 Edukte

Eine Reinigung der verwendeten Elemente war im Allgemeinen nicht notwendig. Antimon, Aluminium und Zinn wurden an Luft gelagert, besitzen aber nur eine sehr dünne oxidierte Schicht. Diese bereitete bei den Synthesen keine Probleme, da die Elemente nicht in Pulverform verwendet wurden. Die Elemente Titan, Kobalt, Eisen und Kupfer wurden in Handschuhkästen (M. Braun GmbH) in trockener Argon-Atmosphäre gelagert. Die Konzentration an Wasser und Sauerstoff betrug in den Handschuhkästen unter 0,1 ppm. Lediglich die Elemente Vanadium und Mangan, deren Lagerung an Luft erfolgte, mussten vor den Synthesen gereinigt werden, um die Kontamination der Proben mit Sauerstoff zu verringern.
Als Reinigungslösung wurde für das Vanadium eine wässrige HCl-Lösung (10 Gew.-%)[48] und für das Mangan eine wässrige HNO_3-Lösung (10 Gew.-%) verwendet. Zur Reinigung wurden die jeweiligen Elemente in einem Schlenkgefäß mit der entsprechenden Reinigungslösung versetzt und diese nach dem Entfernen der äußeren Oxidschicht rasch abdekantiert. Anschließend wurde durch zügiges Arbeiten verhindert, dass sich eine neue, signifikante Oxidschicht ausbildete. Nach dem Abdekantieren wurden die Elemente mit destilliertem Wasser und Aceton gewaschen, bevor sie im dynamischen Vakuum getrocknet und anschließend in der Argon-Atmosphäre eines Handschuhkastens gelagert wurden. Sauerstoffanalysen der Elemente nach der Reinigung ergaben für Vanadium einen Sauerstoffgehalt von 0,225(3) Gew.-%, und für Mangan 0,17(1) Gew.-%.

2.1.2 Darstellung der Verbindungen

Die Synthese der untersuchten Verbindungen erfolgte entweder durch pulvermetallurgische Methoden, durch Synthese im Lichtbogen oder im Hochfrequenzofen (HF-Ofen). Falls nicht anders vermerkt, betrugen die Probenmengen zwischen ein und zwei Gramm.

2.1.2.1 Pulvermetallurgie im Quarzglas

Zur Darstellung der Verbindungen wurden die Edukte entweder in loser oder gepresster Form in evakuierten Quarzglasampullen erhitzt. Dazu wurden aus einem Quarzglasrohr (Quarzschmelze Ilmenau, Ilmasil® PN) an einer Seite offene Ampullen hergestellt, die anschließend mehrmals mit destilliertem Wasser und Aceton gereinigt wurden. Vor Verwendung wurden diese im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Pulverförmige Edukte wurden mit langen Glastrichtern eingefüllt, um eine Verschmutzung der Abschmelzstelle zu vermeiden. Nach dem Befüllen wurde ein Vakuum von besser als $2 \cdot 10^{-4}$ mbar für ca. 20 min angelegt und die Ampullen mit einem H_2/O_2-Brenner abgeschmolzen. Bei keiner der Synthesen wurde eine Reaktion mit dem Ampullenmaterial beobachtet.

2.1.2.2 Präparation im Lichtbogenofen

Die Edukte wurden im Handschuhkasten oder an Luft eingewogen und zu einem Pellet gepresst, das anschließend gewogen wurde, um den Gewichtsverlust durch das Aufschmelzen ermitteln zu können. Das Pellet wurde in den Lichtbogenofen (Modell 5BJ, Centorr Vacuum Industries) verbracht, dieser mindestens dreimal auf $3 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert und mit Argon gespült. Das Schmelzen der Proben geschah in Argon-Atmosphäre (300 mbar) mit einer Wolfram-Elektrode mit 50 - 70 A und 72 V. Dazu wurde zunächst ein Regulus aus Titan mehrmals aufgeschmolzen, um den restlichen Sauerstoff aus der Atmosphäre im Lichtbogenofen zu entfernen. Anschließend wurden die Proben in Vertiefungen auf einer wassergekühlten Kupferkokille dreimal aufgeschmolzen. Den dazu nötigen Strom lieferte eine Gold Star 402 Stromquelle (Miller Electric Manufacturing Co.). Danach wurden die Regulusse umgedreht und auch von der anderen Seite mehrmals aufgeschmolzen. Nach dem Abkühlen der Proben wurden diese aus dem Lichtbogenofen entnommen und gewogen. Es wurden keine nennenswerten Gewichtsverluste durch das Aufschmelzen festgestellt.

2.1.2.3 Präparation im Hukin-Tiegel

Zur Herstellung von Einkristallen nach einem modifizierten Bridgman-Verfahren (vgl. Kapitel 2.1.3.2) waren große, homogene Probenmengen nötig. Die Verbindungen wurden zunächst im Lichtbogenofen dargestellt und anschließend im Hukin-Tiegel homogenisiert. Dazu wurden die erkalteten Regulusse in den Hukin-Tiegel (Cyberstar) gelegt, dieser mit einem Quarzglasrohr umschlossen, und nach mehrmaligem Evakuieren und Befüllen des Gasraumes mit Ar-

gon wurde der Hukin-Tiegel mit Wasser gekühlt. Anschließend wurde die Probe durch ein hochfrequentes Wechselfeld mit einer Leistung bis zu 40 kW zum Schmelzen gebracht. Nach dem Schmelzen levitierte die Probe im elektromagnetischen Feld, berührte also den Hukin-Tiegel nicht, wodurch auch bei hohen Temperaturen Reaktionen mit dem Tiegelmaterial ausgeschlossen sind. Durch das Abschalten des elektromagnetischen Feldes fiel die flüssige Probe in eine wassergekühlte Kupferkokille, aus der die Probe nach dem Abkühlen zur weiteren Verwendung entnommen werden konnte.

2.1.3 Darstellung der Einkristalle

Einkristalle der verschiedenen Verbindungen wurden für die vorliegende Arbeit benötigt, um Einkristallstrukturanalysen und polarisierte Raman-Messungen durchzuführen, sowie die einzelnen Komponenten des Hall-Tensors zu bestimmen. Dabei sind für die verschiedenen Untersuchungen Einkristalle unterschiedlicher Größe nötig. Während die Dimensionen der Kristalle für Hall- und Raman-Messungen im Bereich von Millimetern liegen, sind für Einkristallstrukturanalysen einige zehn µm ausreichend. Die Größe der Kristalle in den verschiedenen Synthesen umfasste eine große Spannbreite, so dass stets für die verschiedenen Untersuchungen geeignete Kristalle in ein und derselben Synthese anfielen oder durch Zerkleinern größerer Kristalle erhalten werden konnten.

2.1.3.1 Synthese in der Schmelze

Die Kristalle der Antimonide und Stannide wurden aus einer Mischung der Verbindungen und dem jeweiligen Hauptgruppenelement synthetisiert. Dazu wurde fein verriebenes Pulver der Zielverbindung mit dem jeweiligen Hauptgruppenmetall im Verhältnis 1:3 bis 1:30 gemischt und im Vakuum in einer evakuierten, im Fall der Antimonide relativ langen (vgl. Kapitel 2.1.3.4), Quarzglasampulle eingeschlossen. Diese wurde leicht schräg in einem Ofen platziert und der Inhalt zum Schmelzen gebracht. Die Temperatur wurde für 24 h beibehalten. Anschließend wurde die Probe langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt und die erhaltenen Regulusse wie unten beschrieben weiter behandelt. Die genauen Synthesebedingungen sind im Kapitel „Darstellung“ bei der jeweiligen Verbindungsklasse angegeben.

2.1.3.2 Modifiziertes Bridgman-Verfahren

Die Synthese der $CuAl_2$-Kristalle erfolgte nach einem modifizierten Bridgman-Verfahren. Der Versuchsaufbau bestand aus einem vertikal verfahrbaren Kammerofen mit einer Öffnung im Boden, sowie einer Halterung für einen Al_2O_3-Tiegel, die komplett mit einem Korundrohr gasdicht umschlossen werden konnte. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2-1 gezeigt.

Zur Synthese wurde der zylindrische $CuAl_2$-Barren (vgl. Kapitel 2.1.2.3) in den Al_2O_3-Tiegel gegeben, der in die Halterung gestellt wurde. Nach Umschließen der Halterung und dem Verfahren des Ofens über dieselbe wurde die Probe während der gesamten Synthese von einer schützenden Argon-Atmosphäre umspült. Der Ofen wurde anschließend auf 675 °C aufgeheizt und, nachdem diese Temperatur für 3 h gehalten wurde, langsam nach oben verfahren (2 mm/h). Durch das langsame Anheben des Ofens lag an der Probe ein Temperaturgradient an, woraufhin die Probe vom Boden her kristallisierte.

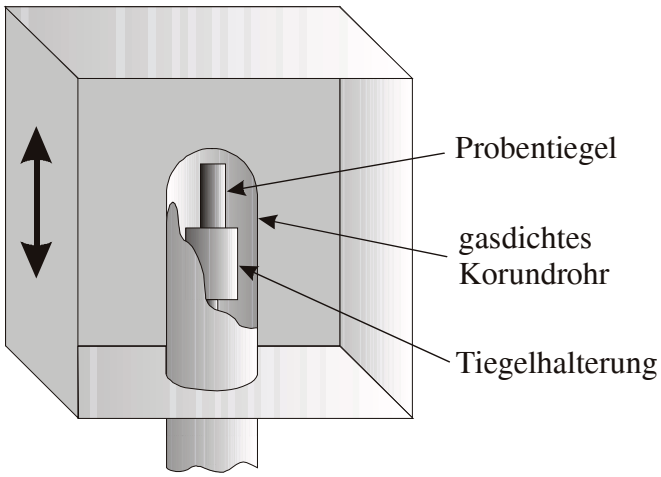


Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau der modifizierten Bridgman-Apparatur.

2.1.3.3 Synthese durch chemischen Transport

Im Fall des $FeSn_2$ war es aufgrund von ausgeprägtem nadelförmigen Wachstum und peritektischem Zersetzungsverhalten nicht möglich mit den zuvor beschriebenen Methoden Kristalle ausreichender Größe für die Bestimmung der beiden unabhängigen Hall-Tensor-Komponenten (vgl. Kapitel 3.3.3.3) darzustellen. Hier wurde mit dem chemischen Kurzwegtransport eine weitere Methode angewandt, um Kristalle der intermetallischen Verbindung herzustellen. Beim chemischen Kurzwegtransport werden die Bedingungen in der Ampulle so gewählt, dass der Hauptanteil des Transportes aufgrund der Konvektion zustande kommt. Es handelt sich hierbei also nicht, wie beim herkömmlichen chemischen Transport, um eine diffusionskontrollierte Reaktion. Der Vorteil der Methode liegt in der deutlich höheren Transportrate, die allerdings eine schlechtere Kristallqualität zur Folge haben kann.

Zur Durchführung wurde 1 g der Verbindung in fein verriebener Form in einer mit konzentrierter, wässriger Natriumhydroxidlösung und destilliertem Wasser gereinigten Kurzweg-

transportampulle (Länge 10 cm, Durchmesser 4 cm) aus Quarzglas zusammen mit einer ca. 20 mg Iod enthaltenden, zugeschmolzenen Quarzglas-Kapillare im Vakuum eingeschlossen. Anschließend wurde die zuvor angeritzte Kapillare zerschlagen und die Ampulle elf Wochen waagerecht im vertikalen Temperaturgradienten (unten 490 °C, oben 460 °C) eines Zweizonen-Ofens gelagert. Nach dem Öffnen der Ampulle konnten die Kristalle von der Wand des Quarzglases isoliert werden.

2.1.3.4 Kristallisolation

Da die Synthese der Einkristalle der Antimonide und Stannide in den jeweiligen Metallschmelzen durchgeführt wurde, musste das Problem gelöst werden, die Kristalle von der Schmelze zu trennen. Nachdem diverse Versuche, die Kristalle mit Hilfe verschiedener Säuren oder Laugen unterschiedlicher Konzentration zu isolieren, nicht zum gewünschten Erfolg führten, wurden zwei neue, bislang in der Literatur nicht beschriebene Wege zur Isolation der synthetisierten Kristalle entwickelt.

Im Fall der Antimonide wurde die Tatsache ausgenutzt, dass Antimon bereits unterhalb seines Schmelzpunktes von 630,7 °C einen beachtlichen Dampfdruck besitzt ($p_{Sb,\ 600\ °C}$ = 8,61 Pa[49]). Nachdem die Verbindungen $TiSb_2$ und VSb_2 bis zu deutlich höheren Temperaturen stabil sind, konnte das überschüssige Antimon bei 600 °C aus der Reaktionsmischung sublimiert werden. Dazu wurden die evakuierten und relativ langen Quarzglasampullen, in denen die Kristallisationsversuche stattfanden, senkrecht in einen Kammerofen mit einer Öffnung in der oberen Ofenwand gestellt. Die Ampullen wurden so im Ofen platziert, dass das obere Ende der Ampulle durch die Ofenöffnung ragte und somit in der Ampulle ein Temperaturgradient ausgebildet wurde.

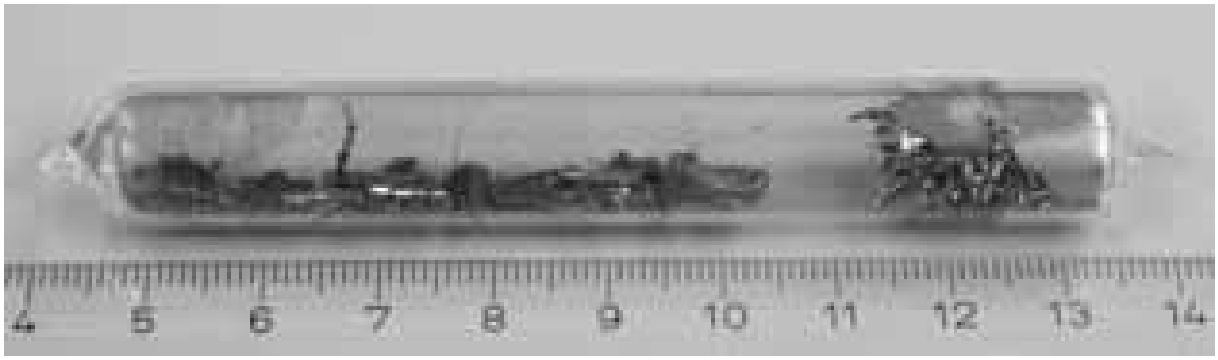


Abbildung 2-2: Trennung von VSb_2-Kristallen und Schmelze durch Sublimation des Antimons (rechts).

Nach 24 h bei 600 °C am unteren Ampullenende war das gesamte überschüssige Antimon an die kalte Seite der Ampulle sublimiert und hatte sich dort in Form gut ausgebildeter Kristalle abgeschieden (Abbildung 2-2).

Diese Methode ließ sich bei den Stanniden aufgrund des um 10 Größenordnungen niedrigeren Dampfdruckes des Zinns, auch bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von 232,0 °C aber unterhalb der Zersetzungstemperatur der Stannide von ca. 550 °C ($p_{Sn,\ 500\ °C}$ = $4{,}84 \cdot 10^{-10}$ Pa[49]), nicht anwenden.

Allerdings zeigt Zinn eine strukturelle Phasenumwandlung beim Abkühlen unter 13,2(1) °C[50]. Dieser Übergang von der tetragonalen β- (a = 5,8318(3) Å, c = 3,1819(3) Å[51], $tI4$, $I4_1/amd$) in die kubische α-Modifikation (a = 6,4892 Å[52], $cF8$, $Fd\overline{3}m$) ist mit einer Volumenvergrößerung von ca. 26 % verbunden. Diese starke Ausdehnung des Materials hat zur Folge, dass die Zinn-Matrix des Regulus ihre mechanische Stabilität verliert und nach der Umwandlung als feines Pulver vorliegt, ein Vorgang, der auch unter dem Begriff Zinnpest bekannt ist.

Bei der Nutzung der Umwandlung für synthetische Zwecke sind folgende Einflussfaktoren zu berücksichtigen: Umwandlungsgeschwindigkeit v_T, Größe der entstehenden Partikel und der Einfluss von Fremdstoffen. Um die Kristalle möglichst effizient aus der Matrix zu isolieren, wird hierbei eine hohe v_T bei möglichst kleiner Partikelgröße angestrebt. Die schnellste Umwandlung wird nach J. H. Becker[53] durch Animpfen mit α-Zinn und Lagerung bei – 30 °C erreicht. Zudem verdoppelt bis verdreifacht sich die Anzahl der Risse im Material durch Absenken der Umwandlungstemperatur um 15 °C[53]. Darüber hinaus haben Zusätze verschiedener Elemente einen Einfluss auf die Inkubationszeit. Dabei wirken Kobalt und Mangan Inkubationszeit verkürzend, während Eisen nur wenig Einfluss hat[54].

Um eine möglichst weit gehende Zerstörung der ursprünglichen Zinnmatrix zu erreichen, wurde nicht die Temperatur der maximalen Umwandlungsgeschwindigkeit (– 30 °C[53]) gewählt, sondern mit – 78,5 °C eine deutlich darunter liegende. Dabei beträgt v_T mit rund $5 \cdot 10^{-2}$ mm/h ca. 5 % der maximalen Umwandlungsgeschwindigkeit. Allerdings gewinnt man dadurch um den Faktor 10 kleinere Partikel, so dass sich die Kristalle der Zielverbindungen leicht isolieren lassen.

Hierzu wurden die Regulusse aus den Versuchen zunächst aus den Quarzglasampullen isoliert und anschließend mit α-Zinn-Pulver geimpft, um die Umwandlung zu beschleunigen. Die Lagerung der so behandelten Regulusse in festem Kohlenstoffdioxid bei – 78,5 °C für 7 d bis

12 d brachte die erwünschte Umwandlung, mit der Folge, dass die Kristalle der Verbindungen neben fein gepulvertem α-Zinn vorlagen (Abbildung 2-3).

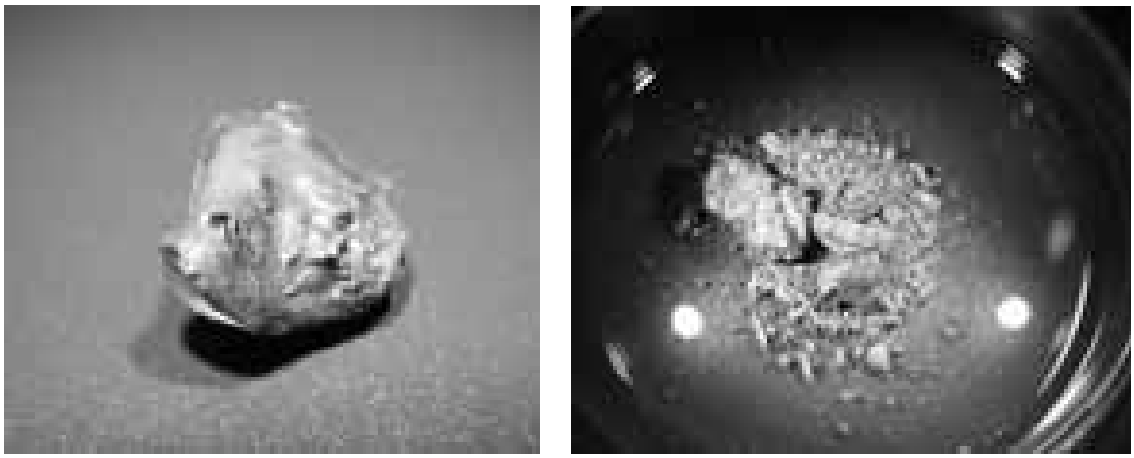


Abbildung 2-3: Regulus der Kristallsynthese von $MnSn_2$ vor und nach der thermischen Behandlung bei – 78,5 °C (Durchmesser ca. 10 mm).

2.1.4 Kristallbearbeitung

Für die Bestimmung der beiden Komponenten des Hall-Tensors (vgl. Kapitel 2.2.7 und 3.1.3.3) der Materialien war es nötig, die synthetisierten Einkristalle plättchenförmig zu schleifen. Die Probendicke wurde dabei so gering wie möglich gewählt, da die gemessene Hall-Spannung mit abnehmender Dicke steigt.

Abbildung 2-4: Einkristallhalterung zur Justierung und zum Schleifen.

Zunächst wurden die ausgewählten Kristalle mit Hilfe von Zaponlack auf einer eigens konstruierten Halterung fixiert, die mit Hilfe eines Adapters in eindeutiger und reproduzierbarer Weise auf einem herkömmlichen Goniometerkopf montiert werden konnte (Abbildung 2-4). Nach erfolgter röntgenographischer Orientierung des Kristalls in der gewünschten Richtung mittels Weissenberg-Technik (vgl. Kapitel 2.2.1.2) und Einbetten desselben mit Technofit 5071 (Heraeus Kulzer GmbH & Co. KG), wurde der Goniometerkopf ohne Verlust der Orientierung des Kristalls auf eine spezielle Schleifhilfe geschraubt (Abbildung 2-5). Mit dieser konnte die senkrecht zur vorher justierten

Richtung stehende Fläche durch manuelles Schleifen freigelegt werden. Als Schleifmittel diente hierfür SiC-Papier in verschiedenen Körnungen (800 - 4000). Nach dem Schleifen konnte die Einbettmasse mit Aceton entfernt und falls nötig die Prozedur für eine andere kristallographische Richtung durchgeführt werden.

Abbildung 2-5: Schleifhilfe zum orientierten Schleifen eines Einkristalles.

2.2 *Charakterisierungsmethoden*

2.2.1 Röntgenographische Methoden

2.2.1.1 Pulverdiffraktometrie

Als Routineverfahren zur Charakterisierung der Produkte wurde die Pulverdiffraktometrie angewendet. Als interner Standard diente aufgrund der Lage der Reflexe Germanium-Pulver (a = 5,65752 Å).

Die Proben wurden für die Messung im Achat- oder Hartmetallmörser fein verrieben und anschließend mit ca. 20 Vol.-% Germanium-Pulver gemischt. Luftunempfindliche Proben wurden dann auf einen Transmissions-Flachbett-Träger, der mit einer 6 µm dicken, mit Vaseline beschichteten Mylar®-Folie (Chemplex®-Industries) ausgestattet war, aufgebracht. Luftempfindliche Proben hingegen wurden im Handschuhkasten zwischen zwei 7,5 µm dicken Kapton®-Folien (Chemplex®-Industries) eingeschlossen. Die Flachbett-Träger wurden anschließend in hochauflösenden Guinier-Kameras (Huber G670, Bildplatten-Detektor, 8 ° ≤ 2θ ≤ 110 °) mit CuKα_1-Strahlung (λ = 1,540562 Å, Feinfokusröhre, 40 kV, 40 mA, SiO_2-Monochromator) in Transmission vermessen. Die Messzeit betrug bei normalen Proben sechsmal 30 min, bei luftempfindlichen Proben hingegen sechsmal 15 min. Die anschließende Identifikation der enthaltenen Phasen erfolgte durch Vergleich theoretisch berechneter Beugungsdiagramme und der Pulverdiffraktogramme mit dem Programm WinXPOW[55]. Die Anpassung der Reflexprofile, sowie die Verfeinerung der Gitterparameter gegen den internen Standard wurden mit dem Programm WinCSD[56] durchgeführt. Zur Bestimmung der Homogenitätsbereiche wurden die Gitterparameter der Verbindungen stets anhand der gleichen Reflexe ermittelt, um vergleichbare Gitterparameter zu erhalten.

Druckabhängige, winkeldispersive Pulverdiffraktogramme der Verbindungen wurden am ESRF in Grenoble an ID09, Beamline 3 gemessen. Dazu wurden die fein verriebenen Proben zusammen mit einer Rubinkugel in Diamantstempelzellen DXR-6 (Diacell Products Ltd., Beryllium-Stützplatten) mit Wolfram-Dichtring geladen und in Transmission gemessen. Dabei diente flüssiges Paraffin als Druckmedium. Die Geometrie der Diamantstempelzellen gestattete die Detektion von kompletten Pulverringen bis 2θ = 30 ° bei einer Wellenlänge der Strahlung von λ = 0,4171 Å. Der Strahl wurde durch einen mikrofokussierenden Monochromator auf einen Strahldurchmesser von 30 µm an der Probe fokussiert. Als Detektor diente ein Bildplatten-Detektor MAR 345 (Marresearch GmbH, Pixelgröße 100 µm). Die Bestimmung des Druckes p erfolgte über die Rubin-Methode[57] mit

$$p = 2{,}74(2)\Delta\frac{\text{GPa}}{\text{nm}},$$

wobei Δ für die Verschiebung der R_1-Fluoreszenzlinie des Rubins in nm steht.

Die Aufnahmen wurden mit dem Programm Fit2D[58] bearbeitet, um Reflexe der Diamanten, des Berylliums und des Dichtringmaterials zu eliminieren. Nach anschließender Integration der Daten wurden die Reflexlagen ermittelt, die Diffraktogramme indiziert und die Gitterparameter mit dem Programm WinCSD[56] verfeinert.

2.2.1.2 Einkristalldiffraktometrie

Die zu untersuchenden Kristalle wurden unter dem Lichtmikroskop ausgewählt, mit wenig Zaponlack oder UHU® plus schnellfest (UHU GmbH) an einer Glaskapillare befestigt und mit Hilfe einer Messinghülse auf Goniometerköpfen eingespannt. Um die Kristallqualität zu prüfen, wurden Laue-Aufnahmen der Individuen auf einer Präzessionskamera (Reciprocal Lattice Explorer, Stoe GmbH, Mo-Röhre, ungefilterte Strahlung, 50 kV, 35 mA) angefertigt. Die Detektion erfolgte über Bildplatten, die anschließend mit 200 µm Auflösung auf einem Storm 820 Bildplattenlesegerät (Molecular Dynamics) ausgelesen und digitalisiert wurden.

Die Untersuchung der Kristallstruktur erfolgte entweder mit einem IPDS (Stoe GmbH, Graphit-Monochromator, AgKα λ = 0,56086 Å oder MoKα λ = 0,71073 Å, 32 kV, 56 mA, Bildplatten-Detektor), mit einem Vierkreis-Diffraktometer AFC-7 (Rigaku/MSC, Graphit-Monochromator, MoKα λ = 0,71073 Å, 50 kV, 40 mA, CCD-Detektor) oder einem Einkristalldiffraktometer R-AXIS RAPID in Weissenberg-Geometrie (Rigaku/MSC, Graphit-Monochromator, MoKα λ = 0,71073 Å, 50 kV, 40 mA, Bildplatten-Detektor).

An die Messung schloss sich die Absorptionskorrektur (IPDS und R-AXIS RAPID: numerisch; AFC-7: Psi-Scans) der Daten an, die anschließend mit dem Programm WinGX[59] unter Zuhilfenahme des Programms SHELXS-97[60] hinsichtlich einer Strukturlösung untersucht wurden. Nach dem Auffinden eines Strukturmodells wurde dieses nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate iterativ mit SHELXL-97[61] an die Beugungsdaten angepasst.

Des Weiteren wurde die Einkristalldiffraktometrie benutzt, um Einkristalle für polarisierte Raman-Messungen und zur Weiterverarbeitung zu Hall-Proben zu orientieren. Dazu wurden die Kristalle wie oben beschrieben aufgeklebt und mittels Weissenberg-Schwenkaufnahmen auf einem Weissenberg Goniometer 102 (Huber, CuKα λ = 1,5418 Å, Ni-Monochromator, 40 kV, 35 mA, flexible Bildplatte als Detektor) entlang einer kristallographischen Achse orientiert. Nachdem eine Drehkristallaufnahme die Orientierung bestätigte, wurde eine 0. Schicht

aufgenommen, um die Lage der beiden verbleibenden Achsen zu ermitteln. Anschließend wurde die genaue Lage dieser Achsen durch Laue-Aufnahmen bestimmt. Hieraus resultierte eine Orientierung von besser als 0,3 ° entlang der kristallographischen Achsen.

2.2.1.3 Röntgenographische Qualitätsbeurteilung

Durch die röntgenographische Qualitätsbeurteilung lässt sich an massiven, kristallinen Proben gleichzeitig eine Radiographie anfertigen und Beugungslinien abbilden. Die radiographischen Aufnahmen geben Auskunft über makroskopische Lunker, Risse und Einschlüsse von Fremdphasen, während die Beugungsreflexe Informationen über Orientierung und Kristallsystem der Probe enthalten. Zusätzlich sind Aussagen bezüglich der Gitterstörungen im Material möglich. Somit eignet sich diese Methode hervorragend zur ortsaufgelösten Qualitätsbeurteilung eines makroskopischen Kristalls, um z. B. einen möglichst gut kristallisierten und von makroskopischen Fehlern freien Bereich für die Präparation von Hall-Proben zu identifizieren.

Nähere Details zur Methodik und Gerätetechnik können aus Gründen der patentrechtlichen Prüfung des angewandten Verfahrens durch das Röntgenographische Speziallabor des Instituts für Werkstoffwissenschaft der Technischen Universität Dresden, das die Untersuchungen durchführte, an dieser Stelle nicht aufgeführt werden.

2.2.1.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie wird die Absorption einer Probe energiedispersiv erfasst. Die so erhaltenen Spektren geben Auskunft über die elektronischen Zustände sowie die lokale Umgebung derjenigen Elemente, die Absorptionskanten im gemessenen Bereich besitzen. Für die Auswertung der Information sind in den Spektren zwei Bereiche zu unterscheiden: der Nahbereich um die Absorptionskante (XANES), der durch intraatomare Übergänge entsteht und die Information bezüglich der Elektronenkonfiguration der Atome enthält, und die auf der energiereicheren Seite der Kante liegenden Strukturen (EXAFS), die aus interatomaren Übergängen resultieren und die Strukturinformationen enthalten. In der vorliegenden Arbeit wird lediglich der erste Bereich der Spektren herangezogen, um Informationen über die elektronischen Zustände der beteiligten Elemente zu erhalten.

Da bei der Messung der Proben die Absorption eine wichtige Rolle spielt, muss die gesamte Probenpräparation darauf optimiert sein. Zum einen müssen mechanisch frei tragende Proben

mit einer bestimmten Flächenkonzentration eines Elementes präpariert werden, andererseits sollten die verwendeten Materialien möglichst wenig Absorption zeigen, damit ein gutes Signal-Rauschverhältnis erreicht wird. Zudem ist darauf zu achten, dass die Probe möglichst homogen präpariert wird und dass stets Proben der gleichen Dicke präpariert werden, um den sogenannten Dicken-Effekt zu vermeiden[62]. Die nötige Probenmasse m berechnet sich nach dem Lambert-Beer´schen Absorptionsgesetz zu:

$$m = \frac{A\sum_i x_i M_i}{\sum_i x_i M_i \sigma_i(E)} \mu d$$

Dabei steht A für die Probenfläche, x_i für den Molenbruch des Atoms i, M_i bezeichnet die molare Masse des Elementes und $\sigma_i(E)$ den Wirkungsquerschnitt des Elementes i bei der Energie E. Durch verschiedene Versuche wurde ein optimaler Wert von vier für μd und folgende Präparation für luftunempfindliche Proben als optimal ermittelt: Die fein verriebene Probe wird mit 5 mg B_4C und 60 mg Paraffin (Schmp. 55-60 °C) vermengt und letzteres auf einer Heizplatte zum Schmelzen gebracht. Anschließend wird die Probe innig und, nach Entfernen der Heizplatte, bis zum zähen Erstarren weiter gerührt. Die zähe Masse wird anschließend auf den von der Rückseite mit Kapton®-Folie (PPI Adhesive Products Ltd.) verklebten Probenhalter gebracht und glatt gestrichen. Luftempfindliche Proben wurden im Handschuhkasten präpariert. Nach dem feinen Verreiben wurden die Proben mit 50 mg B_4C gemischt und in mit Indium-Draht gasdicht verschlossene Beryllium-Fensterzellen eingefüllt (Abbildung 2-6). Nach Verschließen der zweiten Seite konnten die Proben bequem an Luft gehandhabt werden.

Abbildung 2-6: Beryllium-Fensterzelle für XANES-Untersuchungen an luftempfindlichen Proben.

Die Messprogramme für die einzelnen Verbindungen orientierten sich an der Lage der Kante des jeweiligen Elementes (vgl. Tabelle 2-1). Die Messungen wurden 30 eV unter der Energie der Absorptionskante des Elementes begonnen und in Schritten von 0,5 eV, mit einer Integrationszeit von 1 s, bis 10 eV vor der Absorptionskante registriert. Daran schloss sich die Messung des Bereiches bis 20 eV nach der Absorptionskante des Elementes in Schritten von

0,2 eV und einer Integrationszeit von 3 s an. Abschließend wurde ein zusätzlicher Bereich von 100 eV mit einer Integrationszeit von 1 s und einer Schrittweite von 0,5 eV gemessen.

Tabelle 2-1: Energie der Absorptionskanten der relevanten Elemente[63].

Element	Kante und Energie / eV
Antimon	L_1: 4698 L_2: 4380 L_3: 4132
Eisen	K: 7112
Kobalt	K: 7709
Kupfer	K: 8979
Mangan	K: 6539
Titan	K: 4966
Vanadium	K: 5465
Zinn	L_1: 4465 L_2: 4156 L_3: 3929

Die Messungen wurden in Hamburg am DESY (HASYLAB, Beamline E4) durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 2-7 schematisch skizziert. Die Intensität der Strahlung wird dabei in Ionisations-Kammern (I_0, I_1 und I_2) erfasst. Die Absorption der Probe wird hierbei als

$$\mu_P d_P = \ln \frac{I_0}{I_1}$$

definiert, die der Referenz als

$$\mu_R d_R = \ln \frac{I_1}{I_2}.$$

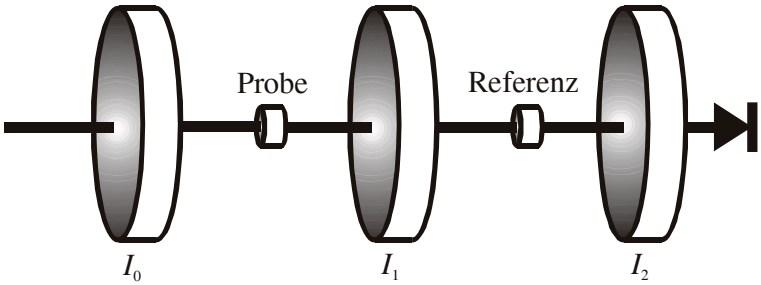


Abbildung 2-7: Schematischer Aufbau der XANES Versuche.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit einer Demoversion des Programms WinXAS 2.3[64]. Mit diesem wurde eine Hintergrundkorrektur vorgenommen und die Kantenverschiebung relativ zur Absorptionskante der Referenz ermittelt. Dabei wurde der erste Wendepunkt im Spektrum der Referenz als die in Tabelle 2-1 aufgeführte Kantenenergie verwendet.

2.2.2 Metallographie

Um neben der Pulverdiffraktometrie eine weitere, unabhängige Methode für Rückschlüsse auf die Anzahl der Phasen in den Proben heranzuziehen, wurden ausgewählte Proben metallographisch untersucht. Die Nachweisempfindlichkeit für Fremdphasen liegt bei der Metallo-

graphie bei ca. 1 %. Somit ist diese Methode deutlich empfindlicher als die Pulverdiffraktometrie (Nachweisgrenze ca. 2 – 5 %).

Stücke der mechanisch grob zerkleinerten Probe wurden bei 180 °C unter Druck in elektrisch leitfähiges Phenolharz (Polyfast, Struers A/S) eingebettet und mit SiC-Papier in verschiedenen Körnungen geschliffen. Daran schloss sich das Polieren der Proben mit einer Diamant-Suspension (6 µm Korngröße) an, um die oberste, durch das Schleifen verformte Schicht abzutragen. Abschließend wurde die Probe mit einer Quarz-Suspension (0,04 µm Korngröße) poliert. Die Ermittlung der Anzahl der enthaltenen Verbindungen erfolgte sowohl licht-, als auch elektronenmikroskopisch. Dazu wurden die Proben mit einem Mikroskop (Axioplan 2, Zeiss) sowohl im Hell- und Dunkelfeld, als auch im Polarisationskontrast und mittels Nomarski-Kontrastierverfahren betrachtet. Im Zuge der REM-Untersuchungen wurden von den Verbindungen EDX-Analysen angefertigt.

2.2.3 Elektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop wurde zur Mikrobereichsanalyse der Einkristalle der Verbindungen sowie der zweiphasigen Proben zur Bestimmung der Phasenbreite herangezogen. Die Einkristalle wurden für die Messung auf einen mit beidseitig klebender Graphit-Folie beklebten Aluminiumträger aufgebracht. Von den zweiphasigen Proben wurde zunächst ein metallographischer Schliff angefertigt, der anschließend im Rasterelektronenmikroskop untersucht wurde. Da sämtliche Proben leitfähig waren, war ein Bedampfen mit Graphit oder Gold nicht nötig.

2.2.3.1 Energiedispersive Analyse von emittierten Röntgenstrahlen (EDX)

Die energiedispersive Analyse von emittierten Röntgenstrahlen wurde herangezogen, um routinemäßig und qualitativ die in den Proben vorhandenen Elemente zu erfassen und somit eine Auswahl der zu messenden Elemente für die aufwändigere wellenlängendispersive Analyse zu ermöglichen. Die Untersuchungen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop XL 30 (Phillips Inc., LaB_6-Filament, Si(Li)-Detektor) bei 25 kV durchgeführt. Zur Analyse wurden die Kα-Linien der 3*d*-Übergangsmetalle und des Aluminiums, sowie die Lα-Linien der Elemente Zinn und Antimon verwendet. Die Genauigkeit der Bestimmungen beträgt 2 – 10 %[65].

2.2.3.2 Wellenlängendispersive Analyse von emittierten Röntgenstrahlen (WDX)

Zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung wurden wellenlängendispersive Analysen der emittierten Röntgenstrahlen gegen die jeweiligen Elemente (CAMECA) als Standards durchgeführt. Dazu wurden die Proben in einer Elektronenstrahlmikrosonde SX 100 (CAMECA, W-Haarnadelfilament, 25 kV) untersucht. Zur Auswertung wurden die gleichen Emissionslinien wie bei der EDX-Analyse herangezogen. Die Genauigkeit ist im Vergleich zur EDX-Analyse ungefähr um den Faktor 5 besser, d. h. 0,5 – 2 %[65].

2.2.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

Um Informationen über die thermische Stabilität und das Zersetzungsverhalten der Verbindungen zu erhalten, wurden dynamische Differenzkalorimetrie-Untersuchungen (DSC-Untersuchungen) an einphasigen Proben durchgeführt. Bei dieser Methode wird die Differenz des Wärmestroms zur oder von der Probe als Funktion der Temperatur gemessen. Die Probe wird dabei einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen.

In allen Fällen dienten im Vakuum zugeschmolzene Quarzglas-Ampullen (Ø = 4 mm) als Ampullenmaterial. Dabei wurden die Tiegel während des Abschmelzens mit Wasser gekühlt, so dass sich die zu untersuchenden Substanzen trotz der Ampullenlänge von nur ca. 10 mm nicht über 100 °C erhitzen konnten. Die Verbindungen wurden im Bereich von 20 °C bis über ihre Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur mit Heiz- bzw. Abkühlraten von 10 °C/min gemessen. Dazu wurden die geschlossenen Tiegel in einem DSC/TG HIGH RG 2 Messkopf in einer STA 409 PC Luxx® (NETZSCH Gerätebau GmbH) mit Pt/Rh-Thermoelementen im Argon-Strom gemessen und anhand von Messungen der in Tabelle 2-2 aufgeführten Kalibriersubstanzen (NETZSCH Gerätebau GmbH, Antimon vgl. Tabelle 7-1), die ebenfalls in Quarzglas-Ampullen durchgeführt wurden, korrigiert. Von den Proben wurden nach dem Durchlaufen des Temperatur-Programms Pulverdiffraktogramme angefertigt, um Rückschlüsse auf entstandene Produkte zu erhalten und somit die DSC-Diagramme interpretieren zu können. Zum Ermitteln der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen der Verbindungen wurden stets die Ansatzpunkte der Aufheizkurven herangezogen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm Proteus[66].

Tabelle 2-2: Kalibriersubstanzen und ihre Schmelzpunkte.

Element	Schmelzpunkt / °C
Sn	231,9
Zn	419,6
Sb	630,9
Al	660,3
Ag	961,8
Au	1064,2

2.2.5 Element-Analysen

Die Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung von phasenreinen intermetallischen Proben erfolgte mittels ICP-MS (PQ ExCell, TJA Solutions). Dazu wurden dreimal ungefähr 50 mg der Proben eingewogen, in HCl, HNO_3 oder Königswasser gelöst und automatisch in das Gerät eingespritzt. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte über Standardlösungen.

Der Gehalt an Stickstoff und Sauerstoff wurde mittels der Trägergas-Heißextraktions-Methode bestimmt (TC-436 DR, LECO Co.). Dazu wurden dreimal ca. 60 mg der Probe im Handschuhkasten in Zinn-Tiegel eingewogen, die anschließend gut verschlossen in das Gerät eingeführt wurden. Nach dem Versetzen der Proben mit entsprechenden Zuschlägen bzw. Verbrennungshilfen wurden die nachzuweisenden Komponenten mit einem HF-Ofen in die Gasphase überführt. Der Stickstoffgehalt wurde mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren, der Sauerstoffgehalt spektroskopisch ermittelt.

2.2.6 Raman-Spektroskopie

Mit Hilfe der Schwingungs-Spektroskopie kann die Stärke von Wechselwirkungen in Verbindungen ermittelt werden. Nachdem die hier untersuchten Substanzen keine Detektion der Schwingungsfrequenzen im Infrarot-Spektrometer zuließen, wurde ausschließlich die Raman-Spektroskopie zur Ermittlung von Schwingungsfrequenzen herangezogen.

Zur Messung der Pulverspektren wurden die Proben fein verrieben und anschließend zu dünnen Pillen gepresst, um eine Zersetzung der feinen Probenpartikel während der Messung zu vermeiden. Luftempfindliche Proben wurden im Handschuhkasten in Markröhrchen eingeschlossen. Anschließend wurden die Proben an mehreren Stellen vermessen, um ein charakteristisches Spektrum zu erhalten.

Darüber hinaus wurden polarisierte Spektren an orientierten Einkristallen aufgenommen. Hierzu wurden die Einkristalle der Verbindungen zunächst röntgenographisch (vgl. Kapitel

2.2.1.2) orientiert. Der verwendete Goniometerkopf konnte anschließend, ohne Verlust der Orientierung des Kristalls, auf eine speziell angefertigte Halterung für das Raman-Spektrometer umgesetzt werden. Durch die Möglichkeit der Drehung um die Achse des Goniometerkopfes war es möglich sämtliche relevanten Spektren an einem Kristall zu registrieren.

Die Raman-Spektren wurden mit einem LabRam System 010 (Jobin Yvon GmbH) in Rückstreugeometrie aufgenommen, das mit einem Mikroskop und verschiedenen Objektiven ausgerüstet war (10- bis 100-fach). Zusätzlich besaß das Gerät Filter für den Bereich niedriger Raman-Verschiebungen, so dass Moden ab ca. 80 cm^{-1} erfasst werden konnten. Zudem bestand die Möglichkeit die Intensität des eingestrahlten Laserlichts durch Schwächungsfilter so abzuschwächen, dass keine Zersetzung der Probe auftrat. Darüber hinaus war das Gerät mit einem Autofokus ausgestattet, der die Aufnahme von Langzeitspektren ermöglichte. Zur Polarisierung des Laserlichtes wurde ein $\lambda/2$-Plättchen verwendet, zur Analyse der Polarisation des rückgestreuten Lichtes wurde ein Analysator in den Strahlengang integriert. Der Strahlengang während der Messungen ist in Abbildung 2-8 schematisch gezeigt.

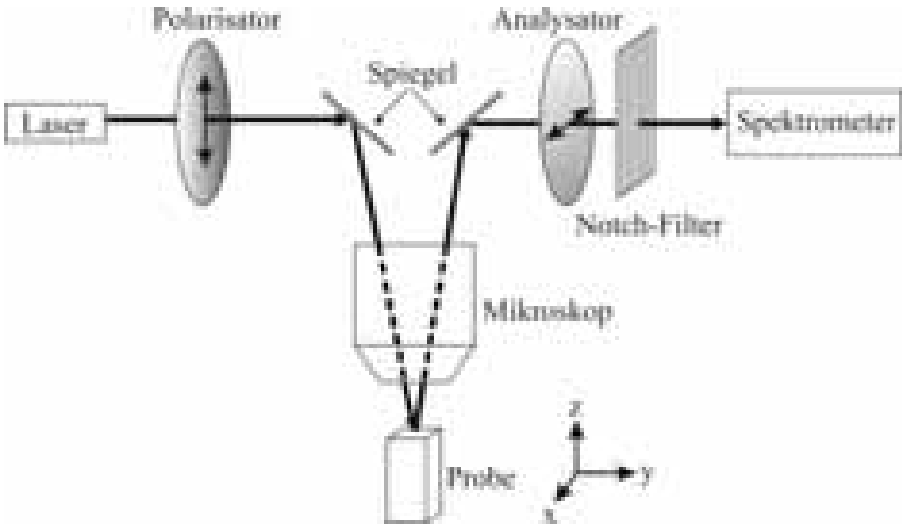


Abbildung 2-8: Schematischer Strahlengang bei den polarisierten Raman-Untersuchungen.

Als Anregungswellenlängen wurden die 633 nm Linie eines Helium/Neon Lasers sowie die 488 nm Linie eines Argon-Lasers verwendet. Die Leistung betrug bei ersterem 15 mW, bei zweiterem 30 mW. Sämtliche Spektren wurden bei 20 °C aufgenommen. Die Messzeiten pro Spektrum lagen dabei zwischen 300 s und 5000 s. Um ein besseres Signal-Rauschverhältnis zu erreichen wurden stets 20 Spektren akkumuliert. Der Fehler der gemessenen Raman-Verschiebungen beträgt ca. 4 cm^{-1}. In den Spektren ist die Messanordnung in der Porto-Nomenklatur[67] angegeben. Dabei ist z. B. unter $z(yx)\bar{z}$ zu verstehen, dass das Laserlicht in

Richtung z auf die Probe fällt, dabei in y-Richtung polarisiert ist und die in $\overline{z}$-Richtung austretenden Photonen in x-Richtung analysiert werden (vgl. Abbildung 2-8). Dabei sind x, y und z parallel zu den kristallographischen Achsen a, b und c. Die relativen Intensitäten der verschiedenen Schwingungsmoden wurden aus Pulverspektren erhalten. Zu diesem Zweck wurde bei den Pulverspektren zur Auswertung eine Untergrundkorrektur vorgenommen und die Intensitäten sowie die Halbwertsbreiten der Moden durch Anpassen je einer kombinierten Gauss-/Lorentzfunktion mit dem Programm LabSpec[68] ermittelt. Die Intensität entspricht hierbei der integrierten Fläche der Mode. Im Anschluss an die Messungen wurden aus den Frequenzen der Moden mit Hilfe des Programmes VIBRATZ[69] unter Vorgabe des entsprechenden Bindungsmodells longitudinale Kraftkonstanten berechnet. Die Berechnung erfolgte durch ein Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate beim Vergleich der gemessenen mit den aus dem Modell berechneten Modenfrequenzen. Die Einbeziehung von transversalen Kraftkonstanten in die Modelle, sowie die Berechnung der Phononen-Dispersions-Diagramme wurde mit dem Programm UNISOFT[70,71] durchgeführt.

2.2.7 Hall-Messungen

Der Hall-Tensor besitzt als axialer Tensor 3. Stufe im hier vorliegenden Fall zwei zu bestimmende Komponenten (vgl. Kapitel 3.1.3.3). Um diese bestimmen zu können, ist es notwendig zwei verschieden geschliffene Plättchen aus jeweils einem Einkristall der Substanzen herzustellen. Die Einkristalle wurden dafür wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben vorbereitet. Die Orientierung der kristallographischen Achsen bezüglich der Plättchenachsen wird in Kapitel 3.1.3.3 ausführlich beschrieben.

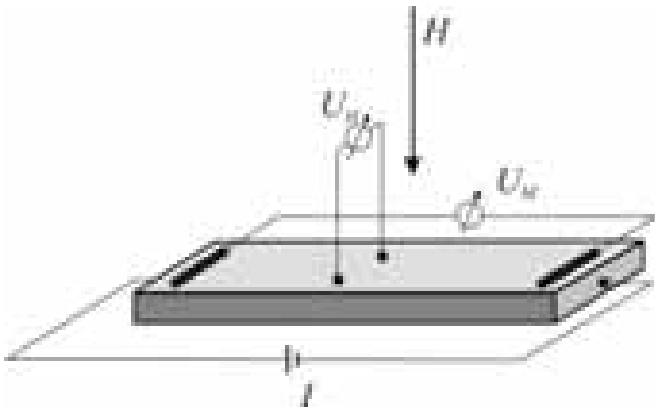


Abbildung 2-9: Kontaktierung der Hall-Proben.

Für die Messung wurden die Plättchen entsprechend der Abbildung mit sechs Kupfer- oder Platindrähten kontaktiert. Die Durchmesser der Drähte betrugen für die Stromzufuhr 100 µm, für die Spannungsmessung (Hall-Spannung U_H und transversale Magnetospannung U_M) hingegen 50 µm im Falle des Kupfers oder 30 µm falls Platin verwendet wurde. Die Drähte wurden mit einem mit Silber versetzten Epoxidkleber (Epotek H20E, Epoxy Technology) durch

Aushärten für einige Minuten bei 150 °C an der Probe befestigt. Anschließend wurde die Probe in ein SQUID-Magnetometer (MPMS XL7, Quantum Design) eingebaut und mit einer Gleichstromquelle (Keithley 224, Keithley Instruments Inc.) sowie einem Nanovoltmeter (34420A, Hewlett-Packard) verbunden. Zur Durchführung der Messung wurde die gewünschte Temperatur eingestellt und das thermische Gleichgewicht abgewartet. Anschließend wurde eine isotherme Messreihe aufgenommen, bei der das Magnetfeld H schrittweise auf fünf Tesla aufgebaut wurde, bevor es anschließend schrittweise auf fünf Tesla in entgegengesetzter Richtung umgepolt wurde. Zuletzt wurde es wieder auf null Tesla abgebaut. Jeder einzelne Messpunkt wurde je viermal mit wechselnder Stromrichtung I gemessen, um das Signal-Rauschverhältnis zu verbessern. Im Anschluss an die Messungen wurde bei den gemessenen Hall-Spannungen U_H der Einfluss der Thermospannung durch eine Geradenanpassung an die Isothermen eliminiert.

2.2.8 Dichtebestimmung

Die Dichte der Proben wurde durch ein gas-pyknometrisches Verfahren bestimmt. Dazu wurde zunächst die Masse der grob zerkleinerten Probe bestimmt. Anschließend wurden die Probe in ein Gas-Pyknometer (AccuPyc 1330, Micromeritics GmbH) gegeben und der Probenraum mehrmals mit Helium gespült. An den Spülvorgang schlossen sich 25 Einzelbestimmungen des Probenvolumens an, aus deren Mittelwert dann, zusammen mit der Masse der Probe, die Dichte errechnet wurde.

2.3 Quantenchemische Berechnungen

Für die quantenchemischen Berechnungen wurden zwei verschiedene Dichtefunktional-Methoden angewandt. So wurden die Bandstrukturen, die Density-of-States (DOS) und die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) mit der TB-LMTO-ASA-Methode berechnet, die Schwingungsfrequenzen resultieren hingegen aus Frozen-Phonon-Berechnungen mit der LAPW-Methode. Die Berechnung der Hall-Tensor-Komponenten erfolgte auf der Basis von LMTO-ASA-Berechnungen.

2.3.1 LMTO-Berechnungen

Bei der Linear-Muffin-Tin-Orbital (LMTO)[72] Methode handelt es sich um eine selbstkonsistente Dichtefunktional-Methode. Zur Berechnung der Elektronendichte wird das Volumen der Elementarzelle in Wigner-Seitz-Polyeder[73] eingeteilt. Die Atome werden durch sogenannte Muffin-Tin-Potentiale beschrieben. Diese müssen stets stetig und differenzierbar sein. In den Kugeln ist das Muffin-Tin-Potential radialsymmetrisch, während es außerhalb der Kugeln konstant verläuft.

Darüber hinaus wurden bei den Berechnungen die Tight-Binding (TB) Näherung und die Atomic-Sphere-Approximation (ASA) verwendet. Die TB-Näherung geht auf F. Bloch[74] sowie N. F. Mott und H. Jones[75] zurück und wird auch als Methode der Linearkombination von atomaren Orbitalen (LCAO-Methode) bezeichnet. Die atomaren Orbitale sind dabei die gebundenen Zustände des freien Atoms. Bei dieser Methode wird die Wellenfunktion eines Elektrons im Festkörper aus der Bloch-Summe der LCAOs gebildet. Durch die ASA wird angenommen, dass das Wigner-Seitz-Polyeder durch eine Kugel gleichen Volumens beschrieben werden kann. Zudem wird die kinetische Energie in den Wellenfunktion außerhalb dieser Kugeln konstant gehalten. Die LMTO-Methode wurde ausführlich von H. L. Skriver[76] beschrieben.

Für die Berechnungen wurden die experimentellen Strukturdaten, unter Berücksichtigung der jeweiligen magnetischen Ordnung, verwendet. Die Berechnungen wurden mit dem TB-LMTO-ASA-Programmpaket[77] durchgeführt. Aufgrund der geringen Überlappung der Kugeln war es bei keiner der Rechnungen notwendig Leerkugeln einzuführen. Nach der Berechnung wurden die Daten für die graphische Darstellung mit AVS/Express[78] durch die Skriptsammlung Menu[79] aufbereitet.

2.3.2 LAPW-Berechnungen

Die Linear Augmented Plane Wave (LAPW) Methode[80] gehört zu den präzisesten quantenchemischen Rechenmethoden, um die elektronische Struktur von Festkörpern zu berechnen. Ebenso wie bei der LMTO-Methode wird auch hier die Strategie der selbstkonsistenten Dichtefunktionale verfolgt. Bei der LAPW-Methode wird das Volumen der Elementarzelle in Atomkugeln und das Volumen zwischen diesen aufgeteilt. Innerhalb der Kugeln wird eine Linearkombination von radialsymmetrischen Potentialen zur Beschreibung herangezogen, wohingegen der Zwischenraum durch ebene Wellen beschrieben wird[81].

Die Berechnungen mittels LAPW-Methode wurden durchgeführt, um Unsicherheiten bei der Zuordnung der Symmetrie zu den Raman-aktiven Moden zu umgehen. Dazu wurden die Frequenzen der Schwingungsmoden mit Hilfe der Frozen-Phonon-Methode auf quantenchemischen Weg mit der Software Wien2k[82] berechnet.

Bei den Berechnungen wurde die Austausch-Korrelations-Energie durch die Generalized Gradient Approximation (GGA) nach J.P. Perdew, S. Burke und M. Ernzerhof[83] angenähert. Die Berechnung der Kräfte an den Atomen erfolgte nach R. Yu, D. Singh und H. Krakauer[84].

2.3.3 Eigenschaftsberechnungen

2.3.3.1 Elektronenlokalisierungsfunktion

Die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)[85] dient der Analyse der chemischen Bindung im Realraum, wurde 1990 von A. D. Becke und K. E. Edgecombe[86] eingeführt und hängt mit der relativen Wahrscheinlichkeit zusammen, in der Nähe eines Elektrons ein Elektron mit gleichem Spin aufzufinden. Die ELF $\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ wurde ursprünglich für Hartree-Fock-Rechnungen definiert und erst von A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss und H. G. von Schnering[87] für DFT-Rechungen erweitert. Demnach ist die ELF für DFT-Rechnungen wie folgt definiert:

$$\eta(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{1}{1+\chi^2(\mathbf{r})}$$

Dabei ist $\chi(\mathbf{r})$ definiert als der Quotient aus der Dichte der kinetischen Pauli-Energie $t_p(\mathbf{r})$ und der Dichte der kinetischen Energie $t_h(\mathbf{r})$ eines freien Elektronengases der gleichen Elektronendichte

$$\chi(\mathbf{r}) = \frac{t_P(\mathbf{r})}{t_h(\mathbf{r})}.$$

Aufgrund der Definition kann die ELF nur Werte zwischen null und eins annehmen. Die in den Abbildungen verwendete ELF-Skala lehnt sich an die Höhenfarbgebung der topographischen Karten an. Die niedrigsten Werte werden in dunkelblau dargestellt. Mit steigenden Werten der ELF geht die Farbgebung über grün, orange, braun bis nach weiß, das sozusagen den Berggipfeln auf der topographischen Karte entspricht.

Die ELF wurde mit dem TB-LMTO-ASA-Programm[77] berechnet, in dem bereits ein ELF Modul implementiert ist. Die Berechnungen basieren auf den röntgenographischen bzw. den durch Neutronenbeugung ermittelten magnetisch geordneten Strukturen der Verbindungen

und wurden mit einem möglichst gleichmäßigen Gitter (ca. 10^6 Punkte) durchgeführt. Für die Integration der Elektronendichte in den einzelnen Basins wurden die Rechnungen für die asymmetrische Einheit der Elementarzelle, bei gleichbleibender Anzahl der Gitterpunkte, wiederholt.

2.3.3.2 Schwingungsfrequenzen

Die Berechnungen der Schwingungsfrequenzen wurden nach der Frozen-Phonon-Methode mit der LAPW-Methode, implementiert im Programm Wien2k[81,82], durchgeführt. Um durch die quantenchemischen Berechnungen zu aussagekräftigen Ergebnissen zu gelangen, war es zunächst notwendig, die Struktur der zu betrachtenden Verbindung geometrisch zu optimieren. Dazu wurde, ausgehend von den experimentellen Daten, bei konstantem Elementarzell-Volumen zunächst das *c*/*a*-Verhältnis um 10 % erhöht und verringert. Durch anschließende Berechnung der Energie für die drei *c*/*a*-Verhältnisse bei verschiedenen Elementarzell-Volumina (von – 6 % bis + 6 %) wurden die optimalen Parameter *a* und *c*, sowie das optimale *c*/*a*-Verhältnis wie folgt ermittelt: Die Energien der jeweiligen *c*/*a*-Verhältnisse wurden gegen die Volumenänderungen aufgetragen. Das Minimum der parabelförmigen Kurve bestimmte das optimale Elementarzell-Volumen bei gegebenem *c*/*a*-Verhältnis. Das optimale *c*/*a*-Verhältnis wurde auf gleiche Weise durch Auftragen der Energie des optimalen Volumens bei verschiedenen *c*/*a*-Verhältnissen ermittelt. Während der Berechnungen wurde der einzige freie interne Parameter, der Ortsparameter *x* der Lage 8*h*, ebenfalls optimiert. Die Berechnungen wurden stets mit 2000 Stützpunkten in der asymmetrischen Einheit der Brillouin-Zone durchgeführt. Die Daten der optimierten Strukturen und die berechneten Schwingungsfrequenzen sind im Kapitel „Quantenchemische Berechnungen“ bei den einzelnen Verbindungsklassen angegeben.

Um die einzelnen Schwingungsfrequenzen zu berechnen, wurde zunächst die Symmetrie der Struktur abgebaut, bis die entsprechenden Auslenkungen der Atome bei den einzelnen Schwingungen beschrieben werden konnten (vgl. Tabelle 2-3). In der Tabelle beziehen sich die Angaben bei den Gitter- und Lageparametern auf die röntgenographisch bestimmten Werte der Strukturen im Raumgruppentyp *I*4/*mcm*.

Anschließend wurden die an der Schwingung beteiligten Atome entsprechend der Faktorgruppenanalyse (vgl. Kapitel 3.1.3.2) zwischen – 0,10 und + 0,10 bohr ausgelenkt und die berechneten Kräfte *F* graphisch gegen die Auslenkung *x* aufgetragen.

Tabelle 2-3: Strukturparameter zur Berechnung der Raman-aktiven Schwingungen.

Mode	Raumgruppe	Gitterparameter	Cu-Lagen	Al-Lagen
A_{1g}	*I4/mcm*	a, c	$4a$ (0, 0, 1/4)	$8h$ (x, x + 1/2, 0)
B_{1g}	*Ibam*	a, a, c	$4a$ (0, 0, 1/4)	$8j$ (x, y, 0)
B_{2g}	*Fmmm*	$\sqrt{2}\,a$, $\sqrt{2}\,a$, c	$8f$ (1/4, 1/4, 1/4)	$8g$ (x, 0, 0) $8h$ (0, y, 0)
E_g	*I*12/*c*1	a, a, c, $\beta = 90\,°$	$4e$ (0, y, 1/4)	$8f$ (x, y, z)

Aus dieser Graphik konnte mit Hilfe einer linearen Interpolation ermittelt werden, bis zu welcher Auslenkung die harmonische Näherung

$$F = Dx$$

noch zulässig ist[88]. Die Kraftkonstante D wurde anschließend im harmonischen Bereich ermittelt. Aus den Kraftkonstanten, in Ncm^{-1}, und dem im harmonischen Grenzfall geltenden Zusammenhang[88]

$$\tilde{\nu} = 1303\sqrt{\frac{D}{m}}$$

wurde anschließend die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} der Schwingung berechnet, die direkt mit dem Experiment verglichen werden kann. Dabei steht m für die Masse der an der Schwingung beteiligten Atome in atomaren Masseneinheiten u.

2.3.3.3 Hall-Tensoren

Die Berechnung der Hall-Tensor-Komponenten beruht auf einer selbstkonsistenten LMTO-ASA-Berechnung[89] unter Berücksichtigung der jeweiligen magnetischen Struktur der Verbindungen. Die Komponenten des Hall-Tensors werden nach dem Auffinden einer selbstkonsistenten Lösung durch Integration der Geschwindigkeiten der Ladungsträger an der Fermi-Fläche ermittelt[90]. Der Hall-Tensor ist somit ein Maß für die Krümmung der Fermi-Fläche und wurde nach dieser Methode bereits erfolgreich für die Elemente Kupfer und Niob berechnet[91]. Um die Komponenten des Hall-Tensors berechnen zu können, wird die Fermi-Fläche durch Interpolation nach der Tetraedermethode[92,93] zwischen den k-Punkten ermittelt.

Die Berechnungen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. A. Yaresko am Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme in Dresden durchgeführt.

3 Untersuchungsergebnisse und chemische Bindung

In den folgenden Kapiteln werden die Untersuchungsergebnisse zusammengefasst, aus denen an späterer Stelle die Modelle der chemischen Bindung in den Verbindungen abgeleitet werden.

3.1 $CuAl_2$

Hinweise auf die Existenz der auch in der Natur als Khatyrkite[94] vorkommenden Verbindung $CuAl_2$ wurden erstmals 1895 von H. Le Chatelier[95] berichtet. Im Jahr 1927 wurde die Kristallstruktur von J. B. Friauf[96] gelöst und die Struktur zum Namensgeber des gleichnamigen Strukturtyps. Da $CuAl_2$ als härtende Spezies in Duraluminium eine große technische Bedeutung hat[97], gibt es zahlreiche Publikationen über die Eigenschaften dieser Verbindung, jedoch keine einzige systematische Untersuchung bezüglich der chemischen Bindung.

3.1.1 Darstellung

Untersuchungen an dünnen $CuAl_2$-Schichten zeigen, dass diese sich an Luft mit einer dünnen Al_2O_3-Schicht überziehen[98]. In der vorliegenden Arbeit wurden keinerlei Anzeichen für eine weitergehende Oxidation des $CuAl_2$ bei Normalbedingungen beobachtet. Somit ist davon auszugehen, dass die Verbindung gegenüber der Luft durch eine sehr dünne Oxidschicht passiviert wird.

3.1.1.1 Pulverproben

Große Mengen (10 g) der Verbindung $CuAl_2$ wurden aus den Elementen (vgl. Tabelle 7-1) durch Aufschmelzen derselben mit 70 A im Lichtbogenofen dargestellt. Die Proben wurden anschließend im wassergekühlten Hukin-Tiegel durch induktives Heizen im HF-Ofen homogenisiert. Im Anschluss wurde die Schmelze in Gussformen aus Kupfer (Ø 8 mm, Länge 60 mm) am Boden des kalten Tiegels gegossen. Die erhaltenen zylindrischen Barren konnten anschließend zur Kristallzüchtung verwendet werden.

Die Synthese kleiner Probenmengen (1-2 g) erfolgte ebenfalls durch mehrmaliges Aufschmelzen im Lichtbogen. Anschließend wurden die Proben im Vakuum in Quarzglasampullen eingeschlossen und für mehrere Wochen bei 500 °C getempert.

3.1.1.2 Einkristalle

Die Darstellung von $CuAl_2$-Einkristallen erfolgte aus den oben beschriebenen zylindrischen Barren. Diese wurden anschließend, wie im Kapitel 2.1.3.2 beschrieben, mittels eines modifizierten Bridgman-Verfahrens zu sehr grobkristallinem Material umgesetzt (vgl. Abbildung 3-1).

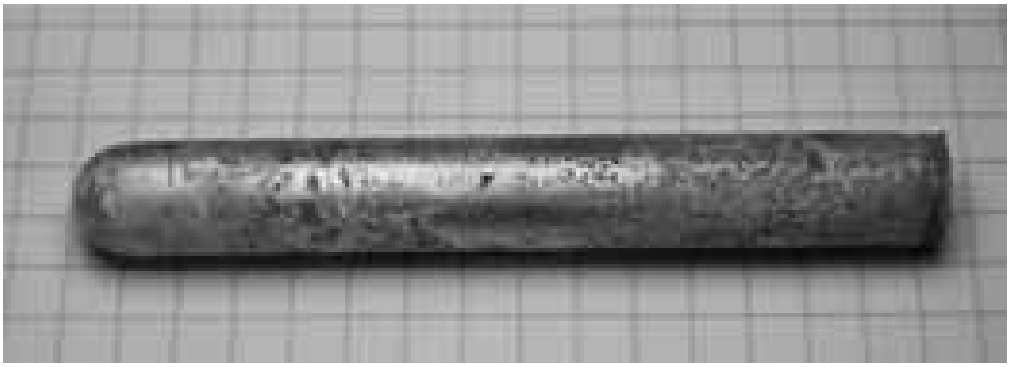


Abbildung 3-1: $CuAl_2$-Kristall nach der Kristallisation im Bridgman-Ofen (Kantenlänge der Quadrate: 5 mm, Erstarrung erfolgte von links nach rechts).

Zur Charakterisierung des Kristalls im Ganzen kann aufgrund der Größe hier nicht die Einkristallbeugung herangezogen werden. Stattdessen wurde die zerstörungsfreie röntgenographische Qualitätsbeurteilung verwendet, um den Kristall hinsichtlich Güte und Wachstumsrichtung zu charakterisieren. Diesen Untersuchungen zu Folge, durchgeführt vom Röntgenographischen Speziallabor des Instituts für Werkstoffwissenschaft der Technischen Universität Dresden, kann der Kristall in verschiedene Bereiche unterteilt werden. Zu Beginn der Erstarrung werden viele kleine Körner (2-3 mm^3) unterschiedlichster Orientierung ausgebildet (bis ca. 20 mm vom Tiegelboden). Im weiteren Verlauf des konkurrierenden Wachstums werden einzelne Wachstumsrichtungen bevorzugt ausgebildet, die Korngröße nimmt zu. Nach ca. 36 mm beginnt der einkristalline Bereich und erstreckt sich über 30 mm. Dabei erfolgt das Kristallwachstum entlang $[\bar{1}6\bar{7}]$, also um ca. 7 ° gegen die Richtung $[01\bar{1}]$ verkippt. Der einkristalline Bereich ist frei von makroskopischen Fehlern und behält die Orientierung über den gesamten Bereich bei. Für weitere Untersuchungen wurde dieses mittlere Stück herangezogen. An den einkristallinen Bereich schließt sich ein mehrphasiger Bereich an, in dem nach EDX-Untersuchungen neben oxidischen Partikeln elementares Aluminium und $CuAl_2$ nebeneinander vorliegen.

An kleinen Bruchstücken aus der Mitte des einkristallinen Bereiches wurden Einkristallstrukturanalysen angefertigt. Die Messbedingungen und die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3-1 und Tabelle 3-3 zusammengefasst.
Dabei wird der Extinktionskoeffizient x in die Verfeinerung einbezogen, indem die berechneten Strukturamplituden F_c mit

$$k\left(1+\frac{0.001xF_c^{\,2}\lambda^3}{\sin(2\theta)}\right)^{-\frac{1}{4}}$$

multipliziert werden[99]. In der Formel steht k für den Gesamt-Skalierungsfaktor und λ für die Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Die Definition des, dem isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} equivalenten, U_{eq} erfolgt nach W. C. Hamilton[100] und besitzt somit die Einheit Å^2.

Tabelle 3-1: Orts- und Auslenkungsparameter der Kristallstruktur von $CuAl_2$.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Cu	4*a*	0	0	1/4	0,0098(1)
Al	8*h*	0,1586(1)	x + 1/2	0	0,0122(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu	0,0111(1)	U_{11}	0,0071(2)	0	0	0
Al	0,0124(2)	U_{11}	0,0116(3)	0	0	0,0019(3)

Zur Ermittlung der Gitterparameter wurde ein Stück des mittleren Abschnittes im Mörser verrieben und ein Pulverdiffraktogramm mit Germanium als internem Standard aufgenommen. Demnach betragen die Gitterparameter a = 6,0637(2) Å und c = 4,8736(3) Å. Die ermittelten Strukturparameter und Daten früherer Bestimmungen stimmen gut überein[39,96,101-104] (vgl. Tabelle 3-2), wobei die hier ermittelten Parameter mit höherer Genauigkeit bestimmt sind.

Tabelle 3-2: Strukturparameter für $CuAl_2$ aus der Literatur.

Verbindung	a / Å	c / Å	x
$CuAl_2$	6,04 – 6,067(1)	4,86 – 4,878(3)	0,154(2) – 0,1581(1)

Tabelle 3-3: Messbedingungen der Einkristallstrukturanalysen an $CuAl_2$.

$CuAl_2$	synthetisiert	getempert (150 °C)
Kristallgröße / mm^3	0,06 · 0,06 · 0,06	0,20 · 0,18 · 0,10
Gitterparameter / Å	a = 6,0637(2)	a = 6,0638(9)
	c = 4,8736(3)	c = 4,872(1)
V / $Å^3$	179,19(1)	179,14(5)
ρ_{ber} / g/cm^3	4,355	4,357
Raumgruppe	*I*4/*mcm*	*I*4/*mcm*
Diffraktometer	Rigaku	Rigaku
	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID
λ / Å	0,71073	0,71073
μ / mm^{-1}	12,585	12,589
F(000)	220	220
2θ Bereich / °	9,5 bis 126	4,75 bis 45,24
Reflexe h; k; l	±15; ±10; ±12	–12 bis 8; –12 bis 11; –6 bis 9
Reflexe gesamt	840	2019
Reflexe unabhängig	416	221
verfeinert gegen	F^2	F^2
Parameter	8	8
Goodness-of-Fit	1,189	1,281
R_1; wR_2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,040; 0,104	0,028; 0,060
R_1; wR_2 (alle Daten)	0,051; 0,137	0,028; 0,060
Extinktionskoeffizient	0,26(3)	0,068(8)
$\Delta\rho_{min}$; $\Delta\rho_{max}$ / $eÅ^{-3}$	– 3,501; 2,811	– 1,517; 0,780

3.1.2 Bildungsbedingungen und Homogenitätsbereich

Obwohl zahlreiche Untersuchungen zum Homogenitätsbereich und der Temperaturbeständigkeit existieren[105-112], wurde für die Verbindung $CuAl_2$ eine Phasenanalyse durchgeführt. Dies hat zum einen systematische Gründe, ist aber auch durch die sehr widersprüchlichen Daten in der Literatur gerechtfertigt.

Zur Bestimmung des Homogenitätsbereiches wurden Proben der Zusammensetzung $Cu_{20}Al_{80}$ und $Cu_{40}Al_{60}$ im Lichtbogenofen synthetisiert und anschließend bei 500 °C sechs Wochen

lang getempert. An das darauf folgende Abschrecken der Proben in Wasser schlossen sich röntgenographische sowie EDX- und WDX-Untersuchungen der Proben an. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst, die entsprechenden Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 3-2 und Abbildung 3-3 gezeigt. Dabei wurde die aluminiumreiche Probe nach dem Feilen nochmals 24 h bei 500 °C getempert, um schmalere Reflexe zu erhalten. Die Reflexe des Germanium-Standards sind in den Abbildungen mit Sternen gekennzeichnet.

Tabelle 3-4: EDX-, WDX- und röntgenographische Untersuchungsergebnisse von $CuAl_2$.

Zusammensetzung	EDX an AB_2	WDX an AB_2	*a* / Å	*c* / Å
$Cu_{20}Al_{80}$	$Cu_{31,84}Al_{68,16}$	$Cu_{32,4(2)}Al_{67,6(2)}$	6,0708(2)	4,8802(2)
$Cu_{40}Al_{60}$	$Cu_{31,52}Al_{68,48}$	$Cu_{33,57(4)}Al_{66,43(4)}$	6,0618(3)	4,8736(3)

Diesen Untersuchungen zufolge ist $CuAl_2$ bei 500 °C mit TT-CuAl[113] und Al im thermodynamischen Gleichgewicht, wie aufgrund des Phasendiagrammes[114] zu erwarten ist.

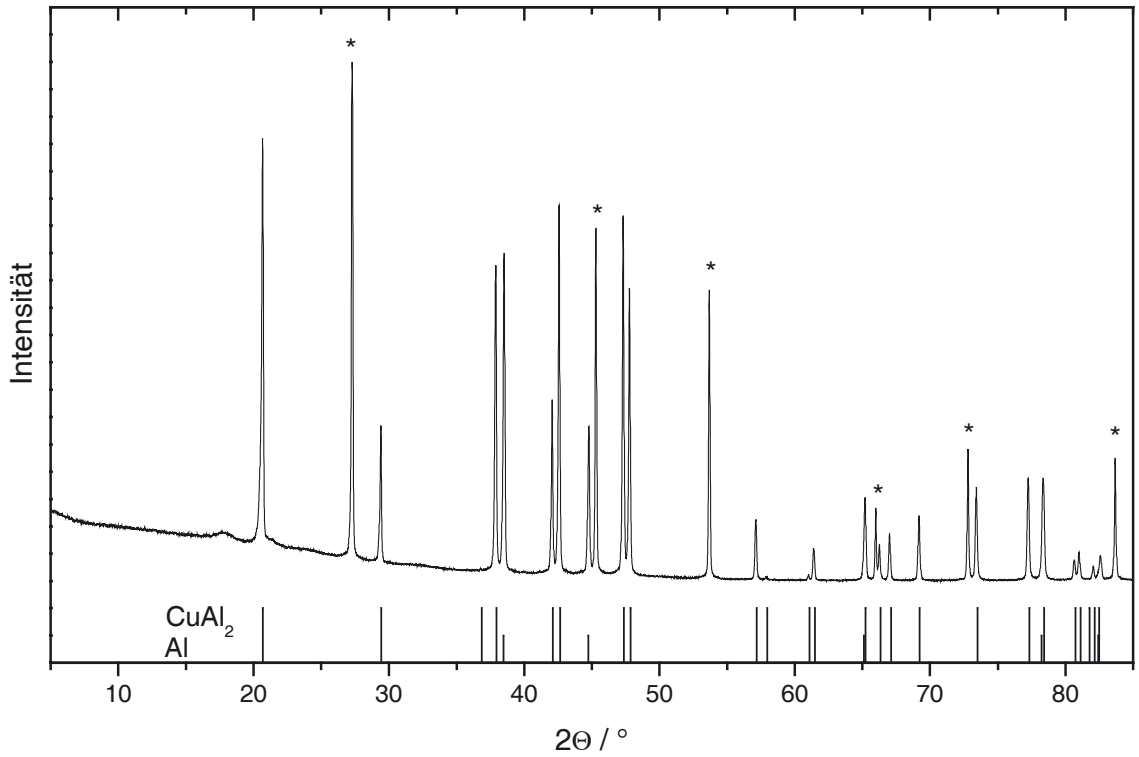


Abbildung 3-2: Pulverdiffraktogramm der Probe $Cu_{20}Al_{80}$.

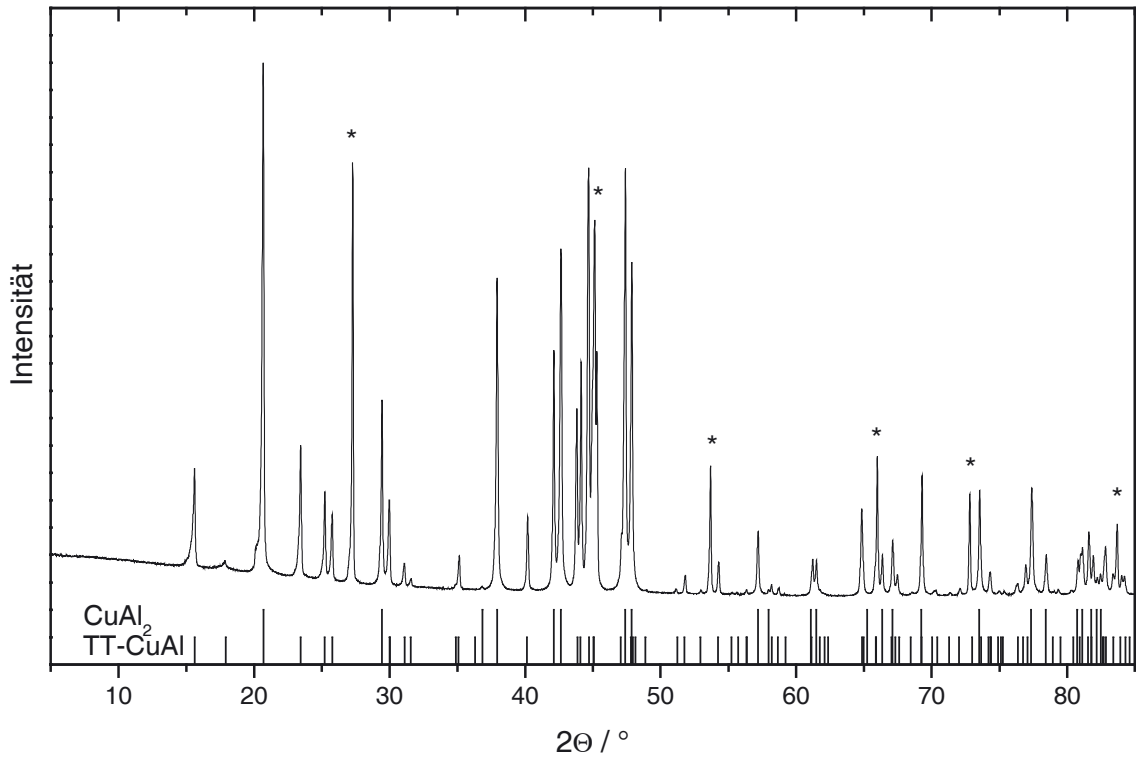


Abbildung 3-3: Pulverdiffraktogramm der Probe $Cu_{40}Al_{60}$.

Die Untersuchungen ergaben, dass $CuAl_2$ bei 500 °C ein Homogenitätsbereich von ca. 1 At.-% aufweist. Während in früheren Untersuchungen[105-107] $CuAl_2$ als Strichphase beschrieben wird, zeigen spätere Untersuchungen, dass $CuAl_2$ ein Homogenitätsbereich von 0,5 bis 1 At.-% besitzt[108-110,112]. Letzteres konnte durch die Untersuchungen bestätigt werden, und bezüglich der Lage des Homogenitätsbereiches im Phasendiagramm stimmen die Angaben über die kupferarme Grenzzusammensetzung mit denen der Literatur überein.

DSC-Messungen an phasenreinem Material ergaben eine Zersetzungstemperatur von 590 °C. Das DSC-Diagramm ist in Abbildung 3-4 gezeigt. Das stark exotherme Signal nach der Zersetzung ist auf die Reaktion des $CuAl_2$ mit dem Quarzglas des Tiegels zurückzuführen. Die Zersetzungstemperatur von 590 °C ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur, nach der sich $CuAl_2$ peritektisch zwischen 585 °C und 591 °C bildet[98,105,107,109,115].

Die Dichte des einkristallinen Materials beträgt 4,33(1) gcm^{-3} und ist somit etwas geringer, als die aus den kristallographischen Daten berechnete Dichte, wobei diese auf der Zusammensetzung 1:2 beruht.

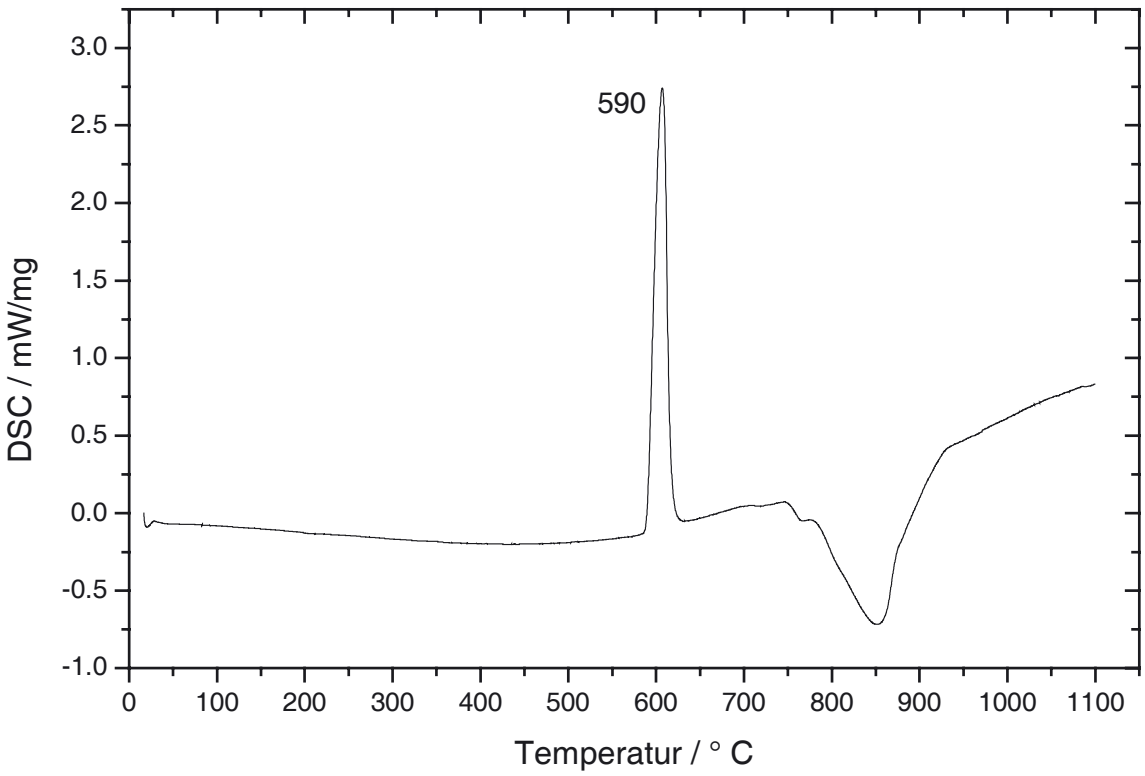


Abbildung 3-4: DSC-Aufheizkurve von $CuAl_2$.

Da für $CuAl_2$ bei Temperaturen unterhalb 150 – 200 °C aufgrund von quantenchemischen Rechnungen eine Phasenumwandlung in eine tetragonal verzerrte CaF_2-Struktur vorhergesagt wurde[116], wurden Einkristalle der Verbindung 14 Monate bei 150 °C in evakuierten Quarzglasampullen getempert. Anschließend an diesen Kristallen durchgeführte Einkristallstrukturanalysen wiesen auf keine signifikante Änderung der Kristallstruktur hin. Die ermittelten Strukturdaten sind in Tabelle 3-5 angegeben, die Messparameter in Tabelle 3-3. Auch sorgfältige DSC-Messungen mit verschiedenen Aufheiz- und Abkühlraten ergaben keinerlei Hinweise auf eine strukturelle Phasenumwandlung. Somit scheint das Auftreten von $CuAl_2$ in der verzerrten CaF_2-Struktur an eine Aluminium-Matrix gekoppelt zu sein, wie sie z. B. bei den Härtungsvorgängen beim Zusatz von einigen Atomprozent Kupfer zu reinem Aluminium vorhanden ist[117-122]. Allerdings gibt es in der Literatur Hinweise darauf, dass sich in einem $CuAl_2$-Einkristall durch geeignete Wärmebehandlung metastabile Domänen mit anderer Struktur ausbilden können[123]. Ebenso wie die postulierte Tieftemperaturmodifikation wurde auch diese metastabile Modifikation des $CuAl_2$ in den Experimenten nicht beobachtet.

Tabelle 3-5: Orts- und Auslenkungsparameter der Kristallstruktur von $CuAl_2$ nach Tempern bei 150 °C.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Cu	4*a*	0	0	1/4	0,0096(1)
Al	8*h*	0,15838(8)	$x + 1/2$	0	0,0122(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu	0,0100(1)	U_{11}	0,0086(2)	0	0	0
Al	0,0116(2)	U_{11}	0,0134(3)	0	0	0,0021(2)

3.1.3 Physikalische Eigenschaften

$CuAl_2$ ist sehr spröde und besitzt hell-silbrigen, metallischen Glanz. Für die folgenden Untersuchungen wurden stets Bruchstücke aus dem mittleren Bereich der Bridgman-Proben verwendet, die entweder entsprechend präpariert oder zu feinem Pulver verrieben wurden.

3.1.3.1 Hochdruck-Pulverdiffraktometrie

Für vergleichende Betrachtungen mit $TiSb_2$ wurden von feinem $CuAl_2$-Pulver Pulverdiffraktogramme bis 11,2 GPa aufgenommen und die Gitterparameter anhand dieser Daten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-5 graphisch dargestellt. Die daraus folgende annähernde Druckunabhängigkeit des *c*/*a*-Verhältnisses bestätigt die Messung der Komponenten des elastischen Tensors[124,125], die entlang der *a*- und *c*-Achse bei Normalbedingungen ein Verhältnis von 0,97(3) aufweisen.

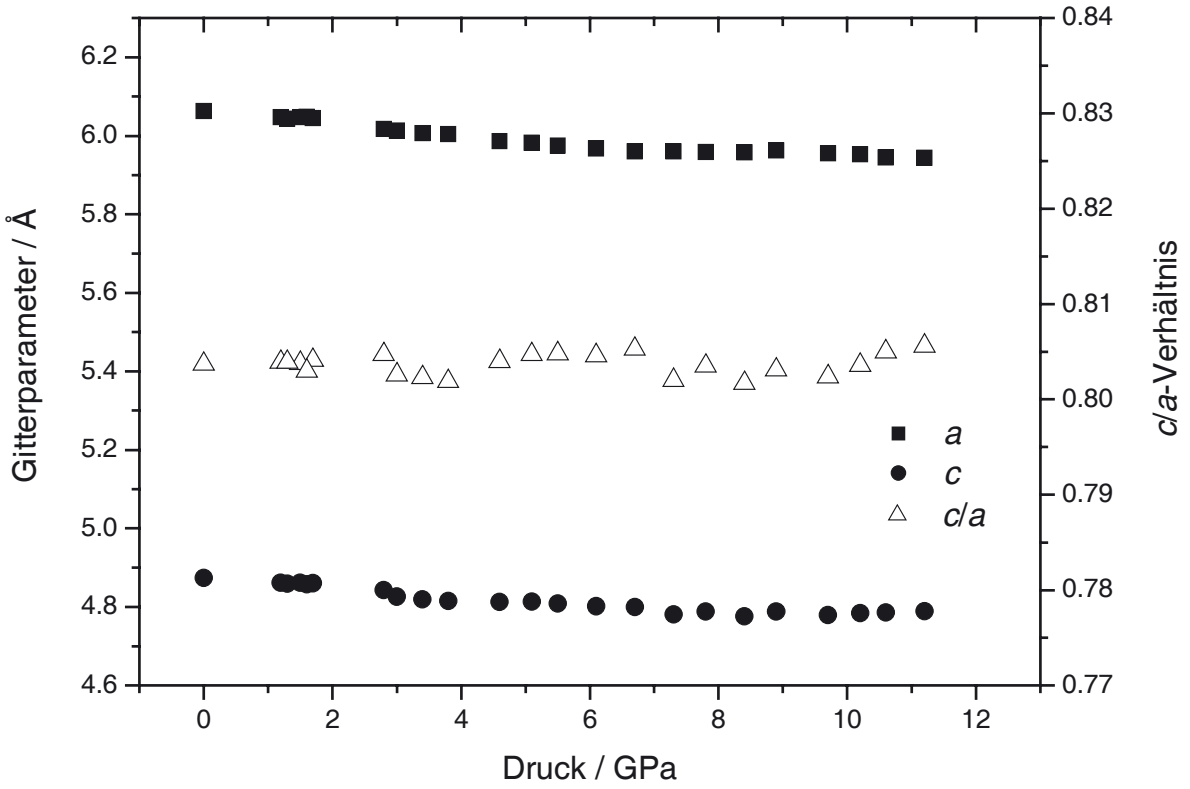


Abbildung 3-5: Druckabhängige Änderung der Gitterparameter und des *c/a*-Verhältnisses von $CuAl_2$.

3.1.3.2 Raman-Spektroskopie

Die Schwingungs-Spektroskopie dient, neben der Identifizierung von Verbindungen, der Ermittlung von Bindungsstärken. Im Fall isoliert vorliegender, kleiner Moleküle ist die Interpretation der erhaltenen Schwingungsspektren kein großes Problem. In Festkörpern mit dreidimensional ausgebildeten Netzwerken ist es jedoch meist nicht möglich, einzelne Schwingungsmoden isolierten Valenz- oder Deformationsschwingungen zuzuordnen. Informationen über die Bindungsstärken können in diesem Fall durch Anpassen eines zugrunde liegenden Kraftkonstantenmodells erhalten werden.

Um zu ermitteln wie viele Raman-aktive Moden bei den Messungen an den Verbindungen mit $CuAl_2$-Struktur zu erwarten sind, wird zunächst eine Faktorgruppenanalyse (FGA) durchgeführt[88,126]. Aus dieser ist ersichtlich (vgl. Tabelle 3-6), dass am Γ-Punkt (also beim Wert des Wellenvektors $k = 0$) neben den drei akustischen Schwingungen (A_{2u} und E_u) folgende 15 Normalschwingungen zu erwarten sind: $\Gamma = A_{1g} + 2\ A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2\ E_g + 2\ E_u$. Von diesen sind die A_{2u}- und E_u-Moden IR-aktiv und die A_{1g}-, B_{1g}-, B_{2g}- und E_g-Moden Raman-aktiv[88].

Tabelle 3-6: Schwingungsmoden im $CuAl_2$-Typ.

Wyckoff-Lage	Punktsymmetrie	Irreduzible Darstellungen
4*a*	422	$A_{2g} + A_{2u} + E_g + E_u$
8*h*	*m*.2*m*	$A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + E_g + 2\ E_u$

Darüber hinaus folgen aus der FGA die Auslenkungen der Atome bei den einzelnen Schwingungen. Dies kann besonders anschaulich durch Korrelationsdiagramme[88] gezeigt werden. Die Faktorgruppe der Raumgruppe *I*4/*mcm* ist 4/*mmm*. Im $CuAl_2$-Typ sind die Punktlagen 4*a* (Punktsymmetrie 422) und 8*h* (Punktsymmetrie *m*.2*m*) mit Atomen besetzt. Die entsprechenden Korrelationsdiagramme sind in Tabelle 3-7 und Tabelle 3-8 dargestellt. Zu beachten ist, dass die Achssysteme der Punktgruppe *mm*2 und der Raumgruppe *I*4/*mcm* unterschiedlich orientiert sind. Daraus ergibt sich, dass die Translation in *x*-Richtung (T_x) der Punktgruppe einer Translation in Richtung $[1\bar{1}0]$ in der Raumgruppe entspricht. Ebenso folgt daraus, dass T_y einer Translation in [001] und T_z einer Translation entlang [110] entspricht.

Tabelle 3-7: Korellationsdiagramm für die Wyckofflage 4*a* der Raumgruppe *I*4/*mcm*.

Punktlage 422		Faktorgruppe 4/*mmm*
T_x, T_y	E	E_g
		E_u
T_z	A_2	A_{2g}
		A_{2u}

Außerdem ist die Punktgruppe *mm*2 keine maximale Untergruppe der Faktorgruppe 4/*mmm*, wodurch im Korrelationsdiagramm der Gang über die Punktgruppe *mmm* zu erklären ist. Die Auslenkungen der einzelnen Atome bei den Schwingungen sind in Tabelle 3-9 und Tabelle 3-10 zusammengefasst und in Abbildung 3-6 graphisch dargestellt. Im Raman-Experiment werden somit fünf Moden mit den folgenden Symmetrien erwartet: A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} und 2 E_g.

Tabelle 3-8: Korellationsdiagramm für die Wyckofflage 8*h* der Raumgruppe *I*4/*mcm*.

Punktlage $m.2m$		Punktgruppe mmm	Faktorgruppe $4/mmm$
$T_x \triangleq T_{[1\bar{1}0]}$	B_1	B_{1g}	A_{2g}
			B_{1g}
		B_{2u}	E_u
$T_y \triangleq T_{[001]}$	B_2	B_{1u}	A_{2u}
			B_{1u}
		B_{2g}	E_g
$T_z \triangleq T_{[110]}$	A_1	A_g	A_{1g}
			B_{2g}
		B_{3u}	E_u

Tabelle 3-9: Auslenkungen der Atome auf Position 4*a* für die E_g-Mode.

Position	E_g
0, 0, 1/4	[100]/[010]
0, 0, 1/4	$[\bar{1}00]/[0\bar{1}0]$

Tabelle 3-10: Auslenkungen der Atome auf Position 8*h* für die verschiedenen Schwingungsmoden.

Position	A_{1g}	B_{1g}	B_{2g}	E_g
$x, x + 1/2, 0$	[110]	$[1\bar{1}0]$	[110]	[001]/[001]
$\bar{x}, \bar{x} + 1/2, 0$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}10]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[00\bar{1}]/[00\bar{1}]$
$\bar{x} + 1/2, x, 0$	$[\bar{1}10]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[1\bar{1}0]$	$[00\bar{1}]/[001]$
$x + 1/2, \bar{x}, 0$	$[1\bar{1}0]$	[110]	$[\bar{1}10]$	$[001]/[00\bar{1}]$

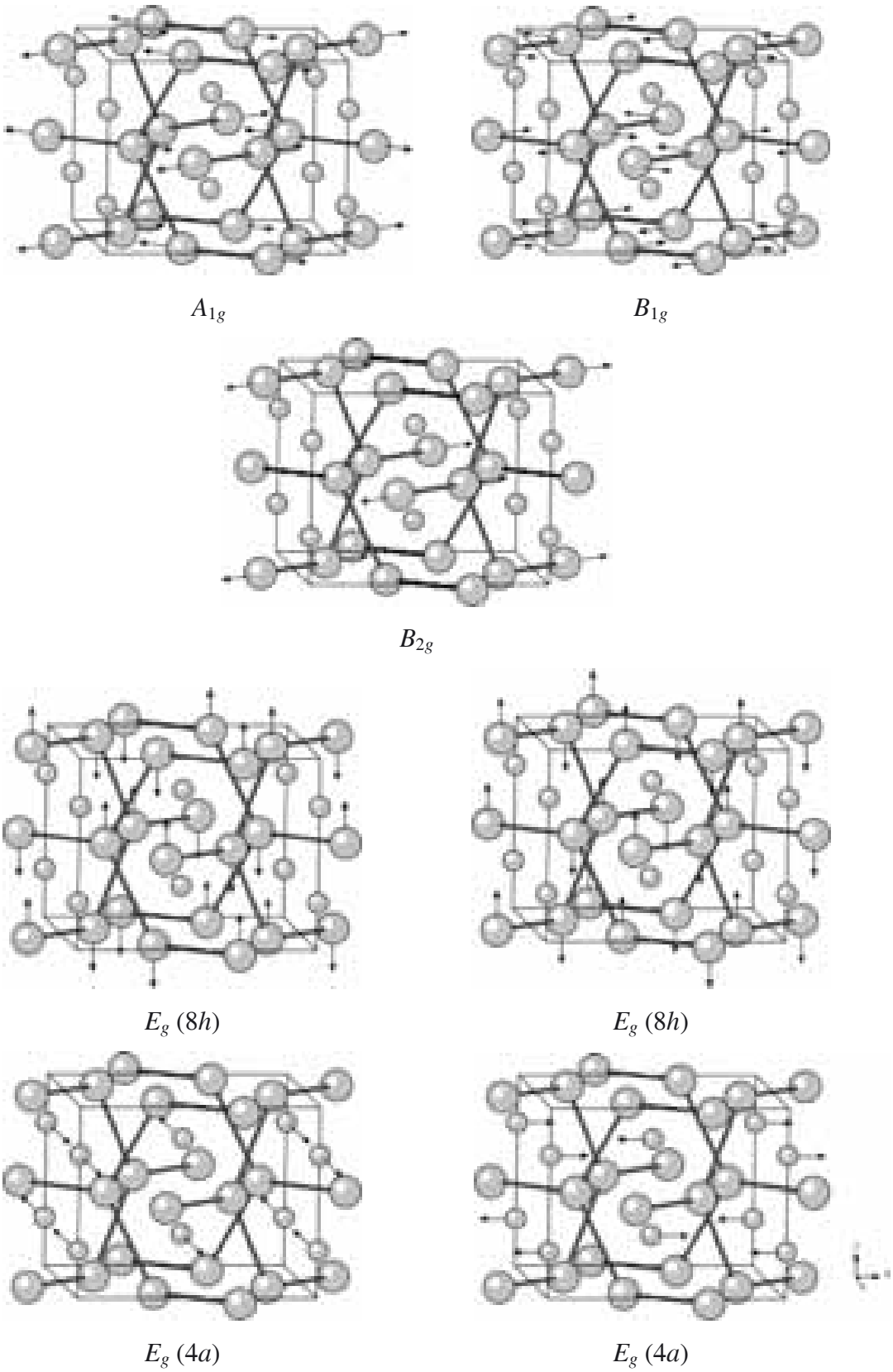


Abbildung 3-6: Auslenkungen der Atome im $CuAl_2$-Typ bei den Raman-aktiven Schwingungen (Position 4*a* kleine Kugeln, Position 8*h* große Kugeln).

Bei der Verbindung $CuAl_2$ war es möglich alle fünf Raman-aktiven Schwingungen zu detektieren und deren Symmetrie aufgrund von polarisierten Messungen an orientierten Einkristallen zu ermitteln. Die erhaltenen Spektren mit Messzeiten zwischen 500 und 2500 s sind in Abbildung 3-7, die Halbwertsbreiten und relativen Intensitäten hingegen in Tabelle 3-11 zusammengefasst. Die Bezeichnung der Spektren erfolgt in der Porto-Nomenklatur[67].

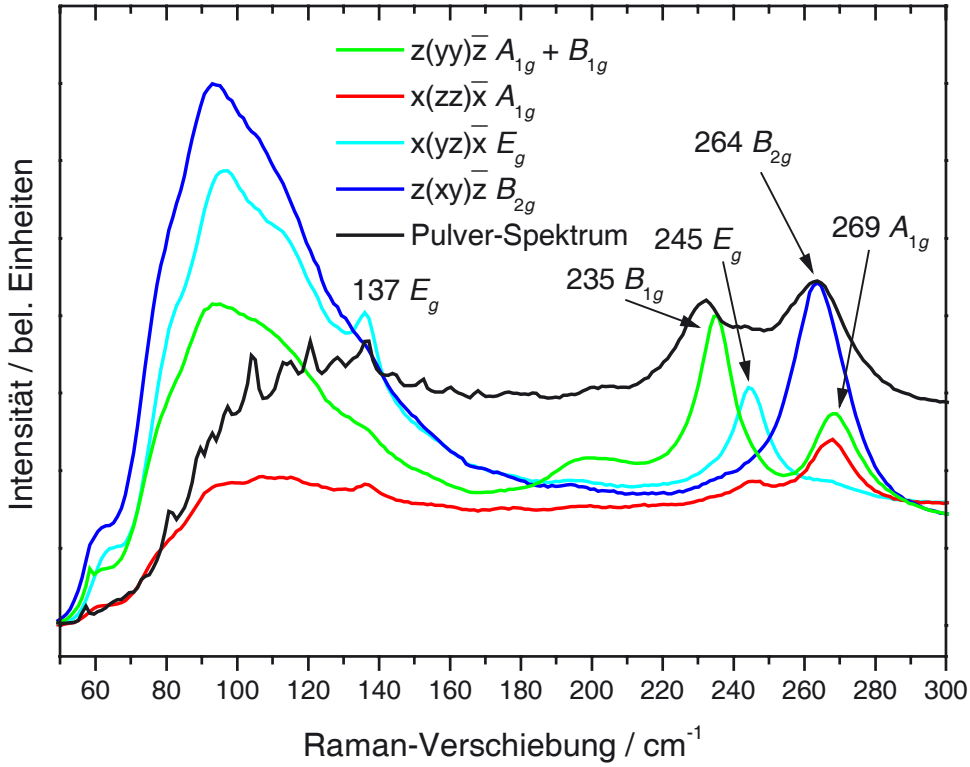


Abbildung 3-7: Raman-Spektren der Verbindung $CuAl_2$.

Tabelle 3-11: Ergebnisse der Raman-Messungen an $CuAl_2$.

Mode	Raman-Verschiebung / cm^{-1}	Rel. Intensität	Halbwertsbreite / cm^{-1}
A_{1g}	269	87	17
B_{1g}	235	100	14
B_{2g}	264	72	13
E_g (8*h*)	245	33	10
E_g (4*a*)	137	25	6

3.1.3.3 Hall-Effekt-Messungen

Um Informationen über die Ladungsträgerkonzentration und die Leitfähigkeitscharakteristik zu erhalten, wurden an entsprechend geschliffenen Einkristallen temperaturabhängig die Hall-Tensor-Komponenten sowie die Leitfähigkeit bestimmt. Damit sinnvolle Messungen des Hall-Effektes am Einkristall durchgeführt und ein Vergleich zwischen experimentellen Messungen und quantenchemischen Berechnungen stattfinden kann, muss zunächst der Hall-Tensor für die $CuAl_2$-Struktur betrachtet werden.

Der Hall-Tensor R_{ijk} beschreibt das Verhalten einer Substanz im Magnetfeld H_k, wenn diese senkrecht zum Magnetfeld von einem Strom I_j durchflossen wird. Durch diese Anordnung erfahren die Ladungsträger des Materials aufgrund der Lorentz-Kraft eine Ablenkung senkrecht zu H_k und I_j. Die sich dadurch aufbauende Hall-Spannung E_i wird im Experiment bestimmt. Der Hall-Tensor R_{ijk} wird hier folgendermaßen angegeben und folgt damit der Empfehlung von S. Haussühl[127]:

$$E_i = R_{ijk} I_j H_k$$

Dabei beziehen sich die Indizes *i*, *j* und *k* auf die Richtungen der Vektoren des elektrischen Feldes *E*, des Stroms *I* und des Magnetfeldes *H*. Indizes von 1, 2 und 3 bedeuten dabei, dass die entsprechenden Vektoren im orthogonalen Kristallsystemen parallel zur kristallographischen *a*-, *b*-, bzw. *c*-Achse liegen. In seiner allgemeinen Form ist der Hall-Tensor ein axialer Tensor 3. Stufe mit 27 Komponenten. Diese werden der Übersichtlichkeit halber wie folgt dargestellt (es werden nur die Indizes angegeben):

$$B_1 = \begin{pmatrix} 111 & 121 & 131 \\ 211 & 221 & 231 \\ 311 & 321 & 331 \end{pmatrix}; B_2 = \begin{pmatrix} 112 & 122 & 132 \\ 212 & 222 & 232 \\ 312 & 322 & 332 \end{pmatrix}; B_3 = \begin{pmatrix} 113 & 123 & 133 \\ 213 & 223 & 233 \\ 313 & 323 & 333 \end{pmatrix}$$

Sowohl *I* als auch *H* wechseln bei Zeitumkehr ihr Vorzeichen. Da *E* nicht von der Zeitumkehr betroffen ist, ist der Hall-Tensor somit nicht betroffen. Für Transportvorgänge mit Zeitumkehr gilt die Onsager-Beziehung. Für den Hall-Effekt nimmt diese die Form $R_{ijk} = -R_{jik}$ an. Ohne Einwirken der Symmetrie nimmt der Hall-Tensor also folgendes Aussehen an:

$$B_1 = \begin{pmatrix} 0 & 121 & 131 \\ -121 & 0 & 231 \\ -131 & -231 & 0 \end{pmatrix}; B_2 = \begin{pmatrix} 0 & 122 & 132 \\ -122 & 0 & 232 \\ -132 & -232 & 0 \end{pmatrix}; B_3 = \begin{pmatrix} 0 & 123 & 133 \\ -123 & 0 & 233 \\ -133 & -233 & 0 \end{pmatrix}$$

Das bedeutet, dass bei trikliner Symmetrie neun Komponenten des Hall-Tensors zu bestimmen sind. Durch das Neumann´sche Prinzip wird im tetragonalen Fall, sprich der Raumgruppe *I4/mcm*, durch die vorhandene Symmetrie die Anzahl der unabhängigen Komponenten des

Tensors deutlich verringert. Um die unabhängigen Komponenten zu bestimmen, ist die vorhandene Translationssymmetrie nicht von Bedeutung. Vorhandene Schraubenachsen oder Gleitspiegelebenen werden zu normalen Drehachsen bzw. Spiegelebenen reduziert. Maßgeblich für die makroskopischen Eigenschaften ist also nur die Punktgruppensymmetrie der Raumgruppe. Im Falle der Raumgruppe *I*4/*mcm* ist dies die Punktgruppe 4/*mmm*. Die Symmetrieelemente der Punktgruppe sind 1, 4 (0 0 *z*), 2 (0 0 *z*), 2´ (0 *y* 0), 2´´ (*x x* 0), m (*x y* 0), m´ (*x* 0 *z*), m´´ (*x x z*), $\bar{4}$ (0 0 *z*) und $\bar{1}$ (0 0 0). Davon sind jedoch nur die Generatoren zu berücksichtigen, also 1, 4, 2, 2´ und $\bar{1}$. Die zugehörigen Transformationsmatrizen sehen wie folgt aus:

$$T_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};\ T_4 = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};\ T_2 = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};\ T_{2'} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix};\ T_{\bar{1}} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

Da es sich um einen axialen Tensor handelt, wird bei den Transformationen, bei denen sich die Richtung des Drehsinnes ändert, noch mit –1 multipliziert. Dies trifft nur für $\bar{1}$ zu. Dadurch ändert sich die Transformationsmatrix wie folgt:

$$T_{\bar{1}} = T_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Somit sind also nur (1 ist trivial) die folgenden Transformationen zu berücksichtigen:

$$T_4 = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};\ T_2 = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};\ T_{2'} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

Durch Anwenden der Transformationen auf die einzelnen Komponenten ergibt sich der Hall-Tensor für die Raumgruppe *I*4/*mcm* zu[128]:

$$B_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 231 \\ 0 & -231 & 0 \end{pmatrix};\ B_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -231 \\ 0 & 0 & 0 \\ 231 & 0 & 0 \end{pmatrix};\ B_3 = \begin{pmatrix} 0 & 123 & 0 \\ -123 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Dies entspricht:

$$B_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A \\ 0 & -A & 0 \end{pmatrix};\ B_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -A \\ 0 & 0 & 0 \\ A & 0 & 0 \end{pmatrix};\ B_3 = \begin{pmatrix} 0 & B & 0 \\ -B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

mit $A = R_{231} = -R_{321} = -R_{132} = R_{312}$ und $B = R_{123} = -R_{213}$.

Die Kristallplättchen für die Messungen wurden aus dem mittleren Teil des Bridgman-Kristalls präpariert, wie im Kapitel 2.1.4 beschrieben. Die kristallographische Orientierung der für die Messung der Komponenten *A* und *B* erforderlichen Plättchen ist schematisch in Abbildung 3-8 gezeigt. Dabei ist auch die Orientierung der physikalischen Vektoren I_j, H_k und E_i zueinander angegeben. Die Orientierung derselben bezüglich der kristallographischen Achsen ist im Experiment stets so, dass der Strom I_j in Längsrichtung des Plättchens fließt.

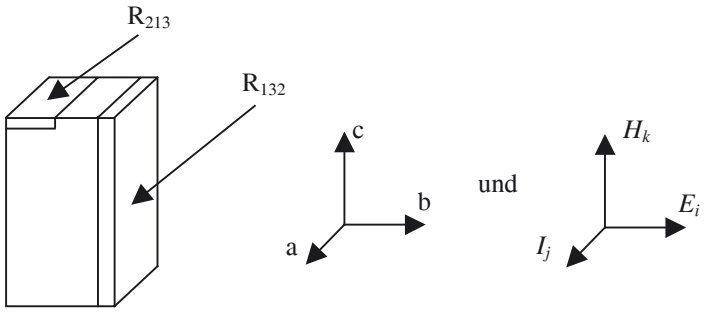


Abbildung 3-8: Orientierung der Achsen in den Hall-Proben.

Aufgrund gleicher Überlegungen für den Tensor der elektrischen Leitfähigkeit s_{ij} mit

$$I_i = s_{ij} E_j$$

ergibt sich, dass es im vorliegenden Fall nur zwei symmetrieunabhängige Tensor-Komponenten gibt, nämlich $s_{11} = s_{22}$ und s_{33}[127]. Die Komponente s_{11} kann an den Hall-Proben R_{213} in Längsrichtung bestimmt werden, die Komponente s_{33} hingegen an den Proben R_{132}.

In der Literatur wird der spezifische elektrische Widerstand polykristalliner $CuAl_2$-Proben bei 295 K mit ρ_{295} = 6,5 bis 12,34 μΩcm angegeben und der Hall-Koeffizient beträgt $6{,}9 \cdot 10^{-11}$ m^3C^{-1} [110,129,130]. $CuAl_2$ geht unterhalb von 0,6(1) K in den supraleitenden Zustand über[131].

In Abbildung 3-9 sind die temperaturabhängigen Messungen des spezifischen Widerstandes und der Hall-Tensor-Komponenten des $CuAl_2$ gezeigt. Demnach nimmt beim $CuAl_2$ in allen Raumrichtungen mit abnehmender Temperatur auch der Widerstand ab. Der Widerstand des $CuAl_2$ bei 298 K entspricht ungefähr dem Vierfachen des Kupfers (ρ_{295}Cu = 1,55 μΩcm[127]) und ist nicht sehr anisotrop. Die Unterschiede zwischen den Werten aus den Literatur und den hier bestimmten sind vermutlich vollständig auf die Verwendung von nicht-einkristallinen Proben bei den Messungen in der Literatur zurückzuführen.

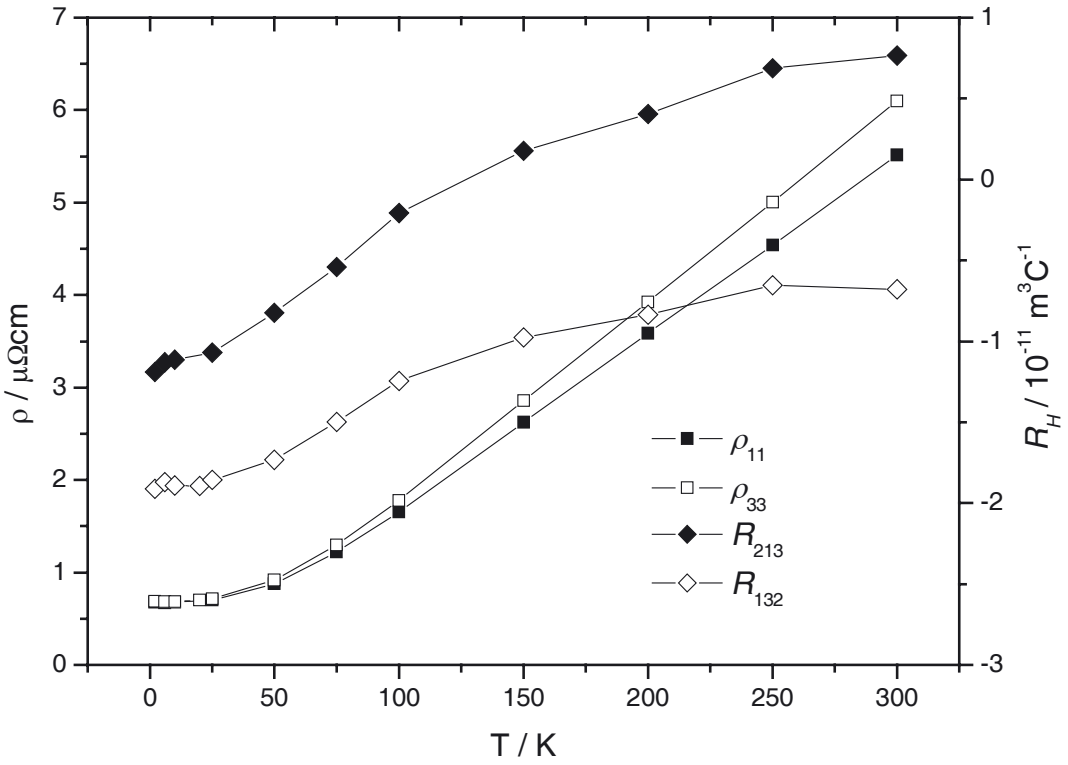


Abbildung 3-9: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes und der Hall-Tensor-Komponenten von $CuAl_2$.

Interessant ist, dass die Hall-Tensor-Komponente R_{213} bei ca. 125 K einen Vorzeichenwechsel aufweist, was bedeutet, dass ein Übergang von der Loch- zur Elektronenleitung stattfindet. Aus den ermittelten Hall-Koeffizienten können in der Ein-Band-Näherung[132]

$$R_H = -\frac{1}{ne}$$

die Art und die Konzentration der Ladungsträger berechnet werden. Die Ergebnisse bei 2 K sind in Tabelle 3-12 angegeben.

Tabelle 3-12: Art und Konzentration der Ladungsträger in $CuAl_2$ pro Formeleinheit bei 2 K.

Verbindung	R_{132}	R_{213}
$CuAl_2$	14 Elektronen	24 Elektronen

3.1.4 Quantenchemische Berechnungen

Von der Verbindung $CuAl_2$ wurden mittels LMTO-Berechnungen[77] die Bandstruktur, die DOS sowie die ELF und die Hall-Tensor-Komponenten berechnet. Zusätzlich wurden die Schwingungsfrequenzen der Raman-aktiven Moden durch Frozen-Phonon-Berechnungen mit dem Programm Wien2k[81,82] ermittelt, um die Zuordnung der Modensymmetrie im Experiment abzusichern.

3.1.4.1 Bandstruktur und DOS

Der Basissatz zur Berechnung der Bandstruktur und der DOS bestand aus LMTOs für die Cu(4*s*, 4*p*, 3*d*)- und Al(3*s*, 3*p*)-Zustände. Die Zustände Al(3*d*) wurden downgefoldet. Die Bandstruktur und die DOS sind in Abbildung 3-10 gezeigt. Dabei erfolgt die Benennung der *k*-Punkte nach C. J. Bradley und A. P. Cracknell[133], wie in Abbildung 3-11 gezeigt.

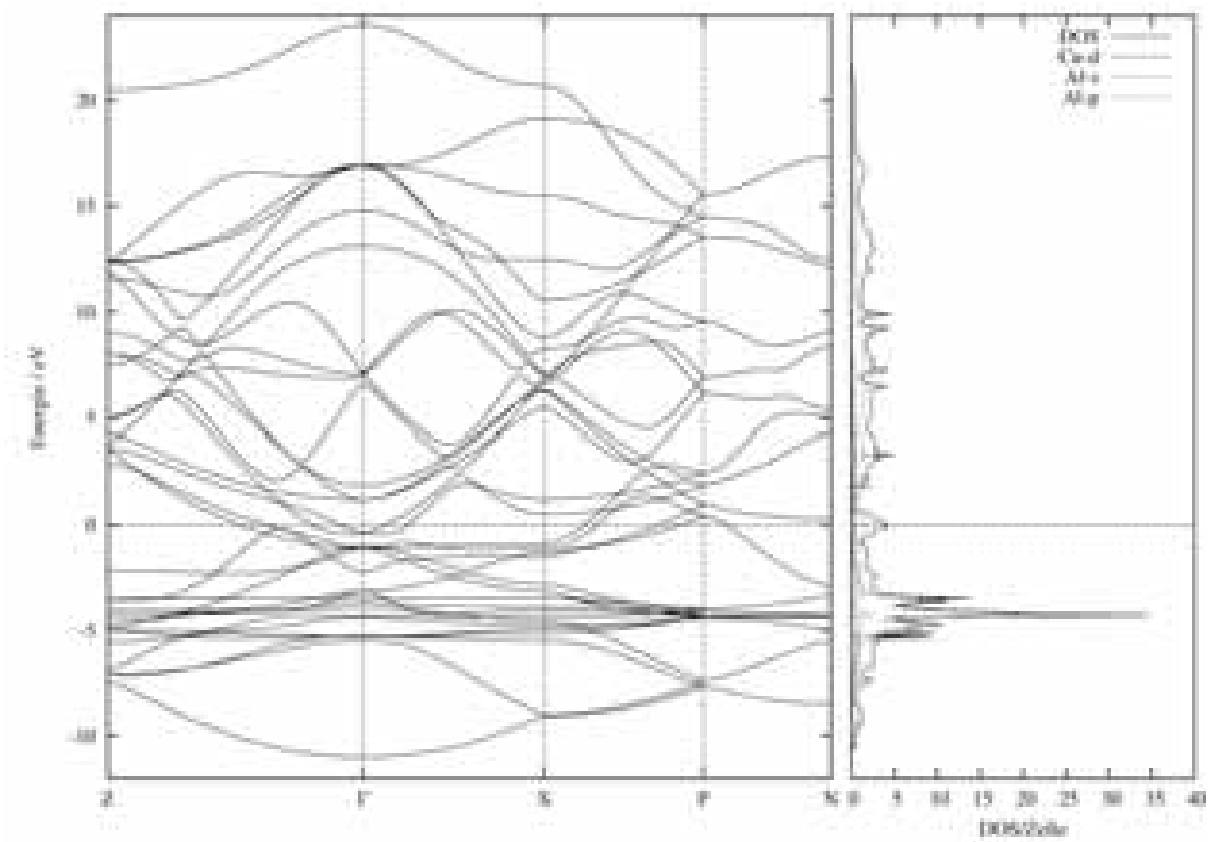


Abbildung 3-10: Bandstruktur und DOS von $CuAl_2$.

Die Bandstruktur wird von den *d*-Zuständen des Kupfers dominiert. Zusätzlich findet eine starke Mischung zwischen den Bändern des Kupfers und des Aluminiums statt, die auf kova-

lente Wechselwirkungen zwischen den beiden Atomen hindeuten kann. Da die Fermi-Kante in allen drei Raumrichtungen von Bändern gekreuzt wird, wird metallische Leitfähigkeit für $CuAl_2$ erwartet, wie auch durch das Experiment bestätigt wurde (vgl. Kapitel 3.1.3.3).

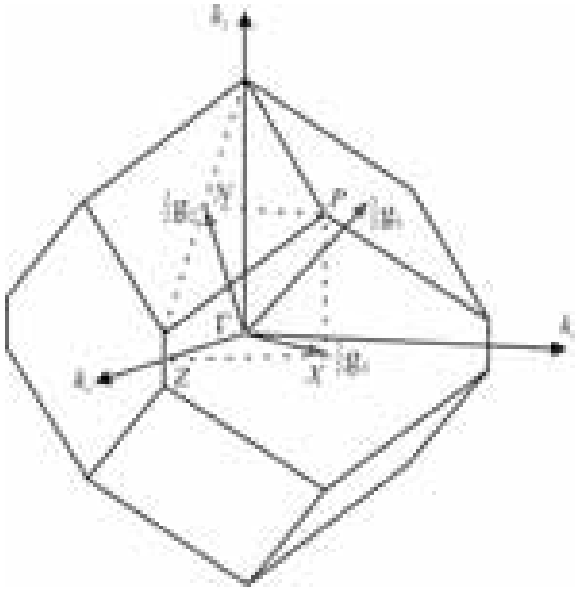


Abbildung 3-11: Benennung der speziellen *k*-Punkte in der Brillouin-Zone für die Raumgruppe *I*4/*mcm* [133].

3.1.4.2 Elektronenlokalisierungsfunktion

In Abbildung 3-12 sind die relevanten ELF-Diagramme von $CuAl_2$ gezeigt.

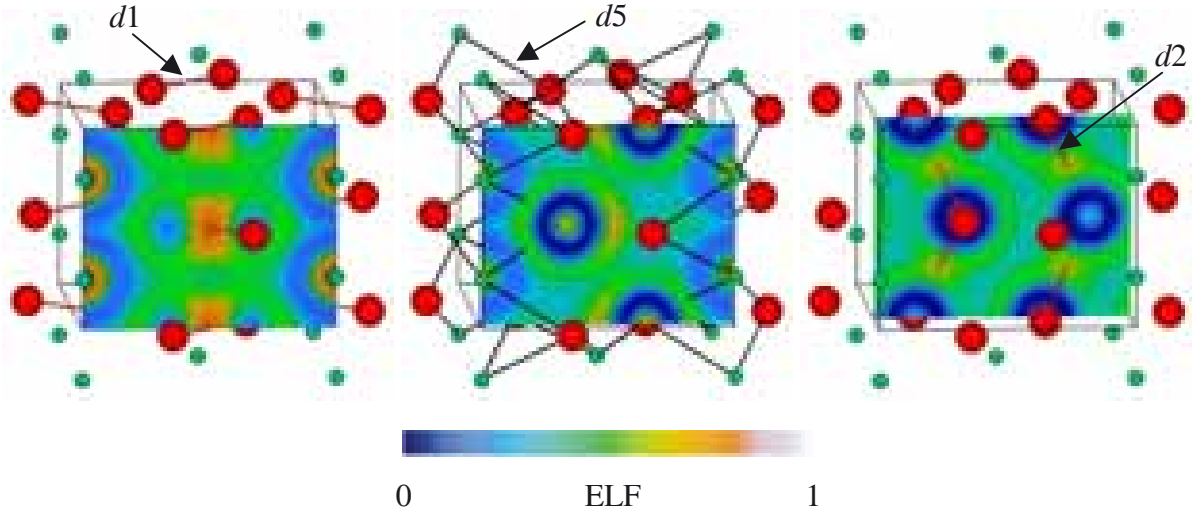


Abbildung 3-12: ELF-Diagramme der Verbindung $CuAl_2$. Die Schnitte sind so gewählt, dass sie jeweils in der Mitte der genannten Abstände zu liegen kommen.

Die Ergebnisse der Berechnung sind in Form von Verzweigungsdiagrammen in Abbildung 3-13 gezeigt und Tabelle 3-13 fasst die Basins, ihre maximalen ELF-Werte und den Betrag der integrierten Gesamtelektronendichte *n* im Basin zusammen.

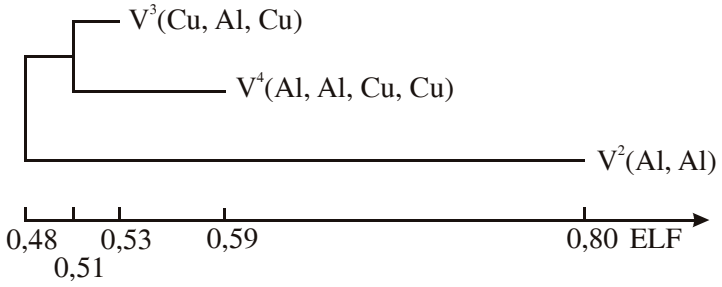


Abbildung 3-13: Verzweigungsdiagramm von $CuAl_2$.

In Verzweigungsdiagramm sind die relevanten Punkte der topologischen Analyse gegen ihre ELF-Werte aufgetragen und das Verschmelzen zweier Attraktoren wird durch senkrechte Linien angedeutet. Bei der Bennenung der verschiedenen Attraktoren steht V für einen nichtnuklearen Attraktor, gefolgt von der hochgestellten Synaptizität[134] des Basins bezüglich der Atomrümpfe. Die beteiligten Atomrümpfe folgen aus den Angaben in Klammern.

Tabelle 3-13: ELF-Basins in $CuAl_2$.

Basin	ELF_{Max}	*n* / e
V^2(Al, Al)	0,80	1,9
V^4(Al, Al, Cu, Cu)	0,59	1,4
V^3(Cu, Al, Cu)	0,53	0,8

Demnach gibt es im $CuAl_2$ drei unterschiedliche ELF-Attraktoren, nämlich V^2(Al, Al), V^4(Al, Al, Cu, Cu) und V^3(Cu, Al, Cu). V^2(Al, Al) liegt auf der Mitte des Abstandes *d*1 und deutet aufgrund seiner Synaptizität auf eine Zwei-Zentren-Bindung Al-Al hin.

Der Attraktor V^4(Al, Al, Cu, Cu) befindet sich auf dem Abstand *d*2 und liegt somit zwischen zwei Al-Atomen (Abstand 2,897 Å) und zwei Cu-Atomen mit einem Abstand von 4,288 Å. Bislang gibt es keine eindeutige quantenmechanische Methode, um bei diesem Basin die unterschiedlichen Beiträge der benachbarten Atome zu erfassen. Allerdings kann aufgrund von kristallchemischen Gründen argumentiert werden, dass das Basin eher eine verlängerte Al-Al-Bindung, als eine verlängerte Cu-Cu-Bindung widerspiegelt. Dazu wird die Bindungsordnung nach L. Pauling herangezogen[22]. Diese berechnet sich nach

$$D(n) = D(1) - 0{,}60 \log n\,.$$

Dabei steht $D(n)$ für den Abstand einer Bindung mit der Bindungsordnung n und $D(1)$ für den Einfachbindungsabstand. Zur Berechnung der Bindungsordnung nach Pauling (PBO) werden die folgenden Einfachbindungsradien nach L. Pauling[22] zugrunde gelegt: $r(1)_{Cu}$ = 1,17 Å und $r(1)_{Al}$ = 1,25 Å. Für die beiden potentiellen Bindungen ergeben sich somit Bindungsordnungen von $PBO_{Al\text{-}Al}$ = 0,22 und $PBO_{Cu\text{-}Cu} = 5{,}7 \cdot 10^{-4}$. Aus diesen Überlegungen folgt, dass die Al-Atome interpenetrierende, wabenförmige 6^3-Netze ausbilden, in denen jedes Al-Atom eine kurze Zwei-Zentren-Bindung mit 1,9 Elektronen entlang *d*1 und zwei etwas längere Zwei-Zentren-Bindungen mit jeweils 1,4 Elektronen entlang *d*2 ausbildet.

Der Attraktor V^3(Cu, Al, Cu) repräsentiert schließlich eine Drei-Zentren-Bindung in dem Dreieck *d*5 – *d*6 – *d*5. Durch diese Drei-Zentren-Bindung mit 0,8 Elektronen werden die unterschiedlichen 6^3-Netze über Cu-Atome verknüpft.

Zählt man die Elektronen in den unterschiedlichen Basins entsprechend ihrer Häufigkeit zusammen, so erhält man $V^2 + 2 \cdot V^4 + 4 \cdot V^3$ = 7,9 Elektronen pro Formeleinheit. Die Integration der Gesamtelektronendichte im Rumpf eines Al-Atomes ergibt, dass dieses 2,9 Elektronen zur Verfügung stellt. Demnach muss das Cu-Atom 7,9 – 2·2,9 = 2,1 Elektronen zur Verfügung stellen, d. h. der Basissatz der 3. Schale des Kupfers ist nicht vollständig, sondern nur mit 16,9 Elektronen besetzt.

Da in der ELF weder ein Attraktor zwischen den Cu-Atomen berechnet wird, noch eine Strukturierung der 3. Schale zu beobachten ist, kann eine Cu-Cu-Bindung unter Beteiligung der 3. Schale ausgeschlossen werden. Stattdessen wird ein Elektron in die 4. Schale transferiert. Dies ist im Einklang mit quantenchemischen Untersuchungen an Cu_2- und Cu_3-Molekülen von S. P. Walch, C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff[135] nach denen die Konfiguration $3d^9 4s^2$ stark mit der Konfiguration $3d^{10} 4s^1$ mischt, sobald mehr als ein Bindungspartner vorhanden ist. Der Vorteil im Mischen der beiden Konfigurationen liegt in der Verstärkung der bindenden Wechselwirkungen. Daraus folgt, dass das Fehlen eines Elektrons in der 3. Schale als Hinweis auf eine kovalente Cu-Cu-Bindung zu werten ist.

3.1.4.3 Schwingungsfrequenzen

Vor den Frozen-Phonon-Berechnungen an $CuAl_2$ wurde zunächst die Kristallstruktur hinsichtlich *c*/*a*-Verhältnis, Elementarzellvolumen und Lageparameter *x* der Wyckoff-Lage 8*h* optimiert. Die durch die Optimierung erhaltenen Strukturdaten sind in Tabelle 3-14 den experimentell ermittelten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 3-14: Vergleich der experimentellen und optimierten Strukturdaten von $CuAl_2$.

Parameter	gemessen	berechnet
a / Å	6,0637(2)	6,0616
c / Å	4,8736(3)	4,8766
x (8h)	0,1586(1)	0,1587
V / Å^3	179,19(1)	179,18
c/a	0,8037	0,8045

Die Volumina und Lageparameter stimmen sehr gut überein. Abweichungen gibt es allerdings bei den Gitterparametern und somit beim c/a-Verhältnis. Die anhand der optimierten Struktur berechneten Modenfrequenzen (vgl. Tabelle 3-15) sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, lediglich bei der E_g-Mode des Kupfers gibt es eine größere Differenz. Es ergaben sich keinerlei Hinweise darauf, dass die Struktur nicht die thermodynamisch stabile Modifikation ist.

Tabelle 3-15: Vergleich der gemessenen und berechneten Raman-Verschiebungen (in cm^{-1}).

Mode	Experiment	Berechnet
A_{1g}	269	275
B_{1g}	235	236
B_{2g}	264	263
E_g (8h)	245	245
E_g (4a)	137	152

3.1.4.4 Hall-Tensor-Komponenten

Die Ergebnisse der Berechnung der Hall-Tensor-Komponenten sind in Tabelle 3-16 den experimentell ermittelten Werten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung der Absolutwerte der Hall-Tensor-Komponenten ist relativ gut. Allerdings sind die berechneten Werte vom Betrag stets größer als die experimentell bestimmten.

Tabelle 3-16: Vergleich der gemessenen und berechneten Komponenten des Hall-Tensors (in m^3C^{-1}) von $CuAl_2$.

R_{132}		R_{213}	
gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
$-1{,}9\cdot10^{-11}$	$2{,}3\cdot10^{-11}$	$-1{,}2\cdot10^{-11}$	$-3{,}0\cdot10^{-11}$

3.1.5 Diskussion der chemischen Bindung

3.1.5.1 Geometrische Betrachtungen

Die genauen Strukturdaten aus der Einkristallstrukturanalyse erlauben eine Analyse der geometrischen Gegebenheiten im Hinblick auf die Bindungsordnung nach Pauling[22] (PBO) der verschiedenen Abstände in der Struktur. Dazu werden wiederum die folgenden Einfachbindungsradien zugrunde gelegt: $r(1)_{Cu}$ = 1,17 Å und $r(1)_{Al}$ = 1,25[22]. Die Länge der Abstände sowie die daraus resultierenden PBOs sind in Tabelle 3-17 aufgeführt.

Tabelle 3-17: Abstände und PBOs in $CuAl_2$.

Abstand	Länge / Å	PBO
*d*1(Al-Al)	2,720	0,43
*d*2(Al-Al)	2,897	0,22
*d*3(Al-Al)	3,104	0,10
*d*4(Al-Al)	3,228	0,06
*d*5(Cu-Al)	2,587	0,53
*d*6(Cu-Cu)	2,437	0,69

Aus dieser einfachen Betrachtung folgt bereits, dass nur die Abstände *d*1, *d*2, *d*5 sowie *d*6 signifikante Beiträge zur Bindung liefern sollten. Das Bild der chemischen Bindung, das sich hieraus ableiten lässt, entspricht weitgehend den ELF-Berechnungen. Aus diesen folgt, dass sowohl *d*1 als auch *d*2 als Zwei-Zentren-Bindung anzusehen sind. Nach der topologischen Analyse der ELF sind die Cu- und Al-Atome jedoch nicht über Zwei-Zentren-Bindungen verbunden, wie man aufgrund der PBOs annehmen würde, sondern über Drei-Zentren-Bindungen Cu-Al-Cu. Die homoatomaren Cu-Wechselwirkungen finden sich ebenfalls indirekt in der ELF wieder (vgl. Kapitel 3.1.4.2).

3.1.5.2 Bindungsstärken

Auf der Basis dieser topologischen Analysen kann nun mit Hilfe der Raman-Daten das Modell der chemischen Bindung quantifiziert werden. Dazu wird im Programm VIBRATZ[69] ein Kraftkonstantenmodell entwickelt, in dem für jeden der als bindend erachteten Abstände *d*1, *d*2 und *d*5 eine longitudinale Kraftkonstante eingeführt wird. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass *d*5 nur aufgrund von Programmrestriktionen herangezogen wird und eigentlich die Kraftkonstante *F* der Drei-Zentren-Bindung repräsentiert. Dabei gilt: $2 \cdot F(d5) = F(\text{Cu-Al-Cu})$. Da die Raman-aktiven Moden keine Streckung des Abstandes *d*6 beinhalten (vgl. Abbildung 3-6), kann keine Information über die Stärke der Cu-Cu-Bindung aus den Raman-Messungen erhalten werden. Die Kraftkonstanten werden anschließend durch ein Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate angepasst, bis die beobachteten und berechneten Frequenzen möglichst gut übereinstimmen. Das erhaltene Modell wird im nächsten Schritt in das Programm UNISOFT[70,71] übernommen, und dahingehend verfeinert, dass die Drei-Zentren-Wechselwirkung zusätzlich durch eine transversale Kraftkonstante beschrieben wird. Zudem erlaubt dieses Programm die Berechnung eines Phononen-Dispersions-Diagramms. Durch die Abwesenheit von Phononenästen mit der Frequenz null kann durch dieses die Überprüfung des Modells auf mechanische Stabilität und somit auf physikalische Signifikanz durchgeführt werden.

Die so ermittelten Kraftkonstanten sind in Tabelle 3-18 zusammengefasst, das Phononen-Dispersions-Diagramm ist in Abbildung 3-14 gezeigt. Außer am Γ-Punkt treten keine weiteren Phononenäste mit der Frequenz null auf.

Tabelle 3-18: Kraftkonstanten für $CuAl_2$ (in Ncm^{-1}).

Kraftkonstante	F / Ncm^{-1}
*d*1	0,371
*d*2	0,154
*d*5 longitudinal	0,310
*d*5 transversal	0,028

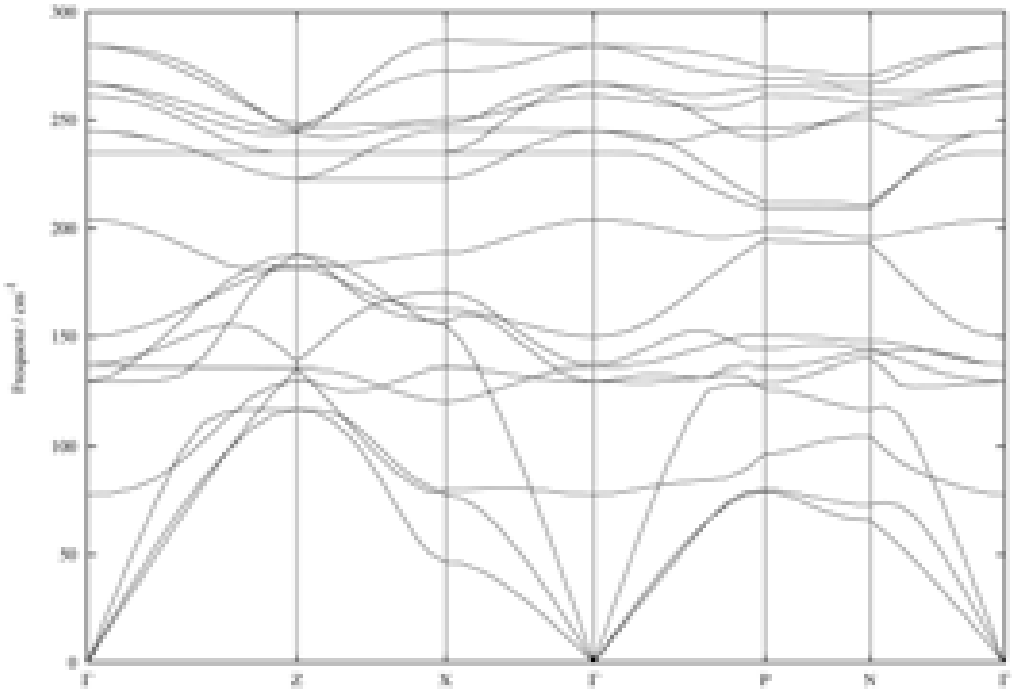


Abbildung 3-14: Phononen-Dispersions-Diagramm des Kraftkonstanten-Modells von $CuAl_2$.

Die aus dem Modell berechneten Modenfrequenzen sind zusammen mit den gemessenen Frequenzen der Raman-aktiven Moden in Tabelle 3-19 aufgeführt. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Frequenzen ist exzellent. Als Qualitätskriterium für die Anpassung der Kraftkonstanten des Modells wurde die Standardabweichung[136]

$$\tilde{\sigma}_{AM} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} v_i^{\,2} \Big/ n(n-1)}$$

der Raman-aktiven Moden im Vergleich zum Experiment herangezogen.

Wie sind die ermittelten Kraftkonstanten bezogen auf Kraftkonstanten von Einfachbindungen einzuordnen? In der Literatur existieren drei spektroskopische Untersuchungen an Al_2-Molekülen, zweimal in der Gasphase[137-139] und einmal in einer Ar-Matrix[140]. Da der Grundzustand des Moleküls bekannt ist, ist gesichert, dass es sich bei der Bindung um eine Einfachbindung handelt[137,138]. In der Hantel beträgt der Abstand in der Gasphase 2,701(2) Å und die Streckschwingung wird bei 284,2 cm^{-1} bzw. 285,8 cm^{-1} beobachtet[137]. In der Argon-Matrix verschiebt sich die Frequenz nur geringfügig auf 297,5(5) cm^{-1}. Aus den Schwingungsfrequenzen und der harmonischen Näherung[88] resultiert als Kraftkonstante für die Al-Al-Einfachbindung F = 0,65 Ncm^{-1} bzw. 0,70 Ncm^{-1}. Aus dem Vergleich der für $CuAl_2$ ermittelten Kraftkonstanten mit denen der Al_2-Hantel folgen experimentell bestimmte Bindungsordnungen von 0,55 für $d1$ und 0,23 für $d2$, was überraschend gut mit den zuvor be-

rechneten PBOs übereinstimmt (0,43 bzw. 0,22). Demnach sind die Al-Al-Bindungen im $CuAl_2$ deutlich schwächer als eine Al-Al-Einfachbindung.

Tabelle 3-19: Gemessene und berechnete Modenfrequenzen im Vergleich (in cm^{-1}).

Mode	gemessen	berechnet
$\tilde{\sigma}_{AM}$	-	0,81
A_{1g}	269	267
A_{2g}	-	78
A_{2g}	-	261
A_{2u}	-	0
A_{2u}	-	204
B_{1g}	235	235
B_{1u}	-	150
B_{2g}	264	267
E_g	137	137
E_g	245	245
E_u	-	0
E_u	-	130
E_u	-	284

Bezüglich der Cu-Al-Wechselwirkung gibt es keinerlei Daten in der Literatur. Es ist auch nicht möglich eine Abschätzung aufgrund der Trends der Aluminium-Verbindungen im Periodensystem zu machen, da keinerlei Daten über Übergangsmetall-Aluminium-Bindungen bekannt sind. Zudem gibt es, mit Ausnahme der Mangan-Spezies, keine Daten zu Bindungen zwischen den schwereren Homologen des Aluminiums und den Übergangsmetallen. Die einzige Möglichkeit, um die Größenordnung der Bindungsstärke einer Cu-Al-Einfachbindung aus experimentellen Werten abschätzen zu können, besteht darin, zwei Näherungen zu treffen: Erstens, die Bindungsstärke ist unabhängig vom Übergangsmetall und zweitens, die Kraftkonstanten der Ga-*X*-Bindungen sind gleich denen der Al-*X*-Bindungen. Die erste Näherung kann durch einen Vergleich der Bindungsstärken der *T*-H-Bindungen überprüft werden, die keinen Trend erkennen lassen und ca. 2,0(2) Ncm^{-1} betragen[88]. Die zweite Näherung trifft für *X* = Br, C, Cl, H und N innerhalb von ± 10 % zu, nicht jedoch für *X* = O oder F[88], womit die experimentellen Daten bereits erschöpft sind. Mit diesen Näherungen kann die Verbindung $(CO)_5Mn\text{-}Ga\text{-}Ga[Mn(CO)_5]_3$[141] als Vergleichssubstanz herangezogen werden. Hier wird die

Mn-Ga-Schwingung bei 201 cm^{-1} bzw. 205 cm^{-1} beobachtet, was in der harmonischen Hantel-Näherung einer Kraftkonstante von 0,75 Ncm^{-1} entspricht. Legt man diesen Wert für eine Cu-Al-Einfachbindung zugrunde, so ergibt sich als experimentelle Bindungsordnung für die Drei-Zentren-Bindung, unter Berücksichtigung dass zwei Kraftkonstanten *d*5 dazu beitragen, 0,90.

Um Daten über die Anisotropie der Bindung zu erhalten und Aussagen über die Stärke der Wechselwirkung der Cu-Atome treffen zu können, wurde der druckabhängige Verlauf des *c*/*a*-Verhältnisses ermittelt. Wie in Abbildung 3-15 zu erkennen ist, verhält sich $CuAl_2$ unter Druck annähernd isotrop.

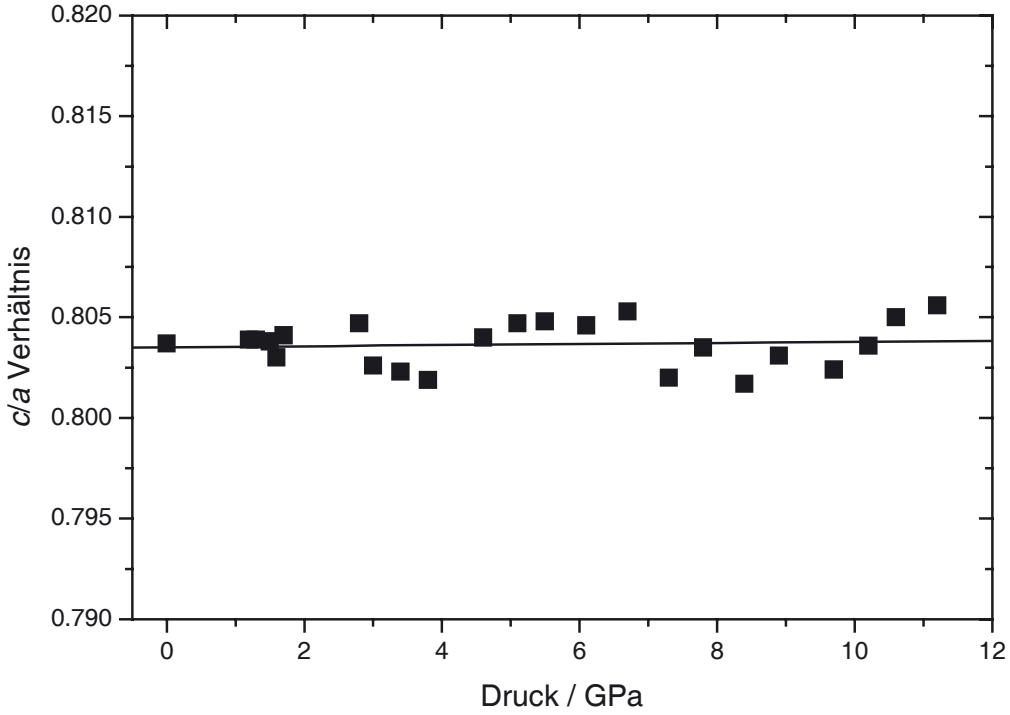


Abbildung 3-15: Druckabhängiger Verlauf des *c*/*a* Verhältnisses von $CuAl_2$.

Das deutet darauf hin, dass die Summen der Bindungsstärken entlang der *a*- und *c*-Achse annähernd gleich sein müssen. Entlang der *a*-Achse wirken die entsprechenden Anteile von *d*1, *d*2 und *d*5, während entlang der *c*-Achse *d*2, *d*5 und *d*6 anteilig für den Widerstand bei der Kompression sorgen. Unter der Annahme, dass die Drei-Zentren-Wechselwirkung *d*5 in [100] und [001] gleich kompressibel ist, folgt, dass die Summe der anteiligen Stärken der Wechselwirkungen *d*1 und *d*2 entlang der *a*-Achse und die Summe der anteiligen Stärken der Wechselwirkungen *d*2 und *d*6 entlang der *c*-Achse gleich sein müssen. Diese Anteile betragen, auf Basis geometrischer Gegebenheiten, entlang der *a*-Achse pro Elementarzelle:

$$F_a(d1) = \frac{4}{\sqrt{2}} F(d1) \ = 1{,}04 \text{ Ncm}^{-1}$$

$$F_a(d2) = \frac{8\sin(32{,}76°)}{\sqrt{2}} F(d2) \ = 0{,}48 \text{ Ncm}^{-1},$$

in der Summe also 1,52 Ncm^{-1}. Entlang der *c*-Achse beträgt der Wert für *d*2 $F_c(d2) = 8\cos(32{,}76°)F(d2) \ = 1{,}03 \text{ Ncm}^{-1}$. Der Unterschied von 0,49 Ncm^{-1} ist entweder auf die unterschiedliche Kompressibilität der *d*5-Wechselwirkung zurückzuführen oder repräsentiert die vier Cu-Cu-Wechselwirkungen in der Elementarzelle, die dann jeweils eine Kraftkonstante von 0,12 Ncm^{-1} aufweisen würden. Aufgrund von Untersuchungen von B. Kleman und S. Lindqvist[142] an Cu_2-Molekülen weisen diese eine Schwingungsfrequenz von 266 cm^{-1} auf, die in der harmonischen Näherung einer Kraftkonstante von 1,32 Ncm^{-1} entspricht. Demnach beträgt die Bindungsordnung der Cu-Cu-Wechselwirkung hier lediglich 0,1.

Abschließend soll noch erwähnt werden, dass für die verbleibenden, in der Einleitung beschriebenen Darstellungen des $CuAl_2$-Typs ebenfalls Kraftkonstantenmodelle erstellt wurden. Bei einer Anzahl von maximal vier Parametern, damit stets ein überbestimmtes Modell vorliegt, war es jedoch entweder nicht möglich sämtliche Raman-aktiven Schwingungen zu beschreiben, oder die Abweichung der berechneten Moden war deutlich höher ($\tilde{\sigma} \approx 70 \text{ cm}^{-1}$) als in den beiden hier beschriebenen Modellen. Somit besitzen die anderen Darstellungen, im Rahmen der geringen Parameteranzahl, nur geringe physikalische Signifikanz.

3.1.5.3 Bindungsmodell

In der Literatur finden sich nur wenige Angaben zur Bindung in $CuAl_2$. Sowohl H. Nowotny und K. Schubert[33] als auch U. Dehlinger[143] postulieren, da sie durch die Betrachtung der 3^2.4.3.4-Netze offensichtlich den Abstand *d*2 übersehen, eine Al_2-Paarbildung. Darüber hinaus wird von U. Dehlinger aufgrund des kurzen Cu-Al-Abstandes eine ionische Cu-Al-Wechselwirkung postuliert.

Die bislang aufgeführten Informationen bezüglich Ort, Stärke und Art der chemischen Bindung ermöglichen es ein Modell der chemischen Bindung in $CuAl_2$ zu entwickeln. Demnach sind im $CuAl_2$ vier unterschiedliche, zumindest partiell gerichtete Bindungen vorhanden.

Zwei der Bindungen – auf den Abständen *d*1(Al-Al) und *d*2(Al-Al) – bilden homoatomare, interpenetrierende, wabenförmige 6^3-Netze aus. Zusätzlich bestehen kovalente Wechselwirkungen zwischen den Kupfer- und Aluminium-Atomen in Form einer Drei-Zentren-Bindung

Cu-Al-Cu. Aufgrund der ELF-Berechnungen kann zudem gezeigt werden, dass zwischen den Cu-Atomen ebenfalls bindende Wechselwirkungen vorhanden sind (vgl. Kapitel 3.1.4.2).
Anhand eines auf dieser Basis entwickelten Kraftkonstantenmodells und den experimentellen Raman-Daten können experimentelle Bindungsordnungen für die Wechselwirkungen ermittelt werden. Demnach ist die heteroatomare Drei-Zentren-Wechselwirkung mit einer experimentellen Bindungsordnung von 0,90 am stärksten, gefolgt von den homoatomaren Wechselwirkungen *d*1(Al-Al) und *d*2(Al-Al) mit Bindungsordnungen von 0,55 bzw. 0,23. Schließlich folgt die Cu-Cu-Bindung entlang *d*6 mit einer Bindungsordnung von 0,1.
Da die Verbindung metallische Leitfähigkeit zeigt, müssen neben den lokalisierten auch delokalisierte Elektronen vorhanden sein. Die experimentell bestimmte Ladungsträgerkonzentration von 14 Elektronen in [100] und 24 Elektronen in [001] auf Basis der Ein-Band-Näherung sind sicherlich nur Werte, die zum Vergleich mit den anderen Verbindungen herangezogen werden können. Allerdings zeigt die Bandstruktur der Verbindung wie auch die durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen, dass es sich beim $CuAl_2$ um einen guten Leiter handelt.
Aufgrund der ermittelten Indizien kann die am Anfang stehende Frage nach der hinsichtlich der chemischen Bindung am besten geeigneten Darstellung der Struktur beantwortet werden: $CuAl_2$ wird am besten als eine Kombination der 6^3-Netze (*d*1: rot; *d*2: blau) und des Polyedermodells (*d*5: grün) dargestellt. Allerdings müssen die Polyeder durch die entsprechenden Drei-Zentren-Bindungen Cu-Al-Cu ersetzt werden. Zusätzlich müssen auch Ketten aus Cu-Atomen entlang [001] berücksichtigt werden (*d*6: schwarz). Eine entsprechende Darstellung der Struktur ist in Abbildung 3-16 gegeben.
Während der experimentelle Nachweis von delokalisierten Elektronen durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit relativ leicht ist, lassen sich für die kovalenten Bindungen nur indirekte experimentelle Hinweise auffinden. So lassen sich zusätzliche Erkenntnisse bezüglich der Art der Wechselwirkungen durch die Bestimmung des elektrischen Feldgradienten (EFG) aus NMR- oder Mößbauer-Spektren der Verbindungen gewinnen. Dieser ist ungleich null wenn entweder die Ladungsverteilung aufgrund der umgebenden Atome und/oder die Verteilung der Elektronen in der Valenzschale von der kubischen Symmetrie abweicht, wie es der Fall ist, wenn kovalente Bindungen vorliegen und die Punktsymmetrie der betrachteten Atomposition nicht kubisch ist. Welcher der beiden zuvor genannten Einflüsse dominiert in den vorliegenden intermetallischen Verbindungen?

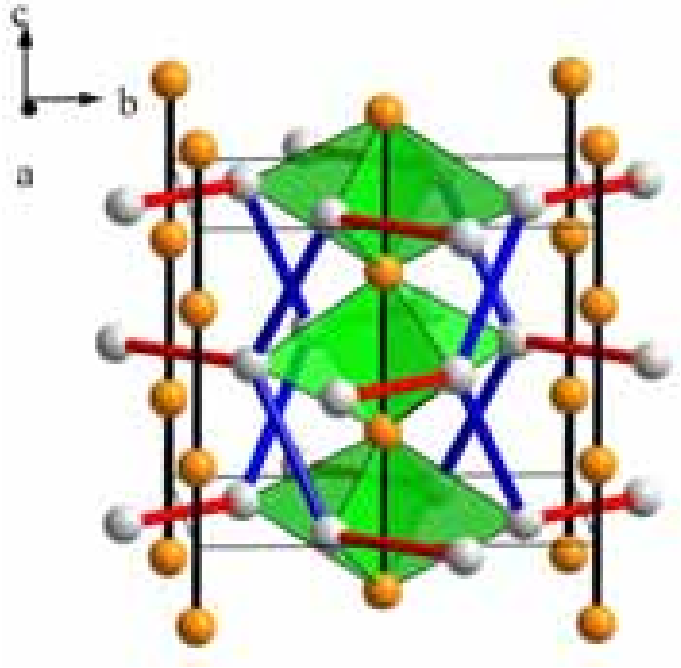


Abbildung 3-16: Darstellung der chemischen Bindung in der Verbindung $CuAl_2$ (Cu: kupferfarben, Al: silbern). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Drei-Zentren-Bindungen nur für die zentralen Cu-Atome dargestellt.

Zunächst einmal gehen beide Effekte jeweils proportional zu r^{-3} und zur Summe der effektiven Ladungen bzw. der beteiligten Elektronen in den EFG ein[144]. Aufgrund dieser Tatsache besitzt derjenige Effekt einen stärkeren Einfluss, der sich näher am betrachteten Atom abspielt oder bei dem die größere Entfernung durch eine höhere Ladung kompensiert wird.

Bei einer kovalenten Bindung wird die Verteilung der Elektronendichte in der Valenzschale der Atome modifiziert. Dabei steigt diese, relativ zum ungebundenen Atom, auf der Verbindungslinie zwischen den Atomen an. Da die Elektronendichte mit zunehmendem Abstand vom Kernort abfällt, und zwischen den kovalent gebundenen Atomen einen Sattelpunkt aufweist, kann bei homoatomaren Bindungen die deutlichste Änderung der Elektronendichte dem halben Bindungsabstand zugeschrieben werden. Sind unterschiedliche Bindungspartner beteiligt, so verschiebt sich der Sattelpunkt geringfügig entsprechend der Radien und des Elektronegativitätsunterschiedes. Somit verhält sich der zu betrachtende Radius des Einflusses der Valenzelektronen zum Abstand der benachbarten Atome ungefähr wie 1:2. Daraus folgt aber, dass der Einfluss der benachbarten Atome pro Elementarladung aufgrund des Abstandes nur 1/8 dessen beträgt, was die Valenzelektronen pro Elementarladung beitragen. Zudem ist bezüglich der effektiven Ladung der Atome in intermetallischen Verbindungen anzumerken, dass diese vermutlich nur klein ist, da die vorhandenen freien Ladungsträger aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung einen abschirmenden Effekt besitzen. Da der größere Abstand

nicht durch eine größere effektive Ladung der benachbarten Atome ausgeglichen wird, wird der EFG von der Verteilung der Elektronen in der Valenzschale dominiert. Somit ist das Auftreten eines EFG in intermetallischen Verbindungen als Hinweis auf die asymmetrische Verteilung der Valenzelektronen zu werten, sprich als ein Hinweis auf kovalente Wechselwirkungen zwischen dem Zentralatom und einigen der benachbarten Atome[145].

An $CuAl_2$ wurden bislang keine Mößbauer-Untersuchungen durchgeführt, wohl aber NMR-Untersuchungen. Aus diesen kann der EFG aufgrund der experimentell ermittelten Quadrupolkopplungskonstanten ermittelt werden, da sowohl ^{63}Cu und ^{65}Cu als auch ^{27}Al im Grundzustand einen Kernspin $I > 1/2$ besitzen. Die NMR-Quadrupolkopplungskonstanten

$$C_q = eQV_{zz}/h$$

von $CuAl_2$ betragen nach T. J. Bastow und S. Celotto[146] $C_q(^{63}\text{Cu})$ = 15,4(1) MHz und $C_q(^{27}\text{Al})$ = 4,9(1) MHz. Nach D. R. Torgeson und R. G. Barnes[147] betragen die Kopplungskonstanten $C_q(^{63}\text{Cu})$ = 15,0(2) MHz, $C_q(^{65}\text{Cu})$ = 14,2(2) MHz und $C_q(^{27}\text{Al})$ = 5,6(1) MHz. Dabei steht e für die Elementarladung, Q für das Quadrupolmoment des betrachteten Kerns, V_{zz} ist die z-Komponente des EFG und h das Planck´sche Wirkungsquantum. Unabhängig von der Differenz bei der Kopplungskonstante des Aluminiums zeigen die vorhandenen Kopplungskonstanten eine asymmetrische Verteilung der Ladungsdichte an, die aufgrund der ELF-Rechnung den vorhandenen kovalenten Bindungsanteilen zugeschrieben werden kann. Dass die Aufspaltung beim Aluminium kleiner ist, hängt einerseits mit dem kleineren Betrag für das Quadrupolmoment des Aluminiums zusammen. Dieses besitzt im Gegensatz zu den Kupferisotopen ($Q(^{63}\text{Cu})$ = – 0,211(4) b; $Q(^{65}\text{Cu})$ = – 0,195(4) b[148]) nur ein Quadrupolmoment von $Q(^{27}\text{Al})$ = 0,140(1) b[149]. Andererseits ist die verbleibende Differenz auf einen kleineren EFG am Aluminium zurückzuführen.

Ein weiterer Hinweis auf kovalente – oder ionische – Bindungsanteile in der Verbindung ist ihre Sprödigkeit. Aufgrund der in der ELF aufgefundenen, nicht an den Rümpfen positionierten Attraktoren und den optischen Eigenschaften (die Verbindung ist nicht transparent!) können die Wechselwirkungen nicht überwiegend ionischer Natur sein, so dass die Sprödigkeit nur durch Annahme von hohen kovalenten Anteilen erklärt werden kann.

Mit Hilfe des hier entwickelten Modells der chemischen Bindung im $CuAl_2$ können die verschiedenen Vorstellungen bezüglich des Homogenitätsbereiches des $CuAl_2$, das sich von der idealen Zusammensetzung bis ca. 32,4 At.-% Kupfer erstreckt, neu bewertet werden. Von H. Zogg[150] wird aufgrund von Dichtemessungen ein Substitutionsmodell vorgeschlagen, bei dem Aluminium-Atome partiell die Kupferpositionen besetzen. Dies wäre im Einklang mit

der Beobachtung, dass mit geringerem Kupfer-Gehalt eine größere Elementarzelle resultiert ($r_{Al} > r_{Cu}$). Allerdings basieren die Untersuchungen auf nur wenigen, schlecht bestimmten Daten. Aufgrund von NMR-Untersuchungen zeigen T. J. Bastow und S. Celotto[146], dass eine 6 %-ige Mischbesetzung der Aluminium-Position mit Kupfer vorliegt. Dies würde eine Cu-reichere Zusammensetzung als 1:2 bedeuten und ist zudem aufgrund der unsicheren Signalzuordnung und des hier vorgestellten Modells der chemischen Bindung nicht sehr wahrscheinlich. Zudem sprechen Untersuchungen des Widerstandsverhältnisses[130] für eine vollständige Ordnung sowohl des Kupfers als auch des Aluminiums. Somit kommen die beiden vorgestellten Modelle nicht in Betracht.

Eine alternative Erklärung des Sachverhaltes ist, dass die Al-reichere Zusammensetzung durch Leerstellen auf den Kupfer-Positionen verwirklicht wird ($Cu_{1-y}Al_2$). Die größeren Gitterparameter würden dann durch die an den Leerstellen fehlenden starken Cu-Al-Cu-Wechselwirkungen zustande kommen, die im vollbesetzten Fall die Elementarzelle komprimieren. Dieses Modell ist auch im Einklang mit der beobachteten Abnahme der Dichte mit zunehmendem y, auch wenn die ermittelten Absolutwerte der Dichten nicht mit den theoretisch berechneten Werten übereinstimmen[150]. Hierbei ist es jedoch so, dass die Zusammensetzung der Proben nicht ausreichend genau bestimmt wurde und aufgrund der großen Probenmenge für die Dichtemessungen die experimentell ermittelten Werte der Dichten aus einen Gemisch unterschiedlicher Zusammensetzungen resultieren können, die Proben also unter Umständen in ihrer Zusammensetzung nicht homogen waren.

3.1.6 Zusammenfassung

Die Verbindung $CuAl_2$ zeigt hellen, metallischen, silberfarbenen Glanz, ist sehr spröde und in Richtung der drei kristallographischen Achsen metallisch leitend. Der Homogenitätsbereich erstreckt sich bei 500 °C von 32,4(2) At.-% Kupfer bis 33,57(4) At.-% Kupfer, und die zugehörigen Gitterparameter betragen $a_{Cu\text{-}arm}$ = 6,0708(2) Å und $c_{Cu\text{-}arm}$ = 4,8802(2) Å sowie $a_{Cu\text{-}reich}$ = 6,0618(3) Å und $c_{Cu\text{-}reich}$ = 4,8736(3) Å. Die Verbindung ist thermisch bis 590 °C stabil.

Aufgrund von Raman-, Hochdruckdiffraktions-, elektrischen Messungen und quantenchemischen Rechnungen sowie NMR-Daten aus der Literatur kann die chemische Bindung wie folgt beschrieben werden: Die Aluminium-Atome bilden über die Abstände $d1$ und $d2$ kovalent gebundene, wabenförmige 6^3-Netze aus. In den dadurch entstehenden Kanälen entlang [001] sind die Kupferatome eingelagert, die ihrerseits durch die Ausbildung von Drei-Zentren-Bindungen (Cu-Al-Cu, $2{\cdot}d5$) die verschiedenen, sich interpenetrierenden Aluminium-Netze verbinden. Zusätzlich sind die Cu-Atome zu ${}^{1}_{\infty}[\mathrm{Cu}]$-Ketten entlang [001] über den Abstand $d6$ verknüpft. Die in der Verbindung auftretenden Wechselwirkungen sind auch kovalenter Natur und die Bindungsstärken zeigen die Abfolge $2{\cdot}d5 > d1 > d2 > d6$.

Zur Erklärung des vorhandenen Homogenitätsbereiches wird ein Leerstellenmodell $Cu_{1-y}Al_2$ für die Verbindung vorgeschlagen, das im Einklang mit der hier entwickelten Vorstellung der chemischen Bindung ist.

3.2 Stannide

Während die Verbindung $FeSn_2$ bereits 1860 von C. Noeller[151] beschrieben wird als „ ... jene [die $FeSn_2$-Kristalle] in die Flamme eines Kerzenlichtes geworfen mit Funkensprühen und weißem Rauch verbrennen, ... “ und schon von diesem Autor das tetragonale Kristallsystem vermutet wird, wurden die Verbindungen $CoSn_2$ und $MnSn_2$ erst 1934 von A. S. Russell, T. R. Kennedy und R. P. Lawrence[152] bzw. 1943 von O. Nial[153,154] synthetisiert und strukturell charakterisiert. Die erste Strukturlösung für $FeSn_2$ im Jahr 1933, in hexagonaler Aufstellung, geht auf W. F. Ehret und A. F. Westgren[155] zurück. Dass $FeSn_2$ isostrukturell zu den anderen beiden Verbindungen ist, wurde erst 1943 von O. Nial[154] erkannt. Technologische Anwendung erfährt lediglich das $FeSn_2$ als Zwischenschicht bei der Stahlverzinnung[156,157].

3.2.1 Darstellung

Im Gegensatz zu sämtlichen Berichten über $MnSn_2$ in der Literatur wurde im Laufe der Untersuchungen festgestellt, dass die Verbindung nicht inert gegenüber der Luft ist. Daraufhin wurden sämtliche Arbeiten mit $MnSn_2$ im Handschuhkasten ausgeführt. Sofern die Proben außerhalb des Kastens gehandhabt werden mussten, speziell bei der Herstellung der Hall-Proben, wurde der Aufenthalt an der Luft so kurz wie möglich gehalten. Zusätzlich wurden die Kristalle mit Zaponlack überzogen.

3.2.1.1 Pulverproben

Die Verbindungen $MnSn_2$ und $CoSn_2$ wurden durch Zusammenschmelzen der Elemente (vgl. Tabelle 7-1) im entsprechenden Verhältnis im Lichtbogenofen dargestellt. Dazu wurden die pulverförmigen Übergangsmetalle und Zinn-Stücke im Handschuhkasten eingewogen, zu einem Pellet gepresst und anschließend, unter Gewichtsverlusten von lediglich 0,1 - 0,5 Gew.-%, mit 50 A im Lichtbogenofen mehrmals aufgeschmolzen. Die geringen Verluste beim Aufschmelzen werden auf das Verdampfen von Mangan bzw. Kobalt zurückgeführt. Die daraus resultierenden Regulusse waren im Allgemeinen nicht phasenrein, so dass die Proben anschließend in evakuierten Quarzglasampullen bei 500 °C für 14 d getempert und dann in Wasser abgeschreckt wurden. Bei der Verbindung $FeSn_2$ führte diese Vorgehensweise nicht zu einphasigen Proben. Allerdings konnten phasenreine Proben durch Tempern einer gepressten

Elementmischung der Zusammensetzung $FeSn_2$ bei 500 °C für 40 d in evakuierten Quarzglasampullen dargestellt werden.

3.2.1.2 Einkristalle

Die Darstellung erfolgte bei den Verbindungen $MnSn_2$ und $CoSn_2$ aus einer Zinn-Schmelze, wie in Kapitel 2.1.3.1 beschrieben. Die besten Ergebnisse wurden bei Mischungen erhalten, in denen das Verhältnis $MnSn_2$:Sn gleich 1:3,6 bzw. $CoSn_2$:Sn gleich 1:30 war. Um gute $MnSn_2$-Kristalle zu erhalten, wurde die Synthesemischung auf 900 °C erhitzt, 24 h bei dieser Temperatur gehalten, anschließend in 2 h auf 450 °C abgekühlt und wiederum 24 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erhitzen auf 600 °C in 4 h wurde die Mischung in 240 h auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die gleichen Zeiträume wurden auch beim $CoSn_2$ angewandt, allerdings mit leicht abgeänderten Temperaturen. So wurde die Mischung zunächst auf 700 °C erhitzt und auf 500 °C abgekühlt, bevor abschließend auf 600 °C erwärmt und auf 350 °C abgekühlt wurde. Nach Erreichen von 350 °C wurde die Probe abgeschreckt, um die peritektische Entstehung von $CoSn_3$[158] zu vermeiden. Um die Kristalle aus dem Regulus zu entfernen, wurde die Umwandlung des Zinns von der β- in die α-Modifikation genutzt, wie in Kapitel 2.1.3.4 beschrieben.

Sämtliche Versuche Kristalle von $FeSn_2$ mit dieser Methode darzustellen, resultierten in zwar relativ großen, aber stets nadelförmigen Individuen[159], die nicht für die Bestimmung der Hall-Tensor-Komponente R_{213} (vgl. Kapitel 3.3.3.3) geeignet waren. Um dennoch entsprechend geeignete Kristalle zu erhalten, wurde phasenreines Material einem Kurzwegtransport unterworfen wie bereits in Kapitel 2.1.3.3 beschrieben. Daraus resultierten Kristalle mit unterschiedlichster Morphologie, aber ebenfalls nicht mit der für die Hall-Messung nötigen Geometrie.

Die prismen- bzw. nadelförmigen Kristalle der Verbindungen besaßen stets gut ausgebildete, stark reflektierende Flächen. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristalle sind in Abbildung 3-17 gezeigt. Bei allen untersuchten Kristallen war die kristallographische c-Achse parallel der längsten Kristallachse, und die zur c-Achse parallel verlaufenden Flächen konnten mit {100} bzw. {110} indiziert werden.

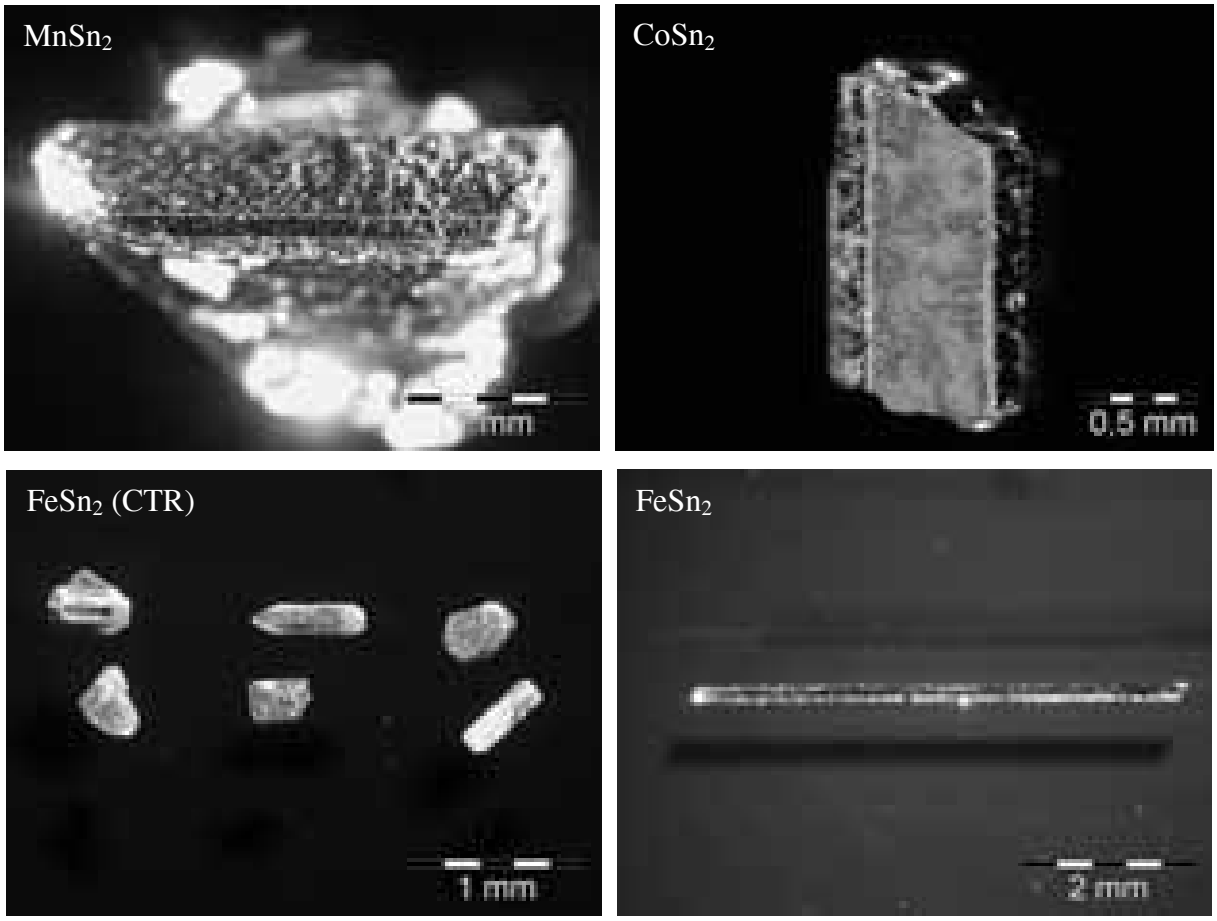


Abbildung 3-17: Kristalle der Verbindungen $MnSn_2$ und $CoSn_2$ sowie $FeSn_2$ nach chemischen Transport und Synthese in der Schmelze.

Geeignete Einkristalle der Verbindungen wurden röntgenographisch untersucht. Die Messbedingungen sind in Tabelle 3-21, die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen in Tabelle 3-20 bis Tabelle 3-23 zusammengefasst. Die Gitterparameter der gepulverten Einkristalle wurden aus Pulverdiffraktogrammen mit Germanium als internem Standard ermittelt.

Tabelle 3-20: Orts- und Auslenkungsparameter der Kristallstruktur von $MnSn_2$.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Mn	4*a*	0	0	1/4	0,0085(8)
Sn	8*h*	0,16145(8)	$x + 1/2$	0	0,0104(7)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn	0,009(1)	U_{11}	0,008(1)	0	0	0
Sn	0,0103(8)	U_{11}	0,0104(8)	0	0	0,0016(3)

Tabelle 3-21: Messbedingungen der Einkristallstrukturanalysen.

Verbindung	$MnSn_2$	$FeSn_2$	$CoSn_2$
Kristallgröße / mm^3	0,15 · 0,1 · 0,1	0,05 · 0,01 · 0,1	0,2 · 0,2 · 0,2
Gitterparameter / Å	a = 6,6616(1)	a = 6,533(1)	a = 6,3617(4)
(aus Pulverdaten)	c = 5,4396(6)	c = 5,320(2)	c = 5,4581(6)
V / $Å^3$	241,39(3)	227,1(1)	220,90(3)
ρ_{ber} / g/cm^3	8,043	8,578	8,910
Raumgruppe	*I*4/*mcm*	*I*4/*mcm*	*I*4/*mcm*
Diffraktometer	Rigaku	Rigaku	Rigaku
	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	AFC-7
λ / Å	0,71073	0,71073	0,71073
μ / mm^{-1}	25,253	27,676	29,389
$F(000)$	500	504	508
2θ Bereich / °	4,33 bis 27,42	4,41 bis 29,65	4,53 bis 35,76
Reflexe h; k; l	±8; ±8 ; ±7	±9; –9 bis + 8 ; ±7	±10; –4 bis 10; ±8
Reflexe gesamt	1264	1439	805
Reflexe unabhängig	91	102	146
verfeinert gegen	F^2	F^2	F^2
Parameter	8	8	8
Goodness-of-Fit	1,189	1,167	1,128
R_1; wR_2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,030; 0,070	0,027; 0,068	0,034; 0,079
R_1; wR_2 (alle Daten)	0,031; 0,071	0,027; 0,068	0,034; 0,079
Extinktionskoeffizient	0,060(7)	0,49(5)	0,13(2)
$\Delta\rho_{min}$; $\Delta\rho_{max}$ / $eÅ^{-3}$	–1,576; 1,973	–0,964; 2,534	–1,798; 2,010

Die Strukturdaten der Stannide in der Literatur beruhen, bis auf eine Ausnahme beim $MnSn_2$[33], auf Daten aus Pulverdiffraktogrammen. Durch die hier durchgeführten Untersuchungen konnten die strukturellen Daten, speziell der Lageparameter x der Position 8h, deutlich besser bestimmt werden. Die bekannten Gitterparameter für $MnSn_2$[33,39,145,154,160], $FeSn_2$ [33,39,145,154,155,160-163] und $CoSn_2$[39,145,153,163] stimmen gut mit den hier bestimmten überein, während der Lageparameter x teilweise deutlich von früheren Werten abweicht (vgl. $MnSn_2$[33,39,145,154,160], $FeSn_2$[39,145,154,160,161,163], $CoSn_2$[39,145,153,163] bzw. Tabelle 3-24). Gitter-

parameter in kX-Einheiten aus der Literatur wurden mit dem Faktor 1,00202[164] multipliziert, um sie in Ångström umzurechnen.

Tabelle 3-22: Orts- und Auslenkungsparameter der Kristallstruktur von $FeSn_2$.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Fe	4*a*	0	0	1/4	0,0084(7)
Sn	8*h*	0,16112(9)	$x + 1/2$	0	0,0093(7)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe	0,0083(9)	U_{11}	0,008(1)	0	0	0
Sn	0,0093(7)	U_{11}	0,0092(8)	0	0	0,0009(2)

Tabelle 3-23: Orts- und Auslenkungsparameter der Kristallstruktur von $CoSn_2$.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Co	4*a*	0	0	1/4	0,0063(5)
Sn	8*h*	0,16493(7)	$x + 1/2$	0	0,0049(4)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co	0,0060(6)	U_{11}	0,0068(8)	0	0	0
Sn	0,0041(5)	U_{11}	0,0066(5)	0	0	0,0005(2)

Tabelle 3-24: Strukturparameter für $MnSn_2$, $FeSn_2$ und $CoSn_2$ aus der Literatur.

Verbindung	a / Å	c / Å	x
$MnSn_2$	6,646(8) – 6,659(3)	5,425(8) – 5,447(3)	0,159(3) – 0,1623(7)
$FeSn_2$	6,50(2) – 6,539(4)	5,295 – 5,325(4)	0,158 – 0,1603(8)
$CoSn_2$	6,348 – 6,365(1)	5,441 – 5,457(1)	0,158(1) – 0,167

3.2.2 Bildungsbedingungen und Homogenitätsbereiche

Zur Durchführung der Phasenanalyse wurden Proben präpariert, die in ihrer Zusammensetzung zwischen den AB_2-Verbindungen und den benachbarten binären Verbindungen bzw. den Randphasen lagen. Die Synthesetemperaturen sind bei den einzelnen Verbindungen angegeben. Nach der Synthese wurden die Proben mit Wasser auf Zimmertemperatur abge-

schreckt, um die Verhältnisse bei der Synthesetemperatur einzufrieren. Anschließend wurden die Gitterparameter der AB_2-Verbindungen aus Pulverdiffraktogrammen mit Ge (a = 5,65752 Å) als internem Standard ermittelt und durch EDX- und WDX-Analysen die Zusammensetzung der enthaltenen Verbindungen festgestellt. Zudem wurden an phasenreinen Proben DSC-Untersuchungen durchgeführt, um die Bildungstemperaturen zu ermitteln.

3.2.2.1 $MnSn_2$

In der Literatur gibt es keine Untersuchungen bezüglich der Phasenbreite von $MnSn_2$. Allerdings gibt es einige Hinweise darauf, dass die Verbindung $MnSn_2$ nicht zinnfrei zu synthetisieren ist[165-167]. Wie im Rahmen dieser Arbeit festgestellt wurde, ist diese Beobachtung eine direkte Folge aus der Tatsache, dass $MnSn_2$ an der Luft nicht stabil ist und sich bei der Korrosion elementares Zinn bildet. Sämtliche hier behandelten Proben wurden im Vakuum synthetisiert und in einer Handschuhbox mit Argon-Atmosphäre präpariert und gelagert.
Zur Ermittlung der Phasenbreite wurden Proben der Zusammensetzung $Mn_{20}Sn_{80}$ bzw. $Mn_{40}Sn_{60}$ hergestellt. Die Proben wurden nach der Behandlung im Lichtbogenofen fünf Wochen bei 500 °C in evakuierten Quarzglasampullen getempert. Tabelle 3-25 fasst die ermittelten Gitterparameter und Zusammensetzungen der Verbindung $MnSn_2$ zusammen.

Tabelle 3-25: EDX-, WDX- und röntgenographische Untersuchungsergebnisse von $MnSn_2$.

Zusammensetzung	EDX an AB_2	WDX an AB_2	a / Å	c / Å
$Mn_{20}Sn_{80}$	$Mn_{33}Sn_{67}$	$Mn_{32,2(5)}Sn_{67,8(5)}$	6,6613(3)	5,4396(7)
$Mn_{40}Sn_{60}$	$Mn_{33}Sn_{67}$	$Mn_{32,7(2)}Sn_{67,3(2)}$	6,6613(3)	5,4415(8)

Nach diesen Analysen bildet sich die Verbindung $MnSn_2$ bei konstanter Zusammensetzung im Einklang mit E. Wachtel und R. Ulrich[168], die keine Hinweise auf einen ausgeprägten Homogenitätsbereich fanden. Die Pulverdiffraktogramme der Proben sind in Abbildung 3-18 und Abbildung 3-19 gezeigt. Bei der Zusammensetzung $Mn_{20}Sn_{80}$ bzw. $Mn_{40}Sn_{60}$ werden neben $MnSn_2$ die Reflexe von β-Sn bzw. TT-$Mn_{1,77}Sn$[167] beobachtet, die sich mit $MnSn_2$ bei 500 °C im Gleichgewicht befinden[169]. Sowohl die experimentell bestimmte Dichte von 7,9 gcm^{-3} [33] – aus Strukturdaten folgt eine Dichte von 8,0 gcm^{-3} – als auch die WDX-Untersuchungen sind im Einklang mit der Zusammensetzung $MnSn_{2,06(2)}$.

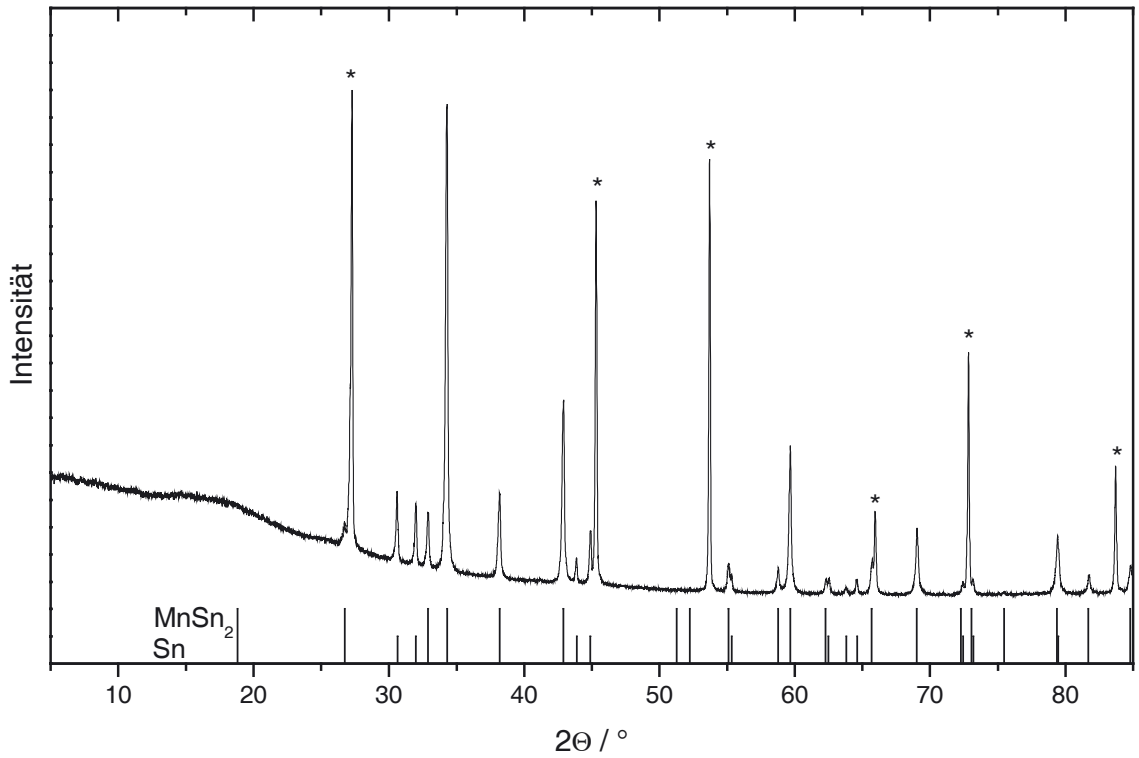


Abbildung 3-18: Pulverdiffraktogramm der Probe $Mn_{20}Sn_{80}$.

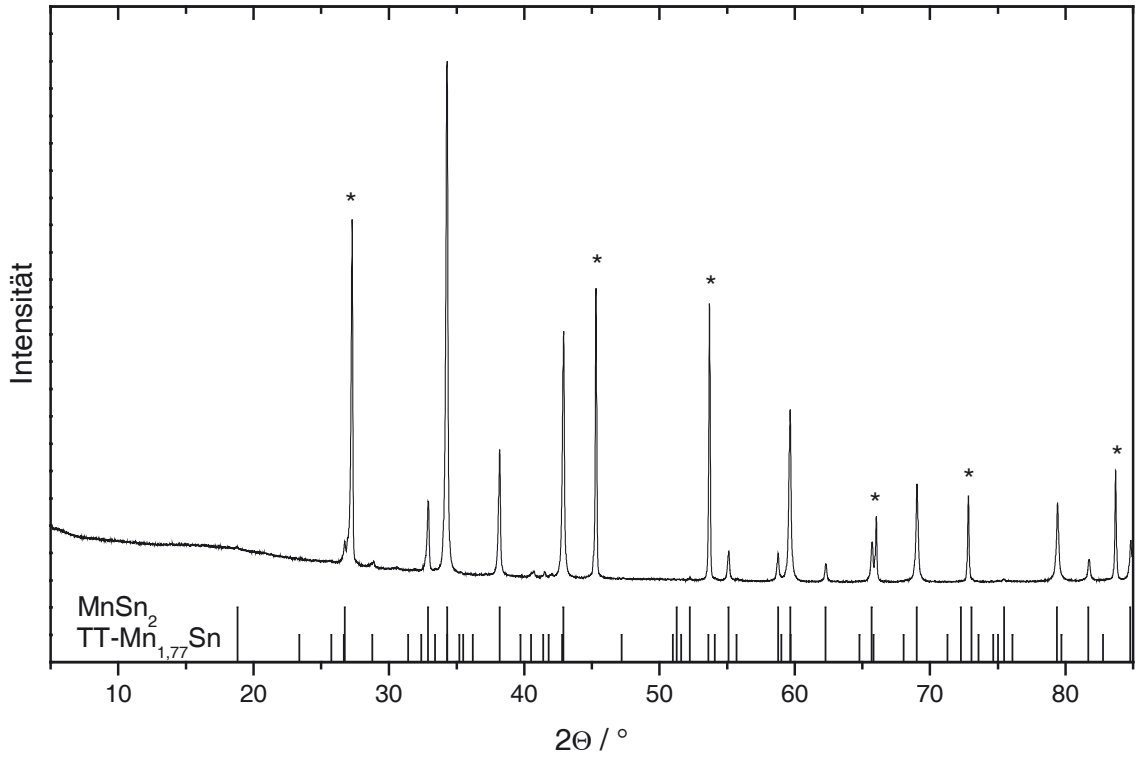


Abbildung 3-19: Pulverdiffraktogramm der Probe $Mn_{40}Sn_{60}$.

Die peritektische Zersetzungstemperatur von $MnSn_2$ wurde an phasenreinem Material mit Hilfe von DSC-Untersuchungen ermittelt (vgl. Abbildung 3-20). Demnach zersetzt sich $MnSn_2$ peritektisch bei 555 °C, etwas höher als die berichteten 549(2) °C[168]. Durch Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms der DSC-Probe nach der Messung (vgl. Abbildung 3-21), kann die peritektische Zersetzung wie folgt formuliert werden:

$$MnSn_2 \overset{555\ °C}{\rightleftharpoons} Mn_{1,77}Sn + L$$

Obwohl die Liquiduskurve bei dieser Zusammensetzung nach Literaturdaten eine sehr geringe Steigung besitzt, und bei ca. 680 °C durchlaufen wird, wurde hier nur ein sehr schwaches Signal detektiert.

Um die Existenz einer Tieftemperaturmodifikation zu überprüfen, wurden Einkristalle der Verbindung 14 Monate bei 150 °C im Vakuum getempert. Die anschließende Einkristallstrukturanalyse – die Messbedingungen sind in Tabelle 3-27 angegeben – zeigt keine signifikante Änderung der Strukturparameter (Tabelle 3-26). Ebenso konnten in der Literatur durch Neutronenbeugungsexperimenten bis 4,2 K[170] keine Hinweise auf eine Tieftemperaturmodifikation gefunden werden.

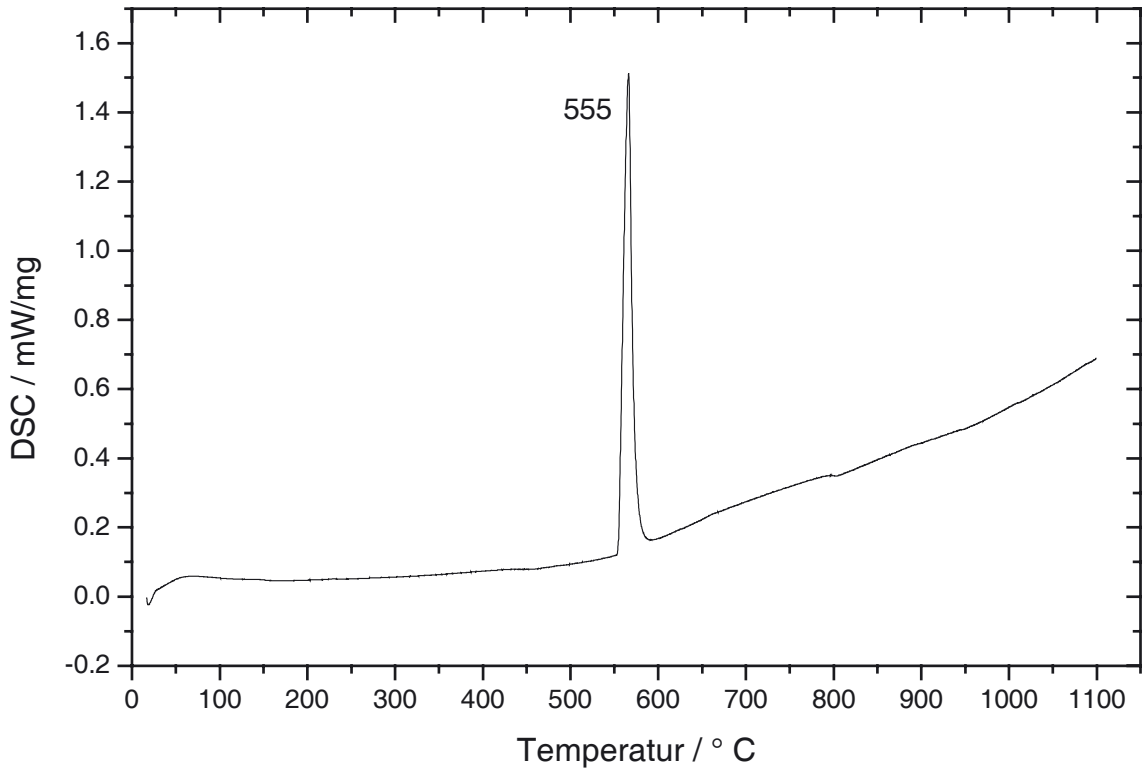


Abbildung 3-20: DSC-Aufheizkurve von $MnSn_2$.

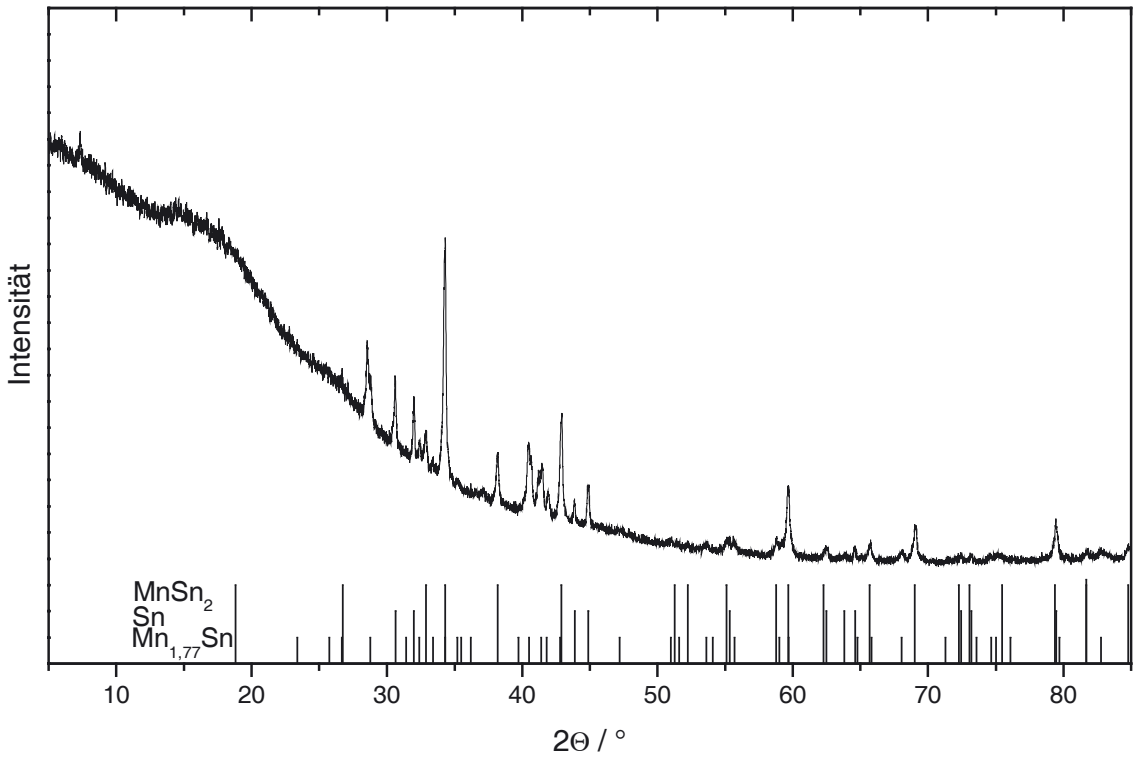


Abbildung 3-21: Pulverdiffraktogramm der $MnSn_2$-Probe nach der DSC-Untersuchung.

Tabelle 3-26: Orts- und Auslenkungsparameter der Kristallstruktur von $MnSn_2$ (getempert bei 150 °C).

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Mn	4*a*	0	0	1/4	0,00535(8)
Sn	8*h*	0,16156(2)	$x + 1/2$	0	0,00711(6)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn	0,00481(9)	U_{11}	0,0064(1)	0	0	0
Sn	0,00581(7)	U_{11}	0,00971(9)	0	0	– 0,00132(3)

Tabelle 3-27: Messbedingungen der Einkristallstrukturanalysen nach Tempern bei 150 °C.

Verbindung	$MnSn_2$	$FeSn_2$	$CoSn_2$
Kristallgröße / mm^3	0,12 · 0,14 · 0,22	0,06 · 0,06 · 0,20	0,06 · 0,05 · 0,05
Gitterparameter / Å	a = 6,671(2)	a = 6,545(2)	a = 6,373(3)
	c = 5,443(3)	c = 5,326(4)	c = 5,463(4)
V / $Å^3$	242,2(2)	228,2(2)	221,9(2)
ρ_{ber} / g/cm^3	8,017	8,537	8,870
Raumgruppe	*I*4/*mcm*	*I*4/*mcm*	*I*4/*mcm*
Diffraktometer	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID
λ / Å	0,71073	0,71073	0,71073
μ / mm^{-1}	25,170	27,542	29,260
F(000)	500	504	508
2θ Bereich / °	4,32 bis 69,76	4,40 bis 69,86	4,52 bis 69,55
Reflexe h; k; l	– 13 bis + 14; ± 16; – 14 bis + 7	– 14 bis + 8; – 17 bis + 15; – 7 bis + 13	– 16 bis + 14; – 15 bis + 12; – 8 bis + 12
Reflexe gesamt	3121	2881	3026
Reflexe unabhängig	630	558	570
verfeinert gegen	F^2	F^2	F^2
Parameter	8	8	8
Goodness-of-Fit	1,190	1,257	1,110
R_1; wR_2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,036; 0,088	0,038; 0,095	0,037; 0,089
R_1; wR_2 (alle Daten)	0,038; 0,094	0,040; 0,097	0,047; 0,095
Extinktionskoeffizient	0,109(5)	0,035(3)	0,016(2)
$\Delta\rho_{min}$; $\Delta\rho_{max}$ / $eÅ^{-3}$	– 4,022; 5,068	– 3,683; 10,637	– 4,617; 3,175

3.2.2.2 $FeSn_2$

$FeSn_2$ ist die in der Literatur phasenanalytisch am besten charakterisierte Verbindung der hier behandelten Stannide. Der Homogenitätsbereich wird als sehr schmal beschrieben und die Zusammensetzung als nahezu ideal[155,171,172]. Die Verbindung ist bis 496 °C stabil, über dieser Temperatur zersetzt sie sich peritektisch in FeSn[160] und Schmelze[172]. Um die Breite des Homogenitätsbereiches genau zu erfassen wurden auch in diesem System Proben der Zusammensetzung $Fe_{20}Sn_{80}$ und $Fe_{40}Sn_{60}$ durch Tempern bei 500 °C für sechs Wochen synthetisiert. Die Ergebnisse der anschließenden EDX-, WDX- und röntgenographischen Untersuchungen sind in Tabelle 3-28 zusammengestellt. Die dazugehörigen Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 3-22 und Abbildung 3-23 gezeigt. Wie aufgrund des Phasendiagrammes[173] zu erwarten ist, steht die Verbindung bei 500 °C mit FeSn und Zinn im Gleichgewicht.

Tabelle 3-28: EDX-, WDX- und röntgenographische Untersuchungsergebnisse von $FeSn_2$.

Zusammensetzung	EDX an AB_2	WDX an AB_2	*a* / Å	*c* / Å
$Fe_{20}Sn_{80}$	$Fe_{33,53}Sn_{66,47}$	$Fe_{32,74(6)}Sn_{67,26(6)}$	6,530(2)	5,325(3)
$Fe_{40}Sn_{60}$	$Fe_{35,09}Sn_{64,91}$	$Fe_{33,18(9)}Sn_{66,82(9)}$	6,533(1)	5,320(2)

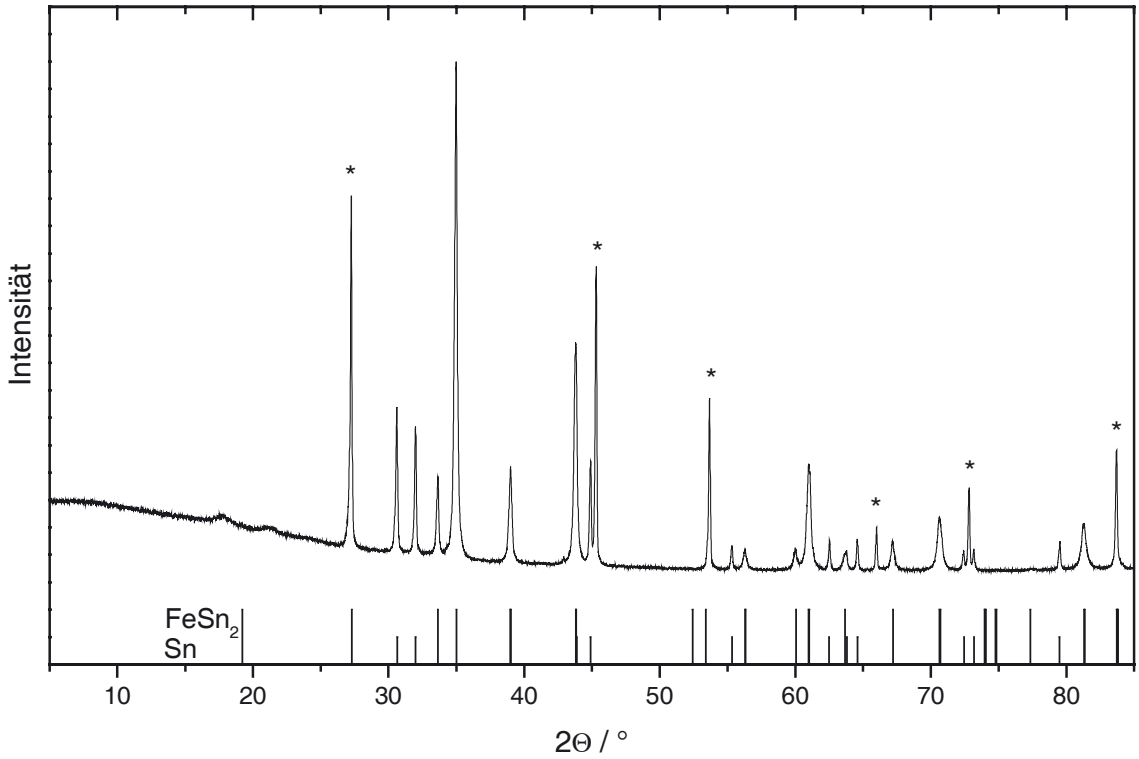


Abbildung 3-22: Pulverdiffraktogramm der Probe $Fe_{20}Sn_{80}$.

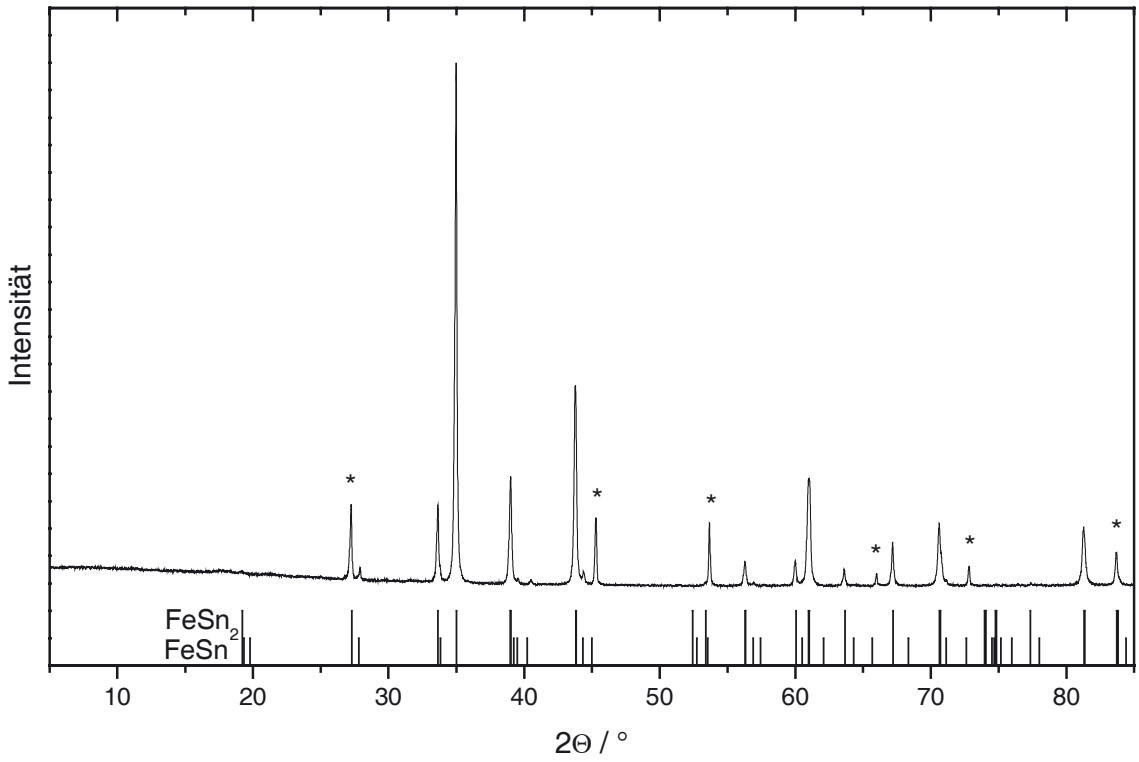


Abbildung 3-23: Pulverdiffraktogramm der Probe $Fe_{40}Sn_{60}$.

Aus diesen Daten folgt ein sehr schmaler Homogenitätsbereich sowie eine Zusammensetzung von $FeSn_{2,03(4)}$. Dies wird auch durch die an phasenreinem Pulver bestimmte Dichte von 8,56(1) gcm^{-3} bestätigt. Die hier bestimmte Dichte weicht deutlich von der in der Literatur angegebenen ab (7,60 gcm^{-3} [155], 7,446 gcm^{-3} [151] bzw. 7,743 gcm^{-3} [156]). Im ersten Fall ist die Abweichung wohl auf die Verwendung einer Zinn enthaltenden Probe zurückzuführen, im zweiten und dritten Fall lässt sich die Abweichung nicht erklären. Da sich in der Einkristallstrukturanalyse aber keine Hinweise auf nicht vollbesetzte Positionen ergeben und die beobachtete mit der aus Kristallstrukturdaten berechneten Dichte von 8,578 gcm^{-3} hervorragend übereinstimmt, ist davon auszugehen, dass die hier bestimmte Dichte richtig ist.

Als Nächstes wurde an phasenreinen Proben die Zersetzungstemperatur bestimmt. Das entsprechende DSC-Diagramm ist in Abbildung 3-24 gezeigt. Demnach zersetzt sich die Verbindung erst bei 531 °C, 35 °C höher als in früheren Untersuchungen. Die Zuordnung der DSC-Signale ist in Tabelle 3-29 gegeben. Der zusätzliche Effekt bei 679 °C ist nicht im Einklang mit dem bekannten Phasendiagramm, soll aber an dieser Stelle nicht weiter behandelt werden.

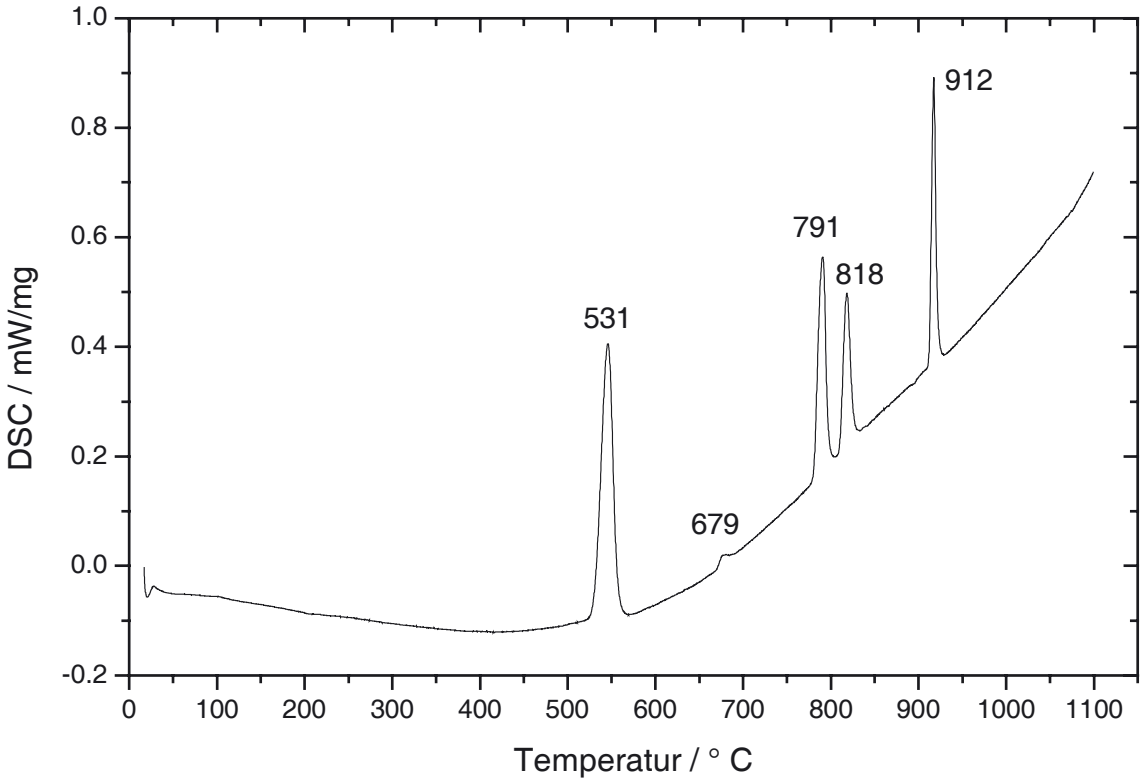


Abbildung 3-24: DSC-Aufheizkurve von $FeSn_2$.

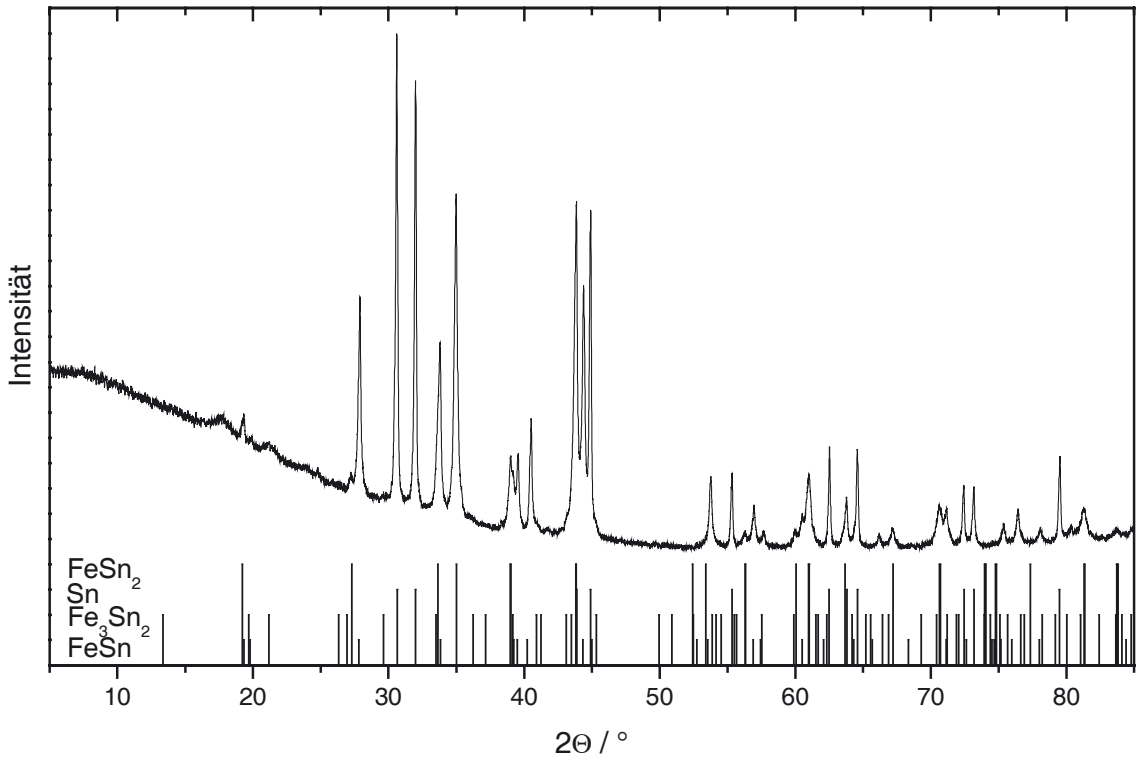


Abbildung 3-25: Pulverdiffraktogramm der $FeSn_2$-Probe nach der DSC-Messung.

Tabelle 3-29: DSC-Signale beim Aufheizen von $FeSn_2$.

Signal / °C	Reaktion
531	$FeSn_2 \rightarrow FeSn + L$
679	?
791	$FeSn \rightarrow Fe_2Sn_3 + L$
818	$Fe_2Sn_3 \rightarrow Fe_{1,67}Sn + L$
912	$Fe_{167}Sn \rightarrow (Fe) + L$

Wie bereits bei den vorstehenden Verbindungen wurden auch von $FeSn_2$ Einkristalle für 14 Monate bei 150 °C getempert und anschließend Einkristallstrukturanalysen durchgeführt. Wie ein Vergleich der ermittelten Kristallstrukturen zeigt (vgl. Tabelle 3-30 und Tabelle 3-27), finden keine signifikanten Änderungen statt. Dies wird auch durch Neutronenbeugungsexperimente in der Literatur[159] bis 5 K bestätigt.

Tabelle 3-30: Orts- und Auslenkungsparameter der Kristallstruktur von $FeSn_2$ nach Tempern bei 150 °C.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Fe	4*a*	0	0	1/4	0,00503(8)
Sn	8*h*	0,16112(3)	$x + 1/2$	0	0,00555(7)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe	0,0038(1)	U_{11}	0,0074(2)	0	0	0
Sn	0,00451(8)	U_{11}	0,0076(1)	0	0	– 0,00067(5)

3.2.2.3 $CoSn_2$

Die Daten in der Literatur bezüglich Homogenitäts- und Stabilitätsbereich der Verbindung $CoSn_2$ sind nicht sehr umfangreich und bezüglich der Zersetzungstemperatur sehr widersprüchlich. So wurde diese zunächst von K. Lewkonja[174] sowie von S. F. Zemczuzny und S. W. Belynsky[175] zu 521 °C bzw. 515 °C bestimmt, während O. Nial[153] eine Temperatur von unter 500 °C angibt. Spätere Untersuchungen[158,176] berichten hingegen 568 °C bzw. 571 °C. Nach A. Lang und W. Jeitschko[158] ist $CoSn_2$ unterhalb von 345 °C mit CoSn[153] und $CoSn_3$ im thermodynamischen Gleichgewicht, oberhalb von 345 °C hingegen mit CoSn und Sn.

Da auch über diese Verbindung keine konkreten Untersuchungen bezüglich des Homogenitätsbereiches vorliegen, wurden Proben der Zusammensetzung $Co_{20}Sn_{80}$ sowie $Co_{40}Sn_{60}$ durch Aufschmelzen im Lichtbogen und anschließendes Tempern bei 500 °C für sechs Wochen dargestellt und nach dem Abschrecken in Wasser mit EDX-, WDX- und röntgenographischen Untersuchungen charakterisiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 3-31 zusammengefasst und die dazugehörigen Pulverdiagramme in Abbildung 3-26 und Abbildung 3-27 wiedergegeben.

Tabelle 3-31: EDX-, WDX- und röntgenographische Untersuchungsergebnisse von $CoSn_2$.

Zusammensetzung	EDX an AB_2	WDX an AB_2	*a* / Å	*c* / Å
$Co_{20}Sn_{80}$	$Co_{34,6}Sn_{65,4}$	$Co_{32,9(2)}Sn_{67,16(2)}$	6,362(1)	5,457(2)
$Co_{40}Sn_{60}$	$Co_{33,0}Sn_{67,0}$	$Co_{33,09(7)}Sn_{66,91(7)}$	6,3625(3)	5,4563(3)

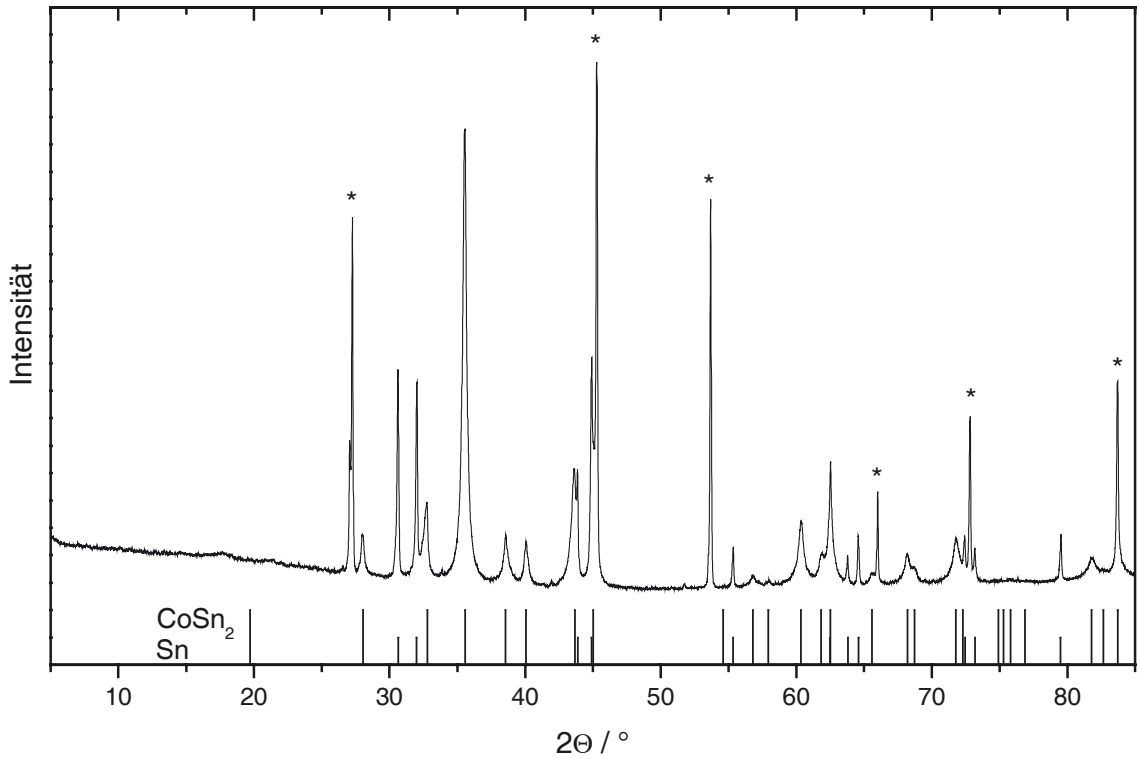


Abbildung 3-26: Pulverdiffraktogramm der Probe $Co_{20}Sn_{80}$.

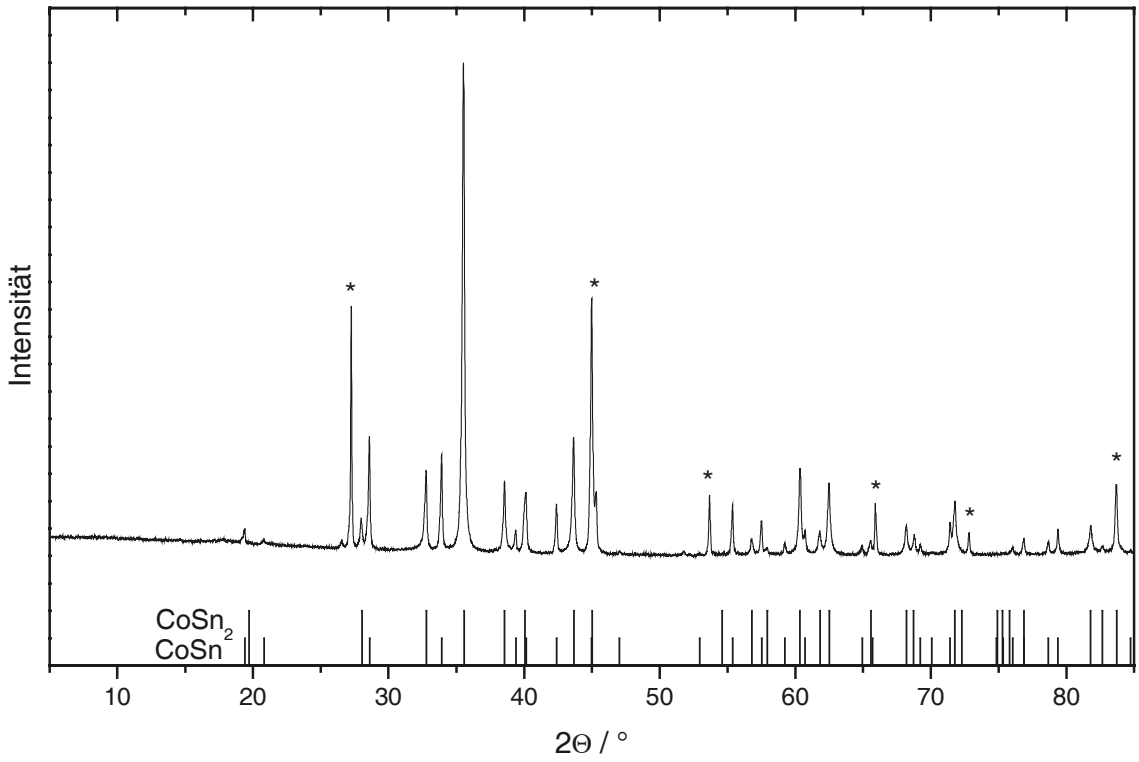


Abbildung 3-27: Pulverdiffraktogramm der Probe $Co_{40}Sn_{60}$.

Aus den ermittelten Daten folgt, dass die Verbindung keinen ausgedehnten Homogenitätsbereich und die Zusammensetzung $CoSn_{2,03(4)}$ besitzt. Um die Frage nach der Zersetzungstemperatur zu beantworten, wurden an phasenreinen Proben DSC-Untersuchungen durchgeführt. Das erhaltene Diagramm ist in Abbildung 3-28 dargestellt, und mit den ermittelten 556 °C kann keine der bislang bestimmten Zersetzungstemperaturen bestätigt werden. Im Pulverdiffraktogramm der DSC-Probe können nach der Messung, wie aufgrund des Phasendiagrammes[177] und der Untersuchungen von A. Lang und W. Jeitschko[158] erwartet wird, die Verbindungen TT-Co_3Sn_2[178], CoSn, HT-$CoSn_3$ und $CoSn_2$ detektiert werden (vgl. Abbildung 3-29). Demnach kann die peritektische Zersetzung wie folgt formuliert werden:

$$CoSn_2 \overset{556\ °C}{\rightleftharpoons} CoSn + L$$

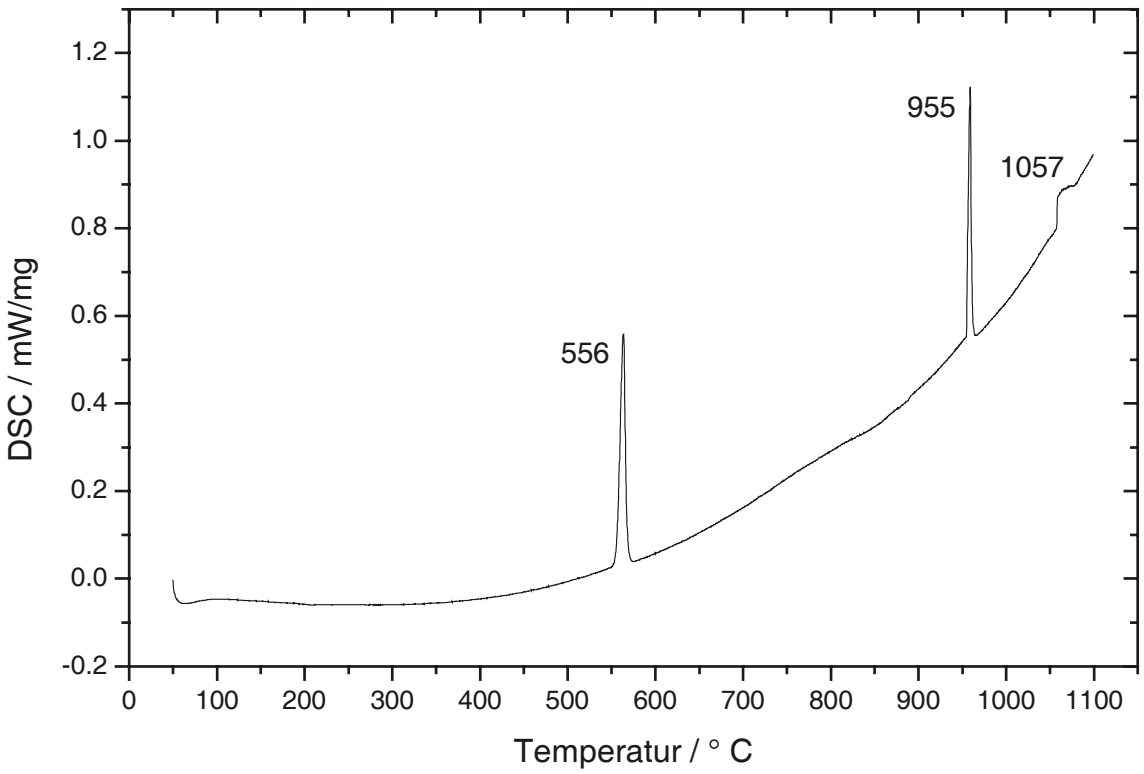


Abbildung 3-28: DSC-Aufheizkurve von $CoSn_2$.

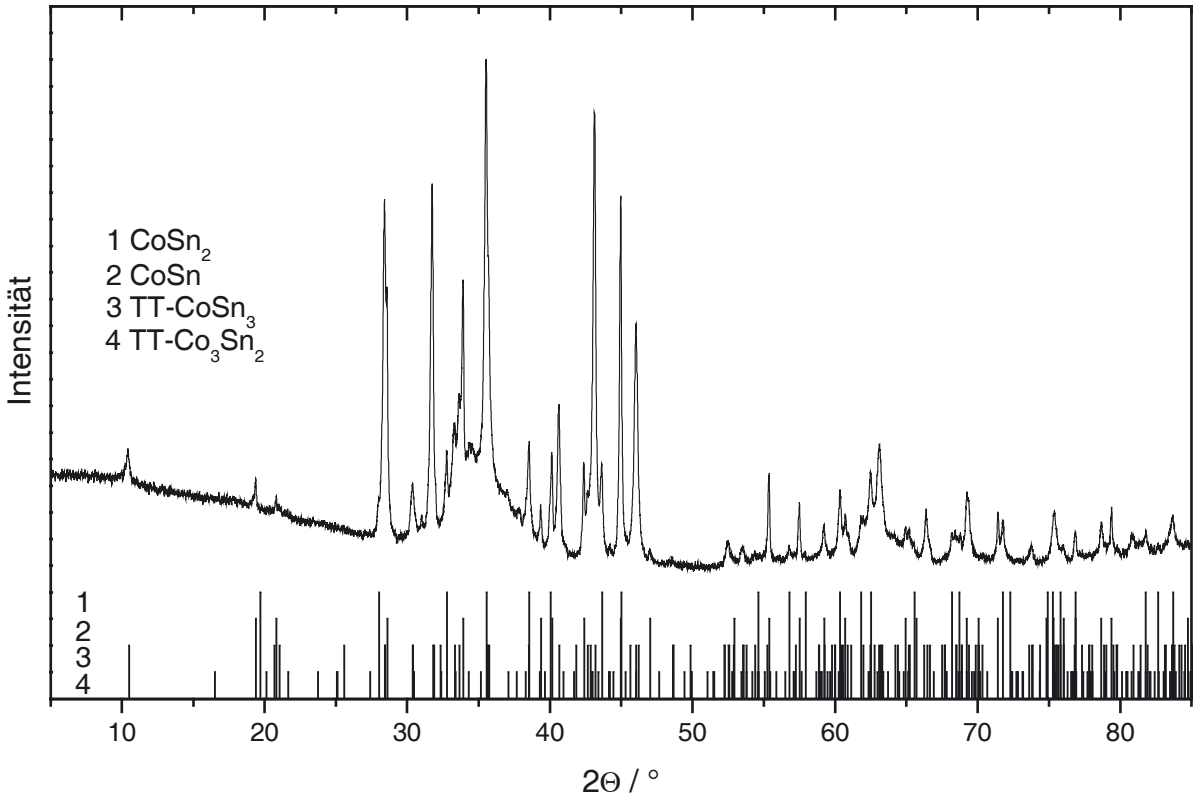


Abbildung 3-29: Pulverdiffraktogramm der $CoSn_2$-Probe nach der DSC-Untersuchung.

Bei 955 °C erfolgt die Zersetzung von CoSn in Co_3Sn_2 und Schmelze und bei 1057 °C wird die Liquiduskurve durchschritten.

Den Abschluss der Phasenanalyse bildete auch hier die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen, die 14 Monate bei 150 °C getempert wurden. Ein Vergleich der Strukturparameter in Tabelle 3-32 mit den zuvor ermittelten zeigt keine signifikanten Änderungen.

Tabelle 3-32: Orts- und Auslenkungsparameter der Kristallstruktur von $CoSn_2$ nach Tempern bei 150 °C.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Co	4*a*	0	0	1/4	0,0077(1)
Sn	8*h*	0,16491(4)	$x + 1/2$	0	0,00628(8)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co	0,0072(2)	U_{11}	0,0086(4)	0	0	0
Sn	0,00548(8)	U_{11}	0,0079(1)	0	0	– 0,00054(7)

3.2.3 Physikalische Eigenschaften

Die hier untersuchten Stannide $MnSn_2$, $FeSn_2$ und $CoSn_2$ besitzen hellen, silbrigen, metallischen Glanz und sind spröde. Für die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften wurden einphasige Proben oder fein verriebene bzw. entsprechend präparierte Einkristalle der Verbindungen verwendet.

3.2.3.1 Raman-Spektroskopie

Die Faktorgruppenanalyse für den $CuAl_2$-Typ wurde bereits in Kapitel 3.1.3.2 durchgeführt. Bei allen drei Verbindungen konnten die fünf erwarteten Moden detektiert und ihre jeweilige Symmetrie durch polarisierte Messungen an orientierten Einkristallen ermittelt werden. Die Messungen an den Verbindungen sind in den folgenden Abbildungen zusammengefasst. Bei den mit einem Stern markierten Moden handelt es sich um Grating-Ghosts. Die relativen Intensitäten sowie die Halbwertsbreiten der Moden sind in den sich anschließenden Tabellen aufgelistet. Die Messzeiten zur Aufnahme der Spektren betrugen zwischen 100 und 5000 s.

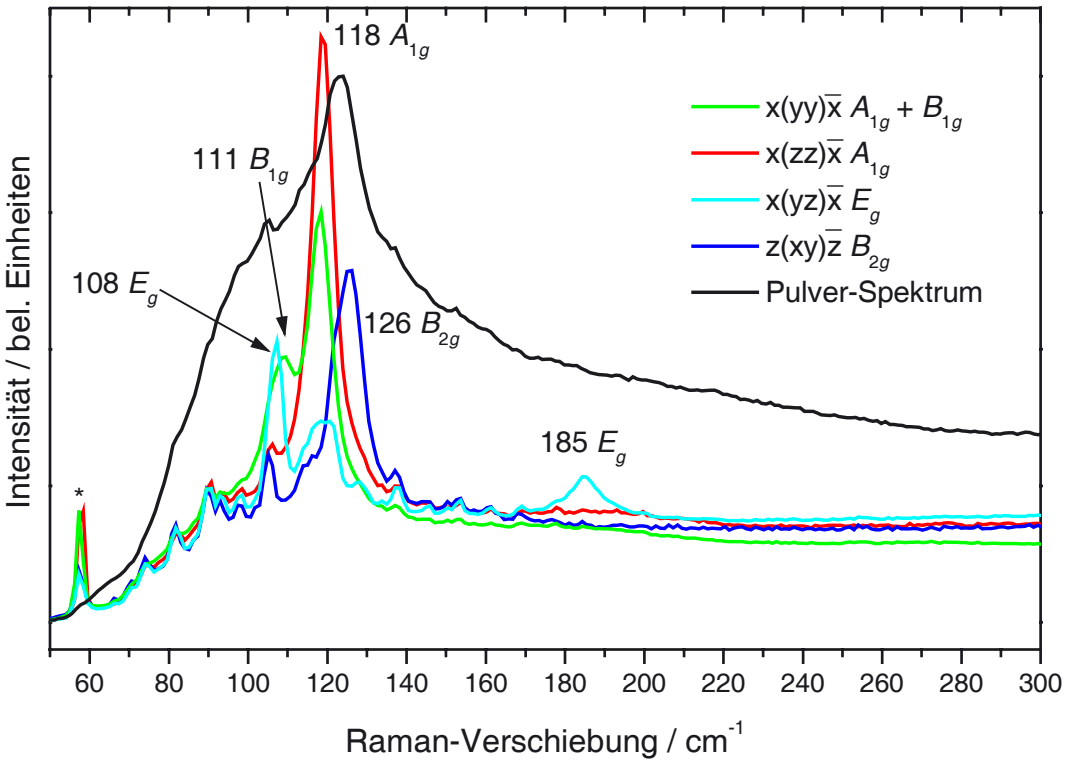


Abbildung 3-30: Raman-Spektren der Verbindung $MnSn_2$.

Aufgrund der starken Überlagerung der Reflexe und der Nähe zur Filterkante sind die bestimmten Werte der relativen Intensitäten und Halbwertsbreiten bei der Verbindung $MnSn_2$ mit großen Fehlern behaftet. Um die relativen Intensitäten zu ermitteln, wurden die in Klammern gesetzten Halbwertsbreiten fixiert (vgl. Tabelle 3-33).

Auch bei der Verbindung $FeSn_2$ wird aufgrund der niedrigen Wellenzahlen der B_{1g}-Mode deren Intensität verfälscht. Die wahre Intensität der Mode wird deutlich über der hier ermittelten liegen.

Tabelle 3-33: Ergebnisse der Raman-Messungen an $MnSn_2$.

Mode	Raman-Verschiebung / cm^{-1}	Rel. Intensität	Halbwertsbreite / cm^{-1}
A_{1g}	118	57	(10)
B_{1g}	111	< 1	(10)
B_{2g}	126	100	(10)
E_g (8*h*)	108	34	(10)
E_g (4*a*)	185	< 1	7

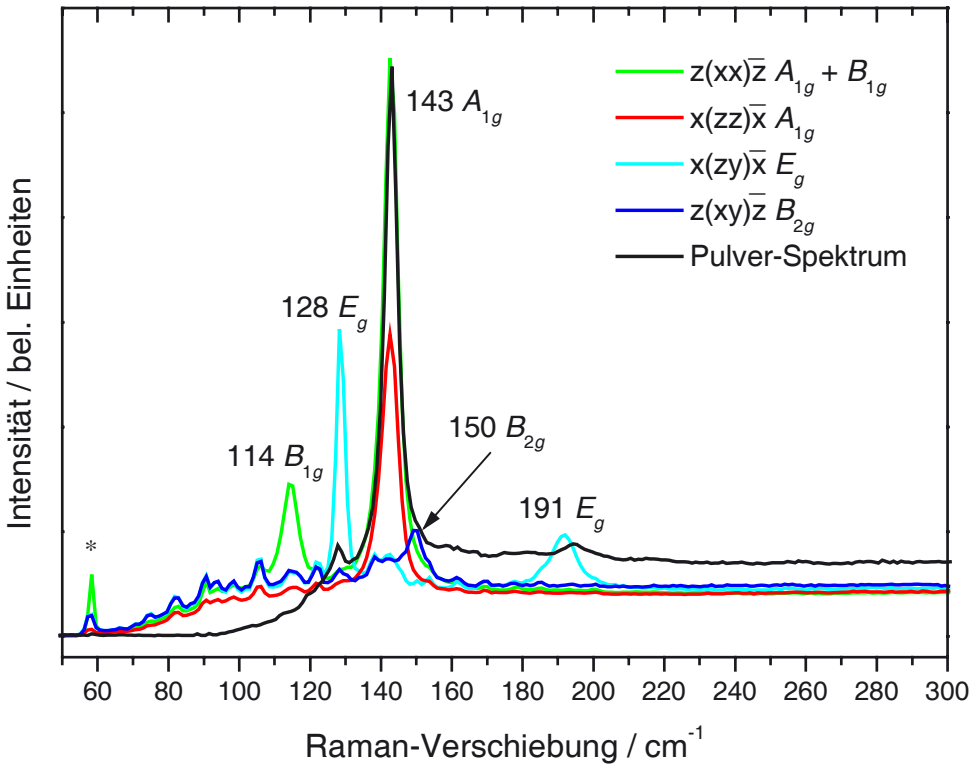


Abbildung 3-31: Raman-Spektren der Verbindung $FeSn_2$.

Tabelle 3-34: Ergebnisse der Raman-Messungen an $FeSn_2$.

Mode	Raman-Verschiebung / cm^{-1}	Rel. Intensität	Halbwertsbreite / cm^{-1}
A_{1g}	143	100	4
B_{1g}	114	< 1[a]	1
B_{2g}	150	5	6
E_g (8*h*)	128	< 1	1
E_g (4*a*)	191	< 1	12

[a] beeinflusst durch Filtercharakteristik

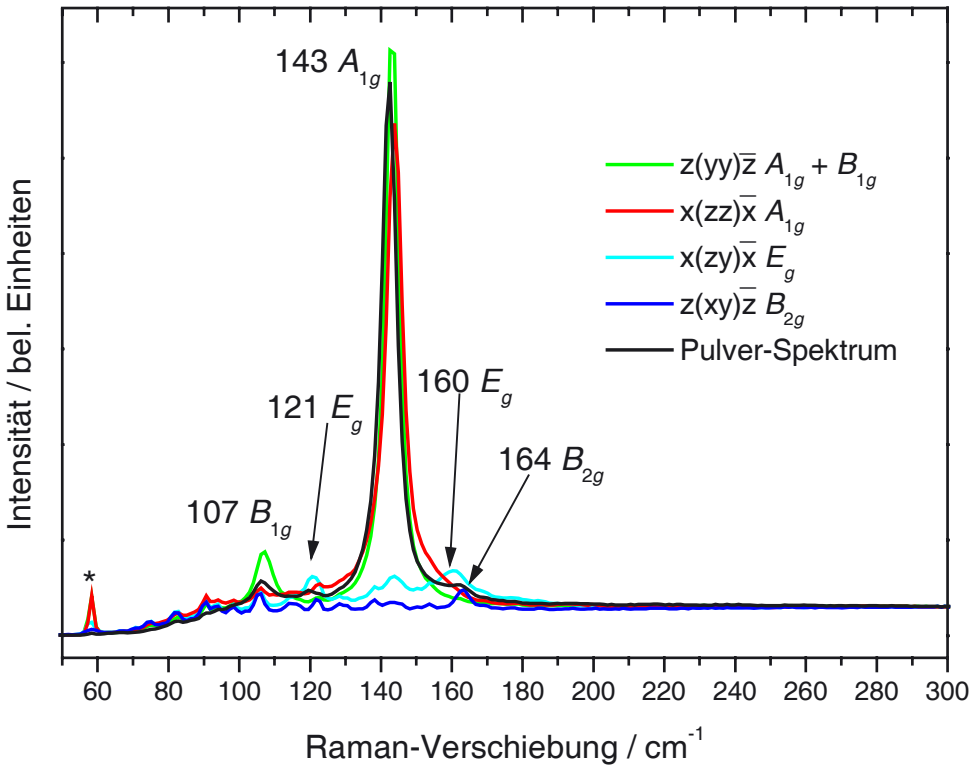


Abbildung 3-32: Raman-Spektren der Verbindung $CoSn_2$.

Tabelle 3-35: Ergebnisse der Raman-Messungen an $CoSn_2$.

Mode	Raman-Verschiebung / cm^{-1}	Rel. Intensität	Halbwertsbreite / cm^{-1}
A_{1g}	143	100	5
B_{1g}	107	3	5
B_{2g}	164	2	5
E_g (8*h*)	121	1	8
E_g (4*a*)	160	< 1	7

3.2.3.2 Hall-Effekt-Messungen

Wie bereits beim $CuAl_2$ wurden auch von den Verbindungen $MnSn_2$ und $CoSn_2$ an entsprechend geschliffenen Einkristallen temperaturabhängig die Hall-Tensor-Komponenten sowie die Komponenten des Widerstands-Tensors bestimmt. Bei der Verbindung $FeSn_2$ war es aufgrund der geringen Kristallgröße nicht möglich, Präparate für die Hall-Tensor-Komponente R_{213} herzustellen. Von dieser Verbindung konnten somit lediglich die Hall-Tensor-Komponente R_{132} und die Widerstands-Tensor-Komponente ρ_{33} bestimmt werden.

In Abbildung 3-33 sind die Ergebnisse der Messungen graphisch dargestellt. Ebenso wie das $CuAl_2$ zeigen die Verbindungen eine metallische Widerstandscharakteristik. Im Vergleich zum guten elektrischen Leiter Kupfer (ρ_{298}(Cu) = 1,55 μΩcm[127]) sind die Werte des elektrischen Widerstandes ungefähr um den Faktor 25 bis 120 höher.

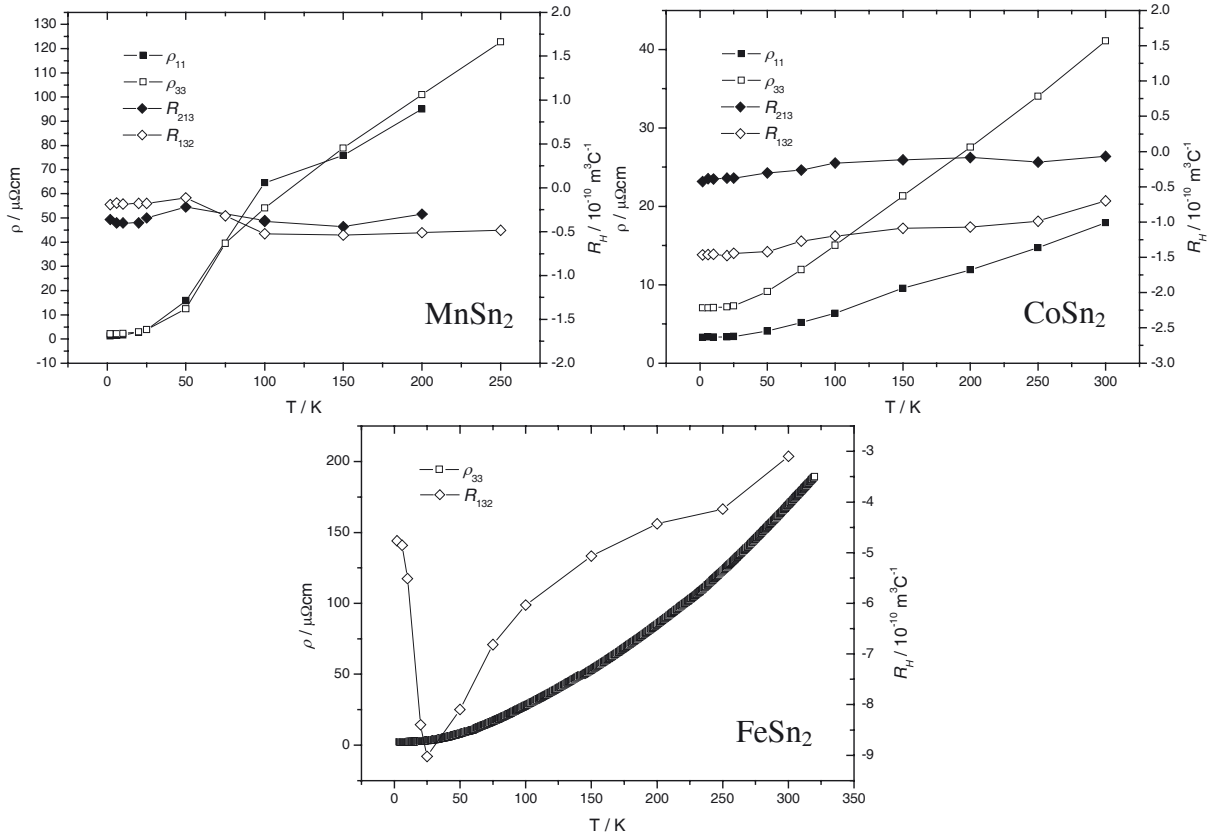


Abbildung 3-33: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes und der Hall-Tensor-Komponenten.

Bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit der Verbindungen $MnSn_2$, $FeSn_2$ und $CoSn_2$ gibt es in der Literatur widersprüchliche Angaben. So wird $MnSn_2$ aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen an nicht-einkristallinen Proben sowohl als halbleitend (ρ_{293} = 110 μΩcm[179]) als auch als metallisch leitend (ρ_{280} = 195 μΩcm[166]) beschrieben. Hingegen wird sowohl für $FeSn_2$ als auch für $CoSn_2$ metallische Leitfähigkeit berichtet (ρ_{293} = 170 μΩcm[179] bzw. ρ_{293} = 52 μΩcm[179]). Aufgrund der hier durchgeführten Messungen sind alle drei Verbindungen als metallisch leitend zu bezeichnen. Die Unterschiede zwischen den ermittelten Werten des spezifischen Widerstandes und den Literaturwerten sind vermutlich auf die Verwendung von einkristallinen Proben zurückzuführen.

Die aus den Hall-Widerständen bei 2 K im Rahmen der Ein-Band-Näherung berechneten Ladungsträgerkonzentrationen der Verbindungen sind in Tabelle 3-36 zusammengefasst. Ein Vergleich zeigt, dass $CoSn_2$ im Rahmen der Ein-Band-Näherung eine deutlich höhere Ladungsträgerkonzentration aufweist als $MnSn_2$.

Tabelle 3-36: Art und Konzentration der Ladungsträger pro Formeleinheit bei 2 K.

Verbindung	R_{132}	R_{213}
$MnSn_2$	20 Elektronen	10 Elektronen
$FeSn_2$	1 Elektron	-
$CoSn_2$	2 Elektronen	81 Elektronen

3.2.3.3 XAS-Spektren

Für die XAS-Spektren von $MnSn_2$ wurden 10,6 mg (K-Kante) und 4,6 mg (L-Kanten) in einer Be-Fenster-Zelle im Handschuhkasten präpariert (vgl. Kapitel 2.2.1.4). Die Absorptionskanten der anderen Verbindungen wurden an in Paraffin präparierten Proben gemessen. Dazu wurden 11,4 mg $FeSn_2$ und 13,9 mg $CoSn_2$ für die K-Kanten sowie jeweils 4,1 mg für die L-Kanten wie bereits beschrieben in Paraffin präpariert. Um die Spektren unterschiedlicher Elemente miteinander vergleichen zu können, wurden die Spektren auf die Absorptionsenergie der entsprechenden Kante des reinen Elementes normiert. Die Absorptionsspektren der Verbindungen sind in Abbildung 3-34 gezeigt.

Ein Vergleich der K-Kanten zeigt, dass die relative Verschiebung der Verbindungen $MnSn_2$ und $FeSn_2$ sehr ähnlich ist, während die Co-K-Kante relativ zu kleineren Energien verschoben ist. Dies entspricht dem Gang der Elektronegativitätsunterschiede zum Zinn und deutet darauf hin, dass die elektronischen Zustände der Übergangsmetall-Atome in den drei Verbindungen sehr ähnlich sind. Ebenso zeigen die L_1- und L_3-Kanten der Zinnatome in den Verbindungen keine signifikanten Unterschiede.

Ein Kritikpunkt an der XAS-Spektroskopie als Methode zur Charakterisierung der elektronischen Zustände ist, dass Elektronen aus den kernnahen Zuständen in höherliegende Niveaus angehoben werden und die Spektren stets den angeregten Zustand widerspiegeln. Im Fall der hier betrachteten Verbindungen sind jedoch delokalisierte Elektronen im Material vorhanden (vgl. vorhergehendes Kapitel), so dass die entstehende Leerstelle gut abgeschirmt wird und die Spektren als Grundzustandsspektren interpretiert werden können[180,181].

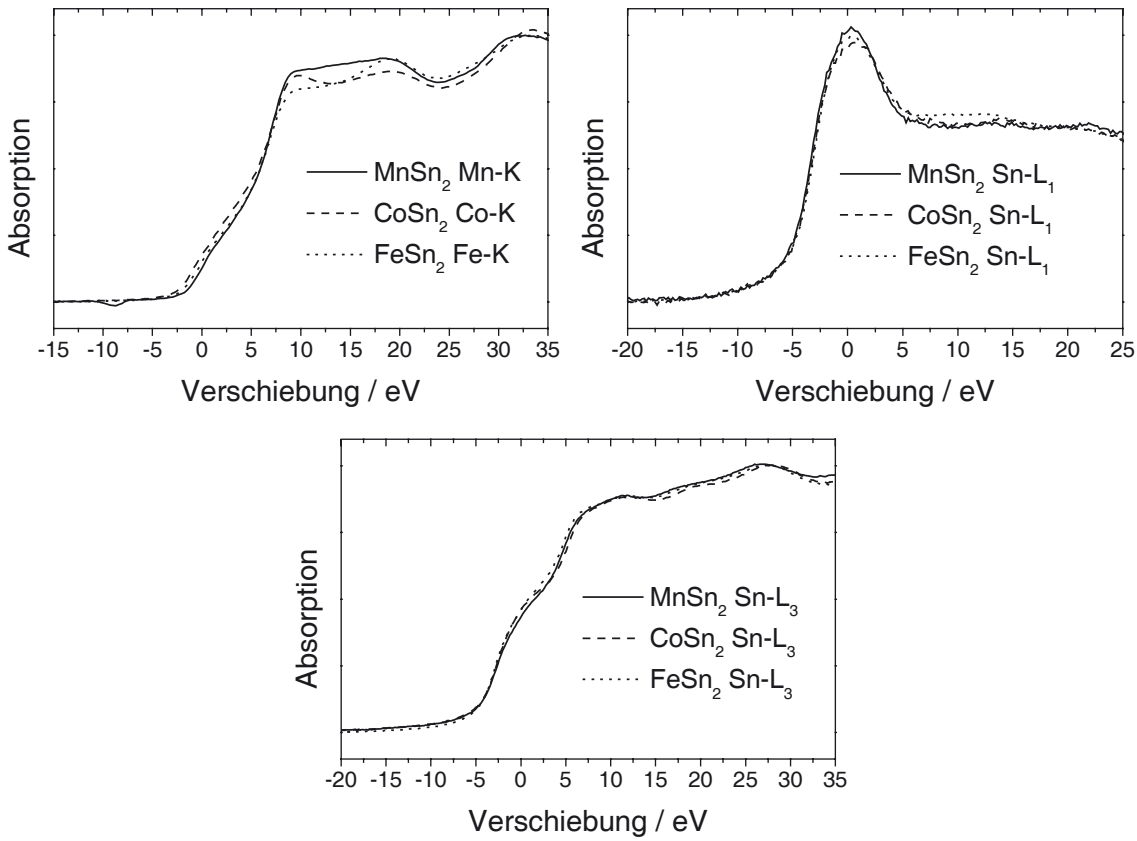


Abbildung 3-34: XAS-Spektren von $MnSn_2$, $FeSn_2$ und $CoSn_2$.

3.2.3.4 Magnetische Eigenschaften

Da für die quantenchemischen Berechnungen die magnetische Struktur der Verbindungen zu berücksichtigen ist, sofern die Verbindungen nicht dia- oder paramagnetisch sind, soll im Folgenden eine kurze Zusammenfassung der magnetischen Strukturen der Verbindungen gegeben werden.

Sowohl $MnSn_2$[167] als auch $FeSn_2$[159,162,182] gehen unterhalb ihrer Néel-Temperaturen von 325 K bzw. 378 K in einen antiferromagnetisch geordneten Zustand über. $MnSn_2$ zeigt darüber hinaus bei 73 K einen weiteren Ordnungsübergang 1. Ordnung in eine komplizierter geordnete antiferromagnetische Struktur[166,170,183]. $CoSn_2$ verhält sich im gesamten vermessenen Temperaturbereich paramagnetisch[162,163].

Die magnetischen Strukturen von $MnSn_2$ wurden von L. M. Corliss und J. M. Hastings[170,183] durch Neutronenbeugung ermittelt. Demnach ordnen sich die Spins der Mangan-Atome zwischen 73 K und 325 K in ferromagnetischen (110)-Ebenen, welche antiferromagnetisch angeordnet sind (Struktur I). Unterhalb von 90 K wird die Anordnung der Spins moduliert und bei 73 K bildet sich eine neue Ordnung aus, bei der die ferromagnetischen (110)-Ebenen paarwei-

se in [110] angeordnet sind (Struktur II). Die magnetische Struktur I lässt sich in der Raumgruppe *Cmma* mit $a' = c = 5{,}4396$ Å, $b' = \sqrt{2}\,a = 9{,}4209$ Å und $c' = \sqrt{2}\,a = 9{,}4209$ Å beschreiben, die Struktur II hingegen in der Raumgruppe *Cmmm* mit $a' = c = 5{,}4396$ Å, $b' = \sqrt{2}\,a = 9{,}4209$ Å und $c' = 2\sqrt{2}\,a = 18{,}8418$ Å. Die Strukturparameter der beiden Ordnungsvarianten sind in Tabelle 3-37 bzw. Tabelle 3-38 angegeben.

Tabelle 3-37: Strukturparameter der magnetischen Struktur I von $MnSn_2$.

Atom	Lage	*x*	*y*	*z*
Mn1	4*a*	1/4	1/2	0
Mn2	4*b*	3/4	1/2	1/2
Sn1	8*m*	1/2	0,0882	1/4
Sn2	4*g*	0	1/4	0,4118
Sn3	4*g*	0	3/4	0,9118

Tabelle 3-38: Strukturparameter der magnetischen Struktur II von $MnSn_2$.

Atom	Lage	*x*	*y*	*z*
Mn1	8*m*	1/4	1/4	0,875
Mn2	8*m*	1/4	1/4	0,375
Sn1	4*i*	1/2	0,8382	0
Sn2	4*j*	1/2	0,8382	1/2
Sn3	4*k*	0	0	0,5809
Sn4	4*k*	0	0	0,0809
Sn5	4*l*	0	1/2	0,8309
Sn6	4*l*	0	1/2	0,3309
Sn7	8*n*	1/2	0,6618	3/4

Auch an $FeSn_2$ wurden die magnetischen Strukturen durch Neutronenbeugung[159,182,184] ermittelt. Berücksichtigt man die Richtung der Spin-Vektoren nicht, so kann die Struktur als eine Anordnung von ferromagnetisch gekoppelten (100)-Ebenen beschrieben werden, die in [100] antiferromagnetisch geordnet sind. Die Struktur wird im Raumgruppentyp *P*4/*mcc* beschrieben mit $a' = a = 6{,}533$ Å und $c' = c = 5{,}320$ Å. Die Strukturparameter sind in Tabelle 3-39 gegeben.

Tabelle 3-39: Strukturparameter der magnetischen Struktur von $FeSn_2$.

Atom	Lage	*x*	*y*	*z*
Fe1	2*a*	0	0	1/4
Fe2	2*c*	1/2	1/2	1/4
Sn	8*m*	0,8389	0,3389	0

3.2.4 Quantenchemische Berechnungen

Auch von den Stanniden wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt, um die experimentell bestimmten Eigenschaften besser verstehen zu können. Da den Berechnungen eine Temperatur von null Kelvin zugrunde liegt, wurden die Berechnungen, sofern nicht anders beschrieben, anhand der bei tiefsten Temperaturen experimentell bestimmten magnetischen Strukturen durchgeführt.

3.2.4.1 Bandstruktur und DOS

Für die Berechnungen an den Verbindungen wurde ein Basissatz gewählt, der aus LMTOs für *T*(4*s*, 4*p*, 3*d*) und Sn(5*s*, 5*p*) bestand (*T* = Übergangsmetall). Die 5*d*- und 4*f*-Zustände des Zinns wurden downgefoldet. Die erhaltenen Bandstrukturen und die DOS sind in Abbildung 3-37 bis Abbildung 3-39 gezeigt. Dabei ist für die beiden antiferromagnetischen Strukturen $MnSn_2$ und $FeSn_2$ jeweils nur einer der beiden Spinzustände dargestellt. Die Benennung erfolgt wiederum nach C. J. Bradley und A. P. Cracknell[133] (vgl. Abbildung 3-35 und Abbildung 3-36).

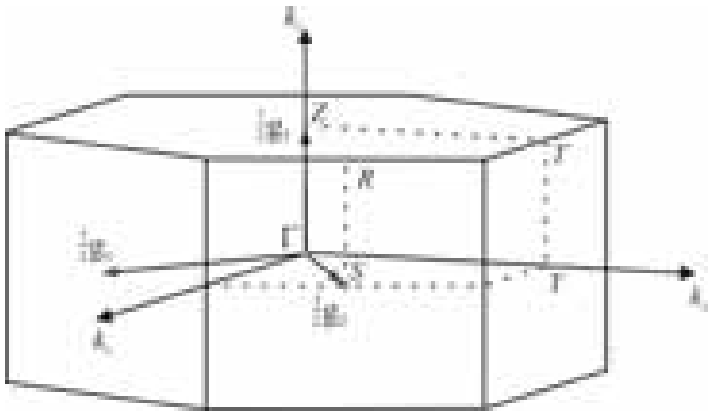


Abbildung 3-35: Benennung der speziellen *k*-Punkte in der Brillouin-Zone für die Raumgruppen *Cmma* und *Cmmm*[133].

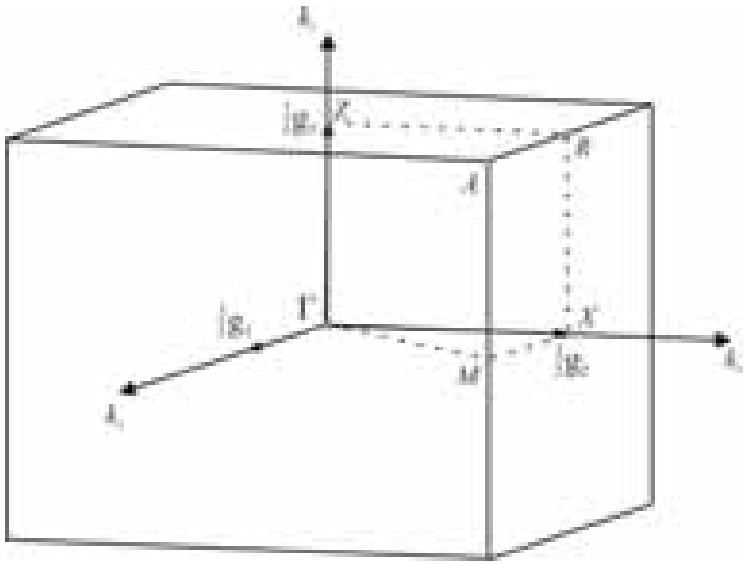


Abbildung 3-36: Benennung der speziellen *k*-Punkte in der Brillouin-Zone für die Raumgruppe *P*4/*mcc*[133].

Bei den Stanniden zeigt ein Vergleich der Bandstrukturen, dass diese sich deutlich voneinander unterscheiden, was wohl größtenteils auf die magnetische Ordnung der Verbindungen $MnSn_2$ und $FeSn_2$ zurückzuführen ist. Hinweise auf eventuell vorhandene kovalente Wechselwirkungen zwischen Übergangsmetall- und Zinn-Atomen gibt die Mischung der *d*-Orbitale der *T*-Atome mit den *p*-Orbitalen der Zinn-Atome. Bei den drei Verbindungen wird das Fermi-Niveau in allen Raumrichtungen von mehreren Bändern durchkreuzt, womit bei allen drei Verbindungen mit elektrischer Leitfähigkeit zu rechnen ist. Dies gilt auch für $FeSn_2$, obwohl dessen Bandstruktur an der Fermi-Energie eine Pseudo-Bandlücke aufweist. Da die Bänder beim $FeSn_2$ in der Nähe der Fermi-Energie jedoch eine relativ hohe Dispersion aufweisen, ändert auch die Tatsache, dass die Bandlücke in der Local Density Approximation (LDA) stets zu klein berechnet wird, nichts an der Aussage zur elektrischen Leitfähigkeit.

Aus den selbstkonsistenten Berechnungen ergibt sich für die Mn-Atome in $MnSn_2$ ein magnetisches Moment von 2,83 μ_B, für die Fe-Atome im $FeSn_2$ hingegen eines von 1,63 μ_B. Die berechneten magnetischen Momente stimmen gut mit den experimentell ermittelten Werten überein (Mn: 2,36 - 3,11 μ_B[183] bzw. 1,64 μ_B[159]).

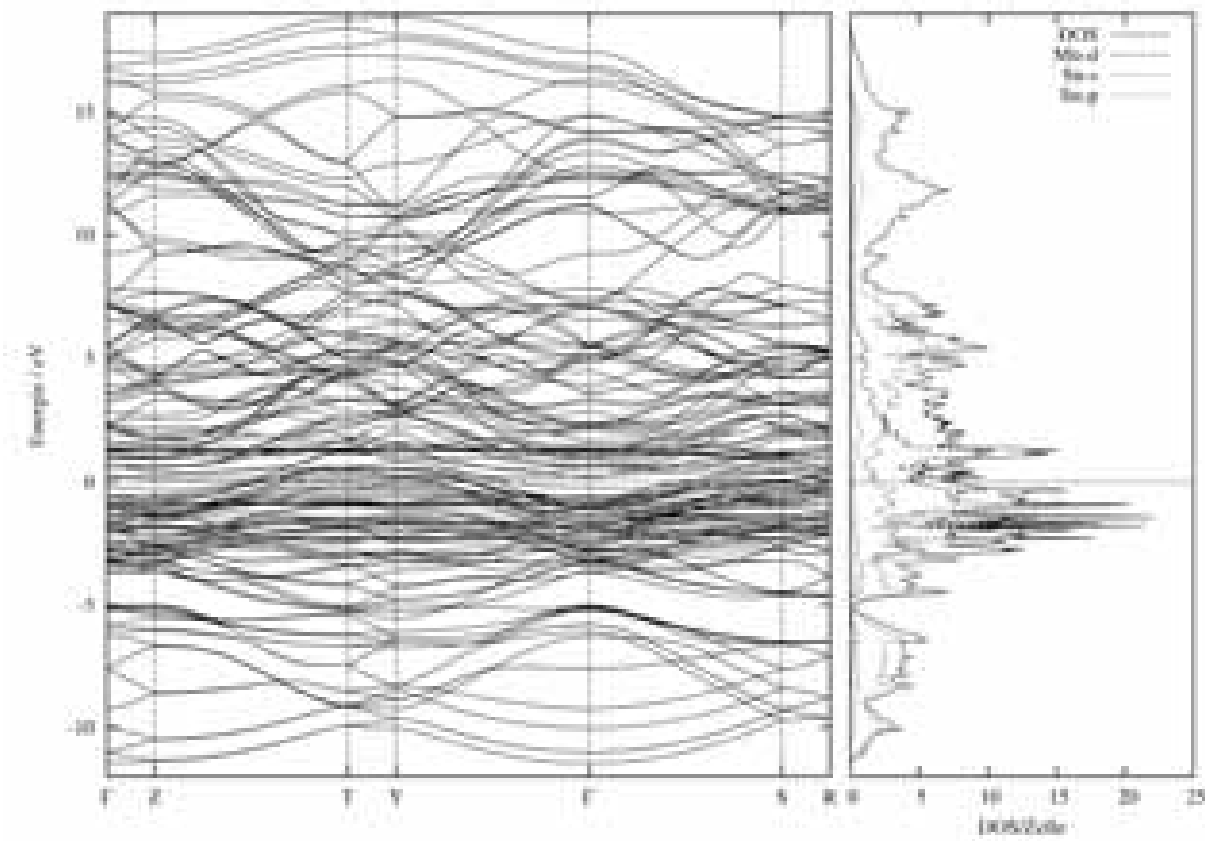


Abbildung 3-37: Bandstruktur und DOS von $MnSn_2$.

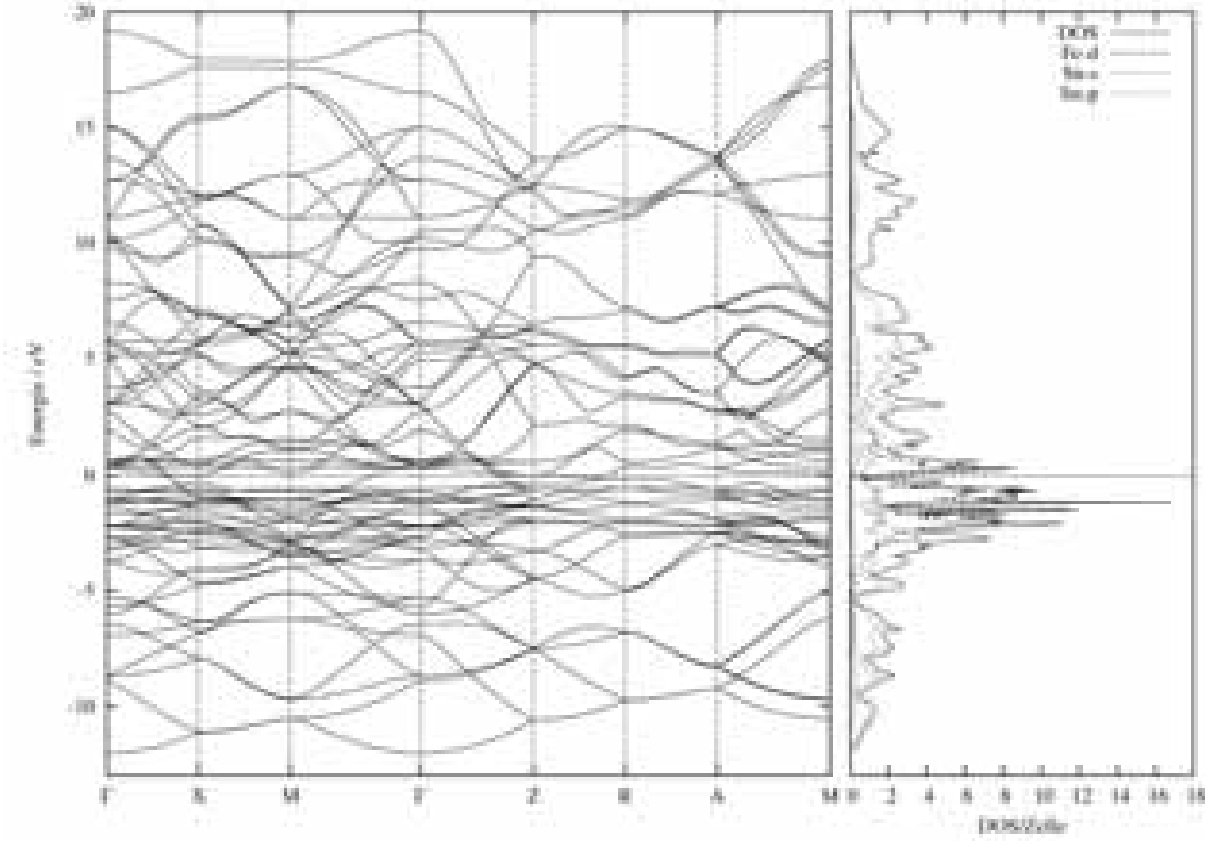


Abbildung 3-38: Bandstruktur und DOS von $FeSn_2$.

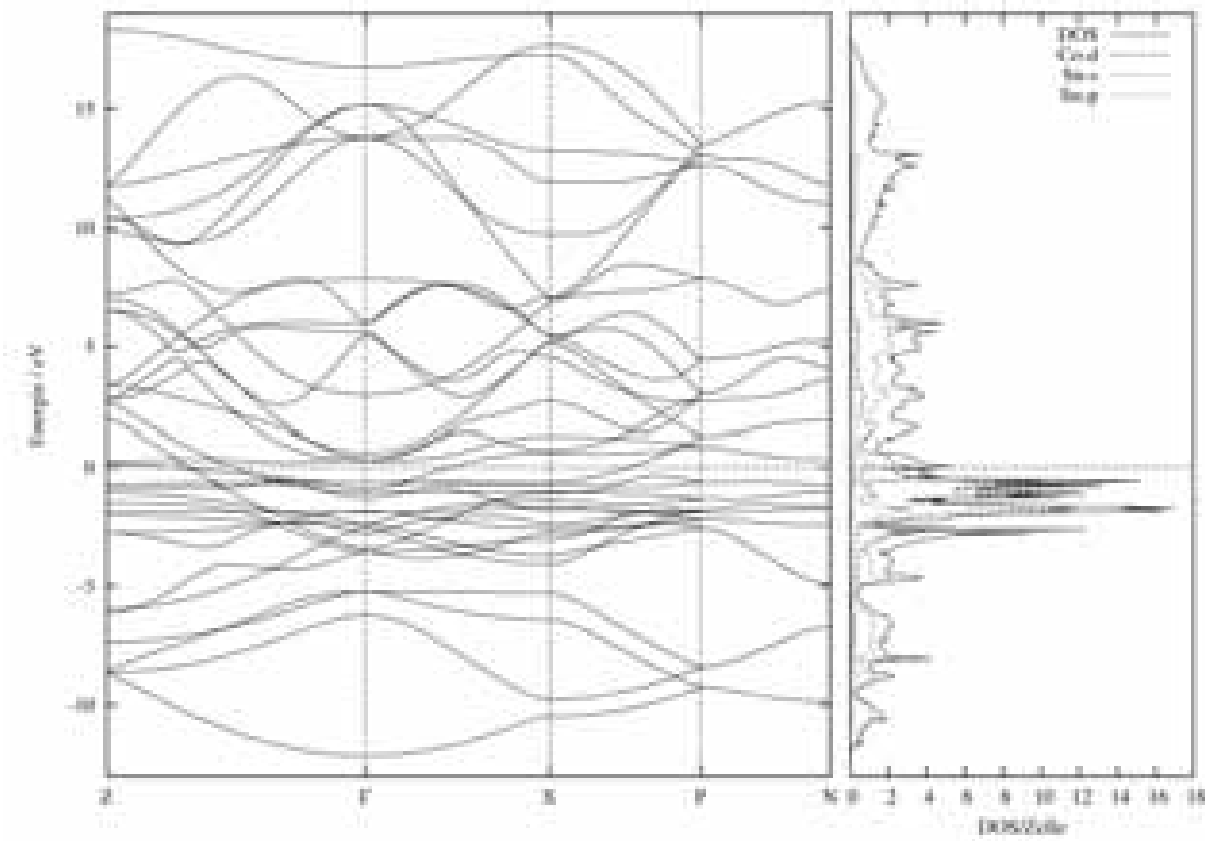


Abbildung 3-39: Bandstruktur und DOS von $CoSn_2$.

3.2.4.2 Elektronenlokalisierungsfunktion

Aus den ELF-Berechnungen an den Verbindungen ergeben sich sehr ähnliche Topologien, wie anhand der Verzweigungsdiagramme in Abbildung 3-40 zu erkennen ist. Stellvertretend für die Verbindungen sind in Abbildung 3-41 ELF-Diagramme für die Verbindung $MnSn_2$ gezeigt.

Die Stannide weisen im Gegensatz zum $CuAl_2$ vier unterschiedliche Attraktoren auf. Zusätzlich zu den Attraktoren V^2(Sn, Sn), V^4(Sn, Sn, *T*, *T*) und V^3(*T*, Sn, *T*) tritt noch ein Attraktor V^2(*T*, *T*) auf dem Abstand *d*6 auf. Die anderen Attraktoren liegen, wie beim $CuAl_2$, auf den Abständen *d*1 und *d*2 bzw. in dem Dreieck, das von den Abständen *d*5, *d*6 und *d*5 aufgespannt wird.

Wie bereits beim $CuAl_2$ dargelegt wurde, repräsentieren die Attraktoren auf *d*1 und *d*2 Sn-Sn-Bindungen. Die Sn-Atome bilden also, analog zu den Al-Atomen im $CuAl_2$, interpenetrierende, wabenförmige 6^3-Netze aus.

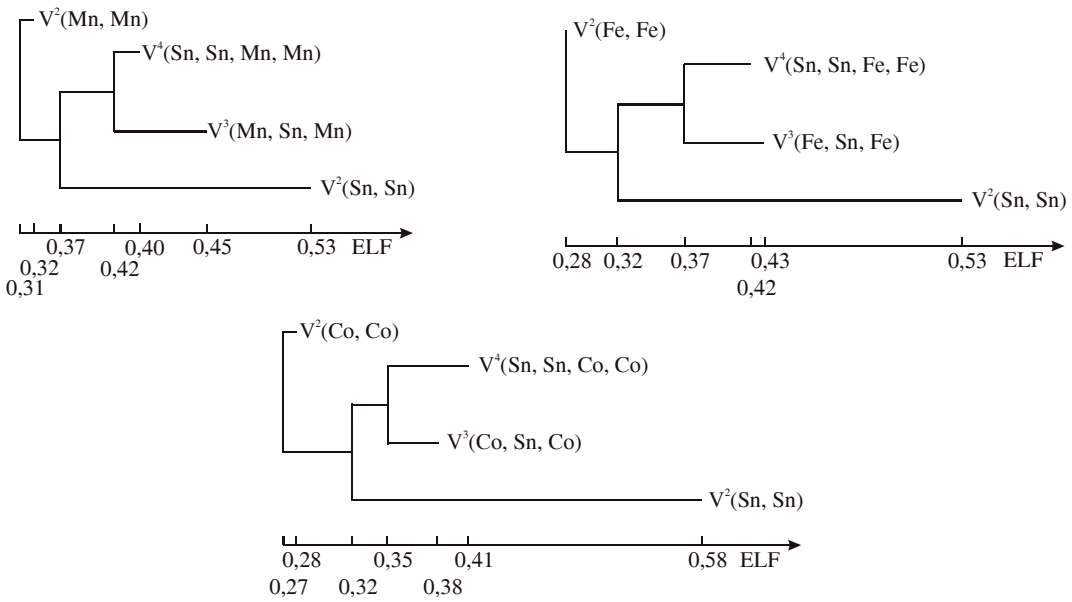


Abbildung 3-40: Verzweigungsdiagramme von $MnSn_2$, $FeSn_2$ und $CoSn_2$.

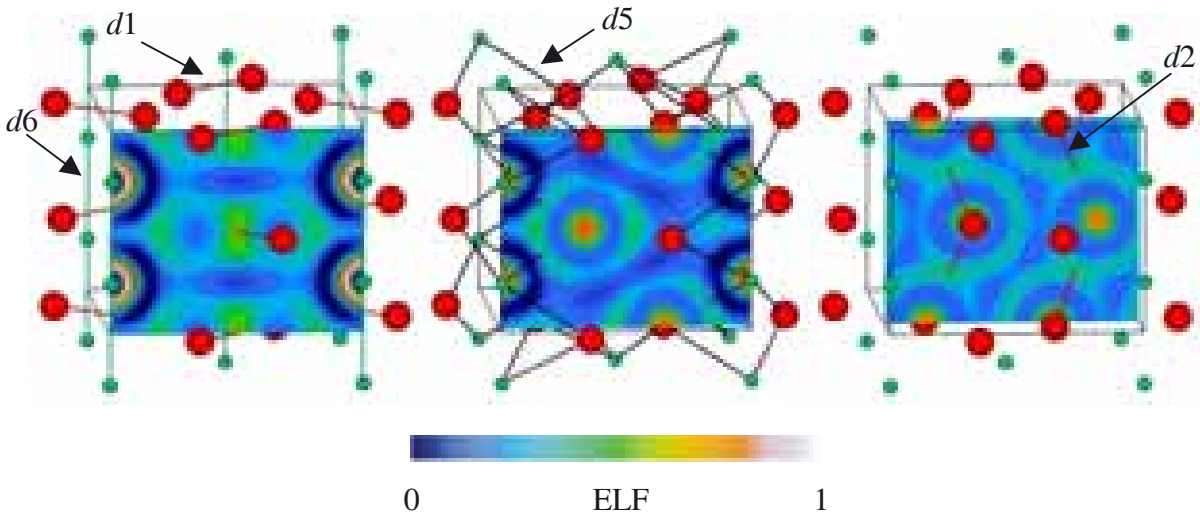


Abbildung 3-41: ELF-Diagramme der Verbindung $MnSn_2$. Die Schnitte sind so gewählt, dass sie jeweils in der Mitte der genannten Abstände zu liegen kommen.

Der disynaptische Attraktor auf *d*6 deutet auf eine homoatomare Wechselwirkung zwischen den *T*-Atomen hin, die somit Ketten entlang [001] ausbilden. Zusätzlich findet sich hier in der ELF auch die erwartete Deformation der 3. Schale der Übergangsmetall-Atome, die darauf hindeutet, dass die *d*-Zustände an der Bindung beteiligt sind.

Die Tabelle 3-40 listet die Anzahl der Elektronen in den verschiedenen Basins auf. Demnach nimmt die Population des Basins auf *d*1 mit zunehmender Ordnungszahl des Übergangsmetalls zu und beträgt beim $CoSn_2$ 1,9 Elektronen. Somit ist die Wechselwirkung *d*1 näherungsweise als Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung zu beschreiben. Die Anzahl der Elektronen

im Basin des Attraktors der *d*2-Wechselwirkung verhält sich ähnlich, ist aber stets deutlich kleiner. Genau gegensätzlich sind die Verhältnisse bei der Drei-Zentren-Wechselwirkung – hier nimmt die Anzahl der Elektronen im Basin beim Übergang von $MnSn_2$ zum $CoSn_2$ ab. Das Basin des $V^2(T, T)$-Attraktors enthält nur eine sehr geringe Anzahl an Elektronen.

Tabelle 3-40: ELF-Basins in $MnSn_2$, $FeSn_2$ und $CoSn_2$.

Verbindung	Basin	ELF_{Max}	*n* / e
$MnSn_2$	V^2(Sn, Sn)	0,53	1,6
	V^4(Sn, Sn, Mn, Mn)	0,40	1,2
	V^3(Mn, Sn, Mn)	0,45	1,5
	V^2(Mn, Mn)	0,32	0,1
$FeSn_2$	V^2(Sn, Sn)	0,53	1,8
	V^4(Sn, Sn, Fe, Fe)	0,42	1,7
	V^3(Fe, Sn, Fe)	0,43	1,2
	V^2(Fe, Fe)	0,28	< 0,1
$CoSn_2$	V^2(Sn, Sn)	0,58	1,9
	V^4(Sn, Sn, Co, Co)	0,41	1,7
	V^3(Co, Sn, Co)	0,38	1,1
	V^2(Co, Co)	0,28	0,1

3.2.4.3 Hall-Tensor-Komponenten

Während für $FeSn_2$ und $CoSn_2$ die beim $CuAl_2$ aufgeführten Betrachtungen bezüglich der Hall-Tensor-Komponenten übernommen werden können (vgl. Kapitel 3.1.4.4), sind sie für $MnSn_2$ aufgrund der den quantenchemischen Rechnungen zugrunde liegenden magnetischen Strukturen erneut durchzuführen. Dies ist notwendig, um einen Vergleich zwischen den experimentellen Werten – die auf Grundlage der tetragonalen Zelle bestimmt wurden – und den quantenchemisch berechneten Werten zu ermöglichen. Da für die magnetische Struktur II (vgl. Kapitel 3.2.3.4) die Anzahl der die Fermi-Energie kreuzenden Bänder zu groß ist, um die Hall-Tensor Komponenten berechnen zu können, wurden diese basierend auf der magnetischen Struktur I berechnet.

Die Faktorgruppe der Raumgruppe *Cmma* ist *mmm*. Die Generatoren dieser Punktgruppe sind 1, 2 (0 0 *z*), 2´ (0 *y* 0) und $\bar{1}$ (0 0 0) mit den hier gezeigten Transformationsmatrizen:

$$T_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};\ T_2 = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};\ T_{2'} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix};\ T_{\bar{1}} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

Aufgrund der Änderung der Richtung des Drehsinnes muss die Transformationsmatrix von $\bar{1}$ noch mit – 1 multipliziert werden, wodurch sie in die Einheitsmatrix übergeht. Durch Anwenden der Transformationen und der Onsager-Beziehung auf die einzelnen Komponenten ergibt sich der Hall-Tensor für die Raumgruppe *Cmma* zu[128]:

$$B_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 231 \\ 0 & -231 & 0 \end{pmatrix};\ B_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 132 \\ 0 & 0 & 0 \\ -132 & 0 & 0 \end{pmatrix};\ B_3 = \begin{pmatrix} 0 & 123 & 0 \\ -123 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Dies entspricht:

$$B_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A \\ 0 & -A & 0 \end{pmatrix};\ B_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & B \\ 0 & 0 & 0 \\ -B & 0 & 0 \end{pmatrix};\ B_3 = \begin{pmatrix} 0 & C & 0 \\ -C & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Um nun die experimentell und theoretisch ermittelten Werte vergleichen zu können, müssen die Tensor-Komponenten in der Raumgruppe *Cmma* mit denen der Raumgruppe *I*4/*mcm* in Beziehung gesetzt werden. Die kristallographischen Achsen der tetragonalen Elementarzelle (ungestrichen) werden durch

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

in die Achsen der orthorhombischen Elementarzelle (gestrichen) überführt. Die einzelnen Tensor-Komponenten lassen sich nach

$$R_{\mu\nu\xi}' = \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}\sum_{k=1}^{3} a_{\mu i} a_{\nu j} a_{\xi k} R_{ijk}$$

ineinander transformieren, wobei die a_{xy} für die entsprechenden Komponenten der 3x3 Matrix der Achsentransformation stehen[136,185]. Aus diesem Zusammenhang folgt, dass die von null verschiedenen Tensor-Komponenten folgendes Transformationsverhalten zeigen:

$$R_{231}' = 2R_{123} = 2B$$

$$R_{132}' = R_{132} - R_{231} = -2A$$

$$R_{123}' = R_{312} - R_{321} = 2A$$

woraus folgt, dass $R_{132}' = -R_{123}'$ ist.

In Tabelle 3-41 sind die experimentell bestimmten und quantenchemisch berechneten Werte der Hall-Tensor-Komponenten für die verschiedenen Verbindungen gegenübergestellt. Dabei sind für $MnSn_2$ die quantenchemischen Werte auf die tetragonale Zelle bezogen. Wie beim $CuAl_2$ sind auch hier die Beträge der berechneten Werte stets größer als die experimentell ermittelten.

Tabelle 3-41: Vergleich der gemessenen und berechneten Komponenten des Hall-Tensors (in m^3C^{-1}).

Verbindung	R_{132}		R_{213}	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
$MnSn_2$	$-1{,}9\cdot10^{-11}$	$-2{,}3\cdot10^{-11}$	$-3{,}4\cdot10^{-11}$	$1{,}3\cdot10^{-10}$
$FeSn_2$	$-4{,}8\cdot10^{-10}$	$3{,}3\cdot10^{-9}$	-	$3{,}7\cdot10^{-9}$
$CoSn_2$	$-1{,}5\cdot10^{-10}$	$4{,}7\cdot10^{-10}$	$-4{,}3\cdot10^{-11}$	$1{,}3\cdot10^{-10}$

3.2.5 Diskussion der chemischen Bindung

3.2.5.1 Geometrische Betrachtungen

Analog zum Vorgehen beim $CuAl_2$ werden auch hier zunächst die rein geometrisch vorgegebenen Abstände und der Zusammenhang zur Berechnung der PBOs nach L. Pauling benutzt, um relevante Bindungswechselwirkungen zu identifizieren. Die folgenden Betrachtungen basieren auf den Einkristallstrukturdaten der Verbindungen (vgl. Kapitel 3.2.1.2) und legen folgende Einfachbindungsradien zugrunde: $r(1)_{Mn}$ = 1,17 Å, $r(1)_{Fe}$ = 1,17 Å, $r(1)_{Co}$ = 1,16 Å und $r(1)_{Sn}$ = 1,40 Å[22].

Die Betrachtung der geometrischen Verhältnisse und die Ermittlung von empirischen Bindungsordnungen ergibt folgendes Bild bei den Stanniden: Sowohl die Abstände *d*1 als auch *d*2 sowie *d*5 und *d*6 lassen bindende Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Atomen vermuten. Mit steigender Ordnungszahl des Übergangsmetalls zeigen die Verbindungen eine Zunahme der Stärke der bindenden Wechselwirkungen. Das daraus resultierende Modell der chemischen Bindung entspricht weitgehend demjenigen, das aus den ELF-Rechnungen erhalten wird. Allerdings unterscheiden sich die Beschreibungen bei der heteroatomaren Wechselwirkung, die im Fall der ELF über eine Drei-Zentren-Bindung stattfindet und nicht über eine Zwei-Zentren-Bindung.

Tabelle 3-42: Abstände und PBOs in $MnSn_2$, $FeSn_2$ und $CoSn_2$ (*T* = Übergangsmetall).

Abstand	$MnSn_2$		$FeSn_2$		$CoSn_2$	
	Länge / Å	PBO	Länge / Å	PBO	Länge / Å	PBO
*d*1(Sn-Sn)	3,042	0,40	2,977	0,51	2,968	0,52
*d*2(Sn-Sn)	3,191	0,22	3,126	0,29	3,129	0,28
*d*3(Sn-Sn)	3,468	0,08	3,392	0,10	3,443	0,08
*d*4(Sn-Sn)	3,534	0,06	3,467	0,08	3,360	0,12
*d*5(*T*-Sn)	2,845	0,35	2,789	0,43	2,740	0,50
*d*6(*T*-*T*)	2,720	0,23	2,660	0,29	2,729	0,21

Aufgrund der ELF-Rechnungen kann im Fall der Stannide bei der kurzen *d*1(Sn-Sn)-Bindung in guter Näherung von einer Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung gesprochen werden. Allerdings sind die hier aufgefundenen Abstände mit 2,968 – 3,042 Å deutlich länger als die der Einfachbindungen im α-Sn (2,810 Å)[52], liegen aber im Bereich der Einfachbindungen im $SrSn_4$ (2,900 Å – 3,044 Å)[186].

3.2.5.2 Bindungsstärken

Für die Stannide wurden, entsprechend den ELF-Befunden, Modelle mit jeweils vier Kraftkonstanten erstellt: Jeweils eine longitudinale für die Abstände *d*1 und *d*2 sowie eine longitudinale und eine transversale Kraftkonstante für die zwei kristallographisch identischen Abstände *d*5 zur Beschreibung der Drei-Zentren-Wechselwirkung *T*-Sn-*T* ($\triangleq$ 2·*d*5). Die mechanische Stabilität der Modelle wurde wiederum durch Überprüfen der Phononen-Dispersions-Diagramme auf Phononenäste mit der Frequenz null sichergestellt.

Die ermittelten Kraftkonstanten sind in Tabelle 3-43 zusammengefasst. In Abbildung 3-42 ist das Phononen-Dispersions-Diagramm für $MnSn_2$ gezeigt, die Diagramme der anderen Verbindungen sind diesem sehr ähnlich. Tabelle 3-44 stellt die gemessenen und berechneten Frequenzen der Moden gegenüber.

Ein Vergleich der experimentell bestimmten und aufgrund der ermittelten Kraftkonstantenmodelle berechneten Frequenzen der Moden zeigt, dass diese für $MnSn_2$ und $FeSn_2$ innerhalb des experimentellen Fehlers von ca. 4 cm^{-1} übereinstimmen, während beim $CoSn_2$ die Werte stärker voneinander abweichen (vgl. Tabelle 3-44).

Tabelle 3-43: Kraftkonstanten in den verschiedenen Verbindungen (in Ncm^{-1}).

Kraftkonstante	$MnSn_2$	$FeSn_2$	$CoSn_2$
*d*1	0,293	0,426	0,590
*d*2	0,315	0,482	0,401
*d*5 longitudinal	0,300	0,312	0,239
*d*5 transversal	0,005	0,007	0,005

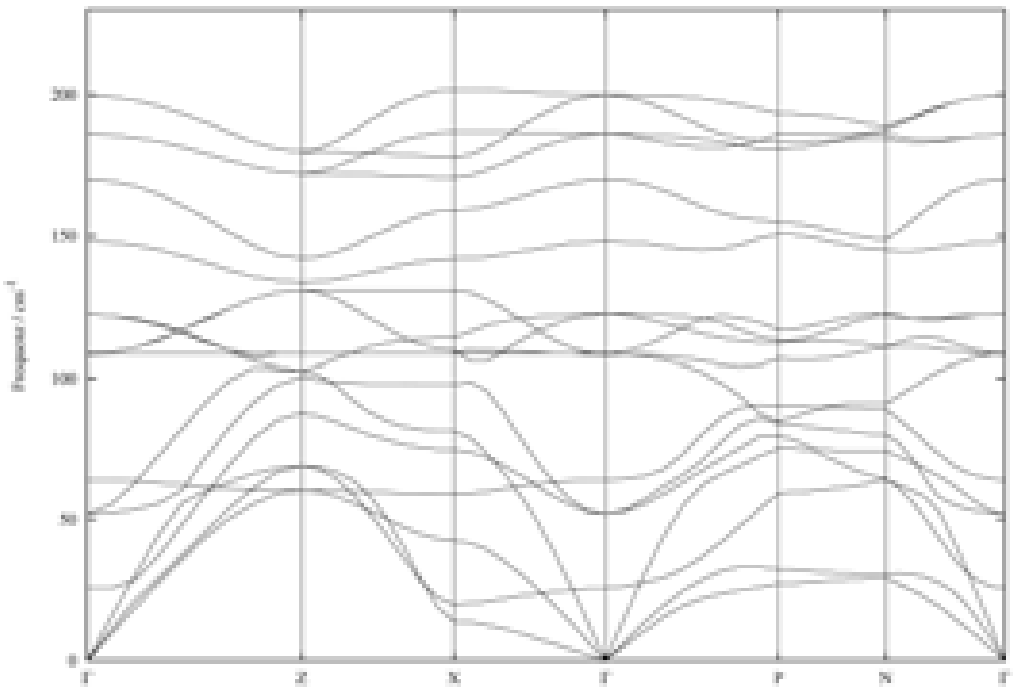


Abbildung 3-42: Phononen-Dispersions-Diagramm der Verbindung $MnSn_2$.

Welche experimentellen Bindungsordnungen lassen sich aus den ermittelten Kraftkonstanten ableiten? Spektroskopisch ermittelte Kraftkonstanten für die formale Sn-Sn-Einfachbindung in den Verbindungen $(CH_3)_3Sn\text{-}Sn(CH_3)_3$ und $(C_6H_5)_3Sn\text{-}Sn(C_6H_5)_3$ liegen zwischen 1,2 Ncm^{-1} und 1,4 Ncm^{-1} [187,188]. Das bedeutet, dass die Bindungsordungen der *d*1 und *d*2 Sn-Sn-Wechselwirkungen in den verschiedenen Verbindungen zwischen 0,5 und 0,2 liegen, also deutlich von der Bindungsstärke einer Sn-Sn-Einfachbindung abweichen.

Für die heteroatomaren Wechselwirkungen gibt es in der Literatur nur sehr wenige Informationen über die Stärke der Bindungen. Die Schwingungsfrequenz der Mn-Sn-Bindung mit einem Abstand von 2,674(3) Å im $(CH_3)_3Sn\text{-}Mn(CO)_5$ wird mit 178 cm^{-1} angegeben[189,190]. Unter Vernachlässigung der nicht metallischen Bindungspartner ergibt sich aus dieser Frequenz in der harmonischen Näherung eine Kraftkonstante für eine Mn-Sn Einfachbindung von

0,7 Ncm^{-1}. Die im $MnSn_2$ bestimmte Stärke der Mn-Sn-Mn-Wechselwirkung beträgt das Doppelte der Kraft-konstanten *d*5 in Tabelle 3-43, da jeweils zwei Abstände *d*5 zur Drei-Zentren-Bindung beitragen. Mit 0,60 Ncm^{-1} besitzt die Drei-Zentren-Bindung annähernd die Stärke einer Mn-Sn-Einfachbindung (Bindungsordnung = 0,86).

Tabelle 3-44: Gemessene und berechnete Modenfrequenzen (in cm^{-1}) für TSn_2 (T = Mn, Fe, Co).

Mode	$MnSn_2$		$FeSn_2$		$CoSn_2$	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
$\tilde{\sigma}_{AM}$	-	1,36	-	1,47	-	4,89
A_{1g}	118	122	143	147	143	153
A_{2g}	-	26	-	30	-	24
A_{2g}	-	170	-	173	-	152
A_{2u}	-	0	-	0	-	0
A_{2u}	-	148	-	151	-	134
B_{1g}	111	109	114	111	107	115
B_{1u}	-	64	-	66	-	60
B_{2g}	126	122	150	147	164	170
E_g	108	108	128	129	121	96
E_g	185	186	191	194	160	153
E_u	-	0	-	0	-	0
E_u	-	52	-	54	-	45
E_u	-	200	-	203	-	172

Für die Fe-Sn-Wechselwirkung gibt es lediglich von $(\pi\text{-}C_5H_5)(CO)_2Fe\text{-}SnCl_3$ schwingungs-spektroskopische Daten. Aufgrund der Schwingungsfrequenz von 222 cm^{-1} kann der Fe-Sn-Bindung in dieser Verbindung eine Kraftkonstante von 1,1 Ncm^{-1} zugeordnet werden[191]. Damit der Wert mit den hier aufgefundenen Werten vergleichbar ist, muss der Einfluss der Chlorsubstituenten am Zinn berücksichtigt werden. Wie groß der Einfluss der verschiedenen Liganden auf die Bindungsstärke der *T*-Sn-Bindung ist, kann anhand der Reihe $(CH_3)_3Sn\text{-}Co(CO)_4$ - $Br_3Sn\text{-}Co(CO)_4$ - $Cl_3Sn\text{-}Co(CO)_4$ gezeigt werden[192-194]. Für die Kraftkonstanten ergeben sich in der harmonischen Näherung die folgenden Werte: 0,72 Ncm^{-1}, 1,05 Ncm^{-1} und 1,23 Ncm^{-1}. Um einen konsistenten Vergleich der drei intermetallischen Verbindungen zu ermöglichen, sollte deshalb der Wert für eine Fe-Sn-Einfachbindung um die Differenz der chlor- und methylsubstituierten Verbindungen (Δ = 0,51 Ncm^{-1}) des Kobalts erniedrigt wer-

den. Das bedeutet, dass die Drei-Zentren-Wechselwirkung im $FeSn_2$ mit 0,6 Ncm^{-1} so stark ist wie eine Fe-Sn-Einfachbindung. Für die Co-Sn-Co-Bindung ergibt sich aus vorstehenden Werten eine Bindungsordnung von 0,7. Eine Zunahme der Bindungsstärken der *T*-Sn-*T*-Bindungen beim Übergang vom $MnSn_2$ zum $CoSn_2$, wie sie aufgrund von Abstandsänderungen und kleiner werdender Quadrupolaufspaltungen postuliert wurde, kann durch die Raman-Daten nicht bestätigt werden[145].

3.2.5.3 Bindungsmodell

In der Literatur wurden bislang von H. Nowotny und K. Schubert[33] die hier aufgefundenen Zinn-Netze und Mangan-Ketten in den Verbindungen $MnSn_2$ und $FeSn_2$ aufgrund der Abstände der Atome postuliert. Zwischen den Baugruppen wurden ionische Wechselwirkungen angenommen.

Für die Gruppe der Stannide ergibt sich nach Analyse der ELF-Berechnungen, der Raman-Spektren sowie der geometrischen Gegebenheiten ein einheitliches Bindungsmodell. Den hier aufgeführten Untersuchungen zufolge existieren in den Verbindungen vier unterschiedliche kovalente Wechselwirkungen (*d*1(Sn-Sn), *d*2(Sn-Sn), *d*5(*T*-Sn-*T*) und *d*6(*T*-*T*)). Die ermittelten Bindungsstärken der Wechselwirkungen *d*1, *d*2 und *d*5 nehmen vom $MnSn_2$ zum $FeSn_2$ zu und beim Übergang zum $CoSn_2$, mit Ausnahme der Kraftkonstante von *d*1, wieder ab.

Die kurze Bindung zwischen den Zinn-Atomen lässt sich aufgrund der ELF-Ergebnisse als eine Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung beschreiben, die den Raman-Untersuchungen zufolge jedoch nicht die Stärke einer solchen aufweist. Die etwas längere Sn-Sn-Bindung *d*2 enthält deutlich weniger als zwei Elektronen, was sich aber nicht in den ermittelten Bindungsstärken niederschlägt. Bei der *T*-Sn-*T*-Wechselwirkung handelt es sich um eine Drei-Zentren-Bindung. Diese Bindung ist den ELF-Berechnungen zufolge teilweise kovalent, und nicht ionisch wie von H. Nowotny und K. Schubert angenommen. Die Bindung ist fast so stark wie eine *T*-Sn-Einfachbindung. Zusätzlich treten Bindungen zwischen den *T*-Atomen auf, und somit ist die Topologie der chemischen Bindung der in der Literatur sehr ähnlich.

Schließlich zeigen die Verbindungen noch metallische Leitfähigkeit in allen drei Raumrichtungen, bzw. entlang der kristallographischen *c*-Achse im Fall des $FeSn_2$, was auf freie Ladungsträger schließen lässt. Demnach nimmt beim Übergang von $MnSn_2$ zum $CoSn_2$ die Ladungsträgerkonzentration zu.

Aufgrund der Untersuchungen ist es möglich, eine bezüglich der chemischen Bindung aussagekräftige Darstellung der Verbindungen zu entwickeln. Die Sn-Atome bilden wabenförmige

6^3-Netze aus, die sich gegenseitig durchdringen, und die *T*-Atome werden entlang der *c*-Achse zu Ketten verknüpft. Beide Baugruppen werden durch Drei-Zentren-Bindungen zusammengehalten (vgl. Abbildung 3-43).

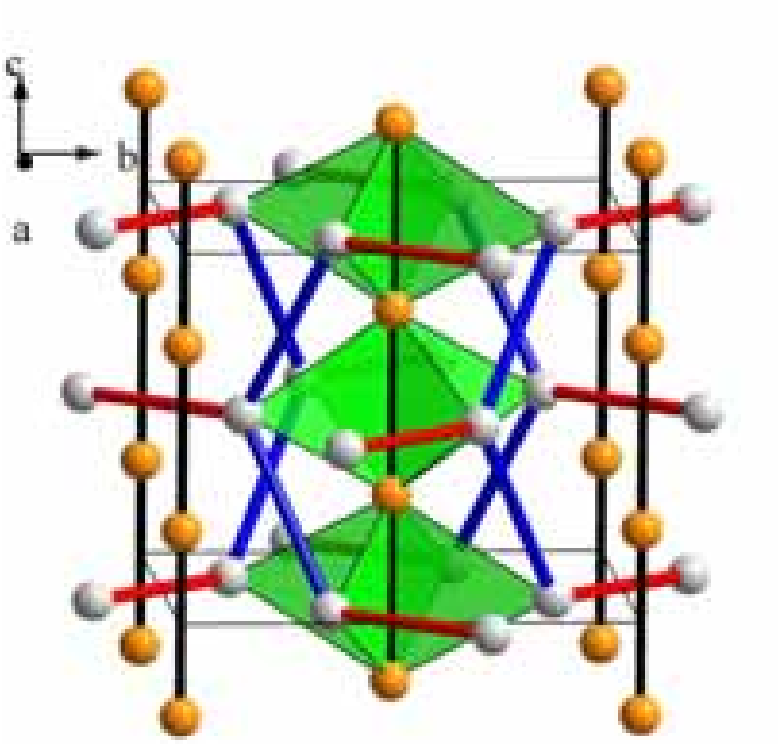


Abbildung 3-43: Darstellung der chemischen Bindung in den Verbindungen $MnSn_2$, $FeSn_2$ und $CoSn_2$ (*T*: kupferfarben, Sn: silbern). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Drei-Zentren-Bindungen nur für die zentrale *T*-Kette dargestellt.

Es stellt sich nun die Frage, ob das erstellte Bindungsmodell durch weitere Untersuchungen in der Literatur bestätigt werden kann. Hierzu kann die Vielzahl von Mößbauer-Untersuchungen an den drei TSn_2-Verbindungen herangezogen werden. Aus diesen können aufgrund der ermittelten Isomerieverschiebung δ und der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q (oder einfach Δ) Aussagen über die vorliegenden Bindungsverhältnisse getroffen werden. Eine gute Einführung in die Mößbauer-Spektroskopie geben die Veröffentlichungen von P. Gütlich [144,195,196].
Die Isomerieverschiebung

$$\delta = k\left(\frac{\delta R}{R}\right)\left[|\Psi(0)|_A^{\,2} - |\Psi(0)|_S^{\,2}\right]$$

repräsentiert die Änderung der Ladungsdichte der Probe $|\Psi(0)|_A^{\,2}$ bezüglich der Ladungsdichte einer Referenz $|\Psi(0)|_S^{\,2}$ am betrachteten Kern, *k* ist eine Konstante und $\delta R/R$ gibt die prozentuale Änderung des Kernradius beim Übergang in den angeregten Zustand wieder. Da nur

Elektronen mit *s*-Charakter eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern besitzen, ist es hauptsächlich die *s*-Elektronendichte, die die Isomerieverschiebung verursacht. Eine Änderung der Elektronendichte am Kern kann durch zwei unterschiedliche Vorgänge geschehen: zum einen direkt durch die Besetzung der *s*-Orbitale in der Valenzschale, zum anderen indirekt durch Änderung der Abschirmung der *s*-Elektronen durch Variation der Besetzung der *p*-, *d*- oder *f*-Zustände in der Valenzschale. Für die Richtung der Isomerieverschiebung ist nicht nur die Änderung der Ladungsdichte, sondern auch das Vorzeichen des Terms $\delta R/R$ entscheidend.

Aus der Quadrupolaufspaltung lässt sich, ähnlich wie aus der Quadrupolkopplungskonstante der NMR-Messungen, die *z*-Komponente V_{zz} des elektrischen Feldgradienten (EFG) ermitteln. Dabei müssen für das Auftreten einer Quadrupolaufspaltung ΔE_Q zwei Bedingungen erfüllt sein. Erstens muss der Grundzustand und/oder der angeregte Zustand einen Kernspin von $I > 1/2$ besitzen und zweitens muss der EFG von null verschieden sein. Sind diese Bedingungen erfüllt, so kann aufgrund des Zusammenhangs

$$\Delta E_Q = E_Q(m_1) - E_Q(m_2)$$

mit

$$E_Q(m_i) = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}\left[3m_i^2 - I(I+1)\right]\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}$$

die *z*-Komponente V_{zz} des EFG ermittelt werden. In obiger Formel steht *e* für die Elementarladung, *Q* für das Quadrupolmoment des betrachteten Kerns im angeregten Zustand, *I* für den Kernspin im angeregten Zustand, η für den Asymmetrieparameter und m_i für die magnetische Kernspinquantenzahl[144]. Der EFG kann, wie bereits im Kapitel 3.1.5.3 erläutert, bei den hier vorliegenden Verbindungen Hinweise auf die Existenz von kovalenten Bindungen geben.

Da sowohl ^{57}Fe, als auch ^{119}Sn einen Kernspin von $I = 3/2$ im angeregten Zustand besitzen[144], kann an beiden Kernen eine Quadrupolaufspaltung ΔE_Q beobachtet werden, sofern der elektrische Feldgradient (EFG) ungleich null ist. Das Verhältnis $\delta R/R$ ist bei ^{57}Fe kleiner null ($\delta R/R(^{119}\text{Sn}) > 0$), so dass mit zunehmender Ladungsdichte am Kernort ein negativeres (positiveres) δ erwartet wird[144].

Die Aussagen zur chemischen Bindung aus den Mößbauer-Befunden werden für die drei Verbindungen von G. Le Caër, B. Malaman, G. Venturini, D. Fruchart und B. Roques[145] am ausführlichsten diskutiert und die meiste Literatur zusammengefasst. Nicht erwähnt sind die Arbeiten von M. A. Abidov, R. N. Kuz´min und S. V. Nikitina[197] sowie V. A. Golovnin, S. B. Zezin und R. N. Kuz´min[198] zu Untersuchungen an $MnSn_2$ und von V. I. Nikolaev und V. S.

Rusakov[199], A. M. Van der Kraan und K. H. J. Buschow[200] sowie G. Venturini, B. Malaman, G. Le Caër und D. Fruchart[182] zu Untersuchungen an $FeSn_2$. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 3-45 zusammengefasst.

Tabelle 3-45: Mößbauer-Parameter für die Verbindungen $MnSn_2$, $FeSn_2$ und $CoSn_2$ (in mms^{-1}). Die Isomerieverschiebungen sind relativ zu β-Sn bzw. α-Fe angegeben.

Verbindung	ΔE_Q(Sn)	δ(Sn)	ΔE_Q(Fe)	δ(Fe)
$MnSn_2$	1,05(6)	– 0,30(5)	-	-
$FeSn_2$	0,86(2)	– 0,4(1)	0,00(1)	0,64(1)
$CoSn_2$	0,78(3)	-	-	-

Nach G. Fabri, E. Germagnoli, M. Musci und G. C. Locati[201] spricht die Isomerieverschiebung der Zinn-Atome im $FeSn_2$ für eine ähnliche Elektronenkonfiguration wie im α-Zinn (δ = – 0,6 mms^{-1} mit $\delta(BaSnO_3)$ = – 2,7 mms^{-1} bezogen auf β-Sn[202]; $5s5p^3$) und die beobachtete Quadrupolaufspaltung deutet auf kovalente Anteile in den Bindungen zu den benachbarten Atomen des Zinns hin, wobei die Autoren sich ausschließlich auf die Fe-Sn-Wechselwirkungen festlegen. Diese Interpretation der ^{119}Sn-Mößbauer-Spektren wird auch von anderen Autoren vertreten[145,203,204]. Allerdings kann die Quadrupolaufspaltung auch allein durch die homoatomaren Zinn-Wechselwirkungen qualitativ erklärt werden. Somit wird das aus der ELF erhaltene Bild der zumindest partiell kovalenten Sn-Sn- und Fe-Sn-Fe-Wechselwirkungen durch die Ergebnisse der Mößbauer-Untersuchungen gestützt.

Interessant ist, dass im ^{57}Fe Mößbauer-Spektrum keine Quadrupolaufspaltung beobachtet wird[145,203-205]. Dies deutet auf eine sehr wenig anisotrope Verteilung der Elektronen am Kernort hin, welche drei unterschiedliche Ursachen haben kann: Zum einen kann die Fe-Fe-Wechselwirkungen in Richtung der *c*-Achse ungefähr den gleichen Beitrag zur Elektronenverteilung liefern wie die Drei-Zentren-Wechselwirkungen, so dass zufällig eine annähernd isotrope Elektronenverteilung resultiert. Andererseits ist es jedoch auch möglich, dass die Wechselwirkung Fe-Sn einen überwiegend ionischen Charakter besitzt, woraus eine schwach anisotrope Elektronenverteilung resultiert. Schließlich können auch die vorhandenen freien Elektronen (vgl. Kapitel 3.2.3.2) einen Abschirmeffekt verursachen, wodurch der Einfluss der partiell lokalisierten Drei-Zentren-Bindung abgeschwächt wird und somit ein sehr schwacher EFG resultiert. Aufgrund der ELF-Berechnungen kann die erste Möglichkeit ausgeschlossen werden, da die Fe-Fe-Wechselwirkung weniger als 0,1 Elektronen im Basin aufweist. Eine

überwiegend ionische Wechselwirkung zwischen Eisen- und Zinn-Atomen spricht gegen das Bild einer gerichteten Bindung, das aus den ELF-Berechnungen erhalten wird. Dass der Einfluss der kovalenten Bindungen durch delokalisierte Ladungsträger abgeschirmt wird, ist im Einklang mit den ELF-Berechnungen. Dieses Bild der Drei-Zentren-Wechselwirkung wird durch nicht spin-polarisierte Berechnungen der Ladungsdichteverteilung in den Verbindungen $MnSn_2$ und $CoSn_2$ gestützt[206], die die gleichen Wechselwirkungen wie die ELF zeigen. Demnach besitzen die homoatomaren Wechselwirkungen kovalenten Charakter, die heteroatomaren hingegen zusätzlich metallischen Charakter.

Vergleicht man den Gang der Quadrupolaufspaltung der Verbindungen, so fällt auf, dass diese vom $MnSn_2$ zum $CoSn_2$ hin abnimmt. Für diese Abnahme gibt es zwei mögliche Ursachen: Erstens könnte sie durch eine symmetrischere Ladungsverteilung in den ELF-Basins des jeweiligen Atoms der Verbindungen verursacht sein.

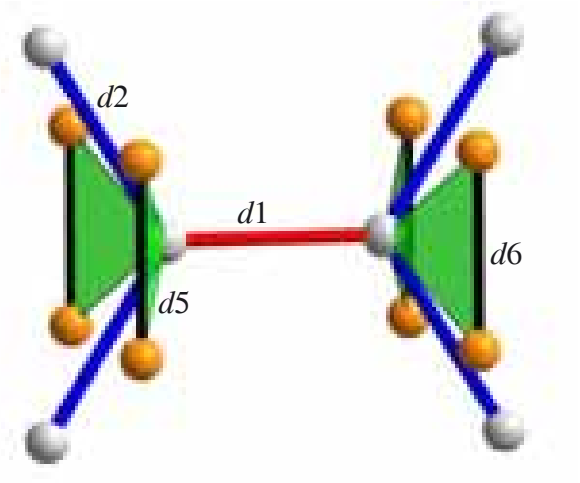


Abbildung 3-44: Umgebung der Zinn-Atome im *T*Sn$_2$.

Nach den ELF-Untersuchungen weisen die verschiedenen Basins bei $MnSn_2$ die folgenden Elektronenzahlen auf: *d*1(Sn-Sn): 1,6 Elektronen, *d*2(Sn-Sn): 1,2 Elektronen, *d*5-*d*6-*d*5 (Mn-Sn-Mn): 1,5 Elektronen und *d*6(Mn-Mn): 0,1 Elektronen. Betrachtet man Abbildung 3-44, so halten sich beim $MnSn_2$ auf der dem Abstand *d*1 abgewandten Seite des Sn-Atoms deutlich mehr Elektronen auf. Wenn diese Ladungsverteilung symmetrischer werden soll, so muß die Population des Basins auf dem Abstand *d*1 zunehmen und/oder die Populationen der Basins *d*2 und *d*5-*d*6-*d*5 abnehmen. Dies ist aber nicht der Fall, wie ein Blick in Tabelle 3-40 zeigt. Eine andere Erklärung wäre eine zunehmende Abschirmung des Einflusses der bindenden Elektronen durch eine ansteigende Ladungsträgerkonzentration. Wie die Hall-Messungen zeigen findet beim Übergang vom $MnSn_2$ zum $CoSn_2$, im Rahmen der Ein-Band-Näherung,

tatsächlich eine starke Zunahme der Ladungsträger statt. Für $FeSn_2$ fehlen allerdings die für diese Aussage nötigen Daten. Wie diese Überlegungen zeigen, sind in allen drei Verbindungen kovalente Bindungen unter Beteiligung der Sn-Atome anzunehmen[145,182], wodurch das hier erstellte Modell der chemischen Bindung gestützt wird.

3.2.6 Zusammenfassung

Bei den Verbindungen $MnSn_2$, $FeSn_2$ und $CoSn_2$ handelt es sich um metallische Leiter, die silberfarbenen, metallischen Glanz besitzen und sehr spröde sind. Die Gitterparameter betragen für $MnSn_2$ a = 6,6616(1) Å und c = 5,4396(6) Å, für $FeSn_2$ a = 6,533(1) Å und c = 5,320(2) Å und für $CoSn_2$ a = 6,361(4) Å und c = 5,4581(6) Å. Keine der Verbindungen besitzt eine signifikante Breite des Homogenitätsbereiches, wie WDX-Untersuchungen und Gitterparameterbestimmungen an zweiphasigen Proben zeigen. Die Zusammensetzung der Verbindungen ist demnach 1:2 und sie zersetzen sich bei ähnlichen Temperaturen ($MnSn_2$ 555 °C; $FeSn_2$ 531 °C; $CoSn_2$ 556 °C).

Die chemische Bindung in den Verbindungen kann aufgrund von quantenchemischen Berechnungen sowie Raman- und elektrischen Messungen charakterisiert werden. Demnach bilden die Sn-Atome über die Abstände $d1$ und $d2$ kovalente, interpenetrierende 6^3-Netze aus, die Übergangsmetall-Atome hingegen über den Abstand $d6$ Ketten entlang der c-Achse. Beide Baugruppen sind durch Drei-Zentren-Wechselwirkungen verbunden (ELF-Attraktor im Dreieck $d5$-$d6$-$d5$, Kraftkonstante beschrieben durch $2{\cdot}d5$). Während die homoatomaren Sn-Sn-Wechselwirkungen kovalenter Natur sind, handelt es sich bei den Drei-Zentren-Wechselwirkungen T-Sn-T aufgrund der experimentellen und theoretischen Befunde um kovalente Bindungen, die auch durch delokalisierte Elektronen beeinflusst werden. Die Abfolge der Stärke der Bindungen variiert Raman-Untersuchungen zufolge in den Verbindungen – während im $MnSn_2$ und $FeSn_2$ $2{\cdot}d5 > d2 > d1$ gilt, ist die Abfolge im $CoSn_2$ $d1 > 2{\cdot}d5 > d2$. Das hier entwickelte Bindungsmodell wird durch Mößbauer-Messungen in der Literatur bestätigt.

3.3 Antimonide

Die untersuchten Antimonide $TiSb_2$ und VSb_2 wurden erstmals 1951 von H. Nowotny, J. Pesl und R. Funk[103,104] synthetisiert und strukturell charakterisiert.

3.3.1 Darstellung

3.3.1.1 Pulverproben

Zur Darstellung der Antimonide wurden 1,5 bis 2 g der jeweiligen Elemente (vgl. Tabelle 7-1) im entsprechenden Verhältnis in fein gepulverter Form in einem Handschuhkasten eingewogen. Nach Mischen und Pressen der Edukte wurden die resultierenden Pellets in evakuierte Quarzglasampullen eingeschmolzen und in 72 h auf 640 °C aufgeheizt. Die Proben wurden 10 bis 30 d bei 640 °C getempert und anschließend zu Einkristallen der Verbindungen umgesetzt.

3.3.1.2 Einkristalle

Die Einkristalle der Verbindungen wurden, wie im Kapitel 2.1.3.1 beschrieben, aus einer Mischung der Verbindung und dem jeweiligen Hauptgruppenelement im Verhältnis 1:10 dargestellt. Dazu wurde die Mischung in 6 h auf 1000 °C erhitzt, 24 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend in 240 h auf 620 °C abgekühlt. Nach dem langsamen Abkühlen auf Zimmertemperatur im ausgeschalteten Ofen wurde die Ampulle bei 600 °C so in den Ofen gestellt, dass das obere Ende durch eine Öffnung im Ofen herausragte und somit ein Temperaturgradient an der Ampulle anlag. Nach 24 h hatte sich das überschüssige Antimon in kristalliner Form am kälteren Ende der Ampulle abgeschieden und zurück blieben Kristalle der Zielverbindungen in Form mehr oder weniger gut ausgebildeter ditetragonaler Prismen (vgl. Abbildung 3-45).

Die durch die Synthese erhaltenen, gut ausgebildeten Kristalle mit glänzenden Flächen wurden nach Justage entlang der Längs- bzw. Querachse der Prismen mit Hilfe von Weissenberg-Drehkristallaufnahmen untersucht. Aufgrund dieser Untersuchungen wurde festgestellt, dass bei den Kristallen der Verbindungen $TiSb_2$ und VSb_2 die Prismenachse der Kristalle stets mit der kristallographischen *c*-Achse übereinstimmt, während die dazu parallelen Flächen mit {100} bzw. {110}[207] indiziert werden können.

Die Kristallstrukturen der Verbindungen wurden anhand von Einkristallen untersucht. Die Messbedingungen sind in Tabelle 3-47, die Ergebnisse in Tabelle 3-46 und Tabelle 3-48 zusammengefasst.

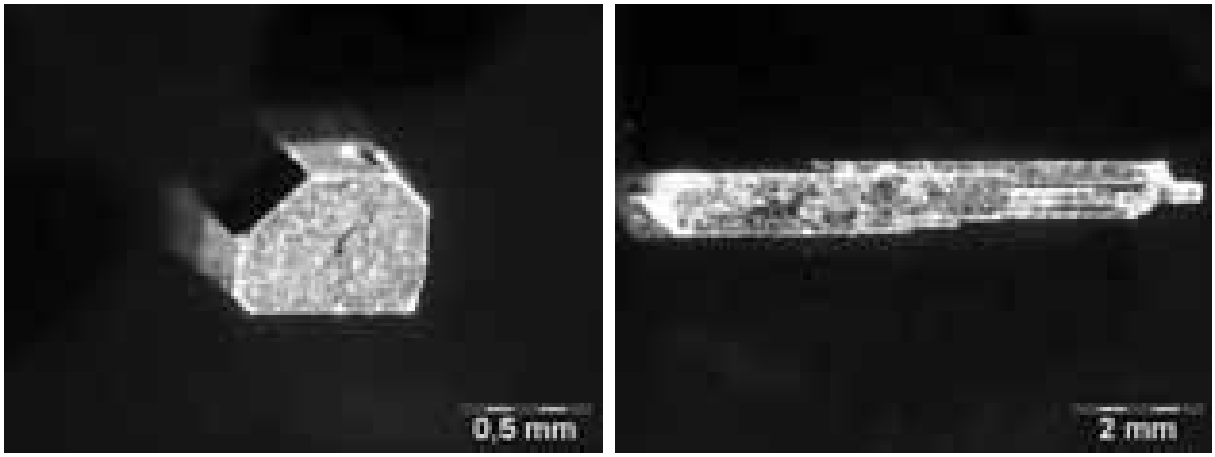


Abbildung 3-45: Lichtmikroskopische Aufnahmen eines $TiSb_2$- (links) und VSb_2-Kristalls (rechts).

Die in Tabelle 3-47 aufgeführten Gitterparameter wurden aus Pulverdiffraktogrammen von gepulverten Einkristallen mit Germanium als internem Standard ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Verbindungen im $CuAl_2$-Typ kristallisieren. Die ermittelten Strukturparameter stimmen mit früheren Bestimmungen aus Pulverdaten sehr gut überein (vgl. Tabelle 3-49)[39,103,104,208]. Allerdings konnten die *x*-Parameter der Lage 8*h* deutlich genauer bestimmt werden. Zudem zeigte sich bei der Verfeinerung der Kristallstruktur des VSb_2, im Gegensatz zu der des $TiSb_2$, eine signifikante Abweichung von der Vollbesetzung der Vanadium-Position 4*a*.

Tabelle 3-46: Orts- und Auslenkungsparameter in der Kristallstruktur von $TiSb_2$.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Ti	4*a*	0	0	1/4	0,0033(2)
Sb	8*h*	0,15159(2)	$x + 1/2$	0	0,0050(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ti	0,0031(2)	U_{11}	0,0038(3)	0	0	0
Sb	0,0039(1)	U_{11}	0,0071(2)	0	0	– 0,00030(5)

Tabelle 3-47: Messbedingungen der Einkristallstrukturanalysen.

Verbindung	$TiSb_2$	VSb_2
Kristallgröße / mm^3	0,06 · 0,04 · 0,01	0,04 · 0,03 · 0,03
Gitterparameter / Å	a = 6,6528(2)	a = 6,5538(1)
(aus Pulverdaten)	c = 5,8071(3)	c = 5,6366(2)
V / $Å^3$	257,02(1)	242,11(1)
ρ_{ber} / g/cm^3	7,531	8,087
Raumgruppe	*I*4/*mcm*	*I*4/*mcm*
Diffraktometer	Stoe IPDS	Stoe IPDS
λ / Å	0,71073	0,56086
μ / mm^{-1}	23,500	13,416
F(000)	496	500
2θ Bereich / °	4,33 bis 33,36	3,47 bis 27,74
Reflexe h; k; l	±10; –9 bis +10; ±8	–10 bis 9; ±10; ±9
Reflexe gesamt	1683	1586
Reflexe unabhängig	157	168
verfeinert gegen	F^2	F^2
Parameter	8	10
Goodness-of-Fit	1,147	1,068
R_1; wR_2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,013; 0,029	0,020; 0,054
R_1; wR_2 (alle Daten)	0,013; 0,029	0,020; 0,054
Extinktionskoeffizient	0,059(2)	0,039(7)
$\Delta\rho_{min}$; $\Delta\rho_{max}$ / $eÅ^{-3}$	–1,032; 0,949	–2,541; 1,457

Tabelle 3-48: Orts- und Auslenkungsparameter in der Kristallstruktur von VSb_2.

Atom	Lage	x	y	z	B	U_{eq}
V	4*a*	0	0	1/4	0,952(9)	0,0056(4)
Sb	8*h*	0,15566(4)	x + 1/2	0	1,00(2)	0,0062(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
V	0,0045(4)	U_{11}	0,0082(3)	0	0	0
Sb	0,0051(2)	U_{11}	0,0076(6)	0	0	0,00000(8)

Tabelle 3-49: Strukturparameter für $TiSb_2$ und VSb_2 aus der Literatur.

Verbindung	*a* / Å	*c* / Å	*x*
$TiSb_2$	6,6531(5) – 6,66(3)	5,806(3) – 5,81(5)	0,1509(5) – 0,158
VSb_2	6,5541(4) – 6,555(3)	5,63(4) – 5,6385(5)	0,1560(7) – 0,158

3.3.2 Bildungsbedingungen und Homogenitätsbereiche

Das allgemeine Vorgehen bei der Phasenanalyse wurde bereits in Kapitel 3.2.2 beschrieben und trifft hier ebenso zu.

3.3.2.1 $TiSb_2$

Es gibt in der Literatur keine Untersuchung des Homogenitätsbereiches der intermetallischen Phase $TiSb_2$. Um dieses zu bestimmen, wurden Proben mit der Zusammensetzung $Ti_{20}Sb_{80}$ und $Ti_{40}Sb_{60}$ bei 700 °C synthetisiert. Die Ergebnisse der WDX-, EDX- und röntgenographischen Untersuchungen sind in Tabelle 3-50 zusammengefasst. Die bestimmten Gitterparameter stimmen sehr gut mit denen in der Literatur überein[39,104].

Tabelle 3-50: EDX-, WDX- und röntgenographische Untersuchungsergebnisse von $TiSb_2$.

Zusammensetzung	EDX an AB_2	WDX an AB_2	*a* / Å	*c* / Å
$Ti_{20}Sb_{80}$	$Ti_{32,87}Sb_{67,13}$	$Ti_{33,1(1)}Sb_{66,9(1)}$	6,6544(3)	5,8082(5)
$Ti_{40}Sb_{60}$	$Ti_{32,88}Sb_{67,12}$	$Ti_{33,3(2)}Sb_{66,7(2)}$	6,6539(3)	5,8084(4)

In den Pulverdiffraktogrammen (Abbildung 3-46 und Abbildung 3-47) sind $TiSb_2$ und Antimon bzw. $TiSb_2$ und TiSb zu beobachten, wie es aufgrund des Phasendiagramms erwartet wird[209,210].

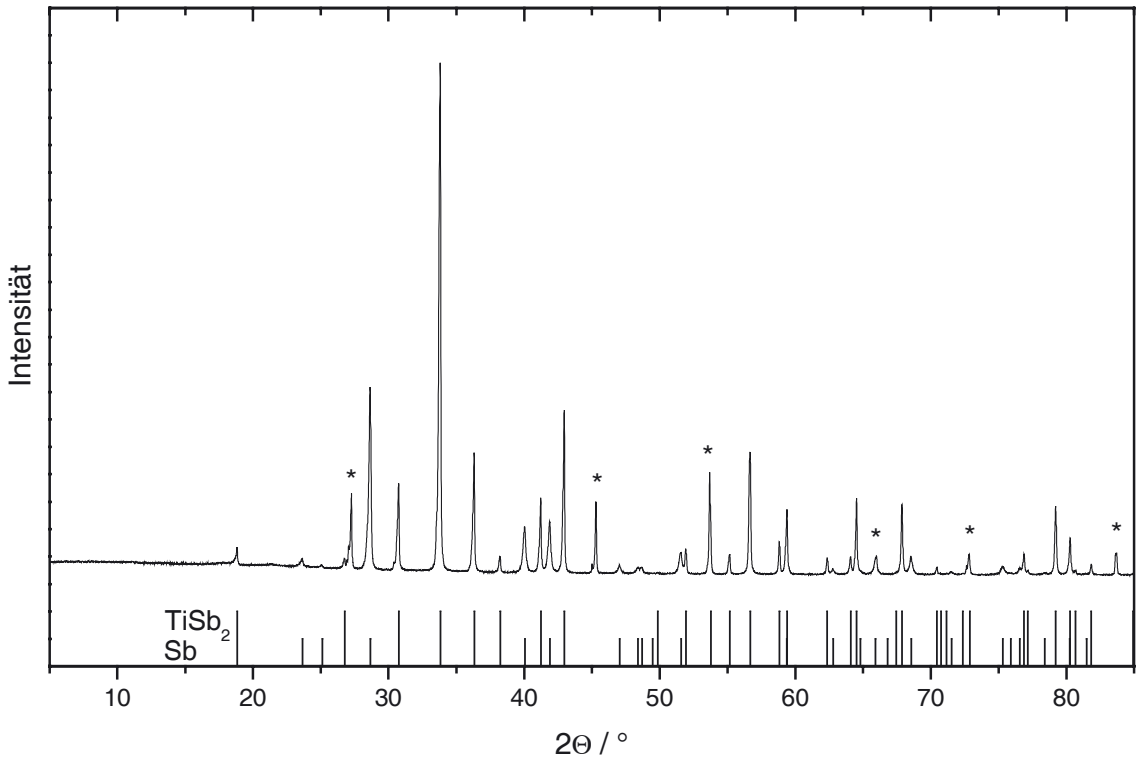


Abbildung 3-46: Pulverdiffraktogramm der Probe $Ti_{20}Sb_{80}$.

Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass die intermetallische Verbindung $TiSb_2$ bei 700 °C eine konstante Zusammensetzung aufweist[104,208]. Die Zusammensetzung der Verbindung ist WDX-Untersuchungen (chemische Elementaranalyse) zufolge $TiSb_{2,02(2)}$ ($TiSb_{2,0(1)}$) und damit im Einklang mit der Literatur[39]. Die Dichtebestimmung ergab einen Wert von 7,52(1) g/cm^3, der sehr gut mit der aus Kristallstrukturdaten berechneten Dichte von 7,530 g/cm^3 übereinstimmt.

Aus mehreren DSC-Untersuchungen, von denen eine in Abbildung 3-48 gezeigt ist, folgt eine peritektische Zersetzungstemperatur von ungefähr 1000 °C während die Liquiduskurve bei 1080 °C durchschritten wird. Der peritektische Charakter der beobachteten schwach endothermen Zersetzung konnte nicht durch röntgenographische Untersuchungen an den DSC-Proben nach Durchlaufen des DSC-Messprogrammes festgestellt werden. In den Pulverdiffraktogrammen der Proben konnten stets alle Reflexe den Phasen $TiSb_2$ und elementarem Antimon zugeordnet werden (Abbildung 3-49). Keine der antimonärmeren Nachbarphasen, TiSb[104] und Ti_5Sb_8[210], wurden beobachtet. Die peritektische Zersetzungstemperatur ist in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen (1010 °C[209]).

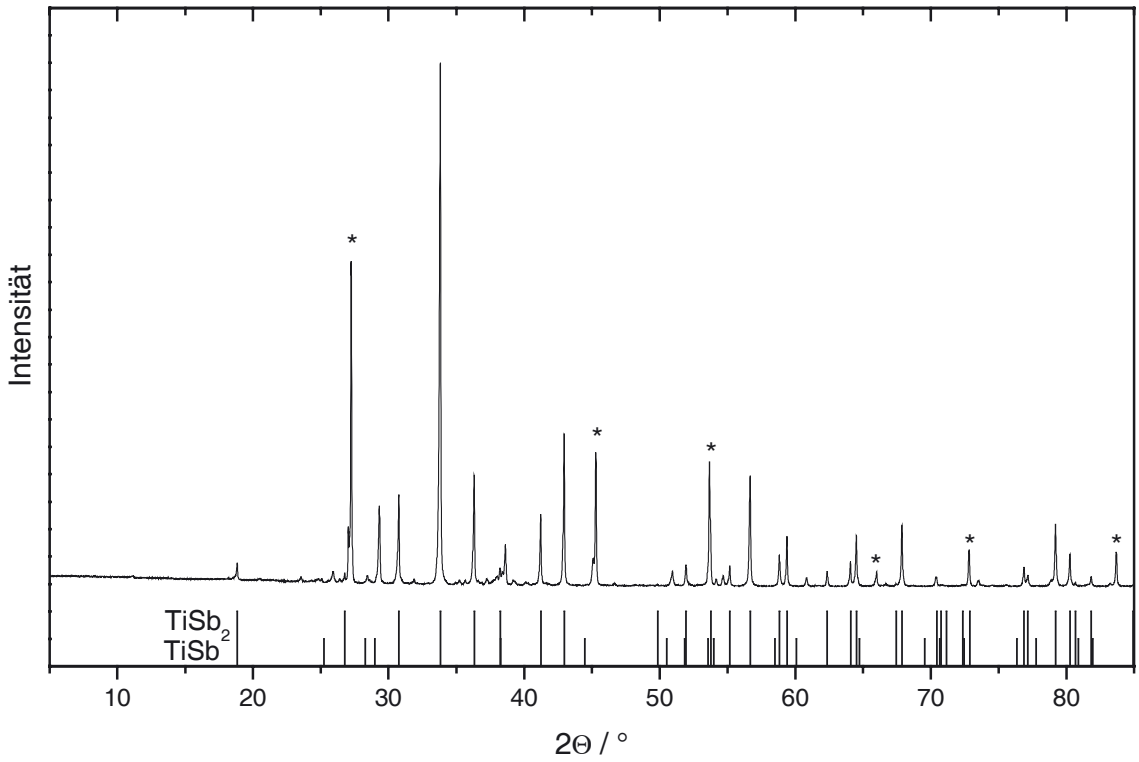


Abbildung 3-47: Pulverdiffraktogramm der Probe $Ti_{40}Sb_{60}$.

Weder die DSC-Untersuchungen noch die Literatur geben Hinweise auf eine Tieftemperaturmodifikation des $TiSb_2$. Allerdings zeichnete sich im Laufe der quantenchemischen Berechnung der Schwingungsmoden (vgl. Kapitel 3.3.4.3) ab, dass die $CuAl_2$-Struktur nicht die bei tiefen Temperaturen thermodynamisch stabile Modifikation sein könnte. Aufgrund dieser Befunde wurden Einkristalle der Verbindung 14 Monate bei 150 °C getempert, bevor an diesen nochmals die Kristallstruktur mittels Röntgenbeugung ermittelt wurde. Ein Vergleich der Strukturparameter (vgl. Tabelle 3-52) mit den oben aufgeführten zeigt keine signifikanten Abweichungen, die Struktur des $CuAl_2$-Typs mit dem Raumgruppentyp *I*4/*mcm* wird also beibehalten. Daraus folgt, dass entweder die Umwandlungstemperatur unterhalb von 150 °C liegt oder aber die Berechnungen diesbezüglich nicht aussagekräftig sind.

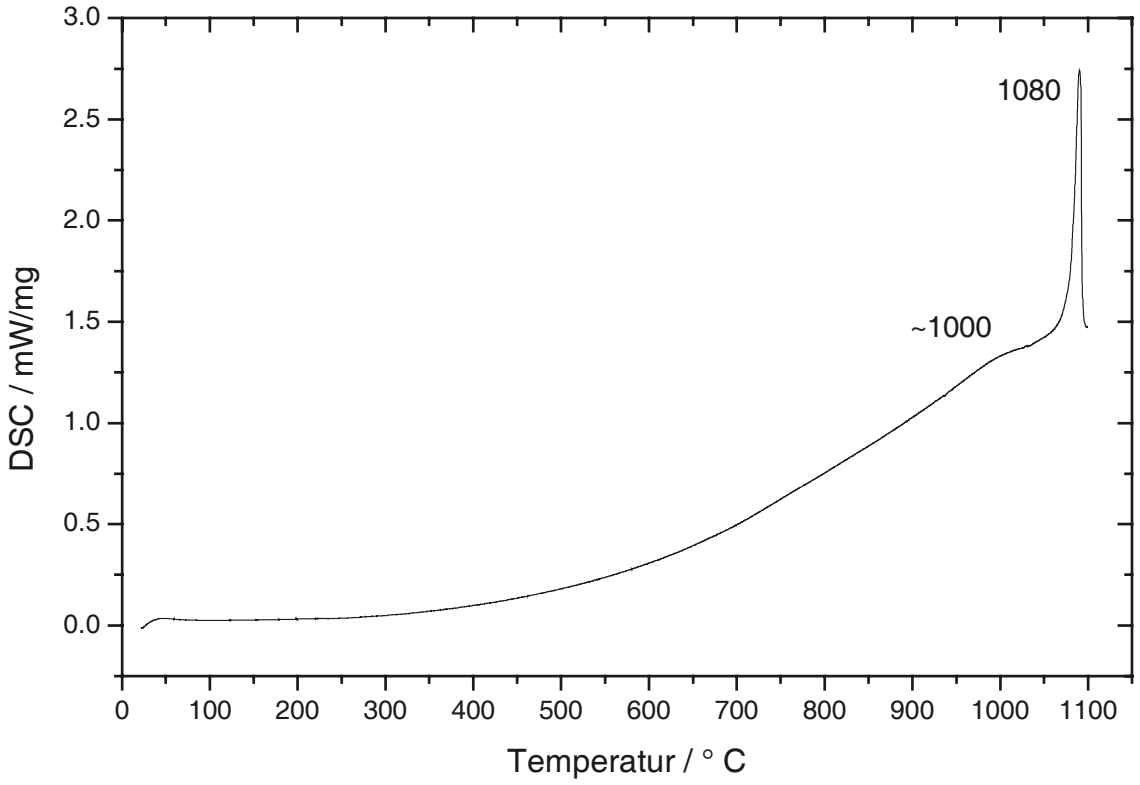


Abbildung 3-48: DSC-Aufheizkurve von $TiSb_2$.

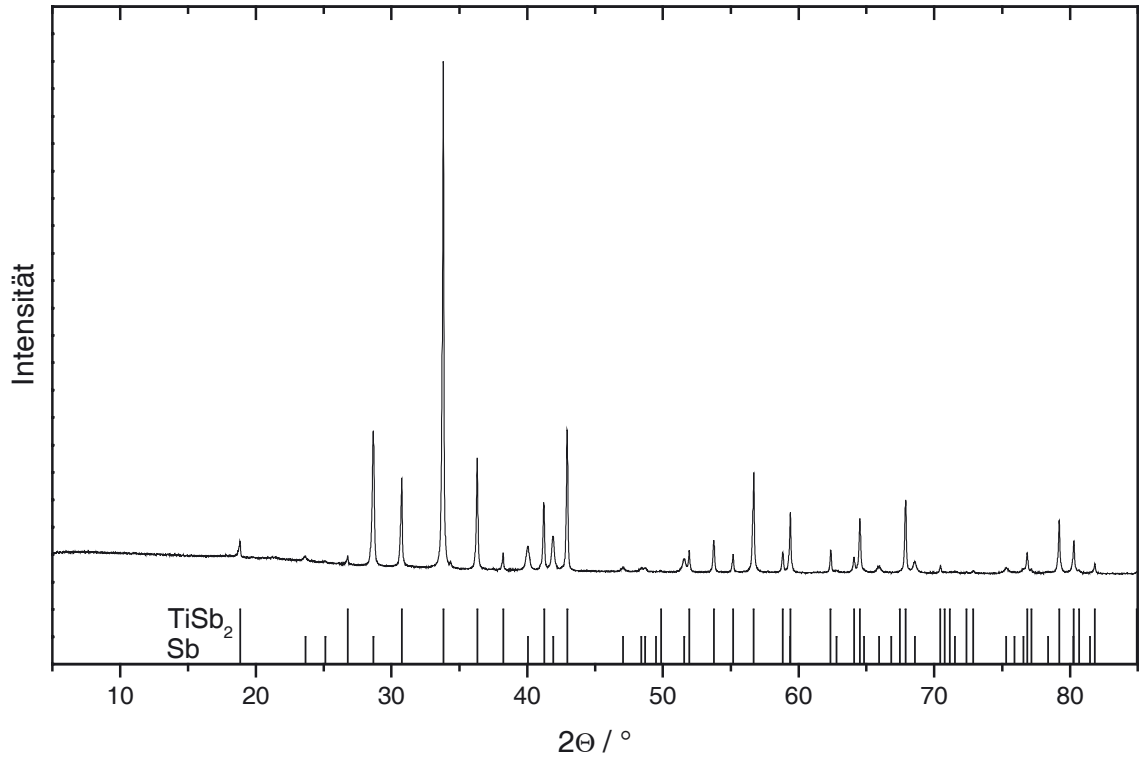


Abbildung 3-49: Pulverdiffraktogramm der $TiSb_2$-Probe nach der DSC-Untersuchung.

Tabelle 3-51: Messbedingungen der Einkristallstrukturanalysen nach Tempern bei 150 °C.

Verbindung	$TiSb_2$	VSb_2
Kristallgröße / mm^3	0,2 · 0,2 · 0,2	0,2 · 0,2 · 0,2
Gitterparameter / Å	a = 6,660(5)	a = 6,562(2)
	c = 5,818(5)	c = 5,644(3)
V / $Å^3$	258,1(4)	243,0(3)
ρ_{ber} / g/cm^3	7,500	8,049
Raumgruppe	*I*4/*mcm*	*I*4/*mcm*
Diffraktometer	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID
λ / Å	0,71073	0,71073
μ / mm^{-1}	23,405	25,417
F(000)	496	500
2θ Bereich / °	4,33 bis 71,75	4,39 bis 71,06
Reflexe h; k; l	–17 bis +13; –16 bis +17; –12 bis +8	–17 bis 15; –13 bis +11; –14 bis +11
Reflexe gesamt	3526	3242
Reflexe unabhängig	606	646
verfeinert gegen	F^2	F^2
Parameter	8	10
Goodness-of-Fit	1,208	1,037
R_1; wR_2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,026; 0,060	0,032; 0,074
R_1; wR_2 (alle Daten)	0,027; 0,060	0,033; 0,075
Extinktionskoeffizient	0,155(5)	0,057(6)
$\Delta\rho_{min}$; $\Delta\rho_{max}$ / $eÅ^{-3}$	– 3,51; 3,19	– 4,09; 6,64

Tabelle 3-52: Orts- und Lageparameter in der Kristallstruktur von $TiSb_2$ nach Tempern bei 150 °C.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Ti	4a	0	0	1/4	0,00424(8)
Sb	8h	0,15156(1)	x + 1/2	0	0,00555(5)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ti	0,00397(8)	U_{11}	0,0048(2)	0	0	0
Sb	0,00436(5)	U_{11}	0,0079(1)	0	0	0,00027(2)

3.3.2.2 VSb_2

Proben der Zusammensetzung $V_{20}Sb_{80}$ und $V_{40}Sb_{60}$ wurden über mehrere Wochen bei 700 °C synthetisiert und anschließend in Wasser auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Die Zusammensetzung der $CuAl_2$-Typ Verbindung der zweiphasigen Proben wurde mit EDX- und WDX-Analysen festgestellt und ist, zusammen mit den röntgenographischen Ergebnissen, in Tabelle 3-53 aufgeführt.

Tabelle 3-53: EDX-, WDX- und röntgenographische Untersuchungsergebnisse von VSb_2.

Zusammensetzung	EDX an AB_2	WDX an AB_2	a / Å	c / Å
$V_{20}Sb_{80}$	$V_{31,13}Sb_{68,87}$	$V_{32,13(5)}Sb_{67,87(5)}$	6,5516(1)	5,6375(2)
$V_{40}Sb_{60}$	$V_{31,90}Sb_{68,10}$	$V_{32,4(2)}Sb_{67,6(2)}$	6,5561(3)	5,6366(4)

WDX-Untersuchungen an Einkristallen, die aus einer Antimon-Schmelze synthetisiert wurden, ergaben eine Zusammensetzung von $V_{31,84(7)}Sb_{68,16(7)}$, die der Formel $V_{0,93(2)}Sb_2$ entspricht. Auch elementaranalytische Untersuchungen der Einkristalle ergaben eine Zusammensetzung, die deutlich von 1:2 abweicht (16,21(7) Gew.-% Vanadium; 86,3(8) Gew.-% Antimon entsprechend $V_{0,90(3)}Sb_2$). Zudem weisen auch Dichtemessungen an dem Material auf eine nicht ideale Zusammensetzung hin. So wurde mit 8,04(3) g/cm^3 eine Dichte bestimmt, die der Zusammensetzung $V_{0,97(4)}Sb_2$ entspricht und im Einklang mit früheren Messungen ist[208]. Aus der Einkristallstrukturanalyse ergibt sich eine Zusammensetzung von $V_{0,952(9)}Sb_{2,00(2)}$.

Bislang wurde von dem System Vanadium-Antimon kein Phasendiagramm veröffentlicht. In den zweiphasigen Pulverdiffraktogrammen der Proben zur Bestimmung des Homogenitätsbe-

reiches wurden die Reflexe von VSb_2 und $V_{15}Sb_{18}$[211] einerseits bzw. VSb_2 und Antimon andererseits beobachtet. Die Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 3-50 und Abbildung 3-51 wiedergegeben. Aus den Untersuchungsergebnissen folgt, dass VSb_2 einen sehr schmalen Homogenitätsbereich von ca. 0,3 At.-% besitzt. Dies widerspricht Daten aus der Literatur[208], nach denen es sich bei VSb_2 um eine Strichphase handelt.

Anhand von DSC-Untersuchungen an phasenreinem Material (siehe Abbildung 3-52) wurde die peritektische Zersetzungstemperatur zu 901 °C, in Einklang mit 900 °C[179], und die Temperatur des Durchschreitens der Liquiduskurve zu 939 °C bestimmt.

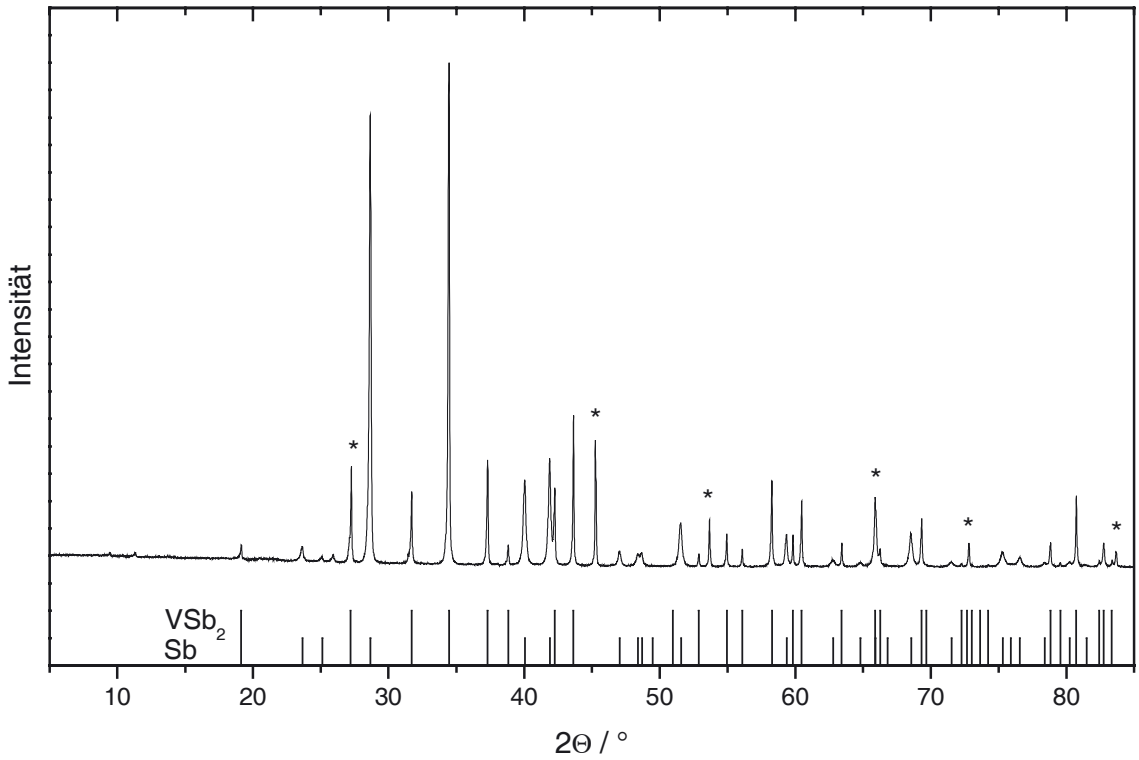


Abbildung 3-50: Pulverdiffraktogramm der Probe $V_{20}Sb_{80}$.

Durch das Auftreten der Verbindung VSb[212] im Pulverdiffraktogramm nach der DSC-Untersuchung (vgl. Abbildung 3-53), kann die peritektische Zersetzung wie folgt formuliert werden:

$$VSb_2 \overset{901\ °C}{\rightleftharpoons} VSb + L$$

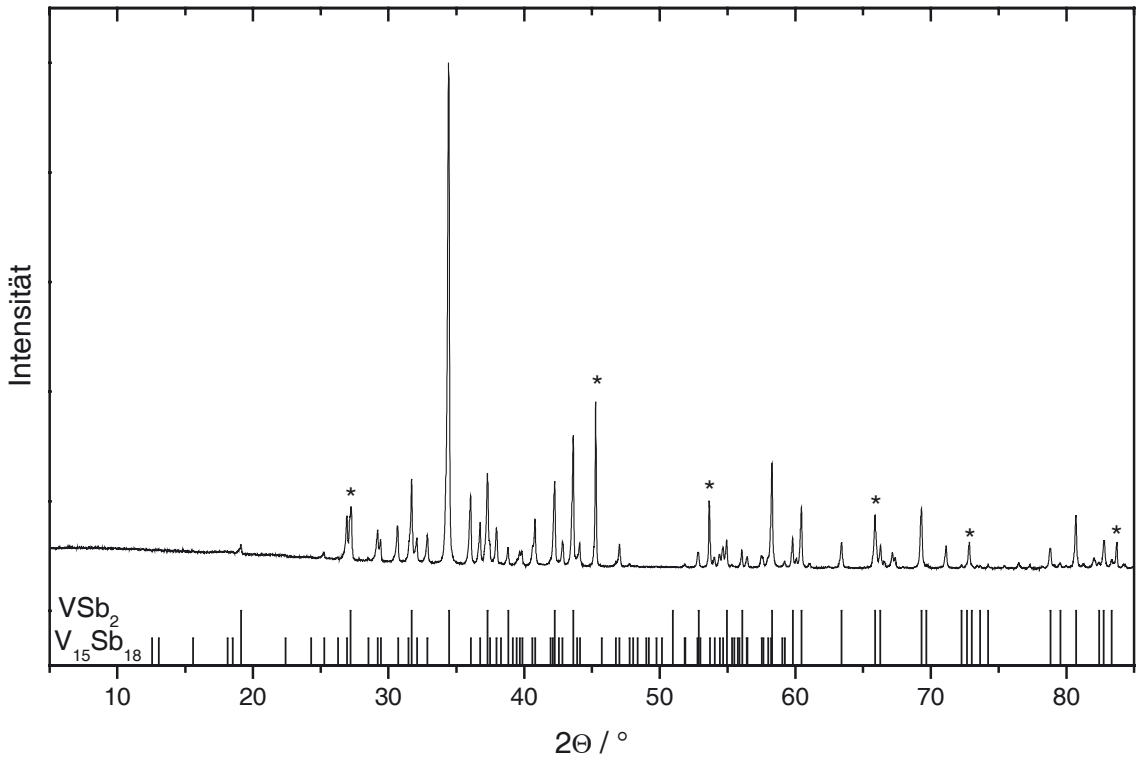


Abbildung 3-51: Pulverdiffraktogramm der Probe $V_{40}Sb_{60}$.

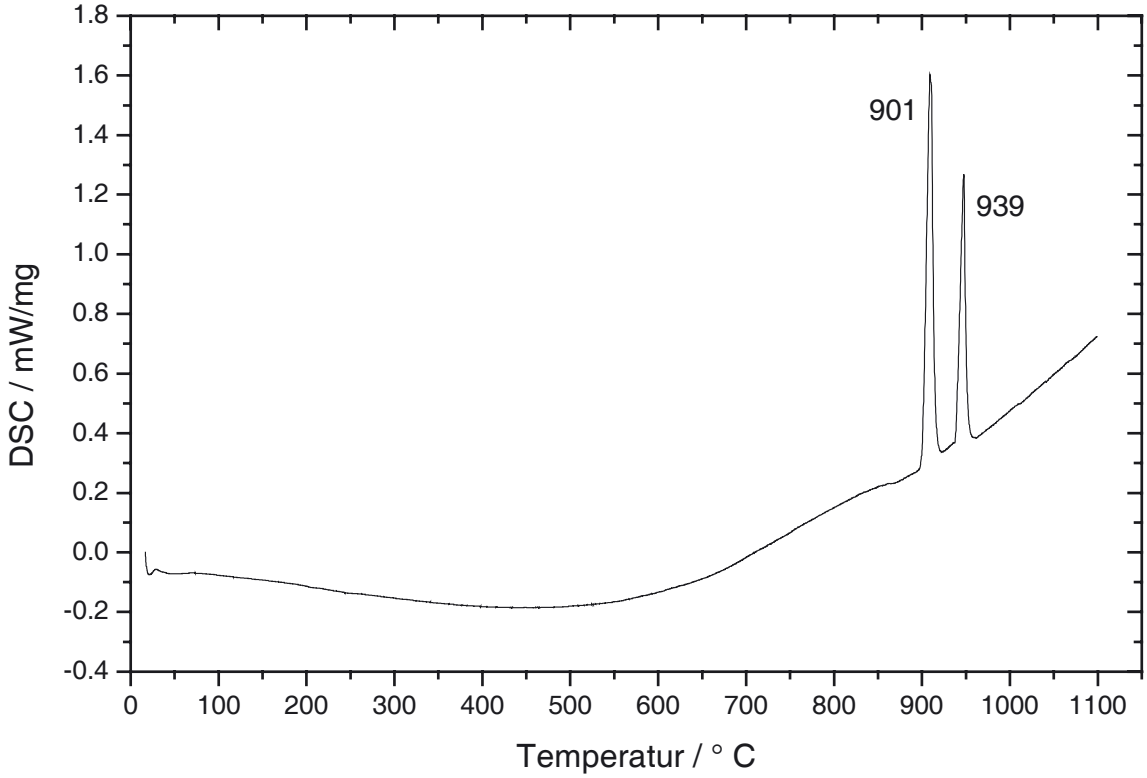


Abbildung 3-52: DSC-Aufheizkurve von VSb_2.

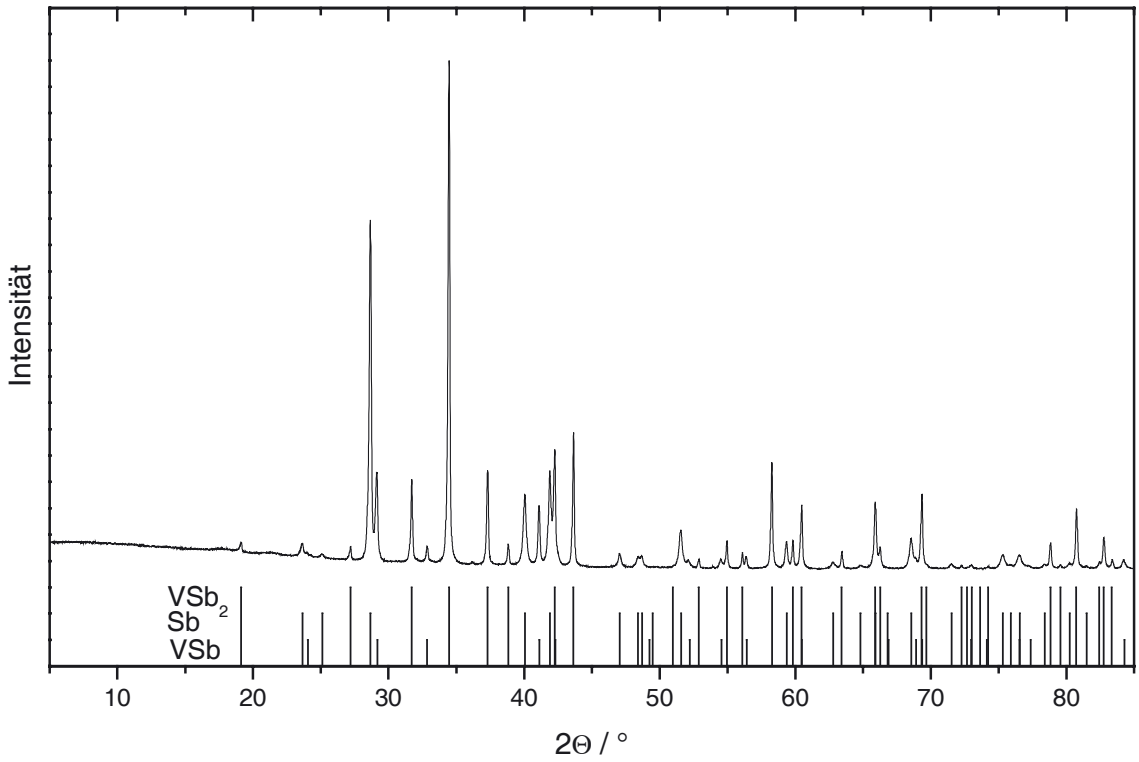


Abbildung 3-53: Pulverdiffraktogramm der VSb_2-Probe nach der DSC-Untersuchung.

Tabelle 3-54: Orts- und Auslenkungsparameter in der Kristallstruktur von VSb_2 (getempert bei 150 °C).

Atom	Lage	x	y	z	B	U_{eq}
V	4*a*	0	0	1/4	0,960(6)	0,0071(5)
Sb	8*h*	0,1558(2)	$x + 1/2$	0	1,00(1)	0,00752(5)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
V	0,0061(1)	U_{11}	0,0089(2)	0	0	0
Sb	0,00648(6)	U_{11}	0,00960(7)	0	0	– 0,0004(3)

Im Rahmen der Untersuchungen konnten keine Hinweise für eine Tieftemperaturmodifikation gefunden werden, wie sie von E. E. Havinga, H. Damsma und P. Hokkeling[39] in ihren Synthesen als Spuren beobachtet wurde, für die aber in der Literatur keinerlei strukturelle Daten vorhanden sind. Um das Auftreten einer Tieftemperaturmodifikation zu verifizieren, wurden VSb_2-Einkristalle 14 Monate bei 150 °C getempert. Ebenso wie bei der Verbindung $TiSb_2$ konnte durch Einkristallstrukturanalyse keine Tieftemperaturmodifikation nachgewiesen werden (Tabelle 3-51 und Tabelle 3-54), obwohl auch hier bei der Berechnung der Phononenfre-

quenzen (vgl. Kapitel 3.3.4.3) Hinweise auf eine Instabilität der $CuAl_2$-Struktur gefunden wurden.

3.3.3 Physikalische Eigenschaften

Sowohl $TiSb_2$ als auch VSb_2 besitzen dunklen, metallischen Glanz und sind sehr spröde. Beide Verbindungen sind gegenüber der Luft stabil. Für die physikalischen Messungen wurden entweder entsprechend präparierte oder fein verriebene Einkristalle der Verbindungen verwendet.

3.3.3.1 Hochdruck-Pulverdiffraktometrie

Um Informationen über die relative Stärke der Ti-Ti-Wechselwirkung in der Verbindung $TiSb_2$ zu erhalten, wurden druckabhängig Pulverdiffraktogramme bis 11,2 GPa aufgenommen. Da die Qualität der Diffraktogramme nicht für Strukturverfeinerungen ausreichte, wurden nur die Gitterparameter *a* und *c* ermittelt. Das druckabhängige Verhalten derselben und des *c*/*a*-Verhältnisses ist in Abbildung 3-54 gezeigt.

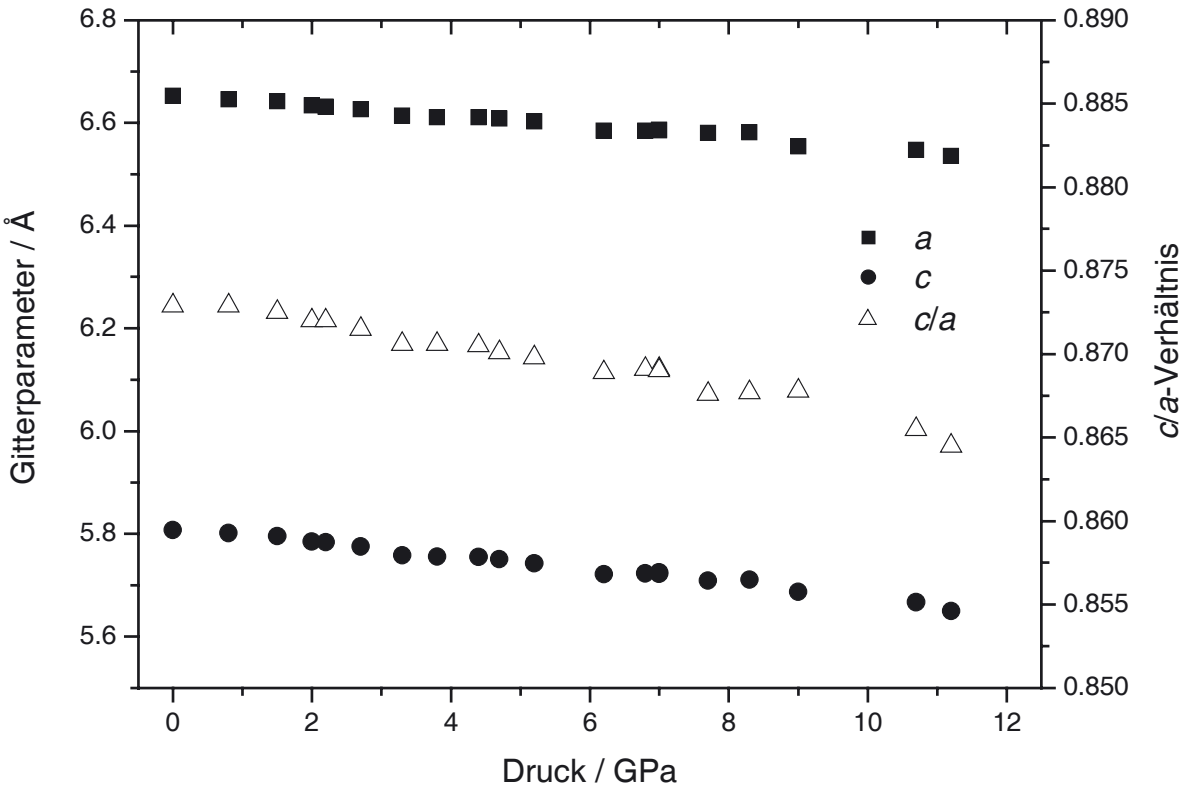


Abbildung 3-54: Druckabhängige Änderung der Gitterparameter und des *c*/*a*-Verhältnisses von $TiSb_2$.

3.3.3.2 Raman-Spektroskopie

Von beiden Verbindungen wurden polarisierte Raman-Spektren an orientierten Einkristallen aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 3-55 und Abbildung 3-56 gezeigt. Die Messzeiten für die Spektren variieren zwischen 400 s und 2000 s.

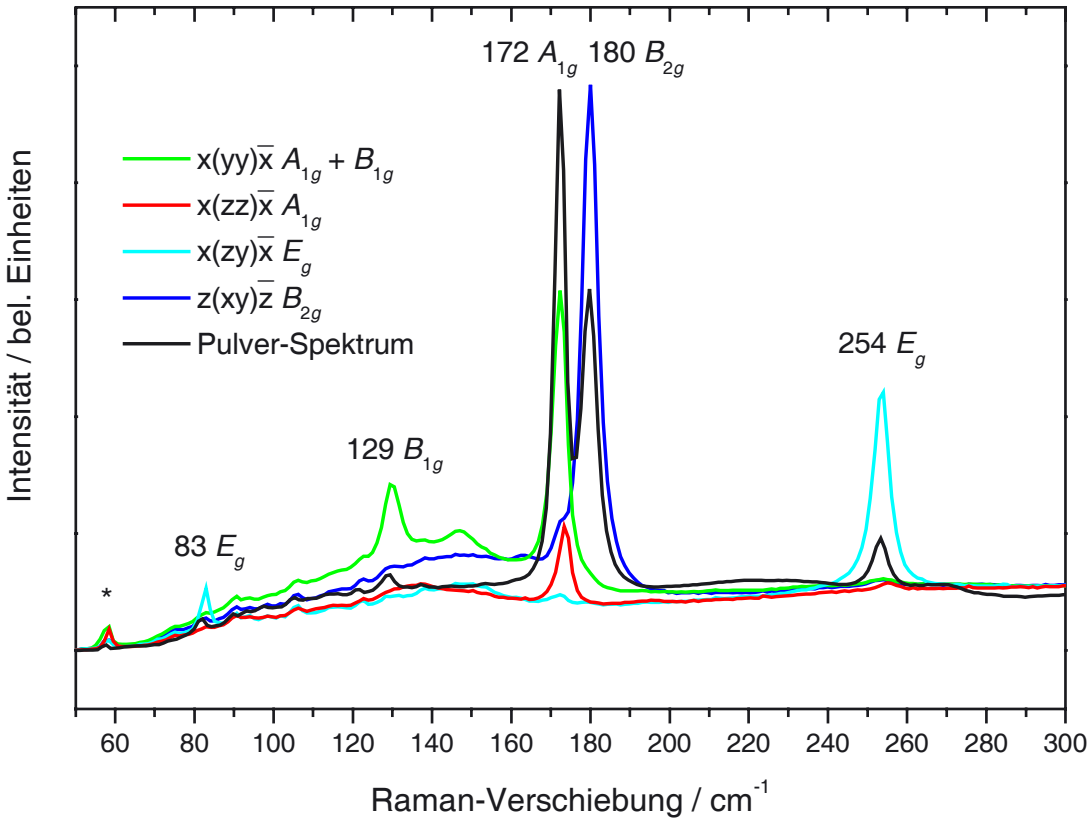


Abbildung 3-55: Raman-Spektren der Verbindung $TiSb_2$.

Wie bereits bei den anderen Verbindungen war es auch hier möglich, in beiden Fällen alle fünf Raman-aktiven Moden zu detektieren und ihre Symmetrie zu ermitteln (vgl. Tabelle 3-55 und Tabelle 3-56). Neben der Raman-Verschiebung und der Symmetrie der Schwingungen folgen aus den Pulver-Raman-Spektren auch die relativen Intensitäten der Moden sowie deren Halbwertsbreiten, die ebenfalls in den Tabellen wiedergegeben sind.

Tabelle 3-55: Ergebnisse der Raman-Messungen an $TiSb_2$.

Mode	Raman-Verschiebung / cm^{-1}	Rel. Intensität	Halbwertsbreite / cm^{-1}
A_{1g}	172	100	3
B_{1g}	129	2	3
B_{2g}	180	76	4
E_g (8*h*)	83	1	2
E_g (4*a*)	254	10	4

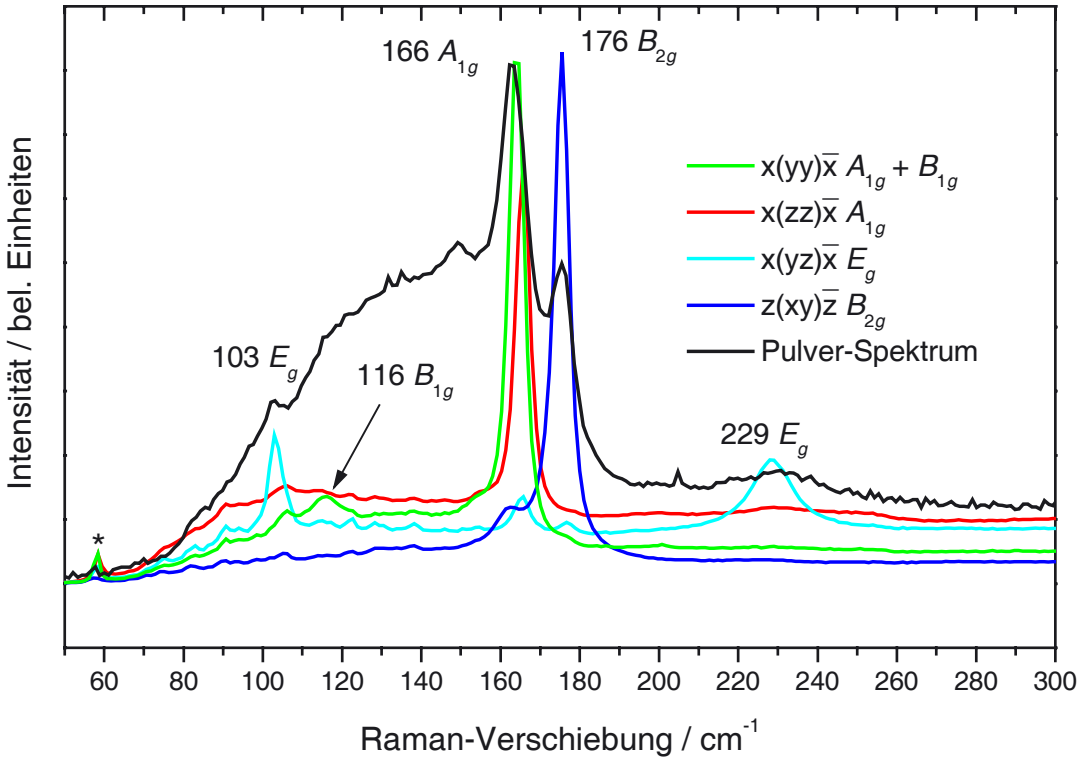


Abbildung 3-56: Raman-Spektren der Verbindung VSb_2.

Tabelle 3-56: Ergebnisse der Raman-Messungen an VSb_2.

Mode	Raman-Verschiebung / cm^{-1}	Rel. Intensität	Halbwertsbreite / cm^{-1}
A_{1g}	166	100	5
B_{1g}	116	15	8
B_{2g}	176	32	4
E_g (8*h*)	103	8	4
E_g (4*a*)	229	45	21

3.3.3.3 Hall-Effekt-Messungen

Die Temperaturabhängigkeit der Tensor-Komponenten des spezifischen Widerstandes und des Hall-Widerstandes der Verbindungen sind in Abbildung 3-57 dargestellt. Wie aufgrund der mit abnehmender Temperatur abnehmenden Werte des spezifischen Widerstandes zu erkennen ist, zeigen beide Verbindungen eine metallische Widerstandscharakteristik, wobei die Werte ungefähr um den Faktor 50 bis 80 höher sind als bei dem guten elektrischen Leiter Kupfer (ρ_{298}(Cu) = 1,55 µΩcm[127]). Keine der Verbindungen zeigt Supraleitung über 2 K im Einklang mit der Literatur[131].

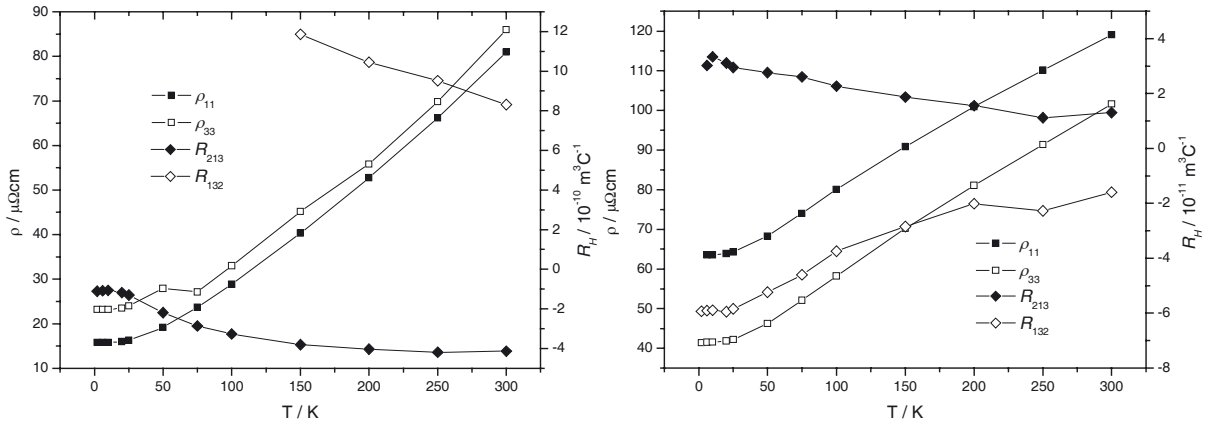


Abbildung 3-57: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes und der Hall-Tensor-Komponenten (links: $TiSb_2$, rechts: VSb_2).

In der Literatur gibt es widersprüchliche Angaben zu den Leitfähigkeiten der beiden Verbindungen. Während $TiSb_2$ und VSb_2 von mehreren Autoren[179,208] als metallischer Leiter beschrieben wird, werden dem $TiSb_2$ auch halbleitende Eigenschaften zugeschrieben[179]. Dies konnte durch die hier durchgeführten Messungen an Einkristallen nicht bestätigt werden.

Die Ladungsträgerkonzentrationen in den Verbindungen, berechnet auf Basis der Ein-Band-Näherung, sind in Tabelle 3-57 zusammengefasst. Ein Vergleich der beiden Substanzen zeigt, dass VSb_2 eine deutlich höhere Ladungsträgerkonzentration besitzt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Ein-Band-Näherung bei beiden Verbindungen nicht zutrifft (vgl. Kapitel 3.3.4.1) und die daraus erhaltenen Ergebnisse nur zum groben Vergleich verwendet werden können.

Tabelle 3-57: Art und Konzentration der Ladungsträger pro Formeleinheit bei 2 bzw. 150 K.

Verbindung	R_{132}	R_{213}
$TiSb_2$	< 1 Loch	4 Elektronen
VSb_2	6 Elektronen	12 Löcher

3.3.3.4 XAS-Spektren

Um vergleichende Aussagen über die elektronischen Zustände der Atome in den Verbindungen zu ermöglichen, wurden an phasenreinen Proben XAS-Spektren aufgenommen. Dazu wurden für die Ti-K- und V-K-Kante 4,8 mg $TiSb_2$ und 6,1 mg VSb_2 in Paraffin präpariert (vgl. Kapitel 2.2.1.4), für die Sb-L_1- bis -L_3-Kanten hingegen jeweils 5,2 mg. Damit die Spektren untereinander vergleichbar sind, wurde die Energieskala auf die Absorption der Kante des reinen Elementes normiert. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 3-58 gezeigt.

Wie man beim Vergleich der K-Kanten-Spektren bemerkt, ist die Kante des VSb_2 gegenüber der Kante des $TiSb_2$ um ca. 0,5 eV zu höheren Energien verschoben. Die größere Verschiebung der V-K-Kante kann zwei unterschiedliche Ursachen haben: erstens den Unterschied in der Elektronegativität (ΔEN) der beteiligten Elemente[213,214] und zweitens den elektronischen Zustand der betrachteten Atome[214]. Je größer ΔEN, um so weiter wird die Absorptionskante zu höheren Energien verschoben, und ebenso verhält es sich, wenn die Atome zunehmend oxidiert werden. Da ΔEN mit 0,3 im Falle des VSb_2 kleiner ist (ΔEN = 0,5 für $TiSb_2$), wird eine relative Verschiebung zu niedrigeren Energien erwartet. Die beobachtete Verschiebung zu höheren Energien deutet somit auf eine stärkere Oxidation der Vanadium-Atome im Vergleich zu den Titan-Atomen hin. Dadurch befinden sich im VSb_2 entweder mehr Elektronen am Antimon lokalisiert (also z. B. in kovalenten Sb–Sb-Bindungen) oder aber in delokalisierten Zuständen.

Hier hilft eine Betrachtung der Sb-L_1-Spektren, die den Übergang der 2*s* in die 5*p* Zustände repräsentieren. Da die 5*p*-Zustände die energetisch am niedrigsten liegenden, nur teilweise besetzten Orbitale des Antimons in den Verbindungen sind, würde man bei einer Reduktion der Antimon-Atome beim Übergang von $TiSb_2$ nach VSb_2 eine Abnahme der Übergangsintensität erwarten. Dies hängt mit der abnehmenden Übergangswahrscheinlichkeit bei stärker gefüllten Zuständen zusammen[215]. Ein Vergleich der Übergangsintensitäten der Sb-L_1-Spektren, die den lokalisierten *p*-Zuständen entsprechen[216], zeigt jedoch, dass beim VSb_2 der

Übergang intensiver ist, somit die Antimon-Atome ebenfalls stärker oxidiert sind. Damit folgt, dass sich trotz der Unterbesetzung auf der Vanadium-Position mehr Elektronen als beim $TiSb_2$ in delokalisierten Zuständen befinden. Dies ist im Einklang mit den im vorigen Kapitel bestimmten, höheren Ladungsträgerkonzentration des VSb_2. Wie zu erwarten, zeigt sich bei der Betrachtung der Sb-L_3-Spektren (Übergang 2*s* nach 4*d*) ein fast identischer Kantenverlauf, da diese Zustände in beiden Fällen komplett gefüllt sein sollten.

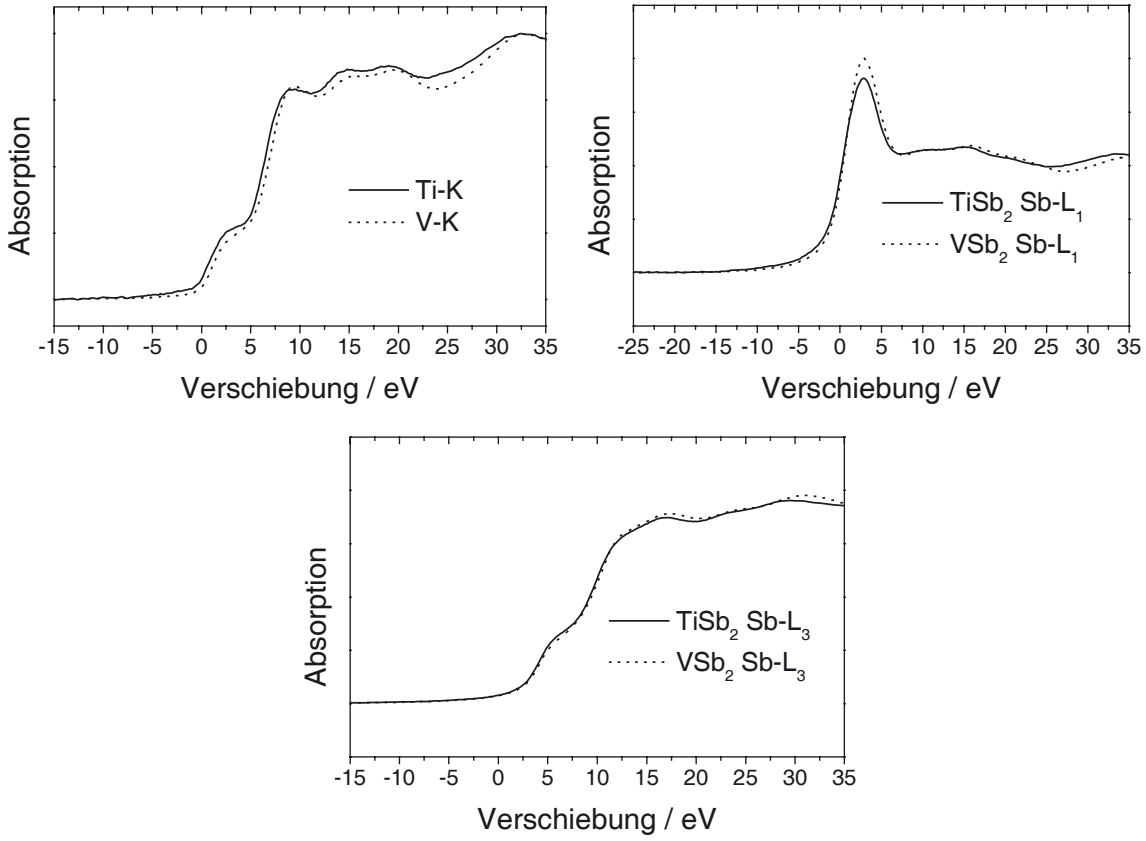


Abbildung 3-58: XAS-Spektren von $TiSb_2$ und VSb_2.

3.3.4 Quantenchemische Berechnungen

Um die experimentell ermittelten Eigenschaften der Verbindungen besser verstehen zu können, wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Nach erreichter Selbstkonsistenz wurde die Bandstruktur sowie die Density-of-States (DOS) berechnet. Daran schloss sich die Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) an, um Hinweise bezüglich kovalenter Bindungsanteile in den Verbindungen $TiSb_2$ und VSb_2 zu erhalten. Abschließend wurden mittels des Programmpaketes Wien2k[82] die Schwingungsfrequenzen der Raman-aktiven Moden der Verbindungen berechnet, um deren Symmetriezuordnung zu verifizieren.

3.3.4.1 Bandstruktur und DOS

Der Basissatz für die Berechnung mit dem TB-LMTO-ASA-Programm[77] bestand aus LMTOs für *T*(4*s*, 4*p*, 3*d*) und Sb(5*s*, 5*p*) (*T* = Übergangsmetall). Die Zustände Sb(5*d*, 4*f*) wurden downgefoldet[217].

Beim Vergleich der Bandstrukturen von $TiSb_2$ und VSb_2 (vgl. Abbildung 3-59 und Abbildung 3-60) erkennt man den abgesehen von der Lage der Fermi-Energie geringen Unterschied zwischen beiden Verbindungen.

In beiden Verbindungen mischen die *d*-Orbitale der Übergangsmetalle stark mit den *p*-Orbitalen des Antimons, was auf kovalente Wechselwirkungen hinweisen könnte. Im Falle des $TiSb_2$ resultiert daraus eine Pseudo-Bandlücke an der Fermi-Energie, die jedoch von drei Bändern mit Titan *d*- und Antimon *p*-Charakter gekreuzt wird. Beim VSb_2 ist die DOS über die Pseudo-Bandlücke hinweg mit Elektronen aufgefüllt. Geht man davon aus, dass die Pseudo-Bandlücke die bindenden und anti-bindenden Zustände separiert, so werden beim VSb_2 zunehmend antibindende Zustände gefüllt und die Bindung sollte schwächer werden. Wie im Kapitel 3.3.5.2 gezeigt wird, kann dies durch die Raman-Experimente bestätigt werden.

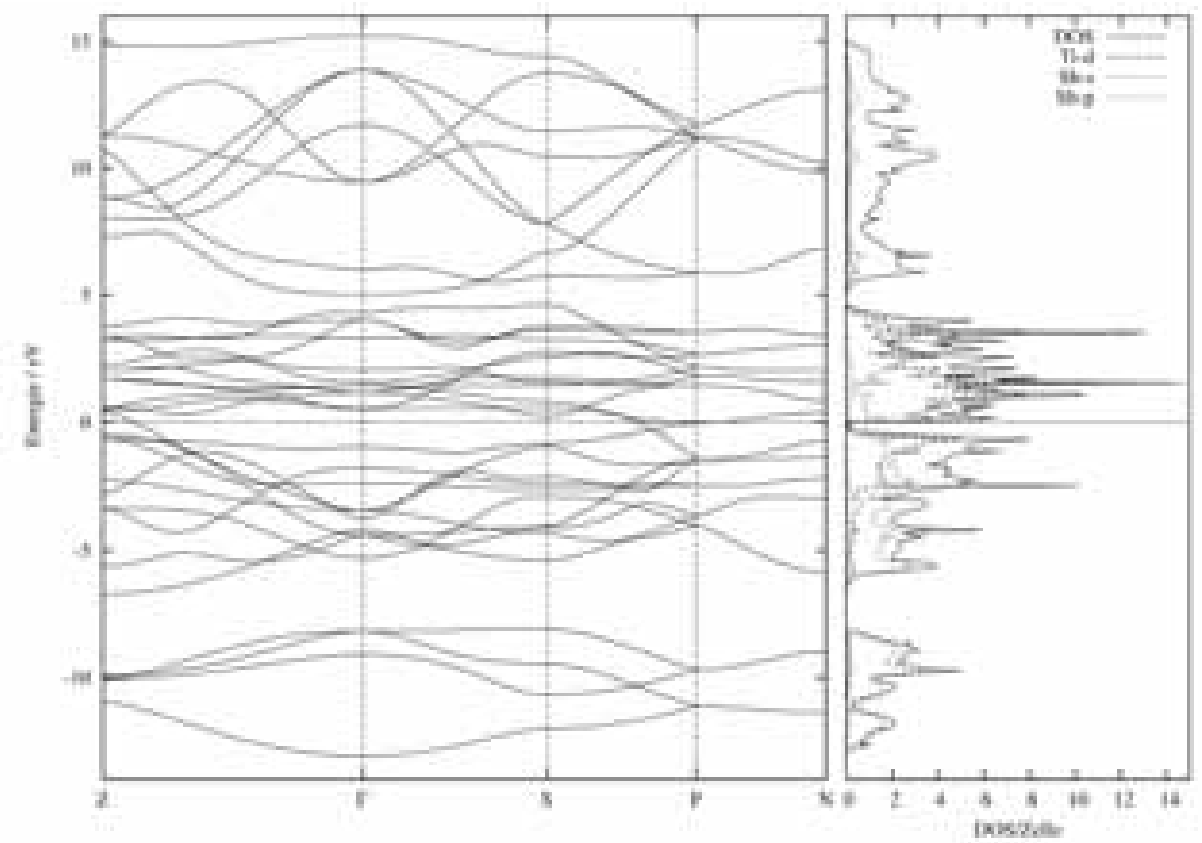


Abbildung 3-59: Bandstruktur und DOS von $TiSb_2$.

Aufgrund der Bandstruktur werden sowohl von $TiSb_2$ als auch von VSb_2 metallische Leitfähigkeit in allen drei Raumrichtungen erwartet, wie es auch im Experiment beobachtet wird (vgl. Kapitel 3.3.3.3).

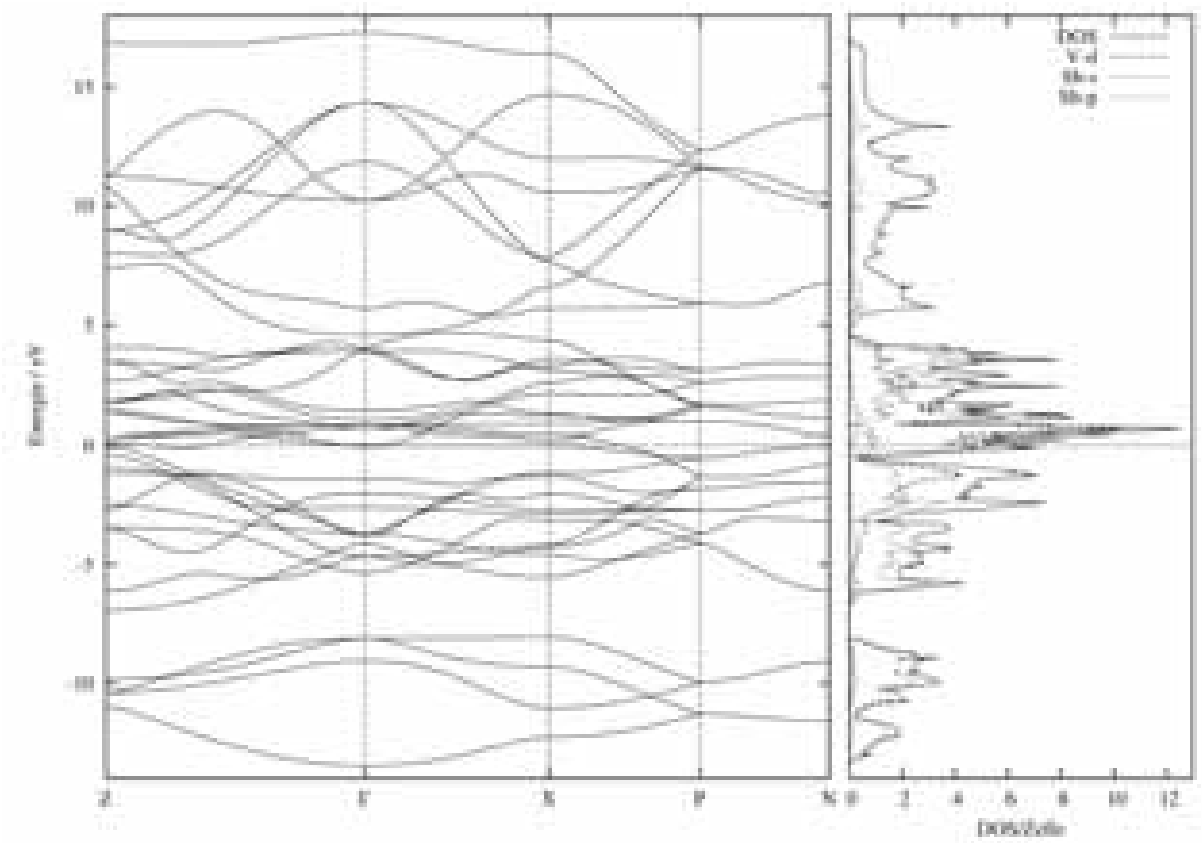


Abbildung 3-60: Bandstruktur und DOS von VSb_2.

3.3.4.2 Elektronenlokalisierungsfunktion

Die aus den ELF-Berechnungen erhaltenen, sehr ähnlichen Ergebnisse für die beiden Verbindungen sind für $TiSb_2$ in Abbildung 3-61 gezeigt und in den Verzweigungsdiagrammen[134] in Abbildung 3-62 zusammengefasst.

Im Gegensatz zu den Stanniden sind in den Antimoniden nur drei unterschiedliche Attraktoren vorhanden. Wie ein Vergleich der Verzweigungsdiagramme zeigt, unterscheidet sich die Topologie der chemischen Bindung deutlich von der des $CuAl_2$ oder der Stannide. Der Attraktor V^2(Sb, Sb) liegt auf dem Abstand *d*1. Nachdem auf dem Abstand *d*2, im Gegensatz zu den anderen Verbindungen, kein Attraktor berechnet wird, werden von den Antimoniden anstelle der zweidimensionalen 6^3-Netze nur Sb_2-Hanteln ausgebildet.

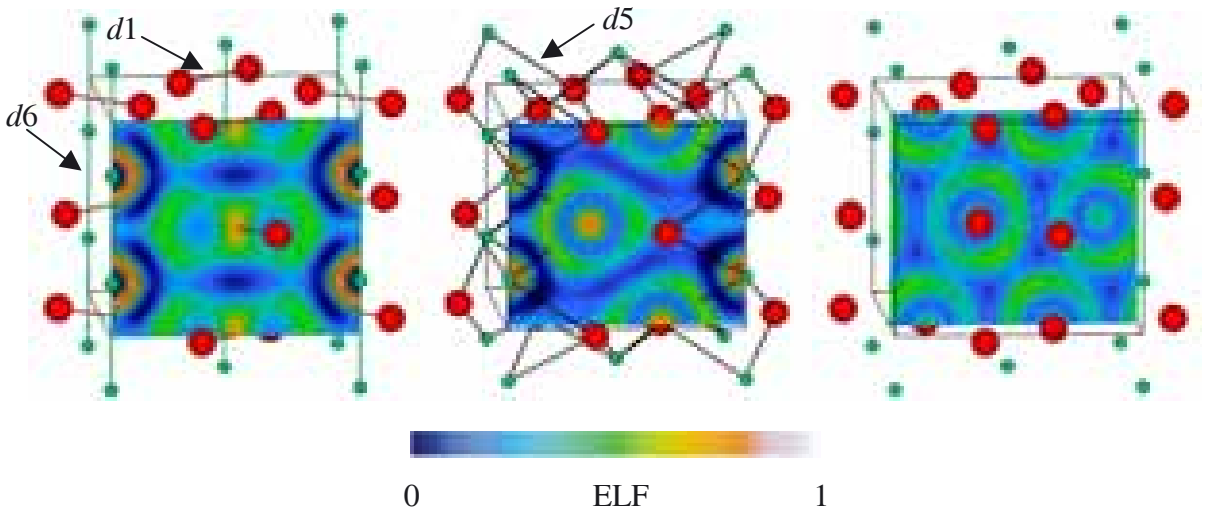


Abbildung 3-61: ELF-Diagramme der Verbindung $TiSb_2$. Die Schnitte sind so gewählt, dass sie jeweils in der Mitte der genannten Abstände zu liegen kommen.

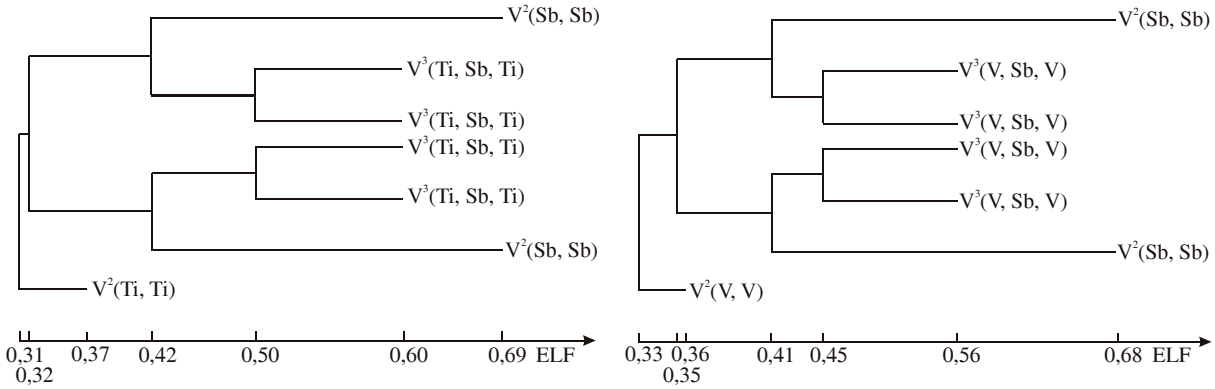


Abbildung 3-62: Verzweigungsdiagramme von $TiSb_2$ und VSb_2.

Zusätzlich zeigen auch die *T*-Atome kovalente Wechselwirkungen untereinander ($V^2(T, T)$ auf *d*6). Wie bei den anderen Verbindungen werden somit ${}^{1}_{\infty}[T]$-Ketten entlang [001] ausgebildet. Der dritte Attraktor $V^3(T, Sb, T)$ liegt im Dreieck der Abstände *d*5-*d*6-*d*5 und deutet eine Drei-Zentren-Bindung *T*-Sb-*T* an. Somit unterscheidet sich die Bindungstopologie der Antimonide von der der anderen Verbindungen durch das Fehlen des Attraktors auf dem Abstand *d*2. In Tabelle 3-58 sind die einzelnen Attraktoren, ihre ELF-Werte und die Anzahl der Elektronen *n* im Basin aufgelistet. Dabei wurde die Anzahl der Elektronen im Basin durch Integration über die Gesamtelektronendichte im Basin ermittelt. Zieht man zusätzlich die Anzahl derElektronen in den einzelnen Basins zur Interpretation der chemischen Bindung heran, so handelt es sich bei der Bindung in der Sb_2-Hantel um eine Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung. Die beiden anderen Attraktoren sind diesbezüglich nicht zu klassifizieren. Eindeutig ist jedoch, dass eine Drei-Zentren-Bindung *T*-Sb-*T* mit deutlich mehr als zwei Elektronen so-

wie eine homoatomare Zwei-Zentren-Wechselwirkung *T-T* mit einer kleinen Elektronenzahl vorliegt.

Tabelle 3-58: ELF-Basins in $TiSb_2$ und VSb_2.

Verbindung	Basin	ELF_{Max}	*n* / e
$TiSb_2$	V^2(Sb, Sb)	0,69	1,9
	V^3(Ti, Sb, Ti)	0,60	2,6
	V^2(Ti, Ti)	0,37	0,2
VSb_2	V^2(Sb, Sb)	0,68	2,0
	V^3(V, Sb, V)	0,56	2,6
	V^2(V, V)	0,36	0,2

3.3.4.3 Schwingungsfrequenzen

Zur Absicherung der Symmetriezuordnung der Raman-aktiven Schwingungsmoden wurden die Frequenzen der Raman-aktiven Moden zusätzlich durch quantenchemische Frozen-Phonon-Berechnungen an den optimierten Strukturen ermittelt. Die experimentellen und optimierten Strukturdaten sind in Tabelle 3-59 gegenübergestellt. Dabei zeigt sich, dass die optimierten Strukturen zwar das gleiche *c*/*a*-Verhältnis aufweisen, aber die berechneten Elementarzellvolumina etwas größer sind.

Tabelle 3-59: Vergleich der experimentellen und optimierten Strukturdaten der Verbindungen $TiSb_2$ und VSb_2.

Parameter	$TiSb_2$		VSb_2	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
a / Å	6,6528(2)	6,6970	6,5538(1)	6,5799
c / Å	5,8071(3)	5,8455	5,6366(2)	5,6591
x (8*h*)	0,15159(2)	0,15279	0,15566(4)	0,15697
V / $Å^3$	257,02(1)	262,17	242,11(1)	245,01
c/*a*	0,8729	0,8729	0,8601	0,8601

Die aufgrund der optimierten Strukturen berechneten Modenfrequenzen sind für die beiden Verbindungen bei vier von fünf Moden in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, wie der Vergleich in Tabelle 3-60 zeigt.

Tabelle 3-60: Vergleich der gemessenen und berechneten Raman-Verschiebungen (in cm^{-1}).

Mode	$TiSb_2$		VSb_2	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
A_{1g}	172	169	166	165
B_{1g}	129	-	116	-
B_{2g}	180	174	176	176
E_g (8*h*)	83	106	103	115
E_g (4*a*)	254	249	229	232

Abweichungen zwischen Experiment und quantenchemischer Berechnung ergeben sich allerdings bei den B_{1g}-Moden. Von diesen können die Frequenzen nicht berechnet werden, da beide Verbindungen hinsichtlich der dieser Schwingung zugrunde liegenden Atomauslenkung nicht stabil sind. Aus den Berechnungen folgt, dass es durch die aus einer Herabsetzung des *x*-Parameters resultierende Auslenkung der Atome zu einer energetisch günstigeren Anordnung der Atome kommt, es liegt also eine mechanische Instabilität vor. Als Folge der Auslenkung wird die Hälfte der kürzesten *T*-Sb-Abstände länger, während die andere verkürzt wird. Zudem verlängert sich der kürzeste Abstand zwischen zwei Antimon-Atomen durch die Auslenkung.

3.3.4.4 Hall-Tensor-Komponenten

Die quantenchemisch berechneten und experimentell bestimmten Werte der unterschiedlichen Hall-Tensor-Komponenten sind in Tabelle 3-61 gegenübergestellt. Bei näherer Betrachtung der berechneten Werte fällt auf, dass diese wiederum vom Betrag durchweg zu groß sind.

Tabelle 3-61: Vergleich der gemessenen und berechneten Komponenten des Hall-Tensors (in m^3C^{-1}).

Verbindung	R_{132}		R_{213}	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
$TiSb_2$	$1{,}2\cdot10^{-9}$	$-3{,}6\cdot10^{-9}$	$-1{,}1\cdot10^{-10}$	$6{,}8\cdot10^{-9}$
VSb_2	$-5{,}9\cdot10^{-11}$	$-2{,}6\cdot10^{-10}$	$3{,}0\cdot10^{-11}$	$-3{,}0\cdot10^{-10}$

3.3.5 Diskussion der chemischen Bindung

In diesem Kapitel werden die vorstehend beschriebenen Erkenntnisse zu einem Modell der chemischen Bindung in den beiden Verbindungen $TiSb_2$ und VSb_2 zusammengefasst.

3.3.5.1 Geometrische Betrachtungen

In Tabelle 3-62 sind die relevanten Abstände, sowie deren PBOs aufgelistet. Bei den Abständen handelt es sich jeweils um die kürzesten, bzw. um jene, die bislang in der Literatur für den $CuAl_2$-Typ als relevant betrachtet wurden (vgl. Kapitel 0). Zur Berechnung der Bindungsordnung nach Pauling (PBO) werden für die Antimonide die folgenden Einfachbindungsradien nach L. Pauling[22] zugrunde gelegt: $r(1)_{Cu}$ = 1,17 Å und $r(1)_{Al}$ = 1,25 Å.

Tabelle 3-62: Abstände und PBOs in $TiSb_2$ und VSb_2.

Abstand	$TiSb_2$		VSb_2	
	Länge / Å	PBO	Länge / Å	PBO
*d*1(Sb-Sb)	2,852	0,88	2,885	0,78
*d*2(Sb-Sb)	3,444	0,09	3,317	0,15
*d*3(Sb-Sb)	3,535	0,06	3,479	0,08
*d*4(Sb-Sb)	3,575	0,06	3,502	0,07
*d*5(*T*-Sb)	2,915	0,49	2,849	0,43
*d*6(*T*-*T*)	2,904	0,36	2,818	0,23

Bereits aus dieser rein empirischen Betrachtung folgt, dass in beiden Verbindungen nur drei Abstände bedeutsame bindende Wechselwirkungen erwarten lassen, nämlich *d*1, *d*5 und *d*6. Demnach wären die Antimon-Atome zu Hanteln, die *T*-Atome hingegen zu Ketten verknüpft. Beide Baugruppen wären durch *T*-Sb-Wechselwirkungen miteinander verbunden. Das topologische Bild bezüglich der chemischen Bindung entspricht demjenigen, das aus den ELF-Berechnungen erhalten wurde (vgl. Kapitel 3.3.4.2). Eine Ausnahme bildet allerdings wiederum die Zwei-Zentren- anstelle der Drei-Zentren-Bindung zwischen den *T*- und Sb-Atomen. Zusätzlich erkennt man anhand der PBOs der Antimon-Hanteln (*d*1), dass die aus der ELF abgeleitete Beschreibung als Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung durchaus gerechtfertigt ist. Dafür spricht auch der aufgefundene Abstand von 2,852 Å, der im Bereich der typischen Einfachbindungsabstände in Zintl-Phasen des Antimons liegt – die Abstände im $^{1}_{\infty}[Sb^{-}]$ in

den Verbindungen RbSb und CsSb betragen im Durchschnitt d = 2,853 Å[218,219]. Andere Autoren geben 2,76-2,91 Å[220] als Einfachbindungsabstand des Antimons in intermetallischen Verbindungen an[221].

3.3.5.2 Bindungsstärken

Für die Antimonide wurden jeweils zwei verschiedene Kraftkonstantenmodelle entwickelt. Das erste Modell beinhaltet drei Kraftkonstanten (Sb-Sb $d1$: longitudinal und T-Sb $d5$: longitudinal und transversal) und entspricht damit den aus der ELF und den PBOs erhaltenen Bindungsvorstellungen. Auf die Einführung einer Kraftkonstante für den T-T-Abstand $d6$ wurde wiederum bewusst verzichtet, da dieser Abstand bei den Raman-aktiven Schwingungen nicht in longitudinaler Richtung verändert wird (vgl. Abbildung 3-6). Die Drei-Zentren-Wechselwirkung wird durch zwei longitudinale und zwei transversale Kraftkonstanten auf dem Abstand $d5$ beschrieben. Das zweite Modell beinhaltet zusätzlich eine longitudinale Kraftkonstante auf dem Abstand $d2$ und dient zu Vergleichszwecken mit den anderen in dieser Arbeit behandelten Verbindungen.

Die aus den Modellen erhaltenen Kraftkonstanten für die verschiedenen Abstände sind in Tabelle 3-63 zusammengefasst. Dass beide Modelle physikalisch sinnvoll sind, kann anhand der in Abbildung 3-63 dargestellten Phononen-Dispersions-Diagrammen gezeigt werden. In diesen treten, mit Ausnahme der akustischen Moden am Γ-Punkt, keine Moden mit der Frequenz null auf. In Tabelle 3-64 sind die gemessenen und berechneten Frequenzen der beiden Modelle am Γ-Punkt gegenübergestellt. Ein Vergleich der Modenfrequenzen zeigt, dass aus beiden Modellen sehr ähnliche Modenfrequenzen folgen. Der Standardabweichung zufolge ergeben sich zwischen den beiden Modellen im Falle des $TiSb_2$ nur geringe Unterschiede, während beim VSb_2 das Modell 2 die gemessenen Werte deutlich besser wiedergibt.

Tabelle 3-63: Kraftkonstanten in den verschiedenen Modellen (in Ncm^{-1}).

Kraftkonstante	$TiSb_2$		VSb_2	
	Modell 1	Modell 2	Modell 1	Modell 2
$d1$	0,873	0,855	0,708	0,735
$d2$	-	– 0,035	-	0,046
$d5$ longitudinal	0,427	0,405	0,261	0,300
$d5$ transversal	0,089	0,112	0,165	0,132

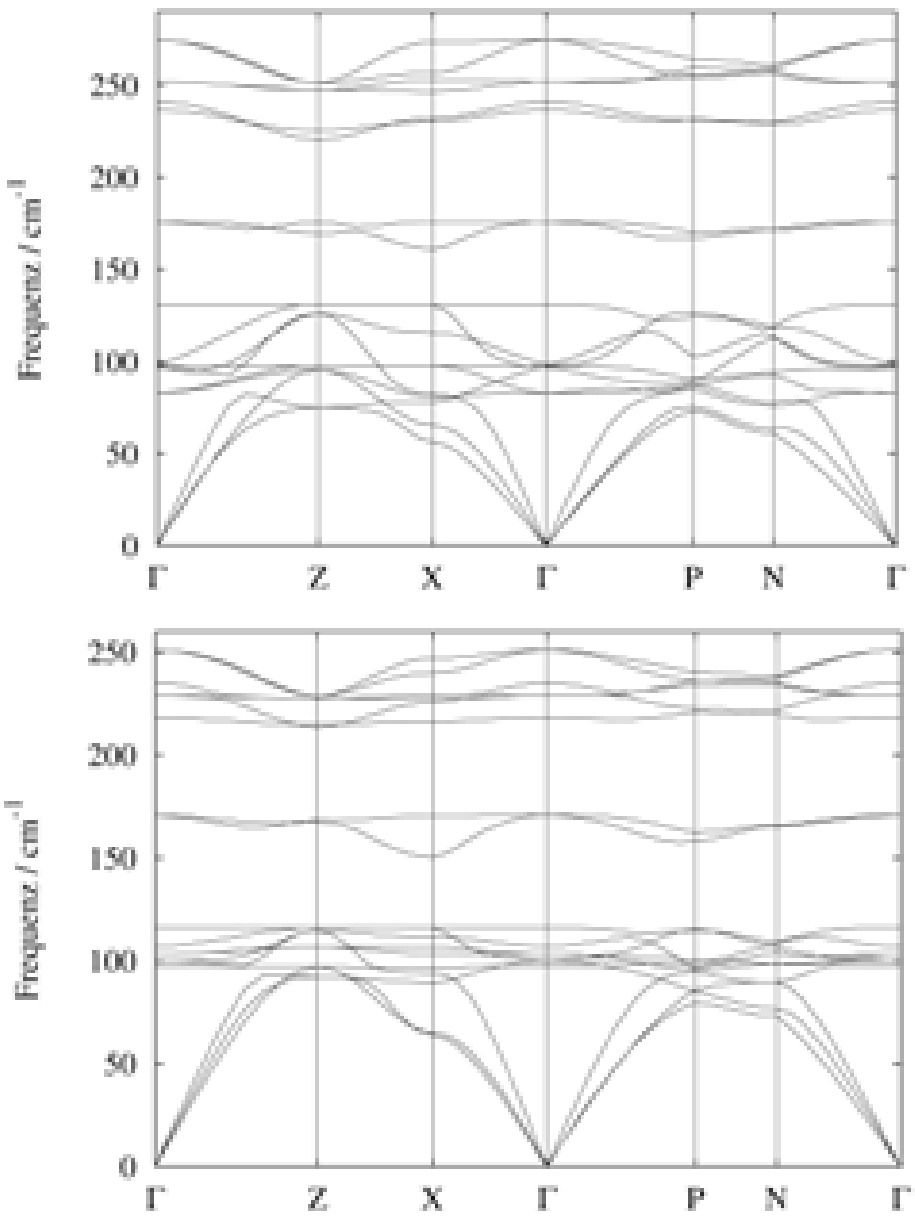


Abbildung 3-63: Phononen-Dispersions-Diagramme der Modelle 1 ($TiSb_2$, oben) und 2 (VSb_2, unten).

Da in beiden Modellen die Abfolge der Kraftkonstanten gleich ist, sich also qualitativ an der Beschreibung nichts ändert, wird hier das mit den ELF-Berechnungen konforme Modell 1 diskutiert.

Betrachten wir zunächst die Kraftkonstante des Abstandes *d*1. Diese ist etwas schwächer als typische Kraftkonstanten einer Sb-Sb-Einfachbindung. Zum Vergleich seien hier herangezogen: $(CH_3)_2Sb\text{-}Sb(CH_3)_2$ mit einem Sb-Sb-Abstand von 2,87 Å und F = 1,1 Ncm^{-1}, $((CH_3)_3Si)_2Sb\text{-}Sb(Si(CH_3)_3)_2$ mit gleichem Sb-Sb-Abstand und einer Kraftkonstanten von F = 1,12 Ncm^{-1} [222] sowie das tetraedrisch aufgebaute Sb_4 mit F = 1,19 Ncm^{-1} [223,224]. Trotz der

vorhandenen Abweichungen kann die Wechselwirkung zwischen den Antimon-Atomen gut als eine Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung beschrieben werden.

Tabelle 3-64: Gemessene und berechnete Modenfrequenzen im Vergleich (in cm^{-1}).

Mode	$TiSb_2$			VSb_2		
	gemessen	Modell 1	Modell 2	gemessen	Modell 1	Modell 2
$\tilde{\sigma}_{AM}$	-	1,41	1,26	-	1,83	1,12
A_{1g}	172	176	176	166	171	171
A_{2g}	-	99	107	-	110	107
A_{2g}	-	237	239	-	225	218
A_{2u}	-	0	0	-	0	0
A_{2u}	-	241	249	-	246	235
B_{1g}	129	131	129	116	113	116
B_{1u}	-	98	101	-	102	98
B_{2g}	180	176	176	176	171	171
E_g	83	83	83	103	101	103
E_g	254	252	254	229	231	229
E_u	-	0	0	-	0	0
E_u	-	97	102	-	104	100
E_u	-	275	277	-	254	251

Für die Wechselwirkung der Übergangsmetall- und Antimon-Atome *T*-Sb-*T* gibt es in der Literatur keinerlei Vergleichsdaten. Unter der Annahme, dass sich die Stärke der Wechselwirkungen *T*-*X* mit wechselndem Übergangsmetall *T* nicht allzu stark ändert, wie es z. B. für *X* = H gilt[88], kann die Cr-Sb-Schwingung in der Verbindung $(C_6H_5)_3Sb\text{-}Cr(CO)_5$ mit 174 cm^{-1} zum Vergleich herangezogen werden[225]. Aus dieser folgt in der harmonischen Näherung und unter Vernachlässigung der kohlenstoffhaltigen Reste eine Kraftkonstante von 0,65 Ncm^{-1}. Berücksichtigt man, dass jeweils zwei *d*5 Abstände zu einer Drei-Zentren-Wechselwirkung beitragen, so erhält man eine Kraftkonstante von F = 1,032 Ncm^{-1} für Ti-Sb-Ti, bzw. F = 0,852 für V-Sb-V. Somit folgt, dass die Drei-Zentren-Wechselwirkung in ihrer Stärke deutlich größer ist als eine *T*-Sb-Einfachbindung, und es ergibt sich eine experimentelle Bindungsordnung von 1,6 bzw. von 1,3. Bei einem Vergleich der Kraftkonstanten der verschiedenen Wechselwirkungen bei den beiden Verbindungen fällt auf, dass beim Über-

gang von $TiSb_2$ nach VSb_2 die Bindungen signifikant schwächer werden. Dies kann auf die Besetzung anti-bindender Zustände im VSb_2 zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 3.3.4.1).

Dass das aus den ELF-Rechnungen erhaltene Bild der chemischen Bindung tatsächlich besser den Gegebenheiten entspricht als das Modell 2, zeigt ein Vergleich der ermittelten Kraftkonstanten auf dem Abstand *d*2 mit Literaturdaten. Der Abstand *d*2 beträgt in den Verbindungen 3,44 Å bzw. 3,32 Å. Im Falle des oben bereits genannten $(CH_3)_2Sb\text{-}Sb(CH_3)_2$ wurde die Kraftkonstante des Dimeren mit einem Sb-Sb-Abstand von 3,68 Å bestimmt[224]. Die ermittelte Kraftkonstante beträgt F = 0,125 N/cm und ist damit stärker als die hier ermittelten Kraftkonstanten, obwohl der Abstand der Sb-Atome im $(CH_3)_2Sb\text{-}Sb(CH_3)_2$ deutlich länger ist. Wäre der Abstand *d*2 bindungsrelevant, würden aufgrund des kleineren Abstandes deutlich größere Kraftkonstanten erwartet. Dies ist aber nicht der Fall, womit gezeigt wird, dass der Abstand *d*2 in den Antimoniden keinen relevanten Beitrag zur chemischen Bindung liefert.

Schwieriger ist es, die Stärke der *T*-*T*-Wechselwirkung experimentell zu ermitteln, da diese keinen Beitrag zu den für die Raman-Moden relevanten Kraftkonstanten liefert und deswegen nicht auf Basis dieser Experimente bestimmt werden kann. Um die Stärke der Wechselwirkung qualitativ abzuschätzen, wurde das Verhalten des *c*/*a*-Verhältnisses unter Druck der Verbindung $TiSb_2$ herangezogen. Der Verlauf des *c*/*a*-Verhältnisses ist in Abbildung 3-64 gezeigt und deutet darauf hin, dass die Wechselwirkungen entlang [001] schwächer sind als diejenigen in [100]. Nach dem hier entwickelten Bindungsmodell fließen sowohl die Ti-Ti-Wechselwirkungen als auch Anteile der Ti-Sb-Ti-Wechselwirkung in die Kompressibilität entlang [001] ein.

Aus den experimentellen Ergebnissen kann also geschlossen werden, dass die Summe der beiden Einflüsse schwächer sein muss als die Wechselwirkungen in [100], die sich aus Anteilen der Sb-Sb- und Ti-Sb-Ti-Bindungen zusammensetzt. Unter der Annahme, dass die Drei-Zentren-Wechselwirkung in beiden Richtungen gleich kompressibel ist, folgt, dass die Ti-Ti-Wechselwirkung deutlich schwächer als die Sb-Sb-Wechselwirkung ist.

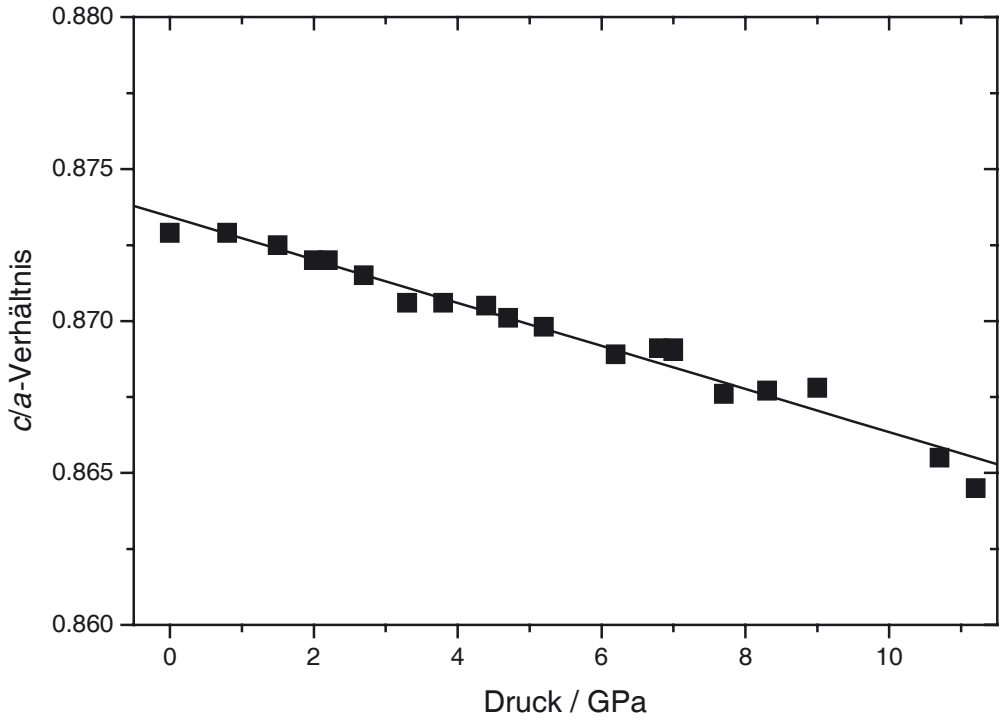


Abbildung 3-64: Druckabhängiger Verlauf des *c/a*-Verhältnisses von $TiSb_2$.

3.3.5.3 Bindungsmodell

Während die Ausbildung von Sb_2-Hanteln bereits von mehreren Autoren[39,103,104,208] postuliert wurde, finden sich in der Literatur nur wenige Hinweise auf eine *T*-Sb-[226] oder eine *T*-*T*-Wechselwirkung[208,226]. Interessant ist, dass die COHP-Berechnungen an $TiSb_2$ von E. Dashjav und H. Kleinke[226] ebenfalls zu dem Ergebnis kommen, dass sowohl homo- als auch heteroatomare Wechselwirkungen vorhanden sind. Der Nachteil der COHP-Berechnungen im Vergleich zur ELF liegt jedoch darin, dass der Ort bzw. die Richtung der Wechselwirkungen im Realraum nicht ohne Weiteres ermittelt werden kann.

Aus den zuvor vorgestellten experimentellen und quantenchemischen Ergebnissen resultiert ein sehr ähnliches Bindungsmodell für die beiden Verbindungen $TiSb_2$ und VSb_2. Demzufolge sind nach ELF-Berechnungen und Raman-Messungen in den Strukturen drei unterschiedliche, kovalente Wechselwirkungen vorhanden, nämlich *d*1(Sb-Sb), *d*6(*T*-*T*) sowie *d*5-*d*6-*d*5(*T*-Sb-*T*). Dieses Bild wird ebenfalls durch die geometrischen Gegebenheiten und den daraus resultierenden Bindungsordnungen nach Pauling gestützt. Aus den Raman-Messungen lassen sich zusätzlich die Bindungsstärken der Sb-Sb- und *T*-Sb-*T*-Bindungen ermitteln. Demnach sind diese beiden Wechselwirkungen vergleichbar in ihrer Stärke, nehmen aber beim Übergang von $TiSb_2$ nach VSb_2 signifikant ab.

Die *d*1(Sb-Sb)-Wechselwirkung lässt sich aufgrund der beteiligten Elektronenanzahl, des Abstandes und der Bindungsstärke gut als eine Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung beschreiben. Bei der *T*-Sb-*T*-Wechselwirkung handelt es sich um eine Drei-Zentren-Bindung, an der deutlich mehr als zwei Elektronen beteiligt sind. Am Schwierigsten ist sicherlich die *d*6(*T*-*T*)-Wechselwirkung zu klassifizieren, da keine Aussagen über die Stärke der Wechselwirkung möglich sind, nur eine sehr geringe Zahl an Elektronen im ELF-Basin gefunden wird und zusätzlich ein relativ kleiner ELF-Wert dieses Basin charakterisiert.

Zusätzlich zu den kovalenten Bindungen sind aber auch delokalisierte Elektronen in beiden Verbindungen vorhanden, wie aus den Hall-Messungen hervorgeht. Hierbei ist ein deutlicher Trend zu besserer Leitfähigkeit beim Übergang vom $TiSb_2$ zum VSb_2 zu beobachten. Dieser wird ebenfalls durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität bestärkt, nach denen $TiSb_2$ diamagnetisch ist ($\chi = -1{,}4 \cdot 10^{-9}$ emug^{-1}) und VSb_2 schwachen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus zeigt ($\chi = 6{,}1 \cdot 10^{-9}$ emug^{-1})[208]. Zudem ist auch aufgrund der höheren Zustandsdichte des VSb_2 an der Fermi-Energie zu erwarten, dass VSb_2 mehr Ladungsträger als $TiSb_2$ besitzt.

Die Fragestellung aus der Einleitung, welche Strukturdarstellung am geeignetsten ist, um die Bindungsverhältnisse wiederzugeben, lässt sich nun aufgrund der Untersuchungen beantworten: Keines der bislang in der Literatur vorgeschlagenen Bindungsmodelle beschreibt die chemische Bindung richtig! Statt dessen ist diese in den Antimoniden durch die Ausbildung von Sb_2-Hanteln (*d*1, rot), Drei-Zentren-Bindungen *T*-Sb-*T* (*d*5, grün, nur für eine *T*-Kette gezeigt) und den Wechselwirkungen der *T*-Atome (*d*6, schwarz), welche Ketten parallel zur *c*-Achse ausbilden zu beschreiben. Die entsprechende Strukturdarstellung ist in Abbildung 3-65 gezeigt.

Wie bei den vorstehenden Verbindungen stellt sich auch hier die Frage, ob es in der Literatur Mößbauer- oder NMR-Untersuchungen gibt, die das entwickelte Modell der chemischen Bindung unterstützen können. Von beiden Verbindungen existieren in der Literatur mößbauerspektroskopische Untersuchungen, jedoch keine NMR-Untersuchungen.

Da der Grundzustand des ^{121}Sb einen Kernspin von $I = 5/2$ und der angeregte Zustand einen Spin von $I = 7/2$ besitzt[227], ist die Beobachtung der Quadrupolaufspaltung prinzipiell möglich (vgl. Kapitel 3.2.5.3). Außerdem ist $\delta R/R$ im Fall des Antimons negativ[228], so dass bei abnehmender Ladungsdichte am Kernort ein positiveres δ erwartet wird.

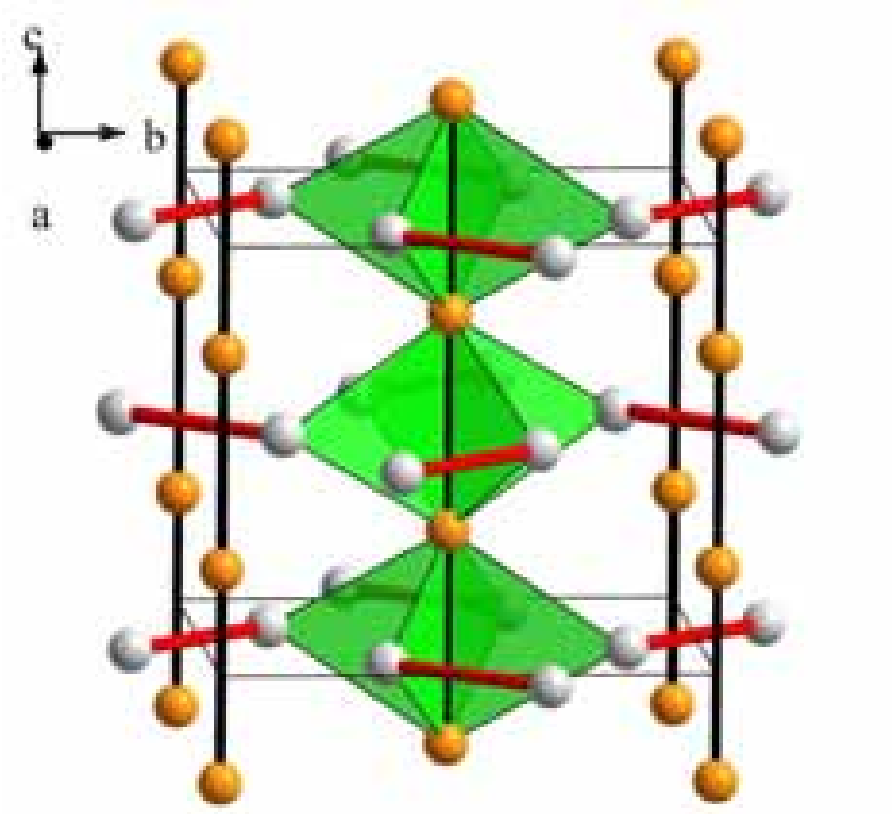


Abbildung 3-65: Darstellung der chemischen Bindung in den Verbindungen $TiSb_2$ und VSb_2 (*T*: kupferfarben, Sb: silbern). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Drei-Zentren-Bindungen nur für die zentrale *T*-Kette dargestellt.

Nach den Untersuchungen von J. D. Donaldson, A. Kjekshus, D. G. Nicholson und T. Rakke[208,229] bei 4,2 K beträgt δ in beiden Verbindungen – 10,2(1) mms^{-1} bezogen auf $Ba^{121}SnO_3$ und eQV_{zz} beträgt 11,8(5) mms^{-1} für $TiSb_2$ und 5,9(5) mms^{-1} für VSb_2.

Die beobachtete Isomerieverschiebung entspricht der von Antimon in überwiegend dreibindiger, kovalenter Umgebung[202,230], spiegelt also die drei kovalenten Bindungen wieder, an denen jedes Sb-Atom beteiligt ist (1·Sb-Sb, 2·*T*-Sb-*T*). Die auftretende Quadrupolaufspaltung spricht, wie oben erläutert wurde, ebenfalls für die Beteiligung des Antimons an kovalenten Bindungen mit benachbarten Atomen, wodurch die aus den ELF-Rechnungen und der Raman-Spektroskopie entwickelten Vorstellungen der chemischen Bindung in den Verbindungen durch die Mößbauer-Daten bestätigt werden.

Als Vergleich sei an dieser Stelle, wie bereits bei der Bewertung der Bindungsstärke, die Verbindung $(CH_3)_2Sb\text{-}Sb(CH_3)_2$ herangezogen. Diese zeigt im Mößbauer-Spektrum ein δ von – 12,5(2) mms^{-1}[231], was sehr ähnlich zu der Isomerieverschiebung der Antimonide ist. Die gemessene Quadrupolaufspaltung von 13(1) mms^{-1} kann allerdings nicht mit der der Antimonide verglichen werden, da die geometrische Anordnung der kovalenten Bindungen im

$(CH_3)_2Sb\text{-}Sb(CH_3)_2$ aufgrund des stereochemisch aktiven Elektronenpaares deutlich abweicht. Die Abschwächung der Quadrupolaufspaltung beim Übergang zum VSb_2 zeigt eine isotropere Ladungsverteilung an und unterstützt damit das durch die Leitfähigkeitsmessungen erhaltene Bild, dass VSb_2 mehr delokalisierte Ladungsträger besitzt. Ein scheinbarer Widerspruch ergibt sich allerdings aus der Betrachtung der Isomerieverschiebung und der XAS-Spektren der Verbindungen. Letzteren zufolge sollte die Anzahl der *p*-Elektronen am Antimon beim Übergang von $TiSb_2$ nach VSb_2 abnehmen, was aber aufgrund der schlechteren Abschirmung eine Zunahme der *s*-Elektronendichte am Kern zur Folge hätte. Dies wiederum würde eine Änderung der Isomerieverschiebung zu negativeren Werten erwarten lassen, die jedoch nicht beobachtet wird. Allerdings läßt sich dieser Widerspruch auflösen, wenn man bedenkt, dass in den XAS-Spektren nur die Population der am Atom lokalisierten Orbitale abgebildet wird. Die in den Mößbauer-Spektren beobachtete Abschirmung kommt somit durch den Einfluß der freien Ladungsträger im VSb_2 zustande.

Schließlich gibt auch das mechanische und optische Verhalten der Verbindungen Hinweise auf hohe kovalente Anteile in der chemischen Bindung. Beide Verbindungen sind spröde, eine Eigenschaft, die ionisch und kovalent gebundene Festkörper aufweisen. Allerdings sind Stoffe mit einem hohen ionischen Abteil in der Bindung transparent und weisen einen großen Unterschied in ihren Elektronegativitäten auf, zwei Eigenschaften die weder $TiSb_2$ noch VSb_2 aufweisen. Somit sind die beobachteten Eigenschaften auf die kovalenten Bindungsanteile zurückzuführen.

3.3.6 Zusammenfassung

Die Verbindungen $TiSb_2$ und VSb_2 besitzen dunklen, metallischen Glanz, sind spröde und zeigen metallische Leitfähigkeit in allen drei Raumrichtungen. Für die Verbindung $TiSb_2$ betragen die Gitterparameter a = 6,6544(3) Å, c = 5,8082(5) Å und die Zusammensetzung entspricht $TiSb_{2,02(2)}$. VSb_2 weist einen Homogenitätsbereich von ca. 0,3 At.-% auf, der durch die Zusammensetzungen $V_{0,95(2)}Sb_2$ (a = 6,5516(1) Å; c = 5,6375(2) Å) und $V_{0,96(1)}Sb_2$ (a = 6,5561(3) Å; c = 5,6366(4) Å) begrenzt wird. Die Verbindungen sind bis ca. 1000 °C bzw. 901 °C stabil, bevor sie sich peritektisch zersetzen.

Die chemische Bindung kann aufgrund von Raman-, Röntgenabsorptions-, Hochdruckdiffraktions- und elektrischen Messungen einerseits sowie quantenchemischen Rechnungen andererseits wie folgt beschrieben werden: Die Antimon-Atome bilden kovalent gebundene Hanteln aus ($d1$ in Abbildung 1-1), wobei jedes Antimon-Atom über je zwei Drei-Zentren-Bindungen T-Sb-T (T = Ti oder V) im Dreieck $d5$-$d6$-$d5$ mit den Übergangsmetall-Atomen verknüpft ist, die ihrerseits über homoatomare Wechselwirkungen Ketten entlang [001] ausbilden ($d6$). Die auftretenden Wechselwirkungen sind überwiegend kovalenter Natur, und ein Vergleich der aus den Raman-Frequenzen ermittelten Bindungsstärken zeigt die Abfolge $2{\cdot}d5 > d1 > d6$, wobei $2{\cdot}d5$ die Bindungsstärke der Drei-Zentren-Bindung wiedergibt.

4 Zum Verständnis des $CuAl_2$-Strukturtyps

Im Kapitel 3 dieser Arbeit wurde gezeigt, dass es möglich ist physikalisch sinnvolle Bindungsmodelle für intermetallische Verbindungen aufgrund von experimentellen und quantenchemischen Methoden zu entwickeln. Zudem besteht die Möglichkeit, die Modelle hinsichtlich der Stärke der einzelnen Bindungen zu quantifizieren.

In diesem Kapitel sollen die verschiedenen Verbindungen anhand der erhaltenen Modelle der chemischen Bindung untereinander verglichen werden, um Gemeinsamkeiten, Unterschiede und Trends aufzuzeigen. Abschließend wird auf die Strukturtheorie des $CuAl_2$-Typs eingegangen.

4.1 Vergleichende Betrachtungen

4.1.1 Topologie der chemischen Bindung

Beim Vergleich der Modelle der chemischen Bindung für die hier behandelten Verbindungen fällt auf, dass die ELF-Topologie vom Hauptgruppenelement bestimmt wird. Während beim $CuAl_2$ Attraktoren auf den Abständen *d*1, *d*2 und im Dreieck *d*5-*d*6-*d*5 berechnet werden, wird bei den Stanniden zusätzlich auf dem Abstand *d*6 ein solcher berechnet. Bei den Antimoniden fehlt im Vergleich zu den Stanniden der Attraktor auf *d*2. Während bei den Antimoniden lediglich Sb_2-Hanteln und Ketten aus *T*-Atomen ausgebildet werden, bilden die Stannide und $CuAl_2$ interpenetrierende, wabenförmige 6^3-Netze aus Zinn- bzw. Al-Atomen und *T*-Ketten aus.

Die Topologie der Bindung wird aus der ELF abgeleitet, die für die einzelnen Verbindungen in Abbildung 4-1 gegenübergestellt ist. Ein Vergleich der ELF mit den auf empirischen Daten basierenden Bindungsordnungen nach Pauling (PBO) zeigt, dass die PBOs nicht in der Lage sind die Topologie der chemischen Bindung richtig wiederzugeben. So besteht bei den PBOs keine Möglichkeit die Drei-Zentren-Bindungen A-B-A in den Verbindungen zu erfassen. Somit folgt, dass die Bindungsordnung nach Pauling nicht in jedem Fall dazu geeignet ist, die Bindungsverhältnisse in Festkörpern richtig zu ermitteln.

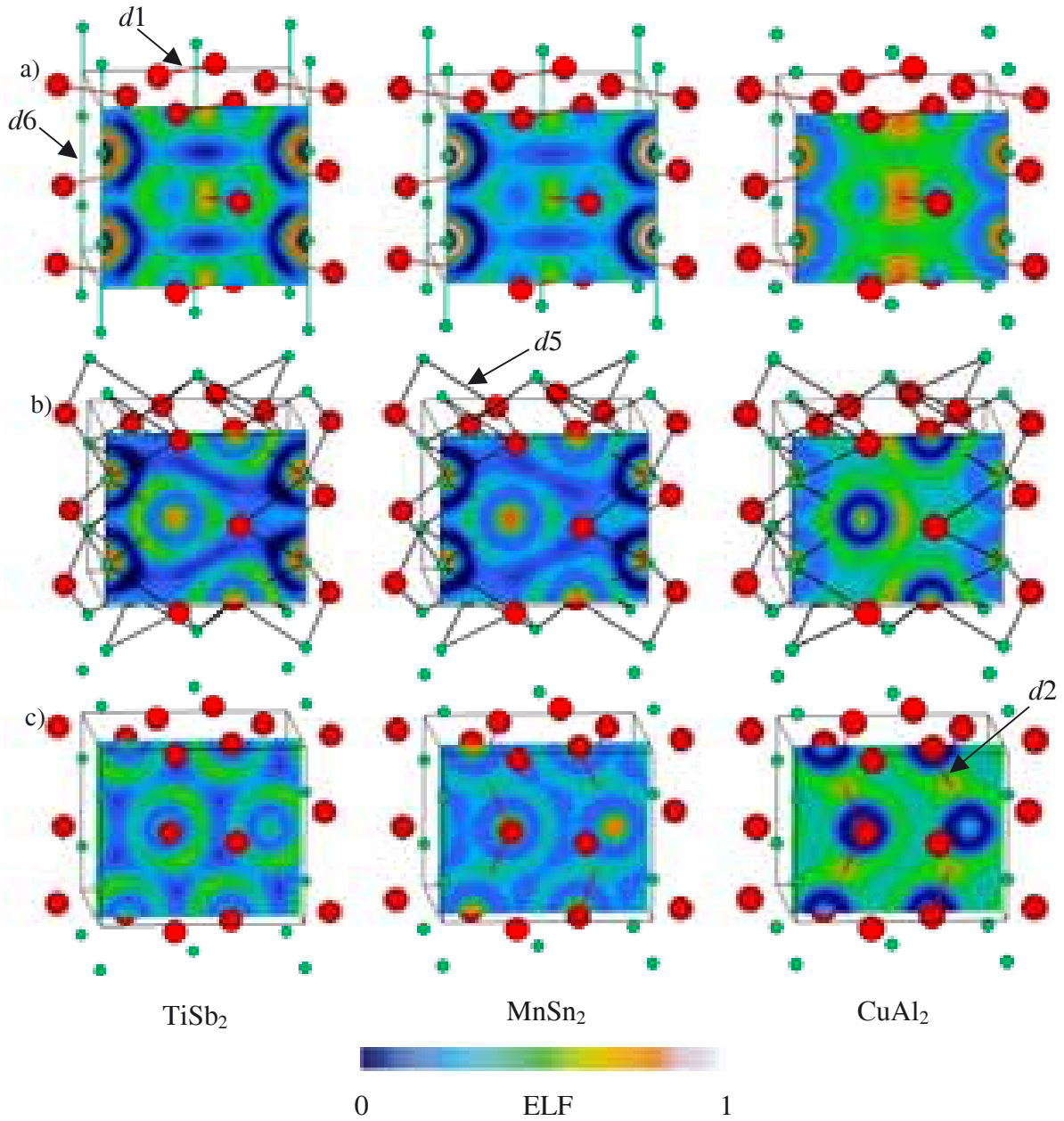


Abbildung 4-1: ELF-Diagramme der Verbindungen $TiSb_2$, $MnSn_2$ und $CuAl_2$. Die einzelnen Schnitte sind so gewählt, dass sie auf den halben Abständen zu liegen kommen. a) *d*1 und *d*6, b) *d*5 und c) *d*2. Vorhandene Attraktoren sind durch eingezeichnete Bindungen hervorgehoben.

Ein sehr anschaulicher Beleg dafür, dass die aus der ELF ermittelte Bindungstopologie physikalisch sinnvoll ist, zeigt der Vergleich der Änderung des *c*/*a*-Verhältnisses von $TiSb_2$ und $CuAl_2$ unter Druck (Abbildung 4-2). Da, wie gezeigt wurde, die Ti-Ti-Wechselwirkung relativ schwach ist, würde man aufgrund der zusätzlichen *d*2-Wechselwirkungen beim $CuAl_2$ erwarten, dass dieses im Vergleich zum $TiSb_2$ entlang der *c*-Achse schwerer zu komprimieren sein

sollte. Dies ist genau was im Experiment beobachtet wird. Während beim $TiSb_2$ das *c*/*a*-Verhältnis mit zunehmendem Druck abnimmt, bleibt das vom $CuAl_2$ nahezu konstant.

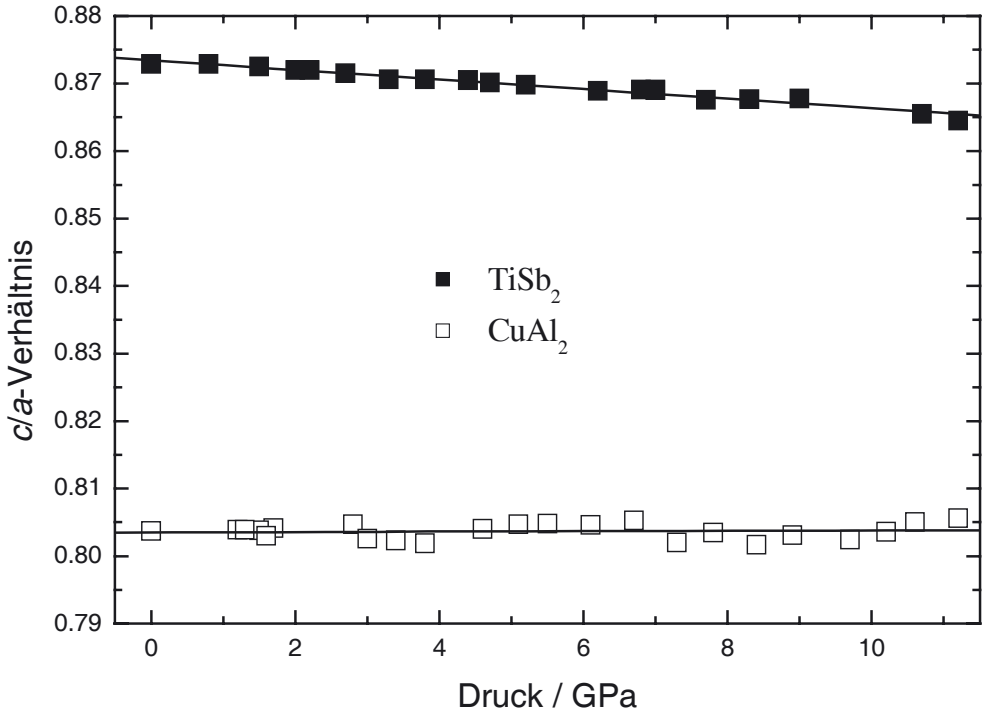


Abbildung 4-2: Vergleich der *c*/*a*-Verhältnisse von $TiSb_2$ und $CuAl_2$ unter Druck.

4.1.2 Art der chemischen Bindung

Dass bei allen Verbindungen neben frei beweglichen Ladungsträgern stets kovalente Anteile in den bindenden Wechselwirkungen eine Rolle spielen, wurde bereits ausführlich in Kapitel 3 gezeigt. Wie verändert sich nun die Ladungsträgerkonzentration und der kovalente Anteil der Bindungen beim Übergang vom $TiSb_2$ zum $CuAl_2$?

Ein Blick auf die ermittelten Ladungsträgerkonzentrationen zeigt, dass diese vom $TiSb_2$ bis zum $CoSn_2$ hin stark ansteigt bevor sie beim $CuAl_2$ wieder abfällt (vgl. Abbildung 4-3). Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Ladungsträgerkonzentration auf der Grundlage der Ein-Band-Näherung berechnet wurde, die aufgrund der Bandstrukturen jedoch für alle hier behandelten Verbindungen nicht zutrifft. Zudem fehlen die Daten über die Hall-Tensor-Komponente R_{213} des $FeSn_2$.

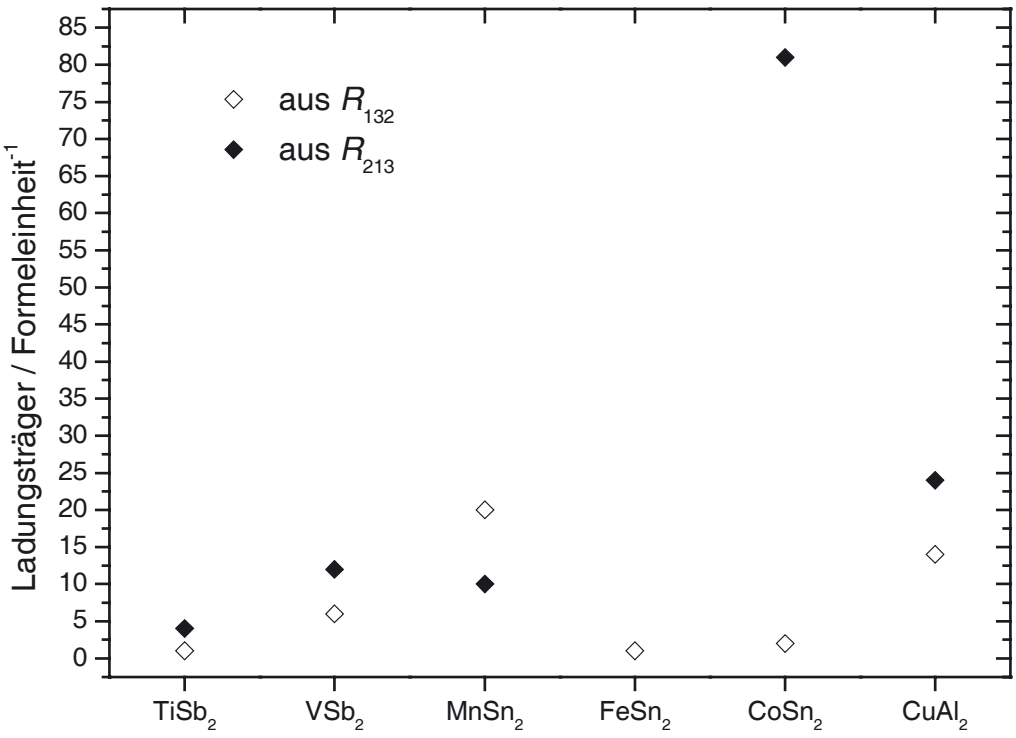


Abbildung 4-3: Vergleich der Ladungsträgerkonzentrationen in den Verbindungen.

Der Gang der Kovalenz, also der Lokalisierung der Elektronen einer Bindung, in den Verbindungen kann aus den experimentellen Daten des elektrischen Feldgradienten (EFG), sprich den Mößbauer- und NMR-Daten ermittelt werden.

Der EFG wird sowohl von der geometrischen Anordnung der kovalenten Bindungen als auch von deren Kovalenz, der Anzahl der beteiligten Elektronen und den freien Ladungsträgern beeinflusst. Hier ist es nicht möglich die Kovalenz einzelner Bindungen zu ermitteln, da man nur ein geometrisch gewichtetes Mittel der Bindungen, an denen das betrachtete Atom beteiligt ist, erhält. Statt jede Bindung einzeln zu betrachten, kann hier nur die Gesamtwirkung der Bindungen, zudem beeinflusst durch die freien Ladungsträger, die Anzahl der Elektronen und die Geometrie, bestimmt werden.

Für einen Vergleich der Verbindungen untereinander muss zunächst der EFG, in Form seiner Komponente V_{zz}, aus den einzelnen Messwerten extrahiert werden. Für die Antimonide ist eQV_{zz} in der relativen Einheit mms^{-1} gegeben. Unter zu Hilfenahme der Beziehung[195]

$$E_A = \frac{eQV_{zz}}{c} E_S$$

kann dieses in eine absolute Energie E_A (in eV) umgerechnet werden. Dabei ist c die Lichtgeschwindigkeit und E_S die Energie des Überganges in der Quelle. Für Antimon wird hierbei ein

E_S von 37,15 keV zugrunde gelegt[202]. Aus den erhaltenen Übergangsenergien kann anschließend das V_{zz} (in Vm^{-2}) berechnet werden:

$$V_{zz} = \frac{E_A}{eQ}$$

Das Kernquadrupolmoment Q von ^{121}Sb beträgt im angeregten $I = 7/2$ Zustand $Q(^{121}Sb, 7/2) = -0{,}48$ b[232,233] wobei ein Barn 10^{-28} m^2 entspricht. Für $TiSb_2$ ergibt sich so $V_{zz}(TiSb_2) = -304$ VÅ^{-2} und für VSb_2 $V_{zz}(VSb_2) = -152$ VÅ^{-2}.

Bei den Stanniden ist zusätzlich ein Faktor zwei zu berücksichtigen, da hier in der Literatur ΔE_Q angegeben ist und bei Kernen mit Kernspin $I = 3/2$ unter der Annahme $\eta = 0$ gilt[144]:

$$eQV_{zz} = 2\Delta E_Q$$

Für Zinn beträgt das Quadrupolmoment des Kerns $Q(^{119}Sn, 3/2) = -0{,}061$ b[234] und $E_S = 23{,}8$ keV[202]. Die daraus resultierenden Werte für die Stannide sind: $V_{zz}(MnSn_2) = -273$ VÅ^{-2}, $V_{zz}(FeSn_2) = -224$ VÅ^{-2} und $V_{zz}(CoSn_2) = -203$ VÅ^{-2}. Beim $CuAl_2$ schließlich folgt aus den NMR-Daten eine Quadrupolkopplungskonstante C_q für ^{27}Al von 4,91 MHz. Da für diese gilt[235]

$$C_q = \frac{e^2qQ}{h} \text{ mit } eq = V_{zz}$$

kann V_{zz} leicht berechnet werden (h steht in der Formel für das Planck´sche Wirkungsquantum). Das Quadrupolmoment beträgt $Q(^{27}Al, 5/2) = 0{,}140$ b[149] womit $V_{zz}(CuAl_2) = 14{,}5$ VÅ^{-2} folgt. Das V_{zz} der B-Atome in den verschiedenen Verbindungen ist in Abbildung 4-4 graphisch dargestellt.

Wie leicht zu erkennen ist, nimmt der EFG und somit die Anisotropie der Elektronendichte innerhalb einer Verbindungsklasse ab. Bei den Antimoniden ist dieser Effekt auf den starken Anstieg der freien Ladungsträger zurückzuführen, da aufgrund der ELF-Berechnungen gezeigt werden konnte, dass sowohl die Topologie der kovalenten Bindung als auch die Anzahl der Elektronen in den einzelnen Basins nahezu konstant bleiben (vgl. Tabelle 3-58). Somit ergeben sich nur sehr geringe Unterschiede bezüglich der kovalenten Bindungen zwischen den beiden Verbindungen TSb_2. Daraus folgt, dass der EFG hauptsächlich durch den Einfluss der zusätzlichen freien Ladungsträger verringert wird.

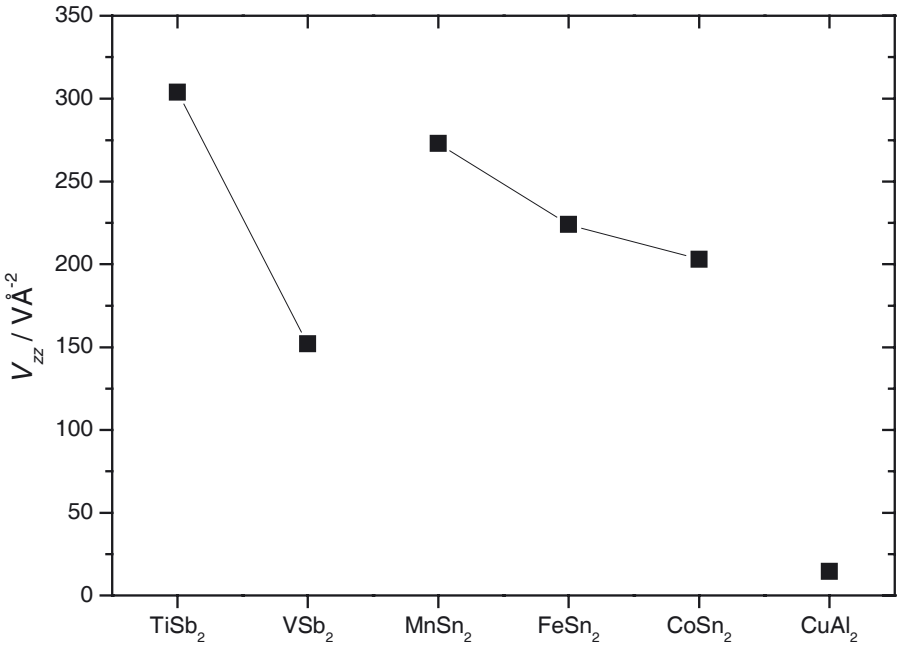


Abbildung 4-4: Variation der Komponente V_{zz} des elektrischen Feldgradienten (EFG) an den B-Atomen.

Während bei den Antimoniden die Anzahl der Elektronen in den entsprechenden Basins annähernd konstant bleibt, nimmt sie bei den Stanniden für die Basins auf *d*1 und *d*2 beim Übergang vom $MnSn_2$ zum $CoSn_2$ zu. Das Basin im Dreieck *d*5-*d*6-*d*5 hingegen wird mit zunehmender Ordnungszahl des Übergangsmetalls mit weniger Elektronen besetzt (vgl. Tabelle 3-40). Da die Bindungstopologie innerhalb der Stannide erhalten bleibt und sich die Populationseffekte annähernd ausgleichen, ist auch hier die Zunahme der Ladungsträgerkonzentration als Ursache für das Abfallen des EFG zu sehen.

Ein weiterer Hinweis auf kovalente Wechselwirkungen ergibt sich aus den niedrigen Raumerfüllungen der Verbindungen. Zur Berechnung der Raumerfüllung wurden einerseits die Atomradien r_A der Elemente zugrunde gelegt, also die halben kürzesten Abstände der Atome in den Elementen. Dabei wurde für Mangan die γ- und für Zinn die α-Modifikation als Basis gewählt. Zum anderen wurden als Radien die halben kürzesten, homoatomaren Abstände in den Verbindungen r_V verwendet. Dieses Vorgehen kann durch die Annahme eines Harte-Kugel-Modells begründet werden. Die auf diesem Wege ermittelten Radien sind als Maximalwerte zu sehen, da sich bei den Stanniden zeigte, dass der Abstand A-B kürzer ist als die Summe der beiden Elementradien r_V. Wie ein Blick in Tabelle 4-1 zeigt, erreicht lediglich die Verbindung $CuAl_2$, legt man r_A zugrunde, eine Raumerfüllung von 74 %, wie sie für gleichartige harte Kugeln erwartet werden würde. Verwendet man jedoch r_V, so liegen die Raumerfüllungen deutlich unter 74 %. Dabei ist auch zu berücksichtigen, dass nicht gleich große harte Kugeln dichter gepackt werden können als mit 74 % Raumerfüllung. Nach F. Laves[19,236] und W.

Kleber, H.-J. Bautsch und J. Bohm[237] deutet eine niedrige Raumerfüllung darauf hin, dass kovalente Wechselwirkungen in den Strukturen vorhanden sind.

Tabelle 4-1: Raumerfüllung in den verschiedenen Verbindungen.

Verbindung	Raumerfüllung r_A	Raumerfüllung r_V
$CuAl_2$	74 %	64 %
$MnSn_2$	57 %	66 %
$FeSn_2$	55 %	66 %
$CoSn_2$	57 %	69 %
$TiSb_2$	60 %	58 %
VSb_2	58 %	61 %

4.1.3 Stärke der chemischen Bindung

Die mit Hilfe der Kenntnis der Bindungstopologie aufgestellten Kraftkonstantenmodelle ermöglichen es, die Stärke der verschiedenen Wechselwirkungen zu erfassen und, aufgrund der Gleichartigkeit der Modelle, Vergleiche zwischen den Verbindungen anzustellen.

Der Gang der aus den Raman-Messungen erhaltenen Bindungsordnungen, also dem Quotienten aus ermittelter Kraftkonstante und Kraftkonstante der jeweiligen Einfachbindung, ist für die verschiedenen Verbindungen in Abbildung 4-5 aufgezeigt.

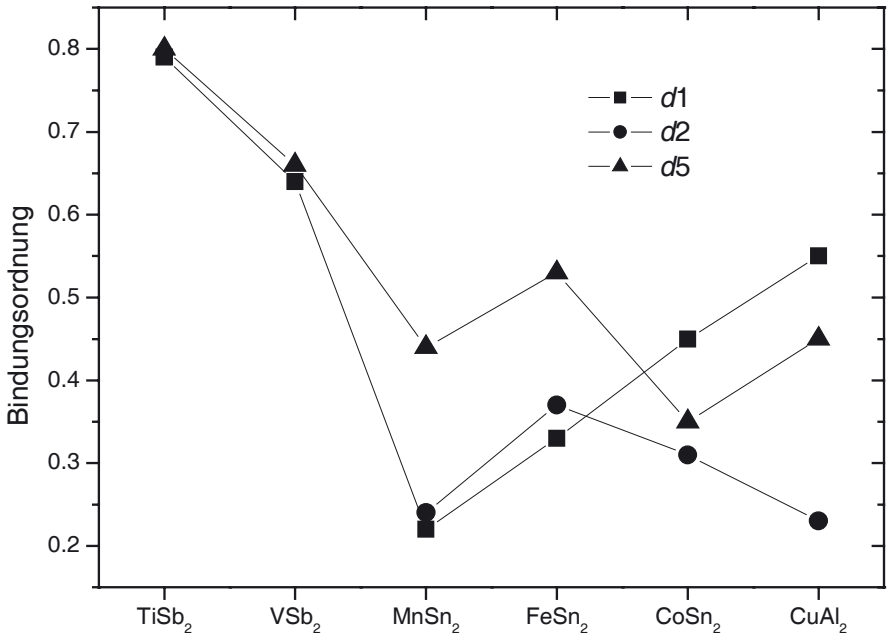


Abbildung 4-5: Bindungsordnungen aufgrund der Raman-Messungen.

Demnach nimmt die Stärke der Wechselwirkungen vom $TiSb_2$ bis zum $MnSn_2$ zunächst stark ab. Von den Stanniden zeigt $FeSn_2$ die stärksten Wechselwirkungen während $CuAl_2$ bezüglich der Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Antimoniden und den Stanniden einzuordnen ist. Obwohl das PBO-Konzept beim Ermitteln der Bindungstopologie teilweise versagt hat (Zwei-Zentren-Bindungen A-B anstelle von Drei-Zentren-Bindungen A-B-A), stellt sich die Frage, ob es zur Abschätzung der Bindungsordnung herangezogen werden kann. Die aus den Raman-Messungen ermittelten Bindungsordnungen sind in Abbildung 4-6 gegen die PBOs der verschiedenen Bindungen aufgetragen.

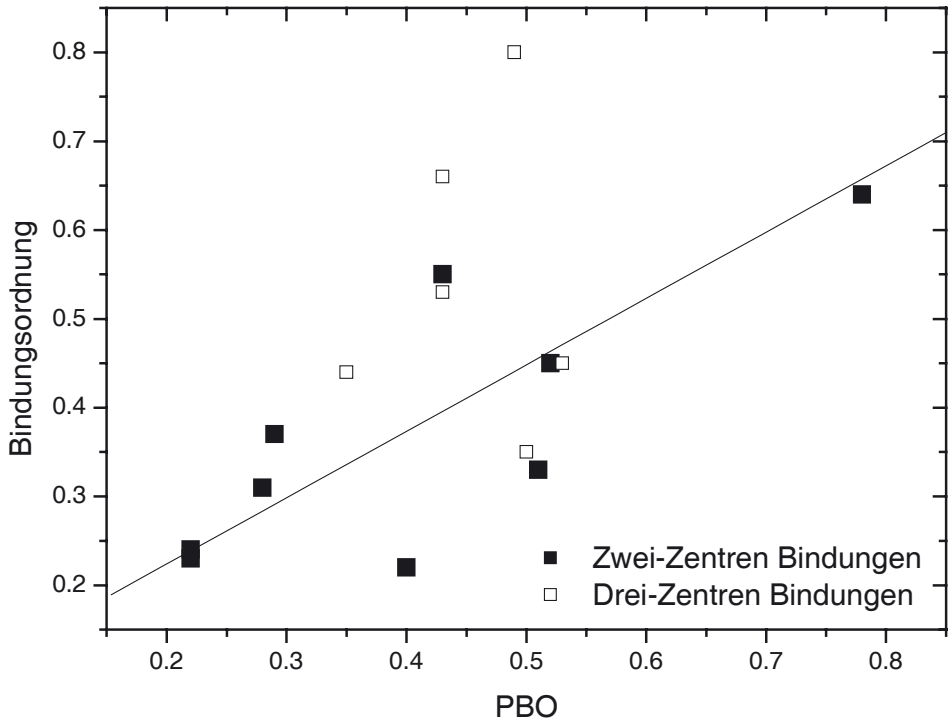


Abbildung 4-6: Vergleich der experimentellen und nach L. Pauling berechneten Bindungsordnungen.

Da die PBOs aus dem Abstand zwischen zwei Atomen resultieren, wurden für die Drei-Zentren-Wechselwirkung jeweils die Summe der longitudinalen und transversalen Kraftkonstante zugrunde gelegt und nicht, wie zuvor, das Doppelte hiervon.

Während sich für die Zwei-Zentren-Bindungen eine Korrelation abzeichnet (durchgezogene Linie), erkennt man deutlich die Schwäche des PBO-Konzeptes bezüglich der Drei-Zentren-Bindungen.

4.2 Allgemeine Betrachtungen zum $CuAl_2$-Strukturtyp

Es gibt mehrere Arbeiten zur Strukturtheorie der Verbindungen mit der Struktur des $CuAl_2$-Typs, die im Folgenden kurz diskutiert werden sollen. Anschließend werden die zusammen mit der vorliegenden Arbeit daraus resultierenden Schlussfolgerungen erarbeitet.

Die erste Arbeit, die versucht die Art der zugrunde liegenden bindenden Wechselwirkungen zu erfassen, geht auf H. J. Wallbaum[161] zurück. Dieser vermutete ausschließlich homoatomare, kovalente Bindungen sowohl zwischen den A- als auch den B-Atomen. Daraus würde eine Beschreibung als B_2-Hanteln bzw. ${}^{1}_{\infty}[A]$-Ketten folgen. Zusätzlich sollte noch eine „allgemeine metallische Bindung“ vorliegen.

F. Laves[236] untersuchte die geometrischen Gegebenheiten der ihm bekannten Vertreter mit $CuAl_2$-Struktur und konnte unter der Annahme rein heteroatomarer Wechselwirkungen zeigen, dass der $CuAl_2$-Typ von Elementkombinationen verwirklicht werden sollte, die ein Radienverhältnis zwischen $0{,}67 < r_A/r_B < 0{,}93$ aufweisen. Die bislang bekannten Vertreter besitzen tatsächlich, mit Ausnahme von BTa_2, BW_2 und BMo_2, Radienverhältnisse in dem angegebenen Bereich[39].

E. E. Havinga[238] stellte 1972 auf der Basis des freien Elektronengases ein Modell zur Beschreibung des $CuAl_2$-Typs auf, das die kovalente Bindung nicht berücksichtigte. Das ist vermutlich der Grund, weshalb die experimentell ermittelten *c*/*a*-Verhältnisse bei den Verbindungen $MnSn_2$, $FeSn_2$ und $CuAl_2$ stark vom vorhergesagten Wert abweichen und die Verbindungen $TiSb_2$, VSb_2 und $CoSn_2$ einen deutlich anderen Wert für den *x*-Parameter der Lage 8*h* aufweisen als vom Modell vorhergesagt.

Aufgrund von experimentellen und theoretischen Untersuchungen in den ternären Stanniden $Ti_xV_{1-x}Sn_2$, $Ti_xFe_{1-x}Sn_2$, $V_xFe_{1-x}Sn_2$, $Fe_xCo_{1-x}Sn_2$ und $Co_xNi_{1-x}Sn_2$ konnten U. Häussermann, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson und S. Lidin[206] zeigen, dass sich eine deutliche Abfolge der Strukturtypen in den verschiedenen Systemen beobachten ließ. Da sich sowohl das Radienverhältnis als auch der Elektronegativitätsunterschied in den verschiedenen ternären Systemen nicht allzu stark ändert, wurden die Strukturwechsel auf die Valenzelektronen-Konzentration pro Formeleinheit (VEK) zurückgeführt. Demnach bildet sich der $CuAl_2$-Typ bei den Stanniden bei $14{,}7 < \text{VEK} < 17{,}1$ aus. Das zugrunde liegende Bild der chemischen Bindung setzt sich aus kovalent aufgebauten ${}^{1}_{\infty}[A]$-Ketten und interpenetrierenden, wabenförmigen 6^3-Netzen aus B-Atomen zusammen. Die Wechselwirkungen A-B wurden aufgrund der Ladungsdichteverteilung als metallisch eingeordnet.

Aufgrund der hier durchgeführten Untersuchungen können die bislang aufgestellten strukturtheoretischen Betrachtungen weiter vervollständigt bzw. korrigiert werden. Demnach spielen in den betrachteten Verbindungen sowohl hetero- als auch homoatomare Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle. Zudem besitzen sämtliche Bindungen kovalente Anteile, wie durch ELF-Rechnungen, Untersuchungen des EFG und Raman-Messungen gezeigt werden konnte. Da der $CuAl_2$-Typ auch von Verbindungen verwirklicht wird, deren VEK nicht in dem oben genannten Bereich liegt, ist darauf zu schließen, dass bei der Betrachtung aller Vertreter, und nicht nur der Stannide, auch das Radienverhältnis und die Elektronegativitäts-Differenz zu berücksichtigen ist. Somit handelt es sich bei der $CuAl_2$-Struktur um einen Strukturtyp, der nicht einfach, wie z. B. die Laves-, Zintl- oder Hume-Rothery-Verbindungen, von nur einem Einflussfaktor dominiert wird. Vielmehr verhält es sich so, dass sowohl Verbindungen bei denen ein Einflussfaktor dominiert, wie z. B. ΔEN bei $EuSe_2$[239], $BaTe_2$[43] und SrS_2[44,45], als auch Verbindungen bei denen dies nicht der Fall ist die $CuAl_2$-Struktur ausbilden. Dies erklärt auch, warum in der Literatur der $CuAl_2$-Typ als Vertreter für sehr unterschiedliche Konzepte eingeordnet wird. So wird er z. B. von U. Dehlinger[240] mal den Laves-Verbindungen und mal den Zintl-Phasen zugeordnet[143].

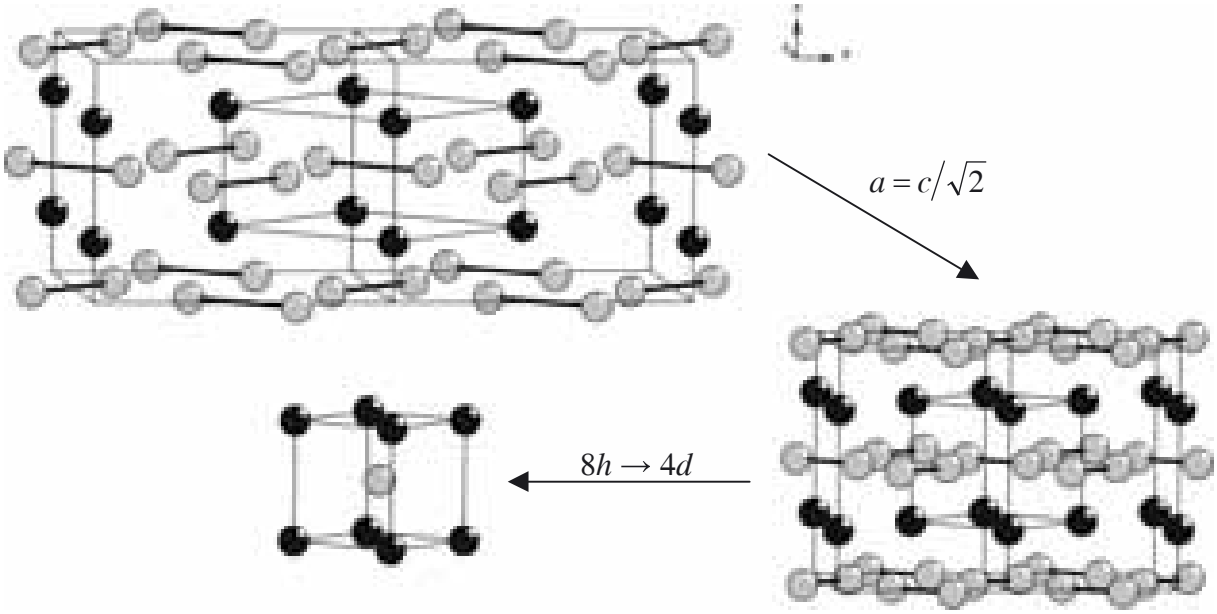


Abbildung 4-7: Übergang zwischen $CuAl_2$- und CsCl-Typ.

Dass es einige Vertreter unter den Zintl-Phasen gibt, die den $CuAl_2$-Typ ausbilden, kann übrigens auf elektrostatische und geometrische Betrachtungen zurückgeführt werden. Reduziert man die in diesen Verbindungen gebildeten B_2-Hanteln auf ihren Schwerpunkt

(Wyckoff-Lage 4*d*) und setzt gleichzeitig den Gitterparameter $a = c/\sqrt{2}$, so führt dies zum CsCl-Typ (vgl. Abbildung 4-7), der bekannterweise die höchste Madelung-Konstante für AB-Verbindungen aufweist[73] und somit besonders günstig für die Anordnung der Ionen ist. Der $CuAl_2$-Typ resultiert nun nach F. Laves[19] aus der raumerfüllendsten Packungsvariante der beiden Baueinheiten A^{x+} und $[B_2]^{x-}$.

Die hier behandelte Verbindung $TiSb_2$ kann nach dem Zintl-Klemm-Konzept formal als $Ti^{4+}[Sb_2]^{4-}$ beschrieben werden. Dies ist aber aus mehreren Gründen nicht zulässig: erstens zeigt $TiSb_2$ metallische Leitfähigkeit und ist kein Halbleiter und zweitens liegen, wie gezeigt werden konnte, neben der zu erwartenden kovalenten Sb-Sb-Wechselwirkungen zwei weitere vor, nämlich kovalente Ti-Ti- und Ti-Sb-Ti-Wechselwirkungen. Darüber hinaus zeigt die $[Sb_2^{4-}]$-Baugruppe, wie sie z. B. in der Verbindung Cs_2Sb vorliegt, aufgrund der hohen Ladung der Baugruppe einen deutlich längeren Sb-Sb-Abstand von 2,923(2) Å[241].

Betrachtet man den Verlauf der Ladungsträgerkonzentrationen in den untersuchten Verbindungen vom $TiSb_2$ zum $CuAl_2$, so bekommt man den Eindruck, dass in jeder Verbindungsklasse eine bestimmte Mindestanzahl an Valenzelektronen benötigt wird, um das kovalente „Bindungsskelett“ aufzubauen. Dieses Konzept lehnt sich an die Beschreibung von „metallischen Zintl-Phasen“ durch J.-T. Zhao und J. D. Corbett[242] an. Sinkt die VEK unter diesen Wert, wird die Struktur nicht ausgebildet, da die benötigten Bindungen nicht gebildet werden können. Allerdings ist die nötige VEK nicht strukturtyp- sondern verbindungsklassenabhängig, da sich mit dem Hauptgruppenelement, wie hier gezeigt werden konnte, die Bindungstopologie ändern kann. Zusätzlich können aber in der Struktur offensichtlich einige Elektronen im Leitungsband untergebracht werden, wodurch die Zusammensetzung teilweise variiert werden kann. Besitzen die Verbindungen eine höhere VEK, so kommt es zum Strukturwechsel. Aus der Serie der Stannide folgt, dass maximal zwei Elektronen mehr pro Übergangsmetall (Mangan bis Cobalt), d. h. maximal acht Elektronen mehr in der Elementarzelle, im Leitungsband untergebracht werden können. Im Fall der Antimonide sind es sogar nur vier zusätzliche Elektronen pro Elementarzelle. Zudem können durch die Ausbildung des nötigen, kovalenten „Bindungsskelettes“ auch die sehr schmalen Homogenitätsbereiche sowie die nahezu ideale Zusammensetzung von AB_2 der hier betrachteten Verbindungen erklärt werden. Schließlich müssen für die vollständige Ausbildung der kovalenten Wechselwirkungen alle Gitterplätze besetzt werden. Ausnahmen hiervon, wie beim $CuAl_2$, können aufgrund der vorliegenden Bindungsverhältnisse erklärt werden (vgl. Kapitel 3.1.5.3).

5 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue Wege aufzuzeigen, mit deren Hilfe Modelle der chemischen Bindung in intermetallischen Verbindungen entwickelt werden können. Diese Modelle sollten sowohl auf experimentelle als auch auf quantenchemische Befunde gestützt und physikalisch sinnvoll sein. Weiterhin sollten die Modelle dazu dienen die chemische Bindung in den Verbindungen übersichtlich und korrekt darzustellen, um so neue Konzepte der Bildung und Strukturvorhersage intermetallischer Verbindungen zu ermöglichen.

Untersuchungsobjekt waren intermetallische AB_2-Verbindungen mit der Struktur des $CuAl_2$-Typs. Von den vielen Vertretern wurden drei Substanzklassen mit insgesamt sechs Verbindungen gewählt, nämlich $CuAl_2$, die Stannide ($MnSn_2$, $FeSn_2$ und $CoSn_2$) sowie die Antimonide ($TiSb_2$ und VSb_2).

Als Grundlage für die Erstellung der Modelle wurden zunächst die Existenzbedingungen der Verbindungen untersucht. Mit Ausnahme des $CuAl_2$ und des VSb_2 bilden sich die untersuchten Verbindungen bei konstanter und fast idealer Zusammensetzung von AB_2. $CuAl_2$ weist einen Homogenitätsbereich von ca. 1 At.-% auf, dessen kupferreiche Seite bei der Zusammensetzung $CuAl_{1,98(4)}$ liegt. VSb_2 hingegen besitzt einen Homogenitätsbereich von ca. 0,3 At.-%, der auf der vanadiumreichen Seite durch $V_{0,96(1)}Sb_2$ begrenzt wird. Alle untersuchten Verbindungen zersetzen sich peritektisch.

Für die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Verbindungen wurden Einkristalle mit verschiedenen synthetischen Methoden (Antimonide und Stannide: Synthese in der Schmelze; $FeSn_2$: chemischer Transport; $CuAl_2$: modifiziertes Bridgman-Verfahren) hergestellt. Zur Isolierung der Einkristalle aus der Antimon- bzw. Zinn-Schmelze wurden zwei neue Verfahren entwickelt. Für alle Verbindungen wurden Einkristallstrukturanalysen durchgeführt, die die aus der Literatur bekannten Strukturlösungen deutlich verbessern konnten. Im Fall des $CuAl_2$ wurde der aus der Synthese erhaltene Kristall durch das Röntgenographische Speziallabor des Instituts für Werkstoffwissenschaft der Technischen Universität Dresden mittels röntgenographischer Qualitätsbeurteilung hinsichtlich Kristallgüte und Wachstumsrichtung charakterisiert. Da in der Literatur Hinweise auf eine Tieftemperaturmodifikation des VSb_2 und $CuAl_2$ existieren, wurden von allen Verbindungen Einkristalle für 14 Monate bei 150 °C getempert. Die anschließenden Einkristallstrukturanalysen zeigten keine signifikanten Veränderung zu den direkt synthetisierten Kristallen, so dass die Existenz von Tieftempera-

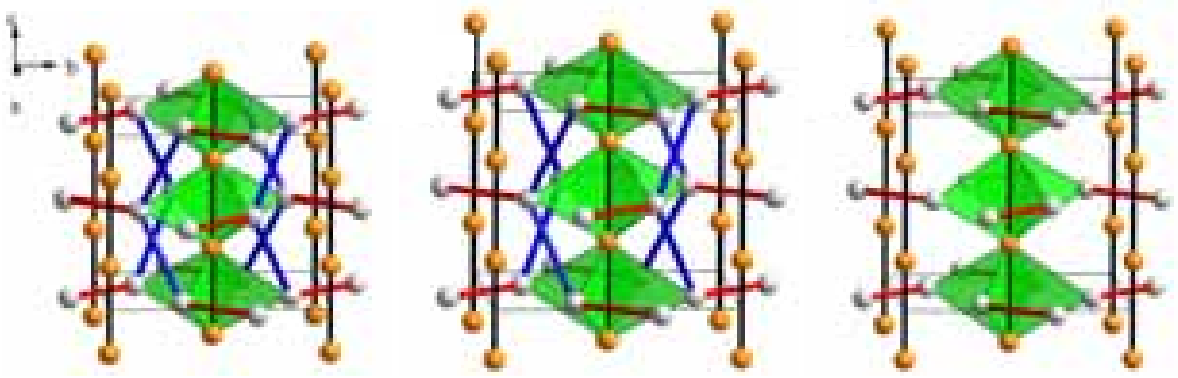
turmodifikationen, sofern überhaupt vorhanden, in allen Fällen auf unterhalb 150 °C eingeschränkt werden konnte.

An die Ermittlung der Existenzbedingungen schloss sich die Charakterisierung der Verbindungen hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften an. Informationen über Art und Stärke der chemischen Bindung wurden anhand von polarisierten Raman-Messungen an orientierten Einkristallen, Ermittlung der Hall-Tensor- und Widerstands-Tensor-Komponenten, XAS-Spektren und Hochdruckuntersuchungen ermittelt.

Um die experimentell bestimmten Eigenschaften der Verbindungen besser verstehen zu können, wurden quantenchemische Berechnungen an den Verbindungen durchgeführt. Auf der Basis von TB-LMTO-ASA-Berechnungen wurden die Bandstrukturen und die DOS der Verbindungen ermittelt. Die anschließende Berechnung der ELF gab Hinweise auf die Bindungstopologie in den Verbindungen. Demnach ändert sich die Topologie der chemischen Bindung mit dem konstituierenden Hauptgruppenmetall und alle bindenden Wechselwirkungen in den Verbindungen besitzen kovalenten Charakter.

Zusätzlich wurden anhand von Frozen-Phonon-Berechnungen mittels LAPW-Berechnungen die Schwingungsfrequenzen der Raman-aktiven Moden der Verbindungen $TiSb_2$, VSb_2 und $CuAl_2$ ermittelt, wodurch die experimentelle Symmetriezuordnung bestätigt werden konnte. In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. A. Yaresko (Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Dresden) wurden die Hall-Tensor-Komponenten der Verbindungen berechnet.

Aus der großen Anzahl an Daten über die Verbindungen wurden anschließend Modelle der chemischen Bindung erstellt. Zunächst wurde anhand der Bindungs-Topologie aus den ELF-Berechnungen der Ort der partiell kovalenten Bindungen im Realraum erfasst. Die erhaltenen Topologien sind in Abbildung 5-1 zusammenfassend dargestellt.



$CuAl_2$ TSn_2 TSb_2

Abbildung 5-1: Gegenüberstellung der Bindungstopologie in den verschiedenen Verbindungsklassen.

Hier zeigte ein Vergleich mit der Bindungstopologie nach L. Paulings Konzept der Bindungsordnung Differenzen. So ergab letzteres statt der vorhandenen Drei-Zentren-Wechselwirkungen in den Verbindungen nur Zwei-Zentren-Wechselwirkungen und suggerierte beim $CuAl_2$ eine sehr starke Cu-Cu-Wechselwirkung. Basierend auf dieser Bindungstopologie wurden mit Hilfe von Kraftkonstanten-Modellen die Bindungsstärken auf der Grundlage der Raman-Daten ermittelt. Die erhaltenen Modelle wurden aufgrund von berechneten Phononen-Dispersions-Diagrammen auf ihre mechanische Stabilität hin überprüft. Die experimentellen Bindungsordnungen der verschiedenen Bindungen wurden durch Vergleich mit spektroskopischen Daten von überwiegend metallorganischen Verbindungen aus der Literatur ermittelt. Abschließend wurde die Art der chemischen Bindung aufgrund der ELF-Berechnungen, relativen Raman-Intensitäten und Daten aus der Literatur über Mößbauer- und NMR-Untersuchungen sowie den Eigenschaften der Verbindungen abgeleitet. Demnach herrscht die kovalente Bindung in diesen Verbindungen vor, zusätzlich sind jedoch freie Ladungsträger vorhanden, die für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind.

Den Abschluss der Arbeit bildet ein Vergleich der verschiedenen Verbindungen hinsichtlich Topologie, Art und Stärke der chemischen Bindung und eine Weiterentwicklung der Strukturtheorie des $CuAl_2$-Typs.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten wesentliche und neue Beiträge zum Verständnis der chemischen Bindung in intermetallischen Verbindungen mit der Struktur des $CuAl_2$-Typs erarbeitet werden.

6 Ausblick

Der geringe Fortschritt in den letzten Jahrzehnten bei der Entwicklung von Konzepten bezüglich der chemischen Bindung in intermetallischen Phasen beruht u. a. auf der Erfassung von nicht relevanten Daten. Zudem nimmt der Trend zu, bisher gut funktionierende und genau definierte Konzepte zu verwässern und aufzuweichen (vgl. z. B. das Zintl-Konzept und A. M. Mills, R. Lam, M. J. Ferguson, L. Deakin und A. Mar[243]). Ein Resultat des Vorstehenden ist, dass die relevante Information bezüglich der chemischen Bindung nicht extrahiert werden kann, die ermittelt werden muss, um neue Konzepte auf ein sicheres Fundament zu stellen. Wie hier gezeigt werden konnte ist die weit verbreitete Annahme einer rein metallischen Bindung in den intermetallischen Verbindungen falsch. Nach bisherigen Erkenntnissen scheint stets eine Mischung verschiedener Bindungsarten vorzuliegen. Die Herausforderung ist, sowohl die Verteilung der chemischen Bindung auf die verschiedenen Bindungsarten, als auch deren Anordnung in der Elementarzelle zu ermitteln.

Nachdem im Rahmen dieser Arbeit eine mögliche Vorgehensweise aufgezeigt wurde, wie die relevante Bindungsinformation erhalten werden kann, stellt sich die Frage, inwieweit die vorgestellte Methodik auf andere, unter Umständen komplizierter aufgebaute Verbindungen übertragbar ist. Die Komplexität der Strukturen wird vor allem an zwei Stellen zu Problemen führen. Zum einen bei der Interpretation der Raman-Daten und zum anderen bei der benötigten Rechenzeit für die quantenchemischen Berechnungen. Während die Rechenzeit durch schnellere Computer und neue Rechenmethoden in der Zukunft vermutlich kein allzu großes Hindernis darstellen wird, ist es bei der Raman-Spektroskopie nötig, sich in kleinen Schritten zu komplizierteren Verbindungen hinzuarbeiten. Die Daten anderer physikalischer Methoden, wie der Mößbauer- oder NMR-Spektroskopie, die wertvolle Informationen bezüglich der chemischen Bindung liefern können, werden bei komplizierteren Verbindungen ebenfalls schwieriger zu interpretieren sein, sobald mehr als nur eine kristallographische Position des jeweiligen Elementes vorhanden ist.

Es bleibt abzuwarten (und auszuprobieren!) ob die hier vorgestellte Vorgehensweise es in der Zukunft auch bei anderen Verbindungen ermöglichen wird, ein besseres Verständnis der chemischen Bindung in intermetallischen Verbindungen zu entwickeln. Dies ist und bleibt eine reizvolle Aufgabe für all diejenigen, die sich mit den komplexen Strukturen intermetallischer Verbindungen und deren Eigenschaften beschäftigen.

7 Anhang

7.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 7-1: Verwendete Chemikalien

Element	Form	Reinheit	Hersteller
Aluminium	Stab	99,9999 %	ChemPur GmbH
Aluminium	Granalien	99,99 %	ChemPur GmbH
Antimon	Kügelchen	99,999 %	ABCR
Argon	Gas	99,9990 %	Messer Griesheim
Eisen	Pulver	99,99+ %	ChemPur GmbH
Germanium	Stücke	99,9999 %	ChemPur GmbH
Indium	Draht	99,998+ %	AlfaAesar
Iod	Pulver	doppelt sublimiert	Merck KGaA
Kobalt	Pulver	-	Merck KGaA
Kupfer	Folie	99,99 %	ChemPur GmbH
Kupfer	Draht	99,9 %	ChemPur GmbH
Mangan	Pulver	99,99 %	ChemPur
Methanol	Flüssigkeit	LiChrosolv®	Merck KGaA
Paraffin	Block	-	Riedel-de Haën
Salpetersäure	65 Gew.-%	p.A.	Roth
Salzsäure	30 Gew.-%	technisch	Roth
Titan	Pulver	99+ %	AlfaAesar
Vanadium	Pulver	99,5 %	ChemPur GmbH
Zinn	Barren	99,999 %	ChemPur GmbH

7.2 Abkürzungsverzeichnis

ΔEN	Elektronegativitäts-Differenz
ASA	Atomic-Sphere-Approximation
At.-%	Atomprozent
CCD	Charge Coupled Device
CTR	Chemischer Transport
DOS	Density of States
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDX	Energiedispersive Analyse von emittierten Röntgenstrahlen
EFG	Elektrischer Feldgradient
ELF	Elektronenlokalisierungsfunktion
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FGA	Faktorgruppenanalyse
Gew.-%	Gewichtsprozent
GGA	Generalized Gradient Approximation
HF-Ofen	Hochfrequenzofen
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry
LAPW	Linear Augmented Plane Waves
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
LMTO	Linear-Muffin-Tin-Orbital
PBO	Pauling Bond Order
REM	Rasterelektronenmikroskop
Schmp.	Schmelzpunkt
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
T	Übergangsmetall-Atom
TB	Tight-Binding
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
VEK	Valenzelektronen-Konzentration
Vol.-%	Volumenprozent
WDX	Wellenlängendispersive Analyse von emittierten Röntgenstrahlen
XAS	X-Ray Absorption Spectroscopy
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Structure

8 Literatur

[1] L. Pauling
in: A. Zewail (Hrsg.)
"The Chemical Bond - Structure and Dynamics"
Academic Press, Boston, **1992**, 99-109.

[2] D. Raabe
"Morde, Macht, Moneten - Metalle zwischen Mythos und High-Tech"
Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapur, Toronto, **2001**.

[3] H. A. Lorentz
"The Theory of Electrons"
B. G. Teubner, Leipzig, **1909**.

[4] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue
"Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen"
Sitzungsb. Bay. Akad. Wiss. Math. Phys. **1912**, 303-322.

[5] W. Hume-Rothery
"Researches on the Nature, Properties, and Conditions of Formation of Intermetallic Compounds, with Special Reference to Certain Compounds of Tin"
J. Inst. Met. 25, **1926**, 295-361.

[6] A. F. Westgren, G. Phragmén
"Structure Analogies of Alloys"
Ark. Math. Astr. Fys. B 19, **1926**, No. 12.

[7] A. F. Westgren, G. Phragmén
"Zur Chemie der metallischen Systeme"
Z. Metallk. 18, **1926**, 279-284.

[8] A. F. Westgren, G. Phragmén
"X-Ray Studies on Alloys"
Trans. Faraday Soc. 25, **1929**, 379-385.

[9] W. Ekman
"Strukturanalogien der binären Legierungen von Übergangselementen mit Zn, Cd und Al"
Z. Phys. Chem. B 12, **1931**, 57-78.

[10] E. Zintl, W. Dullenkopf
"Über den Gitterbau von NaTl und seine Beziehung zu den Strukturen vom Typus des β-Messings"
Z. Phys. Chem. B 16, **1932**, 195-205.

[11] E. Zintl
"Salzartige Verbindungen des Natriums und ihr Übergang zu intermetallischen Phasen"
Naturwissenschaften 17, **1929**, 782-783.

[12] E. Zintl, G. Brauer
"Über die Valenzelektronenregel und die Atomradien unedler Metalle in Legierungen"
Z. Phys. Chem. B 20, **1933**, 245-271.

[13] F. Laves
"Eduard Zintls Arbeiten über die Chemie und Struktur von Legierungen"
Naturwissenschaften 29, **1941**, 244-255.

[14] W. Klemm
"Metalloids and Their Compounds with the Alkali Metals"
Proc. Chem. Soc. London **1958**, 329-341.

[15] W. Klemm, E. Busmann
"Volumeninkremente und Radien einiger einfach negativ geladener Ionen"
Z. Allg. Anorg. Chem. 319, **1963**, 297-311.

[16] E. Mooser, W. B. Pearson
"Chemical Bond in Semiconductors"
Phys. Rev. 101, **1956**, 1608-1609.

[17] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller
"Zintl-Phasen: Übergangsformen zwischen Metall- und Ionenbindung"
Angew. Chem. 85, **1973**, 742-760.

[18] R. Nesper
"Chemische Bindungen - intermetallische Verbindungen"
Angew. Chem. 103, **1991**, 805-834.

[19] F. Laves
"Kristallographie der Legierungen"
Naturwissenschaften 27, **1939**, 65-73.

[20] F. Laves, H. Witte
"Der Einfluß von Valenzelektronen auf die Kristallstruktur ternärer Magnesiumlegierungen"
Metallwirtschaft 15, **1936**, 840-842.

[21] E. Zintl, A. Harder
"Gitterstruktur von KBi_2"
Z. Phys. Chem. B 16, **1932**, 206-212.

[22] L. Pauling
"The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals"
3. Aufl., Cornell University Press, **1960**.

[23] L. Pauling
"The Metallic Orbital and the Nature of Metals"
J. Sol. State Chem. 54, **1984**, 297-307.

[24] K. Schubert
"Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen"
Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, **1964**.

[25] K. Schubert
"Stabilitätsproblem, Valenzproblem und Struktursystematik"
Z. Krist. 165, **1983**, 23-45.

[26] W. B. Pearson
"The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys"
Wiley Interscience, New York, **1972**.

[27] R. P. Messmer, R. C. Tatar, C. L. Briant
in: J. L. Walter, M. R. Jackson, C. T. Sims (Hrsg.)
"Alloying"
ASM International, Metals Park, **1988**, 29-88.

[28] F. C. Frank, J. S. Kasper
"Complex Alloy Structures Regarded as Sphere Packings. II. Analysis and Classification of Representative Structures"
Acta Crystallogr. 12, **1959**, 483-499.

[29] F. C. Frank, J. S. Kasper
"Complex Alloy Structures Regarded as Sphere Packings. I. Definitions and Basic Principles"
Acta Crystallogr. 11, **1958**, 184-190.

[30] H. G. von Schnering
"Homonucleare Bindungen bei Hauptgruppenelementen"
Angew. Chem. 93, **1981**, 44-63.

[31] U. Häußermann, S. Lidin
"On the Closely Related Structures of SiF_4 and $CuAl_2$"
J. Sol. State Chem. 132, **1997**, 151-155.

[32] U. Häußermann, S. Lidin
"ERRATUM (*J. Sol. State Chem. 132*, **1997**, 151-155)"
J. Sol. State Chem. 134, **1997**, 431.

[33] H. Nowotny, K. Schubert
"Zur Kenntnis des Systems Mangan(Eisen)-Zinn"
Z. Metallk. 37, **1946**, 17-23.

[34] Sprachzentrum Universität Passau
"http://www.sprachz.uni-passau.de/6Sprachen/franzoesisch/"
2004.

[35] Deutsch-Französischer Chor Bremen
"http://www.dfc-bremen.de/"
2004.

[36] Verlag interconnections
"http://www.interrailers.net/laenderinfos/frankreich/index.html"
2004.

[37] Hamburger Kunsthalle
"http://www.hamburger-kunsthalle.de/archiv/seiten/en_delaunay.htm"
2004.

[38] M. Henschke
"http://www.c-brentano-grundschule.de/franzoe_1.htm"
2004.

[39] E. E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling
"Compounds and Pseudo-Binary Alloys with the $CuAl_2$ (C16)-Type Structure: I. Preparation and X-Ray Results"
J. Less-Common Met. 27, **1972**, 169-186.

[40] P. Villars, K. Cenzual, J. L. C. Daams, F. Hulliger, H. Okamoto, K. Osaki, A. Prince
"Pauling File Binaries Edition"
Version 1.0, Material Phases Data System & Crystal Impact & Japan Science and Technology Corporation, Vitznau, Tokyo, **2002**.

[41] M. S. Somayazulu, L. W. Finger, R. J. Hemley, H. K. Mao
"High-Pressure Compounds in Methane-Hydrogen Mixtures"
Science 271, **1996**, 1400-1402.

[42] R. Köferstein, C. Robl
"BaC_4O_4 - Ein kristallwasserfreies Erdalkaliquadrat mit dreidimensionaler Gerüststruktur und schichtartiger Trennung von Kationen und Anionen"
Z. Allg. Anorg. Chem. 629, **2003**, 371-373.

[43] J. Li, H.-Y. Guo, J. R. Carey, S. Mulley, D. M. Proserpio, A. Sironi
"Synthesis and Crystal Structure of a New Alkaline-Earth Metal Chalcogenide: Barium Ditelluride"
Mat. Res. Bul. 29, **1994**, 1041-1048.

[44] H. G. von Schnering, N.-K. Goh
"Die Strukturen der Polysulfide BsS_3, SrS_3, BaS_2 und SrS_2"
Naturwissenschaften 61, **1974**, 272.

[45] I. Kawada, K. Kato, S. Yamaoka
"Strontium Disulphide Prepared at High Pressure"
Acta Crystallogr. B 32, **1976**, 3110-3111.

[46] U. Häußermann
"High-Pressure Structural Trends of Group 15 Elements: Simple Packed Structures versus Complex Host-Guest Arrangements"
Chem. Eur. J. 9, **2003**, 1471-1478.

[47] P. I. Kripyakevich
"Strukturtypen der intermetallischen Verbindungen (in russisch)"
Verlag Nauka, Moskau, **1977**.

[48] H. Kleinke
"Stabilization of the New Antimonide $Zr_2V_6Sb_9$ by V-V and Sb-Sb Bonding"
Eur. J. Inorg. Chem. **1998** , 1369-1375.

[49] O. Kubaschewski, E. LL. Evans
"Metallurgische Thermochemie"
VEB Verlag Technik, Berlin, **1959**.

[50] E. Cohen, A. K. W. A. van Lieshout
"Physikalisch-chemische Studien am Zinn. X."
Z. Phys. Chem. A 173, **1935**, 32-34.

[51] V. T. Deshpande, D. B. Sirdeshmukh
"Thermal Expansion of Tetragonal Tin"
Acta Crystallogr. 14, **1961**, 355-356.

[52] J. Thewlis, A. R. Davey
"Thermal Expansion of Grey Tin"
Nature 174, **1954**, 1011.

[53] J. H. Becker
"On the Quality of Grey Tin Crystals and Their Rate of Growth"
J. Appl. Phys. 29, **1958**, 1110-1121.

[54] E. Cohen, A. K. W. A. van Lieshout
"Die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen. V."
Z. Phys. Chem. A 178, **1936**, 221-226.

[55] *"WinXPOW"*
Version 1.2, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2001**.

[56] L. Akselrud, Y. Grin, V. K. Pecharsky, P. Zavalij
"WinCSD"
Version 2000, **2000**.

[57] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman
"Calibration of the Pressure Dependence of the R_1 Ruby Fluorescence Line to 195 kbar"
J. Appl. Phys. 46, **1975**, 2774-2780.

[58] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, D. Häussermann
"Two-Dimensional Detector Software: From Real Detector to Idealised Image or Two-Theta Scan"
High Press. Res. 14, **1996**, 235-248.

[59] L. J. Farrugia
"WinGX"
Version 1.64.02, **2001**.

[60] G. M. Sheldrick
"SHELXS-97 Release 97-2"
Version WinGX, **1997**.

[61] G. M. Sheldrick
"SHELXL-97 Release 97-2"
Version WinGX, **1997**.

[62] D. M. Pease
"The Thickness Effect in X-Ray Absorption Edges of Metals and Alloys"
Appl. Spectrosc. 30, **1976**, 405-410.

[63] A. C. Thompson, D. T. Attwood, E. M. Gullikson, M. R. Howells, J. B. Kortright, A. L. Robinson, J. H. Underwood, K.-J. Kim, J. Kirz, I. Lindau, P. Pianetta, H. Winick, G. P. Williams, J. H. Scofield
"X-Ray Data Booklet"
2. Aufl., Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, **2001**.

[64] T. Ressler
"WinXAS"
Version 2.33, http://www.winxas.de, **2002**.

[65] H. Hantsche
in: P. F. Schmidt (Hrsg.)
"Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse"
Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, **1994**, 371-449.

[66] *"Proteus"*
Version 4.1.1, NETZSCH Gerätebau GmbH, **2001**.

[67] T. C. Damen, S. P. S. Porto, B. Tell
"Raman Effect in Zinc Oxide"
Phys. Rev. 142, **1966**, 570-574.

[68] *"LabSpec"*
Version 4.02, Jobin Yvon GmbH, **2000**.

[69] E. Dowty
"VIBRATZ"
Version 1.2, Shape Software, **2002**.

[70] G. Eckold, M. Stein-Arsic, H. J. Weber
"UNISOFT - A Program Package for Lattice-Dynamical Calculations"
J. Appl. Crystallogr. 20, **1987**, 134-139.

[71] P. Elter, G. Eckold
"Visualising Lattice Vibrations: New Features of the UNISOFT-Program"
Physica B 276-278, **2000**, 268-269.

[72] O. K. Andersen
"Linear Methods in Band Theory"
Phys. Rev. B 12, **1975**, 3060-3083.

[73] U. Müller
"Anorganische Strukturchemie"
3. überarbeitete und erweiterte Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart, **1996**.

[74] F. Bloch
"Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern"
Z. Phys. 52, **1928**, 555-600.

[75] N. F. Mott, H. Jones
"The Theory of the Properties of Metals and Alloys"
korr. Aufl., Dover Publications, New York, **1958**.

[76] H. L. Skriver
"The LMTO Method"
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, **1984**.

[77] O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen
"The Program TB-LMTO-ASA"
Version 47, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **2000**.

[78] *"AVS/Express Visualization Edition"*
Version 5.0 R992fcs, Advanced Visual Systems Inc., **1998**.

[79] F. R. Wagner
"Menu"
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, **2003**.

[80] D. J. Singh
"Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method"
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1994**.

[81] K. Schwarz, P. Blaha, G. K. H. Madsen
"Electronic Structure Calculations of Solids Using the WIEN2k Package for Material Sciences"
Comput. Phys. Commun. 147, **2002**, 71-76.

[82] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz
"WIEN2k"
Technische Universität Wien, Wien, **2001**.

[83] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof
"General Gradient Approximation Made Simple"
Phys. Rev. Lett. 77, **1996**, 3865-3868.

[84] R. Yu, D. Singh, H. Krakauer
"All-Electron and Pseudopotential Force Calculations Using the Linearized-Augmented-Plane-Wave Method"
Phys. Rev. B 43, **1991**, 6411-6422.

[85] *http://www.cpfs.mpg.de/ELF/index.html*
2004.

[86] A. D. Becke, K. E. Edgecombe
"A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular Systems"
J. Chem. Phys. 92, **1990**, 5397-5403.

[87] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Anderson, H. Preuß, H. G. von Schnering
"Die Elektronenlokalisierung in den Festkörperstrukturen der Elemente: Die Diamantstruktur"
Angew. Chem. 104, **1992**, 186-188.

[88] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke
"Schwingungsspektroskopie"
2. überarbeitete Aufl., Thieme, Stuttgart, **1988**.

[89] A. Yaresko, A. Perlov, V. Antonov
"LMTO-ASA Program"
Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Dresden, **2003**.

[90] P. B. Allen, W. Pickett, H. Krakauer
"Anisotropic Normal-State Transport Properties Predicted and Analyzed for High-T_c Oxide Superconductors"
Phys. Rev. B 37, **1988**, 7482-7490.

[91] T. P. Beaulac, F. J. Pinski, P. B. Allen
"Hall Coefficient in Pure Metals: Lowest-Order Calculation for Nb and Cu"
Phys. Rev. B 23, **1981**, 3617-3619.

[92] G. Lehmann, M. Taut
"On the Numerical Calculation of the Density of States and Related Properties"
Phys. Stat. Sol. B 54, **1972**, 469-477.

[93] G. Lehmann, M. Taut
"Addendum to: On the Numerical Calculation of the Density of States and Related Properties"
Phys. Stat. Sol. B 57, **1973**, 815.

[94] F. C. Hawthorne, M. Fleischer, E. S. Grew, J. D. Grice, J. L. Jambor, J. Puziewicz, A. C. Roberts, D. A. Vanko, J. A. Zilczer
"New Mineral Names"
Am. Mineral. 71, **1986**, 1277-1282.

[95] H. Le Chatelier
"Sur la Fusibilité des Alliages Métalliques"
Bull. Soc. d´Enc **1895**, 569-577.

[96] J. B. Friauf
"The Crystal Structures of Two Intermetallic Compounds"
J. Am. Chem. Soc. 49, **1927**, 3107-3114.

[97] W. Klemm, R. Hoppe
"Anorganische Chemie"
16. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **1980**.

[98] K.-A. Son, N. Missert, J. C. Barbour, J. J. Hren, R. G. Copeland, K. G. Minor
"Growth and Oxidation of Thin Film Al_2Cu"
J. Electrochem. Soc. 148, **2001**, B260-B263.

[99] G. M. Sheldrick
"The SHELX-97 Manual"
http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/shelx.pdf, **1997**.

[100] W. C. Hamilton
"On the Isotropic Temperature Factor Equivalent to a Given Anisotropic Temperature Factor"
Acta Crystallogr. 12, **1959**, 609-610.

[101] E. R. Jette, G. Phragmén, A. F. Westgren
"X-Ray Studies on the Copper-Aluminium Alloys"
J. Inst. Met. 31, **1924**, 193-215.

[102] A. Meetsma, J. L. de Boer, S. van Smaalen
"Refinement of the Crystal Structure of Tetragonal Al_2Cu"
J. Sol. State Chem. 83, **1989**, 370-372.

[103] H. Nowotny, R. Funk, J. Pesl
"Kristallchemische Untersuchungen in den Systemen Mn-As, V-Sb, Ti-Sb"
Mh. Chem. 82, **1951**, 513-525.

[104] H. Nowotny, J. Pesl
"Untersuchungen im System Titan-Antimon"
Mh. Chem. 82, **1951**, 336-343.

[105] B. E. Curry
"The Constitution of the Aluminium Bronzes"
J. Phys. Chem. 11, **1907**, 425-437.

[106] A. G. C. Gwyer
"Über die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Blei und Cadmium"
Z. Allg. Anorg. Chem. 57, **1908**, 113-153.

[107] D. Stockdale
"The Aluminium-Copper Alloys. Alloys of Intermediate Composition."
J. Inst. Met. 31, **1924**, 275-295.

[108] A. J. Bradley, P. Jones
"An X-Ray Investigation of the Copper-Aluminium Alloys"
J. Inst. Met. 51, **1933**, 131-162.

[109] D. Stockdale
"The Constitution of the Aluminium-Rich Aluminium-Copper Alloys above 400 °C"
J. Inst. Met. 52, **1933**, 111-118.

[110] C. Hisatsune
"On the Equilibrium Diagram of Copper-Aluminium Alloy System"
Mem. Coll. Eng. Kyoto Univ. 8 (2), **1934**, 74-91.

[111] J. L. Murray
"The Aluminium-Copper System"
Int. Met. Rev. 30, **1985**, 211-233.

[112] T. Gödecke, F. Sommer
"Solidification Behaviour of the Al_2Cu Phase"
Z. Metallk. 87, **1996**, 581-586.

[113] M. El-Boragy, R. Szepan, K. Schubert
"Kristallstruktur von Cu_3Al_{2+} (h) und CuAl (r)"
J. Less-Common Met. 29, **1972**, 133-140.

[114] J. L. Murray
in: T. B. Massalski (Hrsg.)
"Binary Alloy Phase Diagrams"
2. Aufl., ASM International, Materials Park, **1990**, 141-143.

[115] E. Schürmann, H. Löblich
"Phasengrenze und Lamellenabstand bei der eutektischen Erstarrung im System Al-$CuAl_2$"
METALL 31, **1977**, 610-614.

[116] C. Wolverton, V. Ozolinš
"Entropically Favoured Ordering: The Metallurgy of Al_2Cu Revisited"
Phys. Rev. Lett. 86, **2001**, 5518-5521.

[117] A. Guinier
"Structure of Age-Hardened Aluminium-Copper Alloys"
Nature 142, **1938**, 569-570.

[118] G. D. Preston
"The Diffraction of X-Rays by an Age-hardening Alloy of Aluminium and Copper. The Structure of an Intermediate Phase"
Phil. Mag. 7, Serie 26, **1938**, 855-871.

[119] G. D. Preston
"The Diffraction of X-Rays by Age-Hardening Aluminium Copper Alloys"
Proc. Royal Soc. A 167, **1938**, 526-538.

[120] J. M. Silcock, T. J. Heal, H. K. Hardy
"Structural Ageing Characteristics of Binary Aluminium-Copper Alloys"
J. Inst. Met. 82, **1953**, 239-248.

[121] J. M. Silcock, T. J. Heal
"The θ´ Structure in Aluminium Copper Alloys"
Acta Crystallogr. 9, **1956**, 680.

[122] D. Vaughan
"The Determination of the Lattice Parameters of the θ´ Structure Formed in an Al-Cu Alloy"
Phil. Mag. 18, **1968**, 1305-1308.

[123] R. Bonnet, A. Catana
"Mise en Évidence d´une Phase Métastable dans un Monocristal Al_2Cu"
Comp. Rend. Paris Série IV Phys. Astrophys. 1, **2000**, 251-255.

[124] N. Fribourg-Blanc, M. Dupeux, G. Guenin, R. Bonnet
"Détermination par Extensométrie et Mesures Ultrasonores des Six Constantes Elastiques du Cristal Al_2Cu (θ). Discussion de l´Anisotropie"
Appl. Crystallogr. 12, **1979**, 151-155.

[125] F. R. Eshelman, J. F. Smith
"Single-Crystal Elastic Constants of $CuAl_2$"
J. Appl. Phys. 49, **1978**, 3284-3288.

[126] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto
"Normal Mode Determination in Crystals"
J. Raman Spectrosc. 10, **1981**, 253-290.

[127] S. Haussühl
"Kristallphysik"
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1983**.

[128] D. R. Lovett
"Tensor Properties of Crystals"
korr. Aufl., Adam Hilger, Bristol, New York, **1990**.

[129] J. J. Gniewek, C. A. Wasik
"Electrical Resistivity and Hall Coefficient of $CuAl_2$"
J. Appl. Phys. 42, **1971**, 2151.

[130] C. Macchioni, J. A. Rayne, S. Sen, C. L. Bauer
"Low Temperature Resistivity of Thin Film and Bulk Samples of $CuAl_2$ and Cu_9Al_4"
Thin Solid Films 81, **1981**, 71-78.

[131] E. E. Havinga, H. Damsma, J. M. Kanis
"Compounds and Pseudo-Binary Alloys with the $CuAl_2$ (C16)-Type Structure: IV. Superconductivity"
J. Less-Common Met. 27, **1972**, 281-291.

[132] C. Kittel
"Einführung in die Festkörperphysik"
12. vollst. überarb. und aktualisierte Aufl., Oldenbourg, München, Wien, **1999**.

[133] C. J. Bradley, A. P. Cracknell
"The Mathematical Theory of Symmetry in Solids"
Clarendon Press, Oxford, **1972**.

[134] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna
"Topological Analysis of the Electron Localization Function Applied to Delocalized Bonds"
Can. J. Chem. 74, **1996**, 1088-1096.

[135] S. P. Walch, C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff
"Theoretical Studies of Diatomic and Triatomic Systems Containing the Group 1B Atoms Cu, Ag, and Au"
J. Chem. Phys. 85, **1986**, 5900-5907.

[136] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig
"Taschenbuch der Mathematik"
2. überarb. u. erw. Aufl., Harri Deutsch, Frankfurt, **1995**.

[137] Z. Fu, G. W. Lemire, G. A. Bishea, M. D. Morse
"Spectroscopy and Electronic Structure of Jet-Cooled Al_2"
J. Chem. Phys. 93, **1990**, 8420-8441.

[138] M. F. Cai, T. P. Dzugan, V. E. Bondybey
"Fluorescence Studies of Laser Vaporized Aluminum: Evidence for a $^3\Pi_u$ Ground State of Aluminum Dimer"
Chem. Phys. Lett. 155, **1989**, 430-436.

[139] M. F. Cai, C. C. Carter, T. A. Miller
"Laser Excitation and Resolved Emmission Spectra of Supersonically Cooled Aluminium Dimer"
Chem. Phys. 155, **1991**, 233-245.

[140] L. Fang, B. L. Davis, H. Lu, J. R. Lombardi
"Resonance Raman Spectroscopy of Mass Selected Al_2 in an Argon Matrix"
Spectrochim. Acta, Part A 57, **2001**, 2809-2812.

[141] H.-J. Haupt, F. Neumann
"Darstellung von $Ga_2[Mn(CO)_5]_4$ und $In[Mn(CO)_5]_3$"
Z. Allg. Anorg. Chem. 394, **1972**, 67-73.

[142] B. Kleman, S. Linqvist
"The Band-Spectrum of the Cu_2-Molecule"
Ark. Fys. 8, **1954**, 333-339.

[143] U. Dehlinger
"Der Übergang von metallischer zu heteropolarer Bindung"
Z. Elektrochem. 41, **1935**, 344-346.

[144] P. Gütlich
in: U. Gonser (Hrsg.)
"Mössbauer Spectroscopy"
Springer-Verlag, Berlin, **1975**, 54-96.

[145] G. Le Caër, B. Malaman, G. Venturini, D. Fruchart, B. Roques
"A Mössbauer Study of $FeSn_2$"
J. Phys. F 15, **1985**, 1813-1827.

[146] T. J. Bastow, S. Celotto
"Structure Evolution in Dilute Al(Cu) Alloys Observed by ^{63}Cu NMR"
Acta Mater. 51, **2003**, 4621-4630.

[147] D. R. Torgeson, R. G. Barnes
"NMR Study of $CuAl_2$: ^{27}Al, ^{63}Cu, and ^{65}Cu Quadrupole and Anisotropic Shift Interactions"
J. Chem. Phys. 62, **1975**, 3968-3973.

[148] R. M. Sternheimer
"Shielding and Antishielding of Nuclear Quadrupole Moments"
Z. Naturf. A 41, **1986**, 24-36.

[149] D. Sundholm, J. Olsen
" 'Atomic' Determination of the ^{23}Na, ^{25}Mg, and ^{27}Al Nuclear Quadrupole Moments: How Accurate Are the 'Muonic' Values?"
Phys. Rev. Lett. 68, **1992**, 927-930.

[150] H. Zogg
"Constitutional Defect Structure of $CuAl_2$"
J. Appl. Crystallogr. 12, **1979**, 91-94.

[151] C. Noeller
"Ueber Zinn-Eisen; bei der Zinnsalzfabrikation erhalten"
Justus Liebigs Ann. Chem. 115, **1860**, 233-237.

[152] A. S. Russell, T. R. Kennedy, R. P. Lawrence
"Intermetallic Compounds Formed in Mercury. Part V. Compounds in the Zn-Mn, Zn-Co, Zn-Ni, Al-Fe, Sn-Mn, and Sn-Co Systems"
J. Chem. Soc. **1934**, 1750-1754.

[153] O. Nial
"Röntgenuntersuchungen von Kobalt-Zinnlegierungen und ein Vergleich des Systems Co-Sn mit Fe-Sn und Ni-Sn"
Z. Allg. Anorg. Chem. 238, **1938**, 287-296.

[154] O. Nial
"X-Ray Analysis of $FeSn_2$ and Fe_3Sn"
Ark. Kemi Mineral. Geol. B 17, **1943**, No. 11.

[155] W. F. Ehret, A. F. Westgren
"X-Ray Analysis of Iron-Tin Alloys"
J. Am. Chem. Soc. 55, **1933**, 1339-1351.

[156] R. A. Covert, H. H. Uhlig
"Chemical and Electrochemical Properties of $FeSn_2$"
J. Electrochem. Soc. 104, **1957**, 537-542.

[157] N. Sarafianos
"Determining Reaction Time at Iron/Tin Interface of Electrolytic Tinplate During First Stage of $FeSn_2$ Growth"
Mater. Sci. Technol. 3, **1987**, 66-71.

[158] A. Lang, W. Jeitschko
"Two New Phases in the System Cobalt-Tin: The Crystal Structures of α- and β-$CoSn_3$"
Z. Metallk. 87, **1996**, 759-764.

[159] G. Venturini, D. Fruchart, J. Hübsch, G. Le Caër, B. Malaman, B. Roques
"Structures Magnétiques de $FeSn_2$ et Réflexions sur celles de $FeGe_2$"
J. Phys. F 15, **1985**, 427-438.

[160] O. Nial
"X-Ray Studies on Binary Alloys of Tin with Transition Metals"
Sven. Kem. Tidskr. 59, **1947**, 165-170.

[161] H. J. Wallbaum
"Über A_2B-Verbindungen vom Al_2Cu-Typ"
Z. Metallk. 35, **1943**, 218-221.

[162] K. Kanematsu, K. Yasukochi
"Antiferromagnetism of $FeSn_2$"
J. Phys. Soc. Japan 15, **1960**, 2358.

[163] C. Djega-Mariadassou, P. Lecocq, A. Michel
"Étude Magnétique et Structurale des Phases MSn_2 et MSn (M = Fe, Co) et des Solutions Solides $(Fe_xM_{1-x})Sn$, $(Fe_xM_{1-x})Sn_2$ (M = Co, Ni)"
Ann. Chim. (Paris) 4, **1969**, 175-182.

[164] W. L. Bragg
"The Conversion Factor for kX Units to Ångström Units"
J. Scientific Instr. 24, **1947**, 27.

[165] G. Le Caër, B. Malaman, G. Venturini, I. B. Kim
"^{119}Sn Hyperfine Fields in $MnSn_2$"
Phys. Rev. B 26, **1982**, 5085-5096.

[166] J. S. Kouvel, C. C. Hartelius
"Abrupt Magnetic Transition in $MnSn_2$"
Phys. Rev. 123, **1961**, 124-125.

[167] K. Yasukochi, K. Kanematsu, T. Ohoyama
"Magnetic Properties of Intermetallic Compounds in Manganese-Tin System: $Mn_{3.67}Sn$, $Mn_{1.77}$ Sn, and $MnSn_2$"
J. Phys. Soc. Japan 16, **1961**, 1123-1130.

[168] E. Wachtel, R. Ulrich
"Magnetische Untersuchungen im System Zinn-Mangan im flüssigen und festen Zustand"
Z. Metallk. 59, **1968**, 227-236.

[169] T. B. Massalski
in: T. B. Massalski (Hrsg.)
"Binary Alloy Phase Diagrams"
2. Aufl., ASM International, Materials Park, **1990**, 2605-2607.

[170] L. M. Corliss, J. M. Hastings
"Neutron-Diffraction Study of $MnSn_2$"
J. Appl. Phys. 39, **1968**, 461-462.

[171] F. Wever, W. Reinecken
"Beiträge zur Kenntnis des Systems Eisen-Zinn"
Z. Allg. Anorg. Chem. 151, **1926**, 349-372.

[172] C. A. Edwards, A. Preece
"A Study of the Constitution of the Iron-Tin Alloys"
J. Iron Steel Inst. London 124, **1931**, 41-69.

[173] H. Okamoto
in: T. B. Massalski (Hrsg.)
"Binary Alloy Phase Diagrams"
2. Aufl., ASM International, Materials Park, **1990**, 1744-1746.

[174] K. Lewkonja
"Über die Legierungen des Kobalts mit Zinn, Antimon, Blei, Wismut, Thallium, Zink, Cadmium, Chrom und Silicium"
Z. Allg. Anorg. Chem. 59, **1908**, 293-345.

[175] S. F. Zemczuzny, S. W. Belynsky
"Kobalt-Zinnlegierungen"
Z. Allg. Anorg. Chem. 59, **1908**, 364-370.

[176] L. A. Panteleimonov, G. F. Portnova, O. P. Nesterova
"An Investigation of Co-Sn Alloys"
Moscow Uni. Chem. Bull. 26, **1971**, 79-80.

[177] K. Ishida, T. Nishizawa
in: T. B. Massalski (Hrsg.)
"Binary Alloy Phase Diagrams"
2. Aufl., ASM International, Materials Park, **1990**, 1240-1243.

[178] K. C. Jain, M. Ellner, K. Schubert
"Zur Überstruktur von Co_3Sn_2(r)"
Z. Metallk. 63, **1972**, 258-260.

[179] L. D. Dudkin, V. I. Vaidanich
"The Nature of the Electrical Conductivity of Certain Compounds of Transition Metals with $CuAl_2$-Type Lattices"
Sov. Phys. Sol. State 2, **1960**, 377-378.

[180] L. A. Grunes
"Study of the K Edges of the 3*d* Transition Metals in Pure and Oxide Form by X-Ray-Absorption Spectroscopy"
Phys. Rev. B 27, **1983**, 2111-2131.

[181] J. E. Müller, O. Jepsen, J. W. Wilkins
"X-Ray Absorption Spectra: K-Edges of 3*d* Transition Metals, L-Edges of 3*d* and 4*d* Metals, and M-Edges of Palladium"
Sol. State Comm. 42, **1982**, 365-368.

[182] G. Venturini, B. Malaman, G. Le Caër, D. Fruchart
"Low-Temperature Magnetic Structure of $FeSn_2$"
Phys. Rev. B 35, **1987**, 7038-7045.

[183] L. M. Corliss, J. M. Hastings
"Magnetic Structure of $MnSn_2$"
J. Appl. Phys. 34, **1963**, 1192.

[184] P. K. Iyengar, B. A. Dasannacharya, P. R. Vijayaraghavan, A. P. Roy
"Neutron Diffraction Study of Antiferromagnetism in $FeSn_2$"
J. Phys. Soc. Japan 17, **1962**, 247-248.

[185] W. A. Wooster
"Tensors and Group Theory for the Physical Properties of Crystals"
Clarendon Press, Oxford, **1973**.

[186] S. Hoffmann, T. F. Fässler
"$SrSn_4$: A Superconducting Stannide with Localized and Delocalized Bond Character"
Inorg. Chem. 42, **2003**, 8748-8754.

[187] B. Fontal, T. G. Spiro
"Raman Spectra and Metal-Metal Bonds. Force Constants and Bond Polarizability Derivatives for Hexamethyldisilicon, -germanium, -tin, and -lead"
Inorg. Chem. 10, **1971**, 9-13.

[188] P. A. Bulliner, C. O. Quicksall, T. G. Spiro
"Raman Spectra and Metal-Metal Bond Strenghts for Hexaphenylditin and Hexaphenyldilead"
Inorg. Chem. 10, **1971**, 13-18.

[189] R. F. Bryan
"The Crystal Structure of Trimethyltin-Manganese Pentacarbonyl"
Chem. Comm. **1967**, 355-356.

[190] R. A. Burnham, S. R. Stobart
"Trimethyl(pentacarbonylmanganese)-silane, -germane, and -stannane: Vibrational Spectra and Electron-Impact Studies"
J. Chem. Soc. Dalton **1973** , 1269-1274.

[191] S. R. A. Bird, J. D. Donaldson, A. F. L. C. Holding, B. C. Senior, M. J. Tricker
"The Mössbauer Effect in Tin(II) Compounds. Part X. Insertation Reactions of Tin(II) Compounds with Carbonyl-π-cyclopentadienyliron Derivatives"
J. Chem. Soc. A **1971**, 1616-1621.

[192] N. A. D. Carey, H. C. Clark
"Metal-Metal Stretching Frequencies"
Chem. Comm. **1967**, 292-293.

[193] K. L. Watters, J. N. Brittain, W. M. Risen
"Spectroscopic Studies of Metal-Metal Bonding. I. Absorption and Laser Raman Spectra and Vibrational Analyses of $Cl_3MCo(CO)_4$ (M = Sn, Ge, Si)"
Inorg. Chem. 8, **1969**, 1347-1354.

[194] K. L. Watters, W. M. Butler, W. M. Risen
"Spectroscopic Studies of Metal-Metal Bonding. II. The Variation of Metal-Metal Bond Strenghts with Substituents from the Vibrational Analyses of $X_3MCo(CO)_4$ (M = Sn, Ge; X = I, Br, Cl)"
Inorg. Chem. 10, **1971**, 1970-1978.

[195] P. Gütlich
"Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie I"
Chem. Unserer Zeit 4, **1970**, 133-144.

[196] P. Gütlich
"Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie II"
Chem. Unserer Zeit 5, **1971**, 131-141.

[197] M. A. Abidov, R. N. Kuz´min, S. V. Nikitina
"The Mössbauer Effect in the Antiferromagnetic Compound $MnSn_2$"
J. Exp. Theo. Phys. JETP 29, **1969**, 957-1189.

[198] V. A. Golovnin, S. B. Zezin, R. N. Kuz´min
"Effective Magnetic Fields at the Diamagnetic Tin Atoms in $MnSn_2$"
Sov. Phys. Sol. State 14, **1972**, 1313-1315.

[199] V. I. Nikolaev, V. S. Rusakov
" 'Magnetic Anomalies' of the Parameters of the Mössbauer Spectra of the Nuclei Fe^{57} and Sn^{119} in Antiferromagnet $FeSn_2$"
Sov. Phys. Sol. State 17, **1975**, 200-201.

[200] A. M. Van der Kraan, K. H. J. Buschow
"The ^{57}Fe Mössbauer Isomer Shift in Intermetallic Compounds of Iron"
Physica B 138, **1986**, 55-62.

[201] G. Fabri, E. Germagnoli, M. Musci, G. C. Locati
"Mössbauer Experiments on the $FeSn_2$ Alloy"
Il nuovo Cimento B 40, **1965**, 178-183.

[202] J. Silver
in: M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer (Hrsg.)
"Solid State Organometallic Chemistry"
John Wiley & Sons, Chichester, **1999**, 279-396.

[203] G. Trumpy, E. Both, C. Djéga-Mariadassou, P. Lecocq
"Mössbauer-Effect Studies of Iron-Tin Alloys"
Phys. Rev. B 2, **1970**, 3477-3490.

[204] I. N. Nikolaev, N. N. Delyagin, V. I. Nesterov, V. P. Potapov, I. Y. Bezotosnyi
"Hyperfine Magnetic Fields at the ^{57}Fe and ^{119}Sn Nuclei in the Antiferromagnet $FeSn_2$ under Pressure"
Sov. Phys. JETP 47, **1978**, 337-340.

[205] V. I. Nikolaev, Y. I. Shcherbina, S. S. Yakimov
"Studies of Temperature Dependence of Mössbauer Spectra of Fe^{57} and Sn^{119} in Antiferromagnetic $FeSn_2$"
Sov. Phys. JETP 18, **1964**, 878-879.

[206] U. Häussermann, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, S. Lidin
"Electronically Induced Phase Transitions in Ternary Transition Metal Distannide Systems"
J. Am. Chem. Soc. 120, **1998**, 10136-10146.

[207] P. Ramdohr, H. Strunz (Hrsg.)
"Klockmann´s Lehrbuch der Mineralogie"
15. umgearb. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1967**.

[208] J. D. Donaldson, A. Kjekshus, D. G. Nicholson, T. Rakke
"Properties of $TiSb_2$ and VSb_2"
J. Less-Common Met. 41, **1975**, 255-263.

[209] J. L. Murray
in: T. B. Massalski (Hrsg.)
"Binary Alloy Phase Diagrams"
2. Aufl., ASM International, Materials Park, **1990**, 3311-3312.

[210] Y. Zhu, H. Kleinke
"The New Binary Antimonide Ti_5Sb_8"
Z. Allg. Anorg. Chem. 628, **2002**, 2233.

[211] S. Furuseth, H. Fjellvåg
"Synthesis and Crystal Structure of $V_{15}Sb_{18}$"
Acta Chem. Scand. 49, **1995**, 417-422.

[212] B. Grison, P. A. Beck
"The Crystal Structure of VSb"
Acta Crystallogr. 15, **1962**, 807-808.

[213] Z. Hu, G. Kaindl, G. Meyer
"X-Ray Absorption Near-Edge Structure at the LI-III Thresholds of Pr, Nd, Sm, and Dy Compounds with Unusual Valences"
J. Alloys Compd. 246, **1997**, 186-192.

[214] R. Niewa, Z. Hu, R. Kniep
"Mn and Fe K-Edge XAS Spectra of Manganese and Iron Nitrido Compounds"
Eur. J. Inorg. Chem. **2003** , 1632-1634.

[215] F. M. F. de Groot
"X-Ray Absorption and Dichroism of Transition Metals and Their Compounds"
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 67, **1994**, 529-622.

[216] J. Olivier-Fourcade, P. E. Lippens, J.-C. Jumas, M. Womes, I. Lefebvre, M. Lannoo, J.-M. Esteva, R. Karnatak
"Bonding in Unconventional Semiconducting Chalgogenides. II. Theoretical Intepretations from Mössbauer Spectroscopy, X-Ray Absorption and Band Structure Calculations"
Eur. J. Sol. State Inorg. Chemistry 30, **1993**, 139-153.

[217] W. R. L. Lambrecht, O. K. Andersen
"Minimal Basis Sets in the Linear Muffin-Tin Orbital Method: Application to the Diamond-Structure Crystals C, Si, and Ge"
Phys. Rev. B 34, **1986**, 2439-2449.

[218] H. G. von Schnering, W. Hönle, G. Krogull
"Die Monoantimonide RbSb und CsSb"
Z. Naturf. B 34, **1979**, 1678-1682.

[219] F. Emmerling, C. Hirschle, C. Röhr
"Cs_5Sb_8 und β-CsSb: Zwei neue binäre Zintl-Phasen"
Z. Allg. Anorg. Chem. 628, **2002**, 559-563.

[220] H. Kleinke
"A Three-Dimensional Extended Sb Network in the Metallic Antimonides (M', Ti)$_5$Sb$_8$ (M'= Zr, Hf, Nb, Mo)"
Inorg. Chem. 40, **2001**, 95-100.

[221] H. Kleinke
"From Molecular Sb Units to Infinite Chains, Layers, and Networks: Sb-Sb Interactions in Metal-Rich Antimonides"
Chem. Soc. Rev. 29, **2000**, 411-418.

[222] G. Becker, H. Freudenblum, C. Witthauer
"Synthese, Molekül- und Kristallstruktur des Tetrakis(trimethyl)distibans im Vergleich mit Tetraphenyldistiban"
Z. Allg. Anorg. Chem. 492, **1982**, 37-51.

[223] H. Sontag, R. Weber
"Matrix-Isolation Spectroscopy of Small Antimony Clusters"
Chem. Phys. 70, **1982**, 23-28.

[224] H. Bürger, R. Eujen, G. Becker, O. Mundt, M. Westerhausen, C. Witthauer
"Raman Spetroscopic Evidence for Colinear Arrangement in the Solid State of Thermochromic Distibanes"
J. Mol. Struc. 98, **1983**, 265-276.

[225] F. R. Young III, R. A. Levenson, M. N. Memering, G. R. Dobson
"Octahedral Metal Carbonyls. XXXI. The Low Energy Raman Spectra of Monosubstituted Lewis Base Derivatives of the Group VIB Metal Carbonyls"
Inorg. Chem. Acta 8, **1974**, 61-65.

[226] E. Dashjav, H. Kleinke
"Sn/Sb Atom Ordering in the Ternary Stannide-Antimonide TiSnSb"
J. Sol. State Chem. 176, **2003**, 329-337.

[227] U. Gonser
in: U. Gonser (Hrsg.)
"Mössbauer Spectroscopy"
Springer-Verlag, Berlin, **1975**, 1-51.

[228] R. E. Vandenberghe, E. De Grave
in: G. J. Long, F. Grandjean (Hrsg.)
"Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry"
Plenum Press, New York, **1989**, 59-182.

[229] A. Kjekshus, D. G. Nicholson
"Examples of the Fourier Transform Technique in Sharpening ^{121}Sb Mössbauer Spectra"
Acta Chem. Scand. A 28, **1974**, 469-470.

[230] J. Olivier-Fourcade, A. Ibanez, J.-C. Jumas, M. Maurin, I. Lefebvre, P. E. Lippens, M. Lannoo, G. Allan
"Chemical Bonding and Electronic Properties in Antimony Chalcogenides"
J. Sol. State Chem. 87, **1990**, 366-377.

[231] J. G. Stevens, J. M. Trooster, H. F. Martens, H. A. Meinema
"Synthesis and ^{121}Sb Mössbauer Study of a Number of Organoantimony(III) Compounds Containing Antimony-Main Group V Element Bonds"
Inorg. Chem. Acta 115, **1986**, 197-201.

[232] J. G. Stevens, S. L. Ruby
"Improved ^{121}Sb Quadrupole Moment Ratio from Mössbauer Studies of Organic Antimony Compounds"
Phys. Let. A 32, **1970**, 91-92.

[233] B. Buchholz, H.-D. Kronfeldt, G. Müller, M. Voss, R. Winkler
"Electric and Magnetic Hyperfinestructure Investigations in the $5s^2 5p^3$ and $5s^2 5p^2 6s$ Configurations of ^{121,123}Sb"
Z. Phys. A 288, **1978**, 247-256.

[234] M. Grodzicki, V. Männing, A. X. Trautwein, J. M. Friedt
"Calibration of Isomer Shift and Quadrupole Coupling for ^{119}Sn, ^{127}I and ^{129}I as Derived from Self-Consistent Charge Xα Calculations and Mössbauer Measurements."
J. Phys. B 20, **1987**, 5595-5625.

[235] M. J. Duer
in: M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer (Hrsg.)
"Solid State Organometallic Chemistry"
John Wiley & Sons, Chichester, **1999**, 279-396.

[236] F. Laves
in: American Society for Metals (Hrsg.)
"Theory of Alloy Phases"
American Society for Metals, Ohio, **1956**, 124-198.

[237] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm
"Einführung in die Kristallographie"
18. stark bearb. Aufl., Verlag Technik, Berlin, **1998**.

[238] E. E. Havinga
"Compounds and Pseudo-Binary Alloys with the $CuAl_2$ (C16)-Type Structure: II. Theoretical Discussion of Crystallographic Parameters"
J. Less-Common Met. 27, **1972**, 187-193.

[239] J. A. Aitken, J. A. Cowen, M. G. Kanatzidis
"Metamagnetic Transition in $EuSe_2$: A New, Metastable Binary Rare-Earth Polychalcogenide"
Chem. Mat. 10, **1998**, 3928-3935.

[240] U. Dehlinger, H. Pfleiderer
"Strukturbeziehungen des $CuAl_2$ und der Ausscheidungsgitter von Aluminium-Kupfer-Legierungen"
Z. Metallk. 47, **1956**, 229-231.

[241] C. Hirschle, C. Röhr
"Darstellung und Kristallstruktur der bekannten Zintl-Phasen Cs_3Sb_7 und Cs_4Sb_2"
Z. Allg. Anorg. Chem. 626, **2000**, 1992-1998.

[242] J.-T. Zhao, J. D. Corbett
"Square Pyramidal Clusters in La_3In_5 and Y_3In_5. La_3In_5 as a Metallic Zintl Phase"
Inorg. Chem. 34, **1995**, 378-383.

[243] A. M. Mills, R. Lam, M. J. Ferguson, L. Deakin, A. Mar
"Chains, Planes, and Antimonides"
Coord. Chem. Rev. 223, **2002**, 207-222.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Yuri Grin möchte ich für die hochinteressante und abwechslungsreiche Aufgabe und sein stetes Interesse an dieser Arbeit danken. Zusätzlich danke ich ihm für die Möglichkeit durch die Teilnahme an internationalen Konferenzen und Aufenthalten in Großforschungseinrichtungen meine Erfahrung und mein Wissen zu mehren.

Bei Herrn Dr. A. Leithe-Jasper bedanke ich mich für die zügige Einweisung zu Beginn meiner Tätigkeit, für die vielen nützlichen Diskussionen und die Unterstützung bei den Bridgman-Synthesen.

Diese Arbeit wäre nicht ohne die große Menge an Literatur möglich gewesen, die stets schnell und zuverlässig von Frau Dipl. Bibl. I. Wanschura bereitgestellt wurde. Hierfür ein großes Dankeschön!

Bei Herrn Dr. M. Schmidt möchte ich mich für praktische Anregungen, für die Unterstützung bei den Transportreaktionen und die vielen kurzweiligen Nächte an Beamline E4 bedanken.

Den Herren Dr. H. Borrmann, Dr. Yu. Prots, Dr. R. Cardoso Gil, Dr. H. Zhang sowie S. Hückmann danke ich für die Aufnahme von unzähligen Pulverdiffraktogrammen sowie Einkristalldatensätzen.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. W. Schnelle und Herrn R. Koban für die Durchführung der elektrischen Messungen sowie Herrn Dr. U. Schwarz für die Einweisung in die Raman-Spektroskopie.

Bei Herrn Dr. F. R. Wagner möchte ich mich für die kompetente Einweisung in die quantenchemischen Methoden bedanken.

Für die metallographischen Untersuchungen und ihre ausdauernde Suche nach Verunreinigungen in den Proben möchte ich mich bei Herrn Dr. U. Burkhardt und Frau Dipl. Ing. M. Eckert bedanken.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. R. Niewa und Frau S. Müller für die Durchführung von DSC-Untersuchungen und wertvolle Diskussionen.

Bei Herrn Dr. R. Ramlau, Frau K. Schulze und Frau P. Scheppan möchte ich mich für die durchgeführten EDX- und WDX-Untersuchungen bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. H.-J. Ullrich und Herrn Dipl.-Ing. M. Böhling (Technische Universität Dresden) möchte ich mich für die Durchführung der röntgenographischen Qualitätsbeurteilung und für den Einblick in ein neues Fachgebiet herzlich bedanken. Herrn Dr. A. Yaresko (Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Dresden) danke ich für die Berechnung der Hall-Tensor-Komponenten.

Bei Frau Dipl. Chem. U. Schmidt, Frau A. Völzke und Frau B. Kießler möchte ich mich für die Durchführung der chemischen Analysen bedanken.

Bei allen noch nicht erwähnten Mitarbeitern des Max-Planck-Institutes für Chemische Physik fester Stoffe möchte ich mich für ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit und die freundliche Atmosphäre bedanken.

Zum Abschluß noch ein ganz besonderer Dank an meine Eltern und Geschwister sowie speziell an meine Familie, deren Unterstützung und stetige Hilfsbereitschaft die Entstehung dieser Arbeit erst ermöglichte.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die der Dissertation zugrunde liegenden Forschungsarbeiten wurden in der Zeit vom 01. August 2001 bis zum 01. Juli 2004 am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Yuri Grin durchgeführt.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 19. März 2003 an.

Dresden, den

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Marc Armbrüster
Geburtsdatum	22.10.1975
Geburtsort	München
Familienstand	verheiratet, 2 Kinder

Schulausbildung

September 1982 – August 1986	Grundschule Guardinistraße, München
September 1986 – August 1995	Erasmus-Grasser-Gymnasium, München

Wehr-/Zivildienst

Oktober 1993 – September 1997	Freiwillige Feuerwehr München
Oktober 1997 – Oktober 2000	Freiwillige Feuerwehr Marburg

Studium

Oktober 1995 – September 1997	Ludwig-Maximilians-Universität, München Grundstudium der Chemie
Oktober 1997 – März 2001	Philipps-Universität, Marburg Hauptstudium der Chemie Nebenfach Betriebswirtschaftslehre Diplomarbeit bei Prof. Dr. B. Harbrecht
August 1999 – Oktober 1999	Universität Stockholm Praktikum bei Prof. Dr. S. Lidin
August 2001 – Juli 2004	Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden Dissertation bei Prof. Dr. Yu. Grin