



universität
wien

DIPLOMARBEIT

Ternäre äquiatomare MPtSi- und MPtGe-Verbindungen
(M = Übergangsmetall)

Untersuchungen der Kristallstrukturen und der
physikalischen Eigenschaften

Verfasserin

Sarah-Virginia Ackerbauer

angestrebter akademischer Grad

Magistra der Naturwissenschaften (Mag. rer. nat.)

Wien, 2009

Studienkennzahl lt. Studienblatt:

0300769

Studienrichtung lt. Studienblatt:

A 419

Betreuerin / Betreuer:

Prof. Juri Grin

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Juri Grin für die Betreuung der Diplomarbeit und für die Möglichkeit zur Bearbeitung dieses Themas im Max Planck Institut für Chemische Physik fester Stoffe.

Insbesondere danke ich Herrn Dr. Andreas Leithe-Jasper für die stetige Unterstützung und die anregenden Diskussionen. Herrn Dr. Roman Gumeniuk danke ich für Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten.

Besonderer Dank gebührt Dr. Raul Cardoso, Steffen Hückmann, Dr. Yuri Prots und Dr. Horst Borrmann für die Unterstützung bei Röntgenbeugungsexperimenten. Dr. Walter Schnelle, Ralf Koban und Dr. Monika Gamza danke ich für die Messung der physikalischen Eigenschaften. Dr. Ulrich Burkhardt, und Petra Scheppan gebührt mein Dank für die Bearbeitung metallographischer Schliffe und für die EDXS-Messungen. Bei Dr. Stefan Hoffmann und Susann Müller bedanke ich mich für die Durchführung der DSC -Messungen.

Ein ganz besonderer Dank gilt allen Mitarbeitern des MPI CPfS für die Hilfsbereitschaft und die nette Arbeitsatmosphäre, in der diese Arbeit entstehen konnte.

Mein größter Dank gilt Herrn Ass.-Prof. Dr. Franz Weitzer, der mir als Lehrer und Freund mit viel Geduld immer zur Seite stand und mein Interesse für die Materialchemie geweckt und mein Verständnis dafür gefördert hat.

Besonders möchte ich mich bei meinen Eltern, Großeltern, bei meinen Geschwistern (Pamina, Calvin, Maron und Marin) meinem Freund Hannes und meinen Freunden für den liebevollen Rückhalt bedanken.

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung.....	1
II. Literatur	2
III. Grundlagen.....	6
III.1. Strukturaufklärung mit Röntgenbeugung	6
III.2. Magnetische Eigenschaften	8
III.2.1. Magnetische Eigenschaften von Atomen.....	8
III.2.2. Magnetische Eigenschaften wechselwirkender Systeme	6
III.2.2.1. Charakteristische Eigenschaften von magnetisch geordneten Systemen	10
III.2.2.2. Metalle	11
III.3. Elektrische Eigenschaften	12
IV. Experimentelles	14
IV.1. Probenherstellung	15
IV.1.1. As cast-Proben	15
IV.1.2. Tempern	16
IV.2. Charakterisierung	17
IV.2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie	17
IV.2.2. Röntgeneinkristalldiffraktometrie	20
IV.2.3. Metallographie	22
IV.2.4. Messungen der magnetischen Eigenschaften	23
IV.2.5. Messungen der elektrischen Eigenschaften	23
IV.2.6. Thermische Analyse	23
V. Ergebnisse.....	24
V.1. TiPtSi	24
V.2. TiPtGe	30
V.3. ZrPtSi	37
V.4. ZrPtGe	41
V.5. HfPtGe	45
V.6. VPtSi	46
V.7. VPtGe	51
V.8. NbPtGe	59
V.9. TaPtSi	66
V.10. TaPtGe	68
V.11. CrPtSi	68
V.12. CrPtGe	73

V.13. MoPtSi, MoPtGe, WPtSi, WPtGe	79
V.14. MnPtSi	80
V.15. MnPtGe	84
V.16. RePtSi, RePtGe, FePtSi, FePtGe, CoPtSi, CoPtGe	91
V.17. NiPtSi	92
V.18. NiPtGe, CuPtSi, CuPtGe	94
VI. Diskussion	96
VI.1. TiNiSi-Strukturtyp	96
VI.2. Strukturelle Phasenübergänge	103
VI.2.1. Temperaturinduzierter struktureller Phasenübergang von TiPtGe	103
VI.2.2. Konzentrationsinduzierter struktureller Phasenübergang von $\text{VPt}_{1\pm x}\text{Ge}_{1\pm x}$	105
VI.3. HfRhSn-Strukturtyp	108
VI.4. Fe_2P -Strukturtyp	111
VI.5. Physikalische Eigenschaften	113
VII. Zusammenfassung und Ausblick	115
VIII. Literaturverzeichnis	117
IX. Anhang	119
Lebenslauf	123

I. Einleitung

Die bekannten ternären äquiatomaren Silizium-Verbindungen und Germanium-Verbindungen kristallisieren in einer Varietät von Kristallstrukturen und zeigen eine Vielfalt von interessanten und ungewöhnlichen physikalischen Phänomenen wie Supraleitung, Schweres-Fermionen-Verhalten, Kondo-Effekt, Ferro- und Antiferromagnetismus. Trotz ausgiebiger Bemühungen ist eine zuverlässige Vorhersage über Phasenstabilitäten und Eigenschaften für diese Verbindungsklassen bisher noch kaum gelungen. Daher ist die Untersuchung und Charakterisierung noch unbekannter Phasen von größtem Interesse für das Verständnis der Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur, elektronischer Struktur und physikalischen Eigenschaften.

II. Literatur

Im Nachfolgenden wird der derzeitige Wissensstand über Verbindungen MPtSi und MPtGe (M = Erdalkali-, Übergangs-, Seltenerdmetall) näher betrachtet.

MPtSi

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

■ LaPtSi-Strukturtyp

■ LaIrSi-Strukturtyp

■ TiNiSi-Strukturtyp

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Abbildung II.1 Ausschnitt aus dem Periodensystem; farbig gekennzeichnet sind die Elemente M der Verbindungen MPtSi, zu denen Literaturdaten vorhanden sind; die verschiedenen Farben kennzeichnen die Strukturtypen, in denen diese kristallisieren

MPtGe

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

■ LaPtSi-Strukturtyp

■ LaIrSi-Strukturtyp

■ TiNiSi-Strukturtyp

■ CeCu₂-Strukturtyp

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Abbildung II.2 Ausschnitt aus dem Periodensystem; farbig gekennzeichnet sind die Elemente M der Verbindungen MPtGe, zu denen Literaturdaten vorhanden sind; die verschiedenen Farben kennzeichnen die Strukturtypen, in denen diese kristallisieren

Die bisher publizierten Untersuchungen zu ternären Verbindungen MPtSi und MPtGe (M = Erdalkali-, Übergangs-, Seltenerdmetall) beschränken sich auf die Systeme mit M aus der zweiten bis fünften Gruppe des Periodensystems (Abb. II.1 und Abb. II.2). Evers [1] interessierte sich dafür aufzuklären, ob ein Übergang einer Zintl-Phase, wie SrSi_2 zu einer Laves Phase wie SrPt_2 unter hohem Druck möglich ist. In diesem Zusammenhang wurden die äquiatomaren ternären Silizium-Verbindungen der Erdalkalimetalle: Ca, Sr, Ba und Eu mit Platin untersucht. Diese kristallisieren im kubischen LaIrSi -Strukturtyp (Abb. II.3; im Anhang Tab. IX.1), den man sich aus dem binären SrSi_2 -Strukturtyp durch geordnete Besetzung der Si-Position und einhergehender Symmetriereduktion von $P4_132$ (SrSi_2) zu $P2_13$ (LaIrSi) aufgebaut vorstellen kann. Pt und Si spannen ein 3-dimensionales Netzwerk aus 3-fach koordinierten Atomen auf.

Die Untersuchung der ternären Germanium-Verbindungen MPtGe (M = Ca, Eu, Sr, Ba) [2] zeigte, dass die Verbindungen mit Eu, Sr und Ba analog zu den Siliziden im LaIrSi -Strukturtyp kristallisieren. CaPtGe kristallisiert im orthorhombischen TiNiSi -Strukturtyp (Abb. II.4; im Anhang Tab. IX.2), wobei die Pt- und Ge-Atome im Netzwerk nun vierfach koordiniert vorliegen.

1982 wurde eine ausführliche Arbeit [3] über ternäre äquiatomare RTX Verbindungen (R = Seltenerdmetall, T = Übergangsmetall, X = Si, Ge, Ga) publiziert, in welcher unter anderem die Strukturen der Verbindungen RPtGe und RPtSi gelistet und Beziehungen zwischen den unterschiedlichen Strukturtypen diskutiert wurden. Die Verbindungen RPtSi (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) und LaPtGe sind isostrukturell zu LaPtSi (Abb. II.5; im Anhang Tab. IX.3), ein geordnetes Derivat der tetragonalen α - ThSi_2 -Struktur. Eine Si-Position in α - ThSi_2 ist mit Pt voll besetzt und Pt somit von 3 Si-Atomen umgeben. RPtGe (R = Ce, Pr, Nd) Verbindungen kristallisieren im CeCu_2 - bzw. KHg_2 -Strukturtyp (Abb. II.6; im Anhang Tab. IX.4), eine Variante des oben erwähnten TiNiSi -Strukturtyps (Kapitel VI.1). Durch geringe Verlagerung der Ni- und Si-Positionen, deren ungeordnete Besetzung und Verschiebung des Ursprungs entsteht eine innenzentrierte Zelle, die dann der Raumgruppe Imma zugeordnet werden kann. Zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen 4c im TiNiSi -Strukturtyp werden im KHg_2 -Strukturtyp zu einer 8-fachen Lage, die in RPtGe von Pt und Ge gemischt besetzt ist. Als weitere Vertreter des TiNiSi -Strukturtyps wurden die Verbindungen RPtSi (R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y, Sc) und RPtGe (R = Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Y, Sc) gefunden. Yu. D. Seropegin zeigte in [4] bei der Untersuchung

des isothermen Schnitts bei 600 °C des Yb-Pt-Ge Phasendiagramms, dass YbPtGe im TiNiSi-Strukturtyp auftritt.

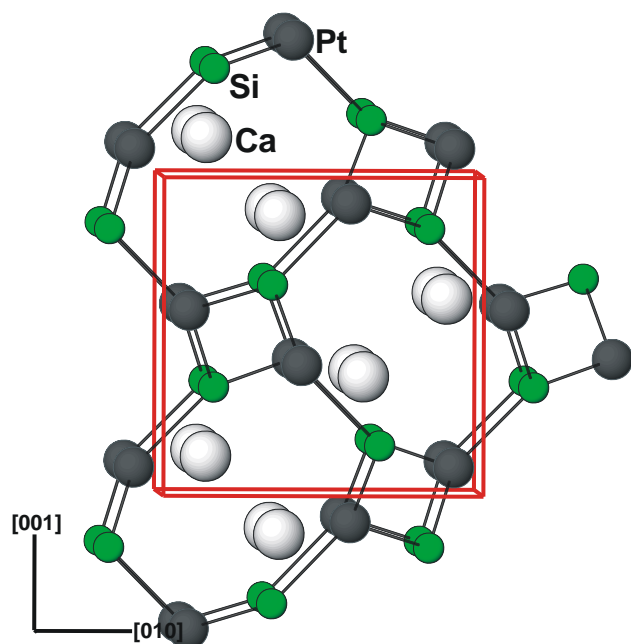


Abbildung II.3. Kristallstruktur von CaPtSi (LaIrSi-Strukturtyp)

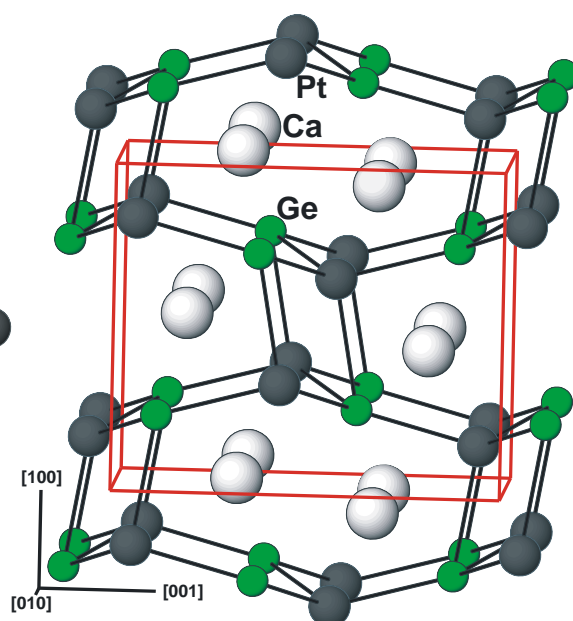


Abbildung II.4. Kristallstruktur von CaPtGe (TiNiSi-Strukturtyp)

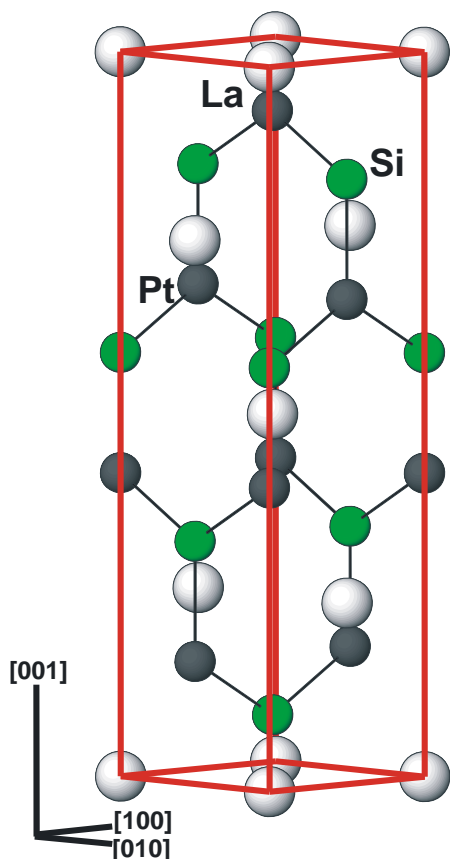


Abbildung II.5. Kristallstruktur von LaPtSi (LaPtSi-Strukturtyp)

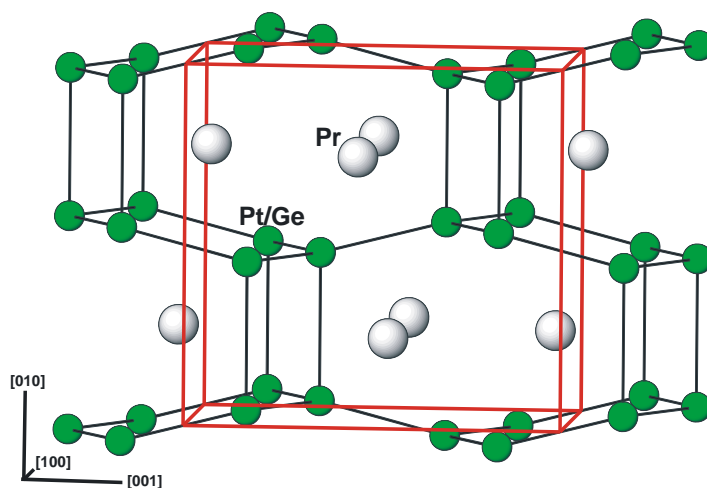


Abbildung II.6. Kristallstruktur von PrPtGe (KHg₂-Strukturtyp)

Die Verbindungen ZrPtGe, ZrPtSi und TiPtSi wurden bereits in zwei Arbeiten erwähnt. Ganglberger [5] gibt an, dass ZrPtGe und ZrPtSi im geordneten PbCl₂-Strukturtyp (TiNiSi-Strukturtyp) kristallisieren. Die Gitterparameter der bei 1000 °C getemperten Proben aus Röntgenpulveraufnahmen wurden für ZrPtGe zu $a = 6.63 \text{ \AA}$, $b = 7.53 \text{ \AA}$, $c = 3.90 \text{ \AA}$ und für ZrPtSi zu $a = 6.63 \text{ \AA}$, $b = 7.66 \text{ \AA}$, $c = 3.97 \text{ \AA}$ bestimmt. Hung und Mayer [6] beschreiben die Bildung der Verbindung TiPtSi bei Untersuchungen der Reaktion von PtTi-Metallfilmen auf Silizium Substraten. Mittels TEM-Analyse (Transmission Electron Microscopy) konnte eine orthorhombische Einheitszelle mit $a = 7.313 \text{ \AA}$, $b = 6.339 \text{ \AA}$, $c = 4.876 \text{ \AA}$ gefunden werden. Ein Strukturtyp wurde nicht angegeben. Auf der Suche nach neuen Hochtemperatursupraleitern wurden die Verbindungen HfPtGe [7], HfPtSi [8], NbPtSi [9], und die supraleitende Phase TaPtSi [10] gefunden, die Struktur aus Röntgenpulveraufnahmen verfeinert und die elektrischen und magnetischen Eigenschaften bestimmt. Diese vier Verbindungen kristallisieren alle im TiNiSi-Strukturtyp. Gitterparameter und physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle II.1 gelistet.

Tabelle II.1. Gitterparameter und physikalische Eigenschaften der Verbindungen HfPtGe, HfPtSi, NbPtSi, TaPtSi

Verbindung	HfPtGe	HfPtSi	NbPtSi	TaPtSi
$a/\text{\AA}$	6.603	6.549	6.411	6.388
$b/\text{\AA}$	3.95	3.883	3.817	3.808
$c/\text{\AA}$	7.617	7.506	7.356	7.353
Magnetische Eigenschaften	diamagnetisch	diamagnetisch	paramagnetisch	paramagnetisch
Elektrische Eigenschaften	metallisch	metallisch	metallisch	supraleitend $T_c = 3.43\text{-}3.54 \text{ K}$

III. Grundlagen

III.1. Strukturaufklärung mit Röntgenbeugung [11, 12]

Beugung, Brechung und Interferenz sind charakteristische Erscheinungen von Wellen. Trifft eine Welle auf ein Hindernis so kommt es zur Entstehung von sich kugelförmig ausbreitenden Elementarwellen. Liegt die Abmessung des Hindernisses im Bereich der Wellenlänge so ist die Beugungserscheinung relativ stark. Durch Überlagerung von Wellen unterschiedlicher Phasendifferenzen addieren sich ihre momentanen Amplituden und können je nach Phasenlage zu positiver oder negativer Interferenz führen. Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge im Bereich von 0.1-10.0 Å. Zur Untersuchung von Kristallstrukturen werden Röntgenstrahlen mit einer Wellenlänge im Bereich von 0.5-2.5 Å, die damit im Bereich der Abstände zwischen den Atomen in Kristallen liegt, verwendet. Wenn Röntgenstrahlung einen Festkörper passiert, werden die Elektronen der Atome in Oszillationen versetzt, die zu einer Emission von Strahlung der Frequenz, der einfallenden Welle, führt. Diese können nur unter bestimmten Bedingungen miteinander interferieren und zu einem Beugungsmuster führen. Die fundamentale Gleichung für die Beugung monochromatischer Röntgenstrahlung an Kristallen ist die Bragg-Gleichung (III.1.1), welche besagt, dass konstruktive Interferenz von gebeugten Strahlen an aufeinander folgenden, parallelen Netzebenen nur unter einem bestimmten Winkel θ möglich ist, wobei dieser durch die Wellenlänge λ und den Netzebenenabstand d bestimmt ist.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{III.1.1})$$

Von der Position der gebeugten Reflexe kann somit Information über die Größe und Form der Elementarzelle gewonnen werden. Die relativen Intensitäten der gebeugten Strahlen geben Auskunft über die Positionen der Atome der Einheitszelle. Trifft ein Röntgenphoton auf ein Elektron können zwei Arten von Streuung auftreten, elastische und inelastische. Verliert das Photon bei dem Stoß einen Teil seiner Energie so ist die Streuung inelastisch und wird Comptonstreuung genannt, dabei ändert sich seine Wellenlänge und Phase. Diese Art von Streuung tritt als störende Hintergrundintensität des Beugungsbildes auf. Wird ein Röntgenphoton von einem Elektron elastisch gestreut so ist die Intensität I an einem Punkt P durch die Thomson Gleichung (III.1.2) gegeben. Abbildung III.1.1 zeigt eine schematische Skizze der Ein-Elektronen Streuung.

$$I = I_0 \frac{K}{r^2} \sin^2 \alpha \quad (\text{III.1.2})$$

I_0 ... Intensität des einfallenden Strahls

K ...Konstante

r ...Abstand zum Messpunkt P

α ...Winkel zwischen gestreutem Strahl und Beschleunigungsrichtung des Elektrons

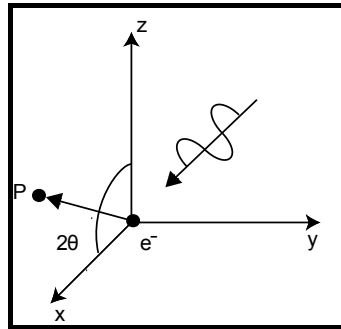


Abbildung III.1.1. schematische Skizze der Ein-Elektron-Streuung

Die Intensität gestreuter Röntgenstrahlung von einem Atom ist von der Wellenlänge λ , von der Anzahl der Streuzentren (Elektronen) und vom Winkel θ zwischen eintretendem und gebeugtem Strahl abhängig, da außer im Fall der Vorwärtsstreuung ($\theta = 0$) eine Phasenverschiebung und damit Interferenz auftritt. Der atomare Streufaktor f für einen bestimmten Winkel θ und eine Wellenlänge λ gibt das Verhältnis der Streuamplitude eines Atoms zu der eines einzelnen Elektrons wieder. Der Strukturfaktor F_{hkl} (III.1.3) beschreibt die Beugung an einer Ebene (hkl) einer Einheitszelle, wobei über die atomaren Streufaktoren f der einzelnen Atome summiert und die Lage der Atome und die damit verbundene Phasendifferenz der gebeugten Strahlen berücksichtigt wird.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \left(\frac{\sin \theta_{hkl}}{\lambda} \right) e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (\text{III.1.3})$$

So kommt es zum Beispiel bei Vorhandensein zusätzlicher Netzebenen oder bestimmter Symmetrieelemente zur systematischen Auslöschung bestimmter Reflexe trotz Erfüllung der Bragg-Gleichung. Die Intensität des an der Ebene (hkl) gebeugten Strahls ist gegeben durch Gleichung III.1.4.

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \quad (\text{III.1.4})$$

Um die von Beugungsexperimenten gemessene Intensität mit der theoretischen Reflexionsintensität zu vergleichen, werden einige Korrekturfunktionen eingeführt. Die relative Intensität kann durch Gleichung III.1.5 beschrieben werden.

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 p_{hkl} L_p(\theta) A(\theta) e^{-2B(T) \left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda} \right)^2} \quad (\text{III.1.5})$$

Der letzte Term der Gleichung berücksichtigt die temperaturabhängige Schwankung der Atome. $A(\theta)$ ist der Absorptionsfaktor, L_p der Lorentzpolarisationsfaktor, der einerseits die partielle Polarisation der gestreuten Strahlung und andererseits geometrieabhängige Faktoren bei der Intensitätsmessung berücksichtigt und p_{hkl} der Multiplizitätsfaktor, der den Intensitätsbeitrag der äquivalenten Ebenen beinhaltet.

Zur Strukturaufklärung stehen verschiedene röntgenographische Techniken zu Verfügung, die sich in ihrer Geometrie, der Röntgenquelle (monochromatisches oder weißes Röntgenlicht), dem Detektionssystem und dem zu untersuchenden Materialtyp (Pulver oder Einkristall) unterscheiden können. Deren gemeinsames Ziel ist es aus der gemessenen Lage und Intensität gebeugter Röntgenstrahlen Aufschlüsse über die Kristallstruktur der Materialien zu liefern.

III.2. Magnetische Eigenschaften [13, 14]

III.2.1. Magnetische Eigenschaften von Atomen

Das magnetische Moment eines Atoms setzt sich zusammen aus dem Hüllenmoment der Elektronen und dem viel schwächeren Kernmoment. Nach dem Bohr'schen Atommodell kreist ein Elektron um den Atomkern und der damit verbundene Kreisstrom induziert dazu orthogonal ein Magnetfeld. Laut quantenmechanischer Betrachtung ist das daraus resultierende magnetische Moment μ auf diskrete Werte quantisiert (III.2.1.1).

$$\mu = \frac{eh}{4\pi m_e} \sqrt{I(I+1)} \quad (\text{III.2.1.1})$$

h ... Plancksches Wirkungsquantum

e ... Elementarladung

m_e ... Masse des Elektrons

I ... Quantenzahl

Der Betrag des magnetischen Moments eines Elektrons wird mit μ_B (Bohr'sches Magneton) bezeichnet. Zusätzlich zum Bahnmoment besitzen Elektronen ein Spinnmoment, das auch ein magnetisches Moment induziert. Im Mehrelektronensystem eines Atoms addieren sich die Vektorbeiträge der magnetischen Momente der einzelnen Elektronen nach gewissen Regeln. So besitzen Atome mit ausschließlich geschlossenen Elektronenschalen kein magnetisches Moment, da sich die magnetischen Beiträge der Elektronen mit umgekehrten magnetischen Momenten immer zu null addieren. Diese Atome sind diamagnetisch. Wird ein magnetisches Feld mit der Feldstärke H angelegt so reagieren die Elektronen mit einer minimalen Änderung der Winkelgeschwindigkeit der Rotation um den Kern darauf und induzieren somit ein geringes magnetisches Feld, das dem außen anliegenden entgegengesetzt ist.

Atome mit nicht abgeschlossenen Schalen besitzen ein permanentes paramagnetisches Moment. Bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes versuchen sich die magnetischen Momente im Feld zu orientieren, wobei die temperaturbedingte Unordnung der Orientierung der magnetischen Momente entgegenwirkt.

Phänomenologisch unterscheidet man die magnetischen Eigenschaften durch Betrachtung der charakteristischen Größe χ . Die Suszeptibilität χ beschreibt die Proportionalität zwischen angelegtem Feld H und resultierender Magnetisierung M (III. 2.1.2).

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \text{(III.2.1.2)}$$

Für Diamagnete ist $\chi < 0$. Diamagnetismus der abgeschlossenen Schalen tritt auch in paramagnetischen Atomen auf, aber der diamagnetische Beitrag zu χ ist gewöhnlich um Größenordnungen kleiner.

Für Paramagnete ist $\chi > 0$. Substanzen deren paramagnetische atomare Bestandteile als „isolierte“ Spezies (ohne Wechselwirkung) vorliegen, gehorchen bei hohen Temperaturen und geringen Feldstärken dem Curie-Gesetz (III.2.1.3), das die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ beschreibt.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (\text{III.2.1.3})$$

C ...Curie-Konstante
 T ...Temperatur

III.2.2. Magnetische Eigenschaften wechselwirkender Systeme

Sobald Atome sich zu Molekülen oder Kristallverbänden zusammenschließen können die magnetischen Momente miteinander wechselwirken. Das heißt die permanenten magnetischen Momente erzeugen interne magnetische Felder (Weiss'sche Molekularfeldtheorie), die eine Orientierung der magnetischen Momente der Umgebung parallel oder antiparallel zum internen Feld verursachen können. Betrachtet man das Curie-Weiss-Gesetz (III.2.4) so wird verständlich, dass solange $T > \theta_w$ ist, paramagnetisches Verhalten vorliegt, aber wenn $T < \theta_w$ ist, findet Orientierung der Momente am intrinsischen Magnetfeld statt und es liegt magnetische Ordnung vor.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_w} \quad (\text{III.2.2.4})$$

θ_w ...Weiss-Konstante

Die intrinsischen magnetischen Felder müssten nach Weiss Theorie in der Größenordnung von einigen Millionen Oerstedt (einigen 100 Tesla) liegen. Dipolare Wechselwirkungen sind zu schwach um große θ_w oder $T_{C/N}$ zu erklären, weshalb die Heisenberg'sche Austausch-Wechselwirkung eingeführt wurde.

III. 2.2.1. Charakteristische Eigenschaften von magnetisch geordneten Systemen

Bei Ferromagneten heißt die charakteristische Temperatur, ab der die magnetische Ordnung aufgehoben wird Curie-Temperatur T_C . Wird eine ferromagnetische Probe, die bei $T > T_C$ wärmebehandelt wurde, ohne äußeres Feld auf $T < T_C$ abgekühlt, findet spontane Magnetisierung statt. Die magnetischen Momente sind nicht in der gesamten Probe parallel zueinander ausgerichtet, sondern nur in Bereichen, den so genannten magnetischen Domänen. Wird nun die feldabhängige Magnetisierung gemessen, so werden die Domänen mit magnetischen Momenten die stärker in

Feldrichtung zeigen mit steigender Feldstärke wachsen, bis das Material nur noch aus einer Domäne besteht. Richten sich die magnetischen Momente der Probe nun exakt parallel zur Feldrichtung aus, ist die Sättigungsmagnetisierung erreicht, diese ist die charakteristische Größe der Ferromagnete, da sie intrinsisch und von der Probengeschichte unabhängig ist. Wird das äußere Feld ausgeschaltet bleibt eine so genannte Remanenzmagnetisierung M_{rem} erhalten. Um die Magnetisierung auf null zu bringen muss ein Magnetfeld in entgegengesetzte Feldrichtung mit der so genannten Koerzitivfeldstärke H_C angelegt werden. Die Größen M_{rem} und H_C sind von der Vorgeschichte der Probe abhängig, beschreiben aber, ob eine mehr oder minder starke Hysterese vorliegt. Materialien mit kleiner Hysterese fläche (bei gleichgroßer Sättigungsmagnetisierung) werden Weichmagnete genannt, solche mit großer Hysterese fläche (bei gleichgroßer Sättigungsmagnetisierung) Hartmagnete.

Antiferromagneten sind magnetisch geordnete Systeme, die aber zum Unterschied zu den Ferromagneten parallele und antiparallele Ordnung der Spinnomente in den magnetischen Untergittern aufweisen. Dies führt dazu, dass die Größenordnung der Magnetisierung im Bereich der Paramagnete liegt. Die Temperatur bei der die antiferromagnetische Spinnmomentordnung aufgehoben wird heißt Néeltemperatur T_N .

III.2.2.2. Metalle

Zusätzlich zu den magnetischen Eigenschaften durch lokalisierte Momente (Curie-Paramagnetismus) gibt es in Metallen zwei weitere grundlegende Beiträge, die in den verschiedenen metallischen Verbindungen unterschiedlich stark in Erscheinung treten. Diese können anhand des Modells des freien Elektronengases, wonach die positiven Ionenrümpfe ein Kristallgitter bilden in dem die Elektronen frei beweglich sind, dargestellt werden.

- Durch ein äußeres magnetisches Feld wird die freie Bewegung der Elektronen gestört, und ein dem Feld entgegengesetztes magnetisches Feld induziert (diamagnetischer Landau Beitrag)
- Bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes okkupieren die Elektronen, gemäß dem Pauli-Prinzip in ausbalancierten Spinpaaren, die Energieniveaus bis zur Fermienergie, die durch die Gesamtzahl der Elektronen des Systems gegeben ist. Bei Anlegen eines magnetischen Feldes entsteht eine

unterschiedliche Zustandsdichte in den zwei nun aufgespaltenen Bändern, die einerseits von Elektronen mit Spinmoment in Feldrichtung und andererseits von Elektronen mit Spinmoment, die in entgegengesetzte Richtung orientiert sind, besetzt sind. Dadurch entsteht ein Ungleichgewicht, das eine paramagnetische Magnetisierung zu Folge hat (Pauli-Spin-Paramagnetismus). Der Anteil der unterschiedlichen Besetzung ist, da $\mu_B H \ll E_F$ nur gering, weshalb auch die Suszeptibilität von typischen Pauliparamagneten (einfache Metalle wie Na) in einer Größenordnung von $1 \cdot 10^{-6}$ emu/mol liegt. Da $kT \ll E_F$ ist, zeigen Pauli-Paramagneten typischerweise kaum bzw. keine Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität.

Metallische Systeme mit magnetischer Ordnung können von der Weiss'schen Molekularfeldtheorie nur unzureichend erklärt werden, weshalb Stoner die Bandtheorie des Ferromagnetismus entwickelte, die besagt, dass die Austauschspaltung der Halbbänder die Ursache für die Magnetisierung ist.

III.3. Elektrische Eigenschaften [15]

Die Sommerfeld Theorie für die Leitfähigkeit σ (III.3.1) in Metallen geht von freien Elektronen aus, die gemäß der Fermiverteilung, die Energieniveaus besetzen. Wird ein elektrisches Feld angelegt, so wird die Verteilung in Feldrichtung verschoben. Die Elektronen werden im Feld beschleunigt bis sich auf Grund von Streuungseffekten ein Gleichgewicht einstellt.

$$\sigma = \frac{N_F e^2 \tau}{m_e} \quad (\text{III.3.1})$$

N_F ...Anzahl der Elektronen

e ...Elementarladung

τ ...Relaxationszeit

m_e ...Masse des Elektrons

Nach der quantenmechanischen Betrachtung werden nur ein geringer Anteil der Elektronen, die die Energieniveaus nahe der Fermienergie besetzen, durch das angelegte Feld beschleunigt und in Energieniveaus angeregt, die nur eine geringfügig höhere Energie als die Fermieenergie aufweisen.

Die Matthiessen'sche Regel gibt einen additiven Zusammenhang der Streubeiträge zum Gesamtwiderstand $\rho(T)$ (III.3.2).

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_p(T) \quad (\text{III.3.2})$$

Sie besagt, dass unter der Voraussetzung, dass Gitterschwingungen und Gitterfehler nicht miteinander wechselwirken, der Widerstand der Streuung an Gitterfehlern ρ_0 temperaturunabhängig ist und der Widerstand aufgrund der Phononenstreuung ρ_p bei hohen Temperaturen eine lineare Temperaturabhängigkeit zeigt. Bei tiefen Temperaturen zeigt sich, dass $\rho_p(T) \propto T^5$ ist. Zu noch tieferen Temperaturen hin findet man $\rho(T) \propto T^2$ durch den elektronischen Beitrag der Leitungselektronen. Für magnetisch geordnete Systeme muss ein Beitrag $\rho_m(T)$, der Streueffekte aufgrund der Spin(un)ordnung berücksichtigt, addiert werden. Effekte, die den elektrischen Widerstand ρ_0 beeinflussen sind:

- Gitterfehler (Leerstellen, Fremdatome, Versetzungen etc.)
- Zusammensetzung (Phasen mit Homogenität)
- Korngröße, Korngrenzen

Für die Übergangsmetalle gilt, dass die s-Bänder breit sind und eine niedrige Zustandsdichte besitzen und die d-Bänder schmal sind und eine hohe Zustandsdichte besitzen, deswegen tragen in den Übergangsmetallen hauptsächlich, die s-Elektronen zur Leitfähigkeit bei, wobei ein Streubeitrag aufgrund der s-d-Streuung (s-Elektron wird in d-Band gestreut) auftreten kann.

IV. Experimentelles

M-Pt-Si-Systeme

4	5	6	7	8	9	10	11
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Abbildung IV.1. Ausschnitt aus dem Periodensystem; farbig gekennzeichnet sind die Elemente M der Systeme M-Pt-Si, in denen Proben der nominellen Zusammensetzung MPtSi untersucht wurden

M-Pt-Ge-Systeme

4	5	6	7	8	9	10	11
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Abbildung IV.2. Ausschnitt aus dem Periodensystem; farbig gekennzeichnet sind die Elemente M der Systeme M-Pt-Ge, in denen Proben der nominellen Zusammensetzung MPtGe untersucht wurden

Es wurden in 28 Systemen aus M (Übergangsmetall), Pt und Si bzw. Ge Proben mit der nominellen Zusammensetzung 1:1:1 hergestellt und untersucht (Abb. IV.1 und Abb. IV.2). Das Arbeitsschema in Abbildung IV.3 soll einen prinzipiellen Überblick über die Probenherstellung und Charakterisierung geben.

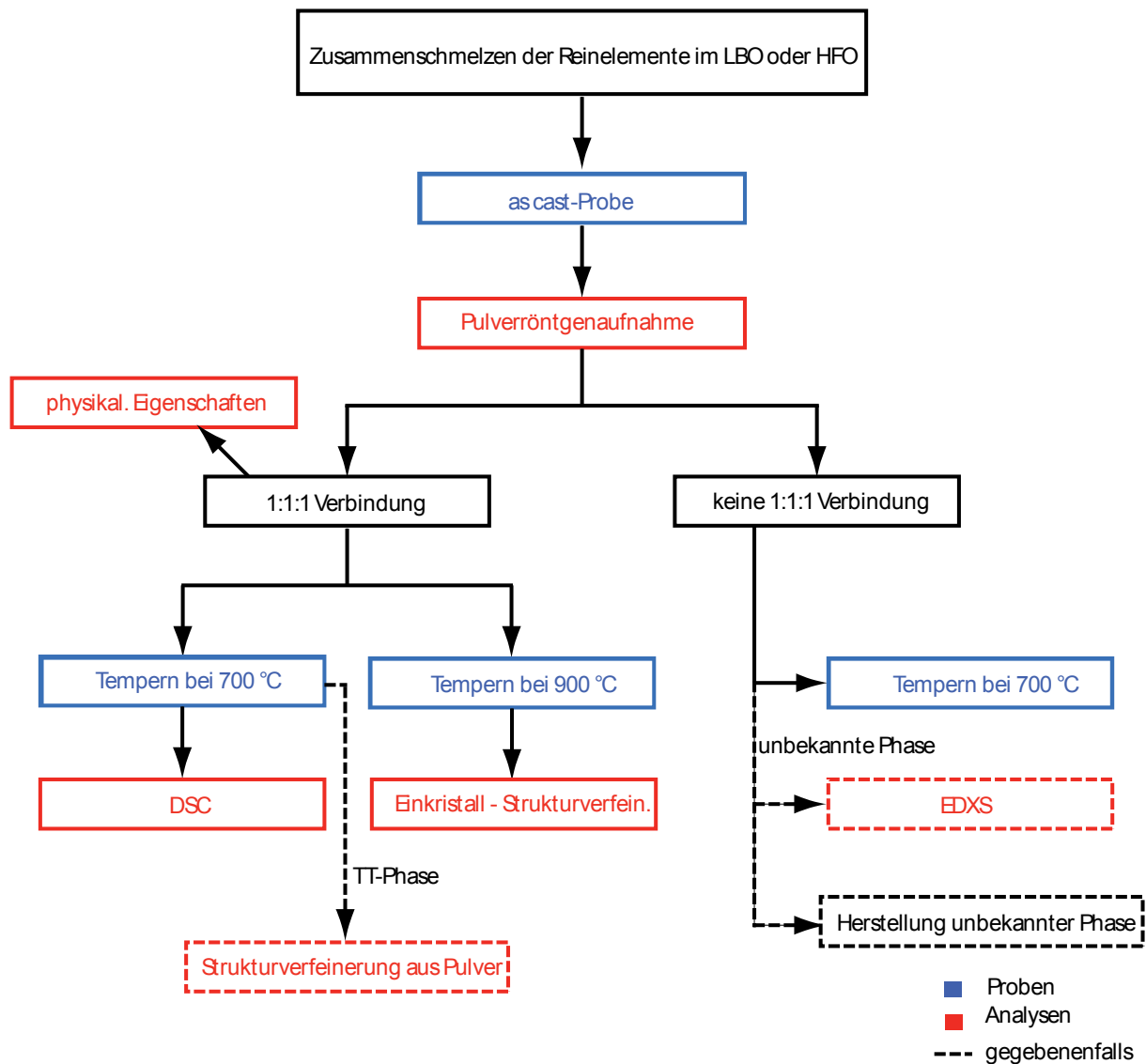


Abbildung IV.3. Arbeitsschema

IV.1. Probenherstellung

IV.1.1. As cast-Proben

Die jeweiligen Elemente (im Anhang Tab. IX.5) wurden der nominellen Zusammensetzung entsprechend mit einer Genauigkeit von ± 0.3 mg eingewogen. Um Verluste beim Transfer zu minimieren und homogenes Reagieren zu ermöglichen, wurden aus Platinfolie Tiegel gefaltet, welche mit kleineren Stücken der restlichen Elemente befüllt wurden. Die Komponenten wurden im Lichtbogenofen (LBO) unter Argonatmosphäre mit 30-40 A zusammengeschmolzen und die entstandenen Pillen durch mehrmaliges Wenden und Schmelzen homogenisiert. Durch Rückwaage der Pillen wurden die Schmelzverluste geprüft. Waren die Schmelzverluste größer als 1 Gew. % und wurden die gemessenen Daten zur Charakterisierung verwendet, so ist dies im Kapitel V vermerkt. Wenn heftige

Reaktion beim Schmelzen im Lichtbogenofen hohe Masseverluste bewirkte, wurde zur Probenherstellung ein Hochfrequenzofen (HFO) benutzt. Dazu wurden die Elemente in Glaskohlenstofftiegel gelegt, diese in Ta-Ampullen eingeschweißt und die Ampullen in einem offenen Quarzrohr in die Induktionsspule eingebracht. Die Temperatur wurde über die Frequenzregelung erhöht und mit einem Pyrometer gemessen, wobei nur die Wärmestrahlung der Ta-Ampulle und diese mit einer Genauigkeit von ± 50 °C bestimmt werden konnte. Die ganze Apparatur befindet sich in einem Handschuhkasten unter Argonschutzgasatmosphäre. Die so (LBO, HFO) entstandenen Schmelzproben werden in der vorliegenden Arbeit als as cast-Proben bezeichnet.

Von den as cast-Proben wurden Röntgenpulverdiffraktogramme gemessen, um das Auftreten der gesuchten ternären Verbindungen zu prüfen und die weiteren Reaktionsbedingungen optimal zu planen.

IV.1.2. Tempern

Beim Auftreten einer äquiatomaren MPtGe/Si Verbindung wurden Stücke der Probe zumindest bei höheren (z.B.: 900 °C) und tieferen Temperaturen (z.B.: 700 °C) getempert. Zeigte das Diffraktogramm der as cast-Probe nicht die gewünschte Verbindung, wurde trotzdem ein Stück bei tieferen Temperaturen getempert, um die Existenz einer sich bei tieferen Temperaturen bildenden äquiatomaren Phase zu prüfen.

Die Probenstücke wurden in offene Glaskohlenstofftiegel gelegt, welche in Tantal Tiegel unter Argonatmosphäre mit dem Lichtbogenofen eingeschweißt wurden. Die verschlossenen Tantal Tiegel wurden dann in Quarzampullen unter Vakuum von ca. 4×10^{-4} mbar eingeschmolzen. Die Temperzeit in den Widerstandsöfen richtete sich nach der jeweiligen Temperatur, sie lag zwischen 1 Tag bei 1200 °C bis über 1 Monat bei 600 °C. Nach der thermischen Behandlung wurden die Ampullen im Wasser abgeschreckt.

Um die mechanische Deformation durch den Vorgang des Pulverisierens duktiler Proben zu minimieren, wurde das Pulver in Glaskohlenstofftiegel mit Deckel in Tantalampullen verschlossen, diese wie beschrieben eingequarzt und bei der Tempertemperatur für einige Stunden entspannungsgeglüht.

IV.2. Charakterisierung

IV.2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Routine Röntgendiffraktionsuntersuchungen wurden mit einer Huber G670 Kamera durchgeführt, die eine Guinier-Anordnung im Transmissionsmodus mit gebogenem Ge-Kristall-Monochromator besitzt. Das Arrangement (Abb. IV.2.1.1) ist so gewählt, dass der Fokus des eintreffenden Röntgenstrahls, der Probenträger, der Fokus der gebeugten Strahlung und die Detektionseinheit auf einem Fokalkreis liegen. Der Detektor ist eine Bildplatte (Imaging Plate), die einen Speicherleuchtstoff aus photostimulierbarem Phosphor aus Bariumfluorobromid mit einem Spurenanteil von zweiwertigem Europium als so genanntes Lumineszenzzentrum enthält. Die durch Röntgenlicht entstehende Lumineszenz wird von einem Diodenlaser registriert.

Als Anodenmaterial der Röntgenröhre wurde für fast alle Proben Cu mit einer Wellenlänge von $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ gewählt. Co- und Fe-hältige Proben wurden aufgrund der starken Absorption der Cu-Strahlung mit $\text{CoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1.78896 \text{ \AA}$ gemessen.

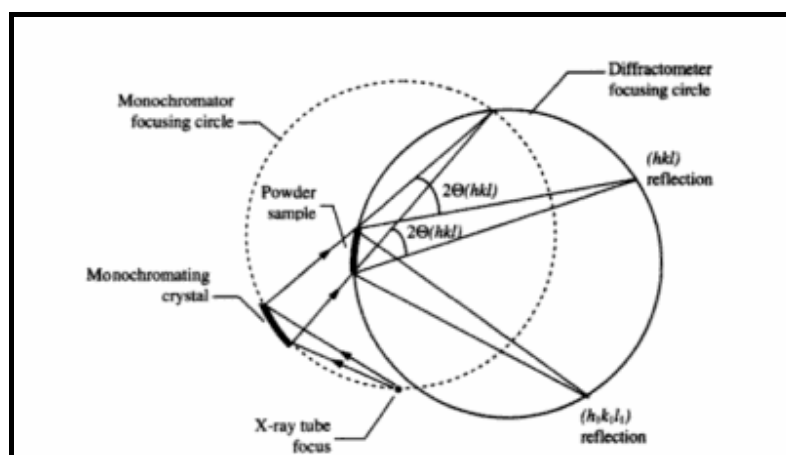


Abbildung IV.2.1.1. Schematische Skizze der Guinier-Anordnung (Transmissionsstellung) [16]

Um hochauflösende Röntgendiffraktionsaufnahmen bis zu einem Beugungswinkel von $2\theta = 120^\circ$ zu erhalten, wurde mit einem STOE STADI P Diffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie (Abb. IV.2.1.2) gemessen. Dabei liegen wieder Röntgenquelle, Probenträger und Detektionseinheit auf einem Fokalkreis. Röntgenquelle und Detektor liegen auf dem Diffraktometerkreis in dessen Mittelpunkt das zu messende Präparat auf einem Flachbettprobenträger in Reflexionsstellung ist. Der lineare PSD (Position Sensitive Detector) bewegt sich während der Messung entlang des Diffraktometerkreises im gewählten Winkelbereich. Um in-situ

Hochtemperaturröntgendiffraktionsaufnahmen bis 900 °C zu messen, wurde das STOE STADI P Diffraktometer mit einem Heizofen ausgestattet und Proben in Quarzkapillaren in Debye-Scherrer-Geometrie gemessen werden.

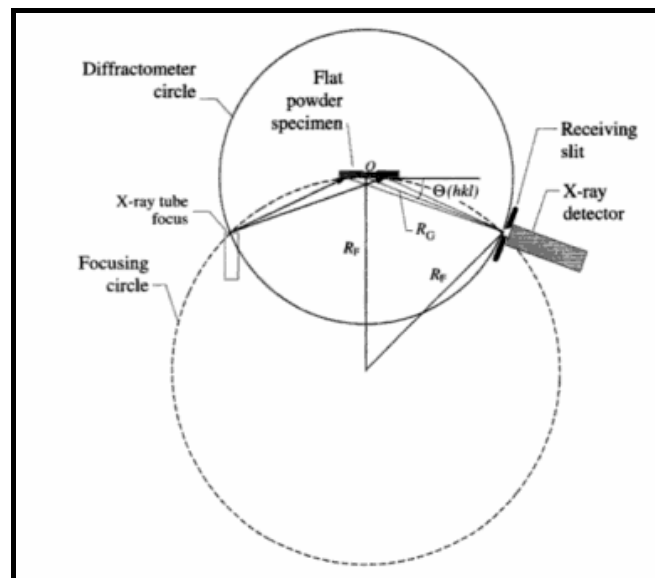


Abbildung IV.2.1.2 Schematische Skizze der Bragg-Brentano-Anordnung (Reflexionsstellung) [16]

Auswertung

Die Röntgenpulverdiffraktogramme dienen zur qualitativen Phasenanalyse, zur Bestimmung der Gitterparameter und gegebenenfalls zur Strukturverfeinerung.

Verfeinerung der Gitterparameter

Gitterparameter wurden an Röntgenaufnahmen von Proben mit internem Standard LaB_6 (im Anhang Tab. IX.5) bestimmt. Dazu wurde mit dem Programm WinCSD [17] das Profil von jedem Peak mit nicht linearer Methode der kleinsten Fehlerquadrate gefittet, wobei die Pseudo-Voigt Funktion und ein Parameter, der die Asymmetrie berücksichtigt, zur Beschreibung der Peakform dient. Die so erhaltenen Charakteristika der Peaks wie FWHM (Full width at half height, Halbwertsbreite) können bei der qualitativen Phasenanalyse behilflich sein. Die Positionen der Reflexe werden für die anschließende Indizierung und Verfeinerung der Gitterparameter mit Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet.

Strukturverfeinerung [18]

Der Grundgedanke der Rietveld-Methode ist es, das gesamte Profil eines Pulverdiffraktogramms mittels nicht linearer Methode der kleinsten Fehlerquadrate anzupassen. Unter der Voraussetzung, dass ein adäquates Strukturmodell und ein Diffraktogramm bester Qualität (niedriger Untergrund, einphasige Probe) vorhanden sind, können mit dieser Methode Strukturdetails geklärt werden. Folgende Parameter werden verfeinert:

- Skalenfaktor
- Parameter der Untergrund-Funktion
- Gitterparameter
- Parameter der Peakform-Funktionen (FWHM, Pseudo-Voigt, Asymmetrie)
- Atompositionen
- Besetzungsfaktoren
- Auslenkungsparameter
- Probenverschiebung
- Absorption, bevorzugte Orientierung

Die Gütefaktoren $R(P)$ (Profil) und $R(I)$ (Intensität) geben Aufschluss über die Qualität der Verfeinerung. Die Gleichungen IV.1.1 und IV.1.2 beschreiben die grundlegenden Funktionen zur Berechnung der Gütefaktoren, wobei Y_i^{obs} die gemessene Intensität des i -ten Datenpunkts, Y_i^{calc} die berechnete Intensität des i -ten Datenpunkts, I_j^{obs} die gemessene integrierte Intensität des j -ten Bragg-Reflexes und I_j^{calc} die berechnete integrierte Intensität des j -ten Bragg-Reflexes ist.

$$R(P) = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs}} \quad \text{Gleichung IV.1.1}$$

$$R(I) = \frac{\sum_{j=1}^m |I_j^{obs} - I_j^{calc}|}{\sum_{j=1}^m I_j^{obs}} \quad \text{Gleichung IV.1.2}$$

IV.2.2. Röntgeneinkristalldiffraktometrie

Einkristalle wurden unter dem Lichtmikroskop isoliert, mit Zwei-Komponenten-Kleber auf verengten Glaskapillaren befestigt und die Kristallgröße gemessen. Es standen zwei Messapparaturen zur Verfügung:

- RIGAKU AFC-7 mit CCD-Detektor
- RIGAKU R-axis Spider in Weißenberggeometrie mit Imaging-Plate Detektor

Rigaku AFC-7 ist mit einer konventionellen Röntgenröhre mit Molybdän-Anode (MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) ausgestattet. Das AFC-7 Goniometer ist ein Vierkreisgoniometer (Abb. IV.2.2.1). Der Kristall wird auf dem Schnittpunkt der drei Drehachsen montiert. Die horizontale Drehung verläuft im ω -Kreis, senkrecht dazu steht der χ -Kreis auf dem der gesamte Goniometerkopfschlitten bewegt werden kann. Die Drehung um die eigene Achse des Goniometerkopfes erfolgt im φ -Kreis. Der Detektor, ein Mercury CCD-System wird auf dem θ -Kreis bewegt, der zum ω -Kreis coaxial ist. Messungen erfolgten bis zu einem Beugungswinkel 2θ von ca. 67° . Beim RIGAKU R-axis Spider sorgt eine Röntgenröhre mit rotierender Silberanode (AgK_α -Strahlung, $\lambda = 0.560886 \text{ \AA}$) für eine intensitätsstärkere Röntgenquelle. Zur Bewegung des Kristalls dient ein AFC-8 Goniometer, das ein Dreikreisgoniometer ist. Zum Unterschied zum AFC-7 gibt es keinen θ -Kreis, da die Position des Imaging-Plate-Detektors festgelegt ist. Der Vorteil dieser Anordnung ist die problemlosere Messung bis zu höheren Beugungswinkeln 2θ von 150° hin.

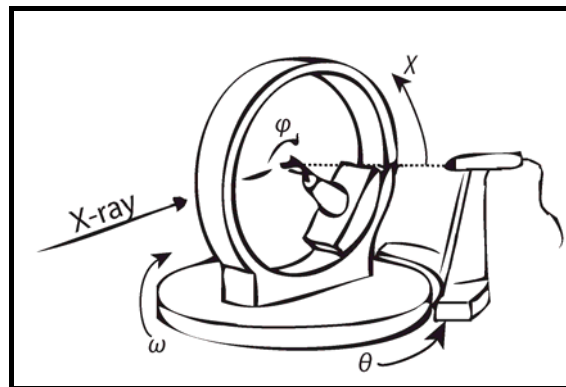


Abbildung IV.2.2.1 Schematische Skizze eines Vierkreis-Diffraktometers [19]

Datenreduktion

Die so gesammelten Daten werden mit der vom Diffraktometerhersteller zur Verfügung gestellten Software Crystal Clear [20] korrigiert und konvertiert.

Die LP-Korrektur berücksichtigt einerseits die winkelabhängige Schwächung der gebeugten Reflexe, aufgrund von Polarisierung (Polarisationsfaktor) und andererseits die durch die Messtechnik bzw. durch die Geometrie bedingte winkelabhängige Schwächung der Reflexintensität (Lorentzfaktor).

Absorptionseffekte werden einerseits durch die Zusammensetzung der Proben und andererseits durch die Gestalt des Kristalls bestimmt. Die Zusammensetzung definiert den linearen Absorptionskoeffizienten, der sich aus den Masseschwächungskoeffizienten der Elemente und der kristallographischen Dichte der Verbindung berechnen lässt. Die unterschiedlichen Weglängen und die damit einhergehenden unterschiedlich starken Schwächungen der ein- und ausfallenden Röntgenstrahlen werden durch die Gestalt des Kristalls beeinflusst. Um dies zu berücksichtigen, muss eine Absorptionskorrektur vorgenommen werden. Alle hier verwendeten Einkristalldaten wurden mit der Multi-scan-Methode korrigiert, wobei aus den Unterschieden in der Intensitätsschwächung zwischen ausgewählten starken Reflexen und ihren Äquivalenten ein richtungsabhängiges Absorptionsprofil berechnet und auf den gesamten Datensatz angewandt wird.

Strukturverfeinerung

Zur Auswertung der Einkristalldaten wurden zwei erhältliche Programmpakete SHELXL97 [21] und WinCSD [17] verwendet. Die symmetrieäquivalenten Reflexe des eingelesenen Datensatzes werden zusammengefasst und gemittelt. Zur Bestimmung der Laueklasse wird die Intensität von symmetrieäquivalenten Reflexen analysiert. Durch Untersuchung der systematischen Auslöschungen kann eine Eingrenzung der möglichen Raumgruppen erfolgen. Im Falle von den in dieser Arbeit verfeinerten Kristallstrukturen, die der Raumgruppe *Pnma* angehören, bleibt nach Berücksichtigung der systematischen Auslöschungen ($0kl : k + l \neq 2n$; $hk0 : h \neq 2n$; $h00 : h \neq 2n$; $0k0 : k \neq 2n$; $00l : l \neq 2n$) die Wahl zwischen der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pnma* und der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pn2₁a* (= *Pna2₁*). Hilfreich kann in diesem Fall die Analyse der E-Wert-Statistik sein. Da die Reflexamplituden bei verschiedenen Beugungswinkeln nicht direkt vergleichbar sind, berechnet man aus F_o^2 -Mittelwerten in engen Beugungswinkelbereichen

Erwartungswerte (E-Werte). Die Häufigkeit von hohen E-Werten kann ein Hinweis auf das Vorliegen eines Symmetriezentrums sein.

Direkte Methoden beruhen auf dem Zusammenhang der Intensitäten innerhalb von Reflexgruppen und ihren Phasen. Bei den in dieser Arbeit verfeinerten Strukturen konnte schon anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme ein geeigneter Strukturtyp gefunden werden, die Kristallstrukturdaten führten anhand der direkten Methoden zu Strukturlösungen, die die angenommen Atomlagen bestätigten. Die Programmpakete zur Strukturverfeinerung basieren auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die in Kapitel V angegebenen Strukturdaten wurden mit dem WinCSD Programmpaket verfeinert.

Alle in dieser Arbeit angegebenen Strukturdaten entsprechen den standardisierten Aufstellungen und wurden mit Programm Structure Tidy [22] überprüft und nötigenfalls standardisiert.

IV.2.3. Metallographie

Für die licht- bzw. elektronenmikroskopische Analyse des Gefügebildes wurden metallographische Schliffe angefertigt. Dafür wurden Probenstücke in ein C-haltiges Polymer mit einer Warmbettpresse eingebettet. Das Freilegen bzw. Ebnen erfolgte mit SiC-Papier (P#1000) unter Wasserkühlung. Das Polieren wurde mit Poliertüchern und einer Diamant-Polier-Suspension (Korngröße: 3 μm und 0.25 μm) mit einem Kühl-/Schmiermittel auf Wasserbasis durchgeführt.

Für die lichtmikroskopische Analyse wurde ein Auflichtmikroskop der Firma *Zeiss* verwendet. Schliffbilder wurden im Hellfeld und im polarisierten Licht aufgenommen. Mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) der Firma *Philips* (REM, XL 30, LaB₆-Kathode) wurden Rückstreuелеktronenaufnahmen (BSE Backscattered Electrons) für die qualitative Analyse des Gefüges gemacht. Da die Streuung an den Atomkernen der Probe erfolgt, kann aufgrund des Kontrastes (schwere Atomkerne – größerer Streueffekt – hellerer Kontrast) eine qualitative Beurteilung der Gefügezusammensetzung getätigt werden. Zusätzlich wurden anhand der BSE-Bilder Flächen der Hauptphasen und Punkte der Nebenphasen gewählt, die bei der EDXS-Analyse (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) standardlos gemessen wurden, um eine quantitative Aussage der Zusammensetzung der Phasen zu erhalten.

IV.2.4. Messungen der magnetischen Eigenschaften

Die Messungen des magnetischen Moments der Proben wurden mit einem SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Magnetometer der Firma *Quantum Design* durchgeführt. Es können mit diesem magnetische Felder bis 7 Tesla erzeugt werden, Magnetisierungen mit einer Empfindlichkeit von 10^{-8} emu registriert und ein Temperaturbereich von 1.8 bis 400 K untersucht werden. Für die Auswertung der Daten wurde für die Bestimmung der Suszeptibilität bei $T = 0$ K (χ_0) das modifizierte Curie-Weiss-Gesetz angepasst (Gl. IV.2.4.1)

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta_w} + \chi_0 + \chi_1 T + \chi_2 T^2 \quad \text{Gleichung IV.2.4.1}$$

Der erste Term berücksichtigt paramagnetische Verunreinigungen und die letzten zwei Terme sind empirische Terme zur besseren Anpassung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität.

IV.2.5. Messungen des elektrischen Widerstands

Die Messung des elektrischen Widerstands der Probe erfolgte über die Vier-Punkt-Methode, deren Vorteil es ist, dass bei dieser Anordnung nur der Probenwiderstand und nicht die Kontaktwiderstände gemessen werden. Dafür wurden über das Punktschweißverfahren Pt- oder Ag-Drähte direkt mit der Probe kontaktiert. Die Kühlung der Proben erfolgte mit einem He-Durchflussskyrostat, wobei durch die Regelung des He-Durchflusses und durch zusätzliche Heizung eine stufenlose Temperatureinstellung möglich ist.

IV.2.6. Thermische Analyse

Die Messungen der Hochtemperatur-Thermogramme wurden mit der DSC 404C der Firma *Netzsch* durchgeführt, wobei die Probe in einem Al_2O_3 Tiegel mit Deckel und ein leerer Referenztiegel unter Argonatmosphäre einem Temperaturprogramm von 25 °C bis max. 1400 °C unterworfen und die Wärmestromdifferenz zwischen Probe und Referenz quantitativ gemessen wurden. Die Tieftemperatur-Thermogramme wurden mit einer DSC 204 der Firma *Netzsch* gemessen.

V. Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen in einer Reihenfolge, die die Lage des M-Elements im Periodensystem widerspiegelt, präsentiert. Wenn nicht anders angegeben erfolgten die Herstellung und die Charakterisierung der strukturellen und physikalischen Eigenschaften der Proben, wie im Kapitel IV beschrieben.

V.1. TiPtSi

Proben der nominellen Zusammensetzung TiPtSi wurden bei 600 °C (ca. 600 h), 700 °C (ca. 500 h), 800 °C (ca. 300 h) und 900 °C (ca. 160 h) getempert.

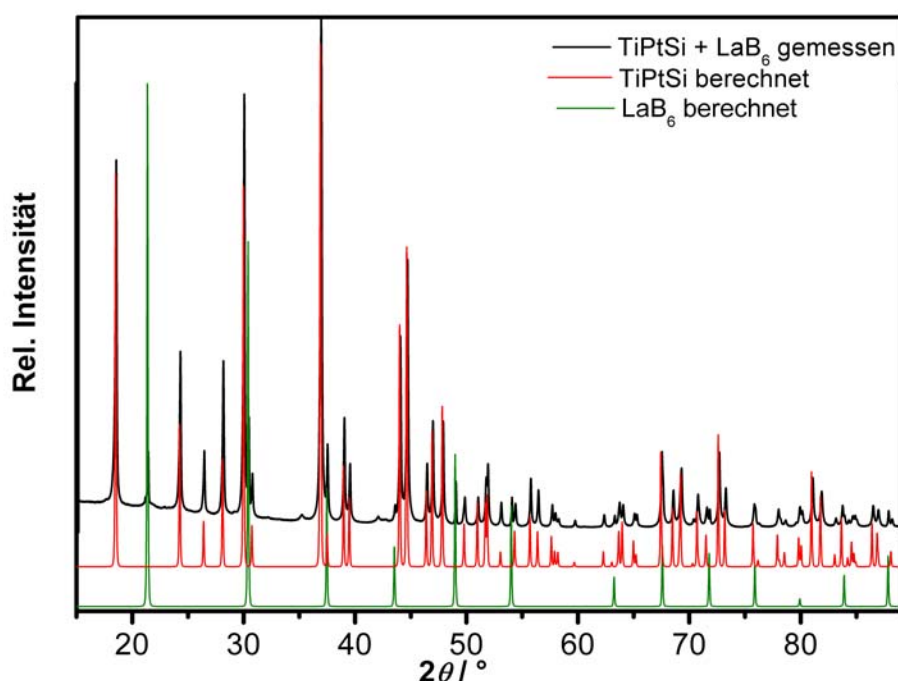


Abbildung V.1.1. Röntgenpulverdiffraktogramm von TiPtSi (bei 900 °C getempert) mit internem Standard LaB₆; theoretisches Diffraktogramm (rot) mit TiNiSi-Strukturtyp berechnet

Die Röntgenpulverdiffraktogramme aller TiPtSi Proben (inkl. as cast-Probe) zeigen die Hauptverbindung nahezu einphasig vorliegend. Die Reflexe dieser Phase können mit einer orthorhombischen Zelle indiziert werden. Die Berechnung eines theoretischen Diffraktogramms anhand des Strukturmodells des TiNiSi-Strukturtyps zeigt eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten (Abb. V.1.1).

Für die röntgenographische Einkristall-Strukturbestimmung konnte aus der bei 900 °C geglühten Probe ein Einkristall isoliert werden. Die wichtigsten Mess- und Kristallstrukturdaten der Einkristallmessung und Strukturverfeinerung sind in den Tabellen V.1.1 bis V.1.3 zusammengestellt.

Tabelle V.1.1. Kristallographische Daten von TiPtSi

Zusammensetzung	TiPtSi
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Pearson-Symbol	<i>oP12</i>
Formeleinheiten per Einheitszelle, Z	4
Gitterparameter	
<i>a</i> /Å	6.3353(2)*
<i>b</i> /Å	3.8015(1)*
<i>c</i> /Å	7.3363(2)*
<i>V</i> /Å ³	176.68(2)
Berechnete Dichte, $\rho/g\text{ cm}^{-3}$	10.1899(9)
Kristallform	Stäbchen
Kristallgröße/ μm	10 \times 10 \times 40
Diffractionssystem	RIGAKU R-axis
Detektor	Spider
Strahlung, $\lambda/\text{\AA}$	AgK α , 0.560886
F(000)	456
$2\theta_{\text{max}}/\text{Grad}$	150.95
Absorptionskorrektur	Multi-scan
<i>T</i> (max)/ <i>T</i> (min)	1.75
Absorptionskoeff., μ/cm^{-1}	475.88
Anzahl gemessener Reflexe	15422
Symmetrieunabhängige Reflexe	3741
<i>R</i> (eqv)	0.038
<i>R</i> (sig)	0.026
Reflexe mit $F_o > 4\text{sig}(F_o)$	3276
Verfeinerte Parameter	19
<i>R</i> 1(<i>F</i>)	0.037
<i>R</i> (<i>F</i> ²)	0.030
Extinktionskoeffizient (Sheldrick-2)	0.0129(5)

* Gitterparameter anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms (TiPtSi; 900 °C) mit internem Standard LaB₆ bestimmt

Tabelle V.1.2. Interatomare Abstände in TiPtSi

Atome	<i>d</i> , Å
Ti-	1 Si 2.637(1)
	2 Si 2.650(1)
	2 Si 2.764(1)
	2 Pt 2.9154(5)
	2 Pt 2.9175(5)
	1 Pt 2.9600(6)
	1 Pt 2.9707(6)
Pt-	2 Ti 3.2097(7)
	1 Si 2.391(1)
	2 Si 2.4225(8)
	1 Si 2.509(1)
	2 Pt 2.8356(1)
	2Ti 2.9154(5)
	2Ti 2.9175(5)
Si-	1Ti 2.9600(6)
	1Ti 2.9707(6)
	1 Pt 2.391(1)
	2 Pt 2.4225(8)
	1 Pt 2.509(1)
	1 Ti 2.637(1)
	2 Ti 2.650(1)
	2 Ti 2.764(1)
	2 Si 3.668(2)

Tabelle V.1.3. Atompositionen und Auslenkungsparameter für TiPtSi ($B_{12} = 0$, $B_{23} = 0$)

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₂₂	<i>B</i> ₃₃	<i>B</i> ₁₃	<i>B</i> _{eq}
Ti*	4c	0.02692(9)	1/4	0.67474(8)	0.327(9)	0.43(1)	0.35(1)	0.004(7)	0.369(6)
Pt*	4c	0.14843(2)	1/4	0.06433(2)	0.299(2)	0.291(2)	0.320(2)	-0.023(2)	0.304(1)
Si*	4c	0.2585(2)	1/4	0.3760(2)	0.35(2)	0.32(2)	0.38(2)	-0.04(2)	0.35(1)

* Besetzungsparameter im letzten Least-Squares-Zyklus auf 1 festgehalten, da Verfeinerung dieser keine Reduktion der Gütefaktoren zeigt und die Abweichung der Besetzungsparameter innerhalb einer Standardabweichung liegt

Um die Phasenbreite zu prüfen, wurden Proben der Zusammensetzungen TiPt_{1±x}Si_{1±x} und Ti_{1±x}Pt_{1±x}Si hergestellt, bei 900 °C (ca. 160 h) getempert und die Gitterparameter (Tab. V.1.4) anhand von Röntgenpulveraufnahmen verfeinert. Die qualitative Analyse der Röntgenpulverdiffraktogramme zeigt Mehrphasigkeit der Proben. Durch Vergleich der mit Literaturdaten [23] berechneten Diffraktogramme der binären Randphasen mit den gemessenen Reflexen der Nebenphasen,

konnten PtSi in $\text{Ti}_{0.9}\text{Pt}_{1.1}\text{Si}$ und Ti_5Si_3 in $\text{Ti}_{1.1}\text{Pt}_{0.9}\text{Si}$ identifiziert werden. Anhand der Änderung der Gitterparameter der Pt-ärmeren Verbindungen, die größer als 3σ (Standardabweichung) ist, kann eine geringe Phasenbreite ($\text{Ti}_{1+x}\text{Pt}_{1-x}\text{Si}$ und $\text{TiPt}_{1-x}\text{Si}_{1+x}$) vermutet werden.

Tabelle V.1.4. Gitterparameter der bei 900 °C getemperten Proben $\text{Ti}_{1\pm x}\text{Pt}_{1\pm x}\text{Si}$ und $\text{TiPt}_{1\pm x}\text{Si}_{1\pm x}$

Gitterparameter	TiPtSi	$\text{TiPt}_{1.1}\text{Si}_{0.9}$	$\text{TiPt}_{0.9}\text{Si}_{1.1}$	$\text{Ti}_{0.9}\text{Pt}_{1.1}\text{Si}$	$\text{Ti}_{1.1}\text{Pt}_{0.9}\text{Si}$
$a/\text{\AA}$	6.3359(2)	6.3371(2)	6.3321(2)	6.3361(2)	6.3316(3)
$b/\text{\AA}$	3.8019(1)	3.8018(1)	3.8037(1)	3.8018(1)	3.8046(2)
$c/\text{\AA}$	7.3367(2)	7.3356(3)	7.3381(3)	7.3351(2)	7.3483(4)
$V/\text{\AA}^3$	176.73(2)	176.73(2)	176.74(2)	176.69(2)	177.01(3)

Zur Untersuchung von temperaturabhängigen Phasenübergängen wurde ein Thermogramm einer bei 700 °C getemperten Probe (Zusammensetzung laut EDXS-Phasenanalyse: TiPtSi und PtSi) gemessen (Abb.V.1.2). Da der Schmelzpunkt der Verbindung über der maximalen Messtemperatur (1400 °C) liegt, konnte dieser nicht bestimmt werden. Bei 958 °C der Aufheizkurve trat ein endothermer Effekt auf, der beim zweiten Aufheizen nicht zu beobachten war. Die exothermen Effekte beim Abkühlen können nicht dem Effekt beim Aufheizen zugeordnet werden. Der endotherme Effekt beim Aufheizen könnte durch die eutektische Reaktion der PtSi Nebenphase verursacht werden. Die eutektische Temperatur auf der Si-reichen Seite im binären Pt-Si-System [24] liegt bei 970 ± 2 °C. Der Vergleich der Schliffbilder (Abb. V.1.3. und V.1.4.) und der EDXS-Analyse-Ergebnisse eines Probenstücks nach der thermischen Analyse und eines Unbehandelten, lässt keine eindeutige Identifizierung des exothermen Effekts in der Abkühlkurve zu. Diese und die beobachtbare Verzwillingung könnten auf eine strukturelle Änderung bei hohen Temperaturen hindeuten. Anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme von abgeschreckten Proben kann diese Vermutung nicht verifiziert werden. Des Weiteren ist in mehreren in dieser Arbeit untersuchten Systeme, in denen Verbindungen auftreten, die im TiNiSi -Strukturtyp kristallisieren, Verzwillingung zu beobachten, ohne dass ähnliche exotherme Effekte in den Abkühlkurven in Erscheinung treten. Das thermische Verhalten von TiPtSi konnte nicht endgültig geklärt werden, wobei eine Reaktion mit dem Tiegelmaterial nicht ausgeschlossen werden kann.

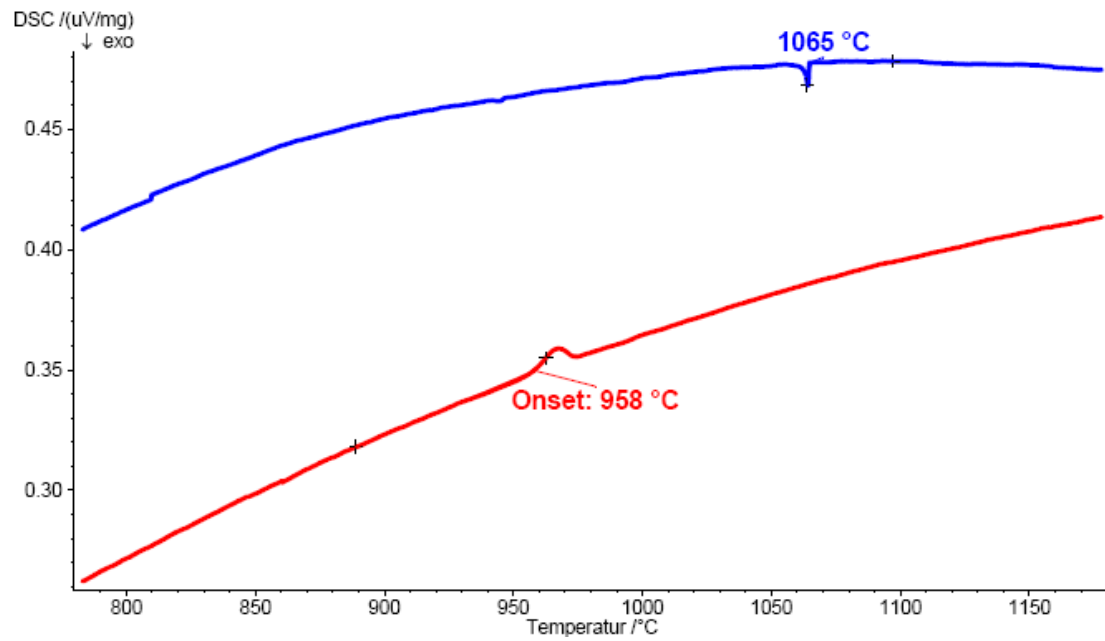


Abbildung V.1.2. Thermogramm von TiPtSi (bei 700 °C getempert); rot: Aufheizkurve: Heizrate: 10 °C/min; blau: Abkühlkurve: Kühlrate: 10 °C/min

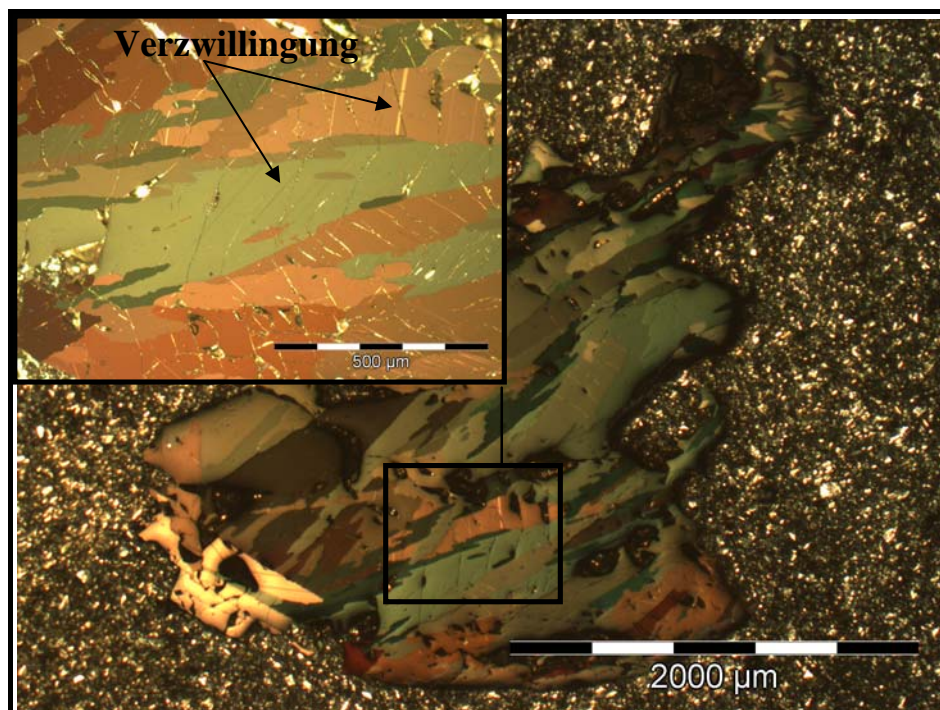


Abbildung V.1.3. Gefügebild von TiPtSi (bei 700 °C getempert) im polarisierten Licht

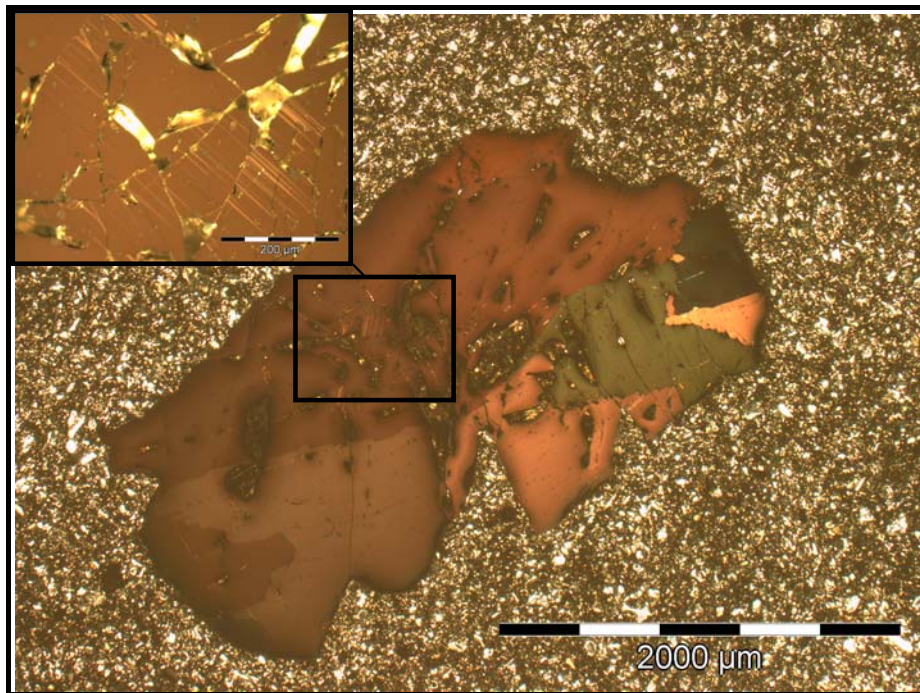


Abbildung V.1.4. Gefügebild von TiPtSi (bei 700 °C getempert) nach thermischer Analyse im polarisierten Licht

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wurde an einer as-cast-Probe bei unterschiedlichen Feldern ($H = 7, 3.5, 1, 0.1$, und 0.01 T) gemessen (Abb.V.1.5). Die Feldabhängigkeit der Suszeptibilität kann auf ferromagnetische Verunreinigungen zurückgeführt und korrigiert werden. Unter der Annahme, dass die Probe durch Kontakt mit Fe-hältigem Werkzeug verunreinigt wurde, wird der Anteil der Verunreinigung in der Probe auf ca. 1 ppm berechnet. TiPtSi zeigt paramagnetisches Verhalten. Der modifizierte Curie-Weiss-Fit zeigt zwar eine gute Beschreibung des Kurvenverlaufs, die stark parabolische Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität beeinflusst den Term für die Konstante χ_0 aber so stark, dass das berechnete χ_0 gegen die Erwartungen der linearen Extrapolation zu hoch liegt. Die Werte für χ_0 liegen, gleich welches Berechnungsmodell gewählt wird, innerhalb des experimentellen Fehlers der Messung ($5 \cdot 10^{-6}$ emu/mol). Die Werte für χ_0 und χ_{300} sind im Anhang in Tabelle IX.6 zusammengestellt.

Die Daten der temperaturabhängigen Widerstandsmessung einer bei 900 °C geglähten Probe sind in Abbildung V.1.6 dargestellt. Die Werte für ρ_0 , ρ_{300} und RRR sind im Anhang in Tabelle IX.7 gelistet. Die TiPtSi Probe zeigt eine Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands, die der eines „schlechten“ Metalls entspricht und einen relativ hohen Restwiderstand ρ_0 , der für Silizide typischerweise zwischen 200 und 5000 $\mu\Omega$ cm liegt.

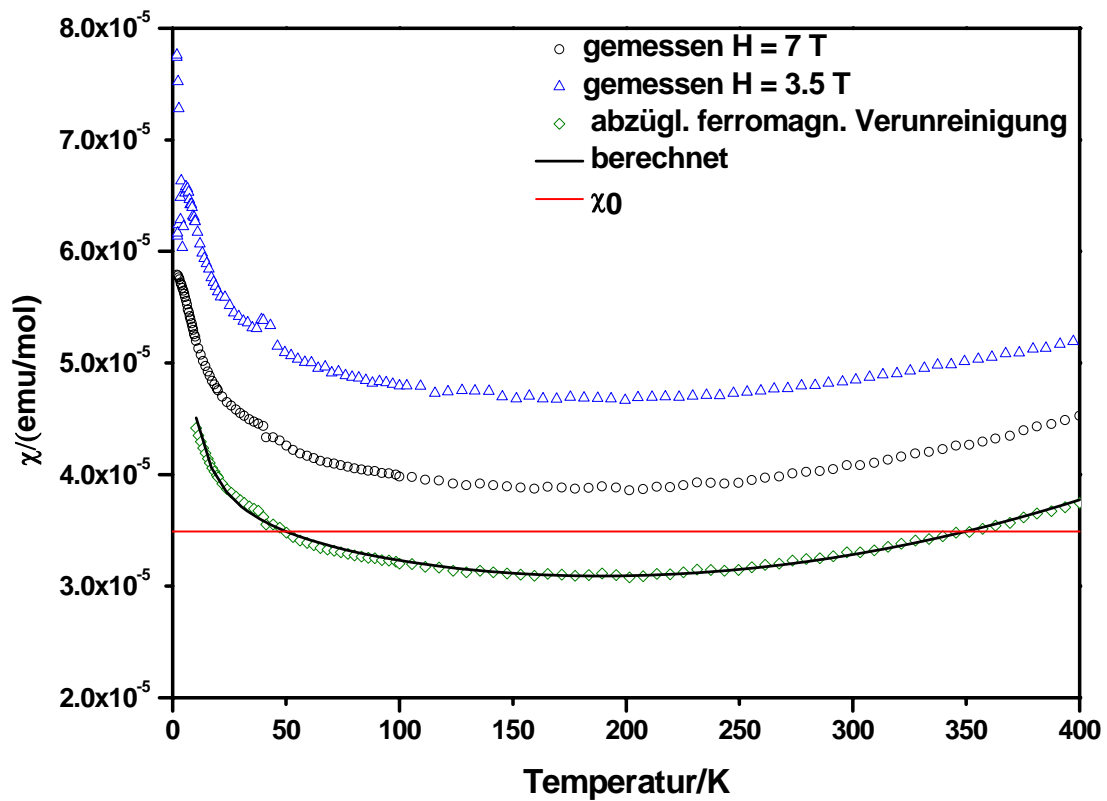


Abbildung V.1.5. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von TiPtSi (as cast-Probe); jeder 2. Datenpunkt dargestellt; schwarze Linie: angepasst mit modifiziertem Curie-Weiss-Gesetz

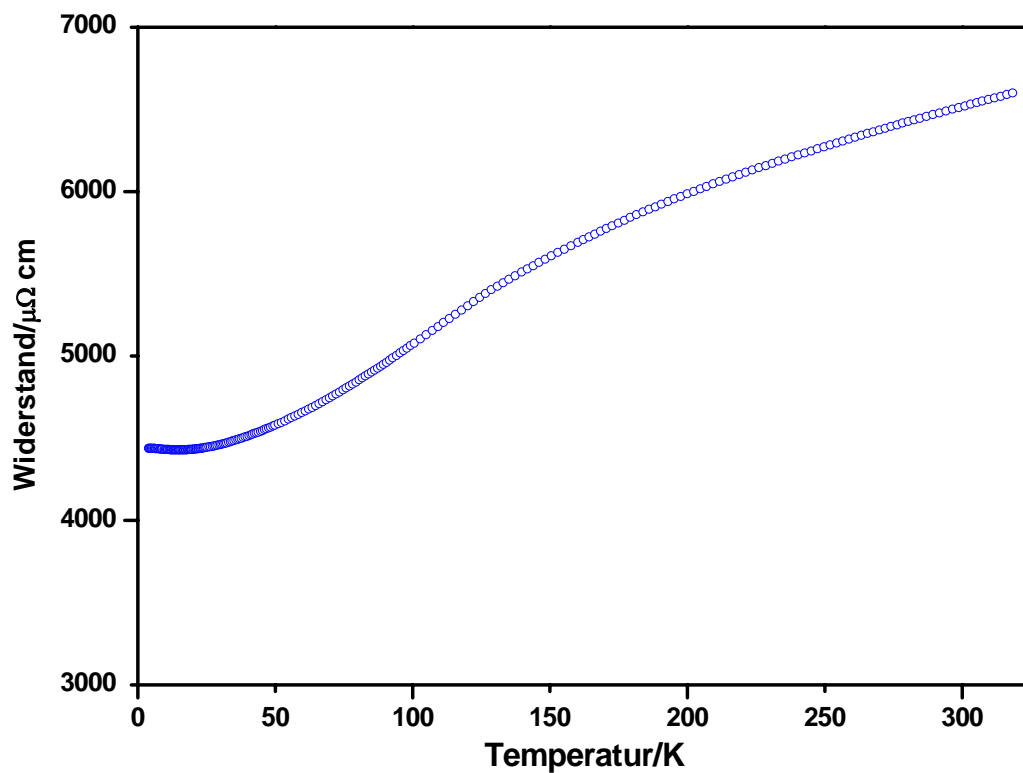


Abbildung V.1.6. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von TiPtSi (bei 900 °C getempert); jeder 5. Datenpunkt dargestellt

V.2. TiPtGe

Proben der nominellen Zusammensetzung TiPtGe wurden bei 600 °C (ca. 600 h), 700 °C (ca. 500 h), 800 °C (ca. 300 h), 900 °C (ca. 160 h) und 950 °C (ca. 160 h) getempert. Für zusätzliche Untersuchungen wurden weitere TiPtGe Ansätze hergestellt, bei 900 °C (ca. 160 h), bei 835 °C (ca. 600 h) und diese weiter bei 765 °C (ca. 600 h) getempert.

Die Reflexe der Hauptphase der Röntgenpulverdiffraktogramme der as cast-Probe und der bei 900 °C und 950 °C getemperten Proben zeigen im Vergleich mit einem, anhand des TiNiSi-Strukturtyps berechneten Beugungsbildes gute Übereinstimmung (Abb. V.2.1). Als Nebenphase konnte anhand von Literaturdaten [23] PtGe identifiziert werden. Röntgenpulverdiffraktogramme der 700 °C, 765 °C und 800 °C Proben zeigen nahezu Einphasigkeit (Abb. V.2.2). Die auftretenden Reflexe lassen sich anhand einer kubisch flächenzentrierten Zelle indizieren. Aus der Datenbankrecherche [23] nach chem. ähnlichen Verbindungen, die kubisch flächenzentriert mit vergleichbaren Gitterparametern kristallisieren, konnte der MgAgAs-Strukturtyp (Kapitel VI.2.1) gefunden werden. In den Beugungsbildern der bei 600 °C und bei 835 °C getemperten Proben sind beide TiPtGe-Modifikationen zu sehen.

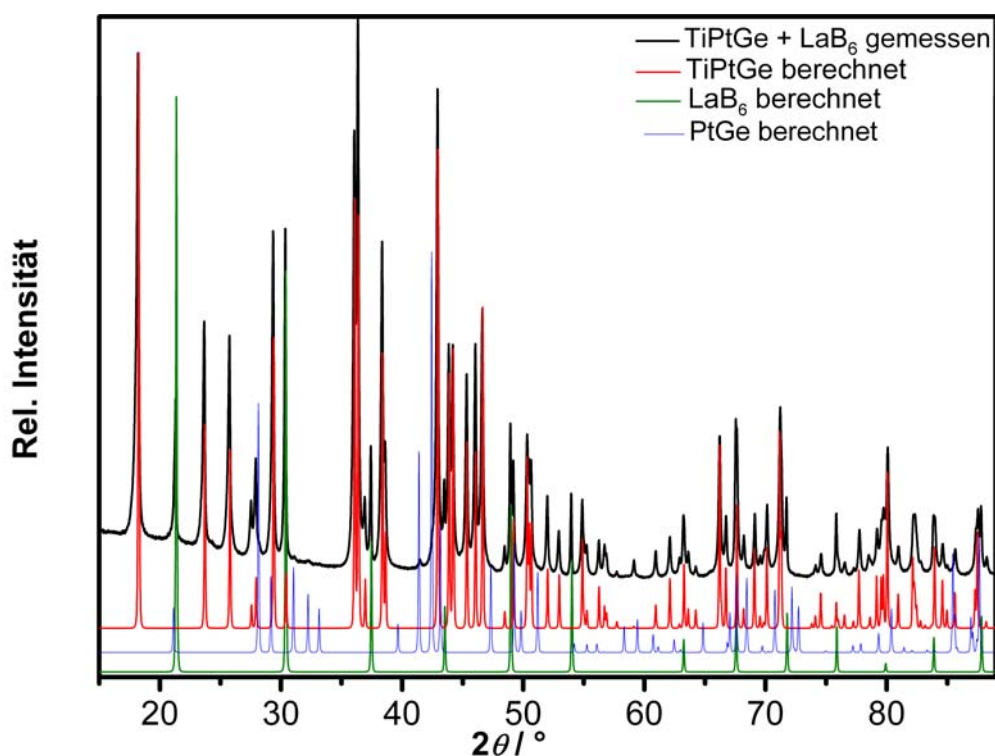


Abbildung V.2.1. Röntgenpulverdiffraktogramm von TiPtGe (bei 900 °C getempert) mit internem Standard LaB₆; theoretisches Diffraktogramm (rot) mit TiNiSi-Strukturtyp

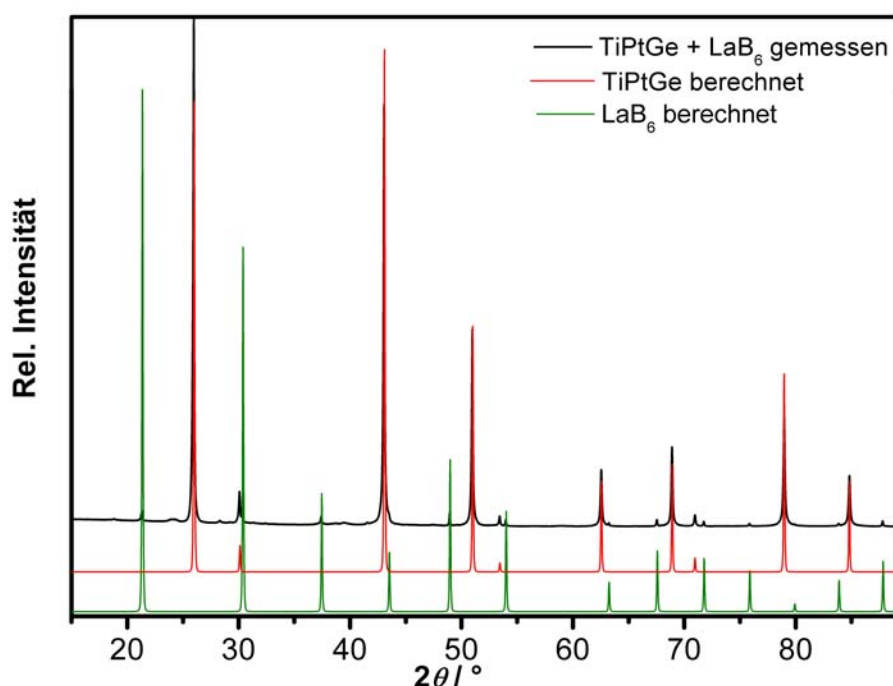


Abbildung V.2.2. Röntgenpulverdiffraktogramm von TiPtGe (bei 800 °C getempert) mit internem Standard LaB₆; theoretisches Diffraktogramm (rot) mit MgAgAs-Strukturtyp berechnet

Es wurde ein Einkristall aus einer bei 900 °C getemperten Probe isoliert, gemessen und anhand der erhaltenen Daten die Struktur verfeinert. Die wichtigsten Kristallstrukturdaten und Messparameter sind in den Tabellen V.2.1 bis V.2.3 gelistet. Da von der Tieftemperaturmodifikation kein Einkristall gefunden werden konnte, wurde für anschließende Pulververfeinerung eine Bragg-Brentano Röntgenaufnahme bis $2\theta = 120^\circ$ gemessen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ließ sich in der Anwendung des MgAgAs-Strukturtyps auf niedrige Gütefaktoren verfeinern (Abb. V.2.3.). Die isotropen Auslenkungsparameter zeigen ein ungewöhnliches Verhältnis. Die Strukturdaten der Pulververfeinerung sind in den Tabellen V.2.4 bis V.2.6 gelistet.

Tabelle V.2.1. Kristallographische Daten von HT-TiPtGe

Zusammensetzung	TiPtGe
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Pearson-Symbol	<i>oP12</i>
Formeleinheiten per Einheitszelle, Z	4
Gitterparameter	
<i>a</i> /Å	6.3808(2)*
<i>b</i> /Å	3.8905(1)*
<i>c</i> /Å	7.5030(2)*
<i>V</i> /Å ³	186.26(2)
Berechnete Dichte, ρ /g cm ⁻³	11.2530(9)
Kristallform	Stäbchen
Kristallgröße/ μ m	20 × 25 × 30
Diffractionssystem	RIGAKU AFC-7
Detektor	CCD
Strahlung, λ /Å	MoK α , 0.710747
F(000)	528.0
2 θ_{\max} /Grad	64
Absorptionskorrektur	Multi-scan
<i>T</i> (max)/ <i>T</i> (min)	1.96
Absorptionskoeff., μ /cm ⁻¹	995.15
Anzahl gemessener Reflexe	1453
Symmetrieunabhängige Reflexe	354
<i>R</i> (eqv)	0.034
<i>R</i> (sig)	0.043
Reflexe mit $F_o > 4\text{sig}(F_o)$	313
Verfeinerte Parameter	19
<i>R</i> 1(<i>F</i>)	0.031
<i>R</i> (<i>F</i> ²)	0.047
Extinktionskoeffizient (Sheldrick-2)	0.0047(5)

* Gitterparameter anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms (TiPtGe; 900 °C) mit internem Standard LaB₆ bestimmt

Tabelle V.2.2. Interatomare Abstände in HT-TiPtGe

Atome		<i>d</i> , Å
Ti-	1 Ge	2.671(4)
	2 Ge	2.672(3)
	2 Ge	2.819(3)
	2 Pt	2.952(3)
	1 Pt	2.955(4)
	2 Pt	2.968(3)
	1 Pt	3.061(4)
	2 Ti	3.348(5)
	1 Ge	2.447(2)
	2 Ge	2.483(1)
Pt-	1 Ge	2.587(2)
	2 Pt	2.8671(7)
	2 Ti	2.952(3)
	1 Ti	2.955(4)
	2 Ti	2.968(3)
	1 Ti	3.061(4)
	1 Pt	2.447(2)
	2 Pt	2.483(1)
	1 Pt	2.587(2)
	1 Ti	2.671(4)
Ge-	2 Ti	2.672(3)
	2 Ti	2.819(3)
	2 Ge	3.725(3)

Tabelle V.2.3. Atompositionen und Auslenkungsparameter für HT-TiPtGe (*B*₁₂ = 0, *B*₂₃ = 0)

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₂₂	<i>B</i> ₃₃	<i>B</i> ₁₃	<i>B</i> _{eq}
Ti*	4c	0.0304(5)	1/4	0.6823(5)	0.73(11)	0.54(10)	0.51(11)	0.02(9)	0.59(6)
Pt*	4c	0.1473(1)	1/4	0.0633(1)	0.75(3)	0.45(3)	0.47(3)	0.03(2)	0.56(2)
Ge*	4c	0.2477(3)	1/4	0.3781(3)	0.81(6)	0.34(6)	0.53(7)	0.03(5)	0.56(4)

* Besetzungsparameter im letzten Least-Squares-Zyklus auf 1 festgehalten, da Verfeinerung dieser keine Reduktion der Gütefaktoren zeigt und die Abweichung der Besetzungsparameter innerhalb einer Standardabweichung liegt

Tabelle V.2.4. Kristallographische Daten von TT-TiPtGe

Zusammensetzung	TiPtGe
Raumgruppe	<i>F</i> -43 <i>m</i>
Pearson Symbol	<i>cF</i> 12
Formeleinheiten per Einheitszelle, Z	4
Gitterparameter	
<i>a</i> /Å	5.9351(1)*
<i>V</i> /Å ³	209.07(1)
Kalkulierte Dichte, <i>ρ</i> /g cm ⁻³	10.0253(5)
Diffractionssystem	STOE Stadi-P
Detektor	CCD
Strahlung, λ/Å	CuK _{α1} , 1.54060
<i>R</i> (<i>I</i>)	0.047
<i>R</i> (<i>P</i>)	0.064

* Gitterparameter anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms (TiPtGe; 800 °C) mit internem Standard LaB₆ bestimmt

Tabelle V.2.5. Interatomare Abstände in TT-TiPtGe

Atome	<i>d</i> , Å
Ti-	4 Pt 2.570(1)
	6 Ge 2.968(1)
	12 Ti 4.196(1)
Ge-	4 Pt 2.570(1)
	6 Ti 2.968(1)
	12 Ge 4.196(1)
Pt-	4 Ge 2.570(1)
	4 Ti 2.570(1)
	12 Pt 4.196(1)

Tabelle V.2.6. Atompositionen und Auslenkungsparameter für TT-TiPtGe

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{iso}
Ti	4 <i>a</i>	0	0	0	2.8(2)
Pt	4 <i>c</i>	1/4	1/4	1/4	1.05(1)
Ge	4 <i>b</i>	1/2	1/2	1/2	0.25(8)

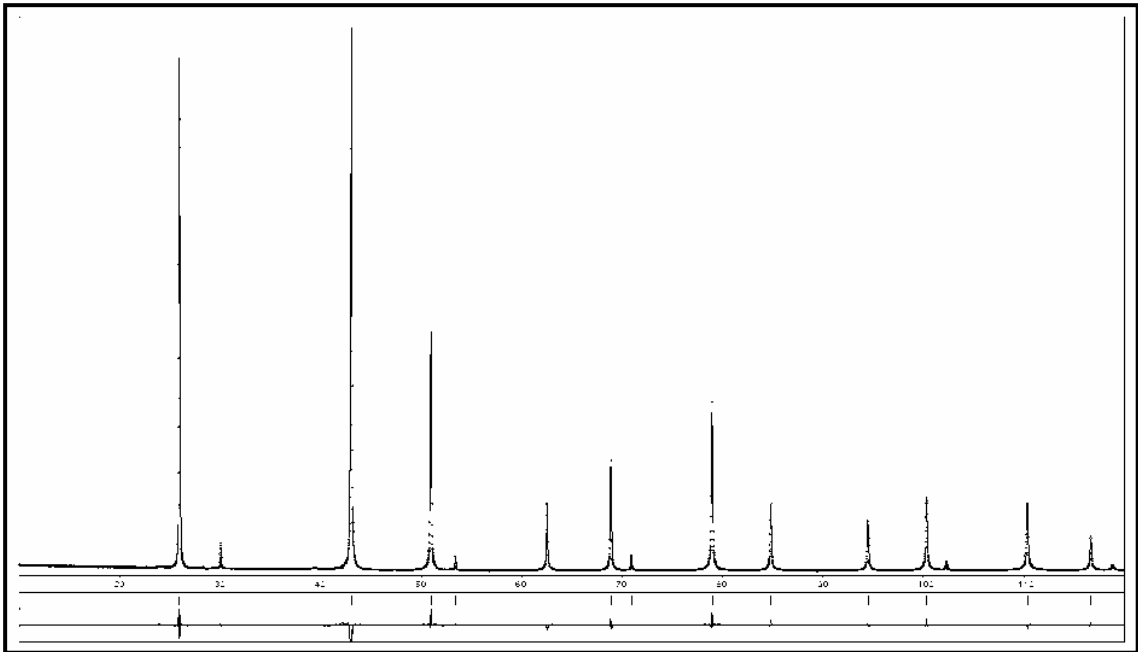


Abbildung V.2.3. Punkte: gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm (Bragg-Brentano) von TiPtGe (bei 800 °C getempert); Linie: Berechnetes Profil; untere Kurve: Differenz zwischen berechneten und gemessenen Intensitäten

Die Thermische Analyse einer bei 700 °C getemperten Probe (Zusammensetzung laut röntgenographischer Phasenanalyse: TiPtGe (MgAgAs) und Spuren PtGe) zeigt zwei endotherme Effekte beim Aufheizen mit 2 °C/min bis 1000 °C (Abb. V.2.4), einen endothermen Effekt beim Aufheizen mit 5 °C/min von 1000 °C bis 1400 °C (Abb. V.2.5) und zwei exotherme Effekte beim Abkühlen mit 5 °C/min. Der endotherme Effekt bei einer Onset-Temperatur von ca. 1316 °C ist einem Schmelzvorgang zuzuordnen, beim Abkühlen wird die Schmelze unterkühlt, dies führt zu einer Verzögerung der Auskristallisation und zum Auftreten des exothermen Effekts bei einer Peaktemperatur von ca. 1300 °C. Der Phasenübergang von der Tieftemperaturmodifikation in die Hochtemperaturmodifikation bei 886 °C ist mit Rekonstruktion des Gitters (Kapitel VI.2.1) verbunden, wobei Diffusionsvorgänge beteiligt sein müssen, dies könnte dazu führen, dass der Effekt der Umwandlung im Aufheizen aufgrund kinetischer Hemmung erst verzögert auftritt und eventuell die Umwandlung nicht vollständig ist, da auch der endotherme Effekt bei 1300 °C bei genauerer Betrachtung eine Schulter zeigt und dies auf eine inkongruente Zersetzung hindeutet. Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe nach der thermischen Analyse zeigt als Hauptphase die TiNiSi-Modifikation und nur Spuren der Tieftemperaturmodifikation, was wiederum die Diffusionskontrolle der Umwandlung bestätigt. Ob der endotherme Effekt bei ca. 986 °C auf eine Phasenumwandlung höherer Ordnung der TiPtGe-Phase oder auf Inhomogenität bzw. Fremdphasen der Probe zurückzuführen ist, kann anhand der bisher gemessenen Daten nicht geklärt werden.

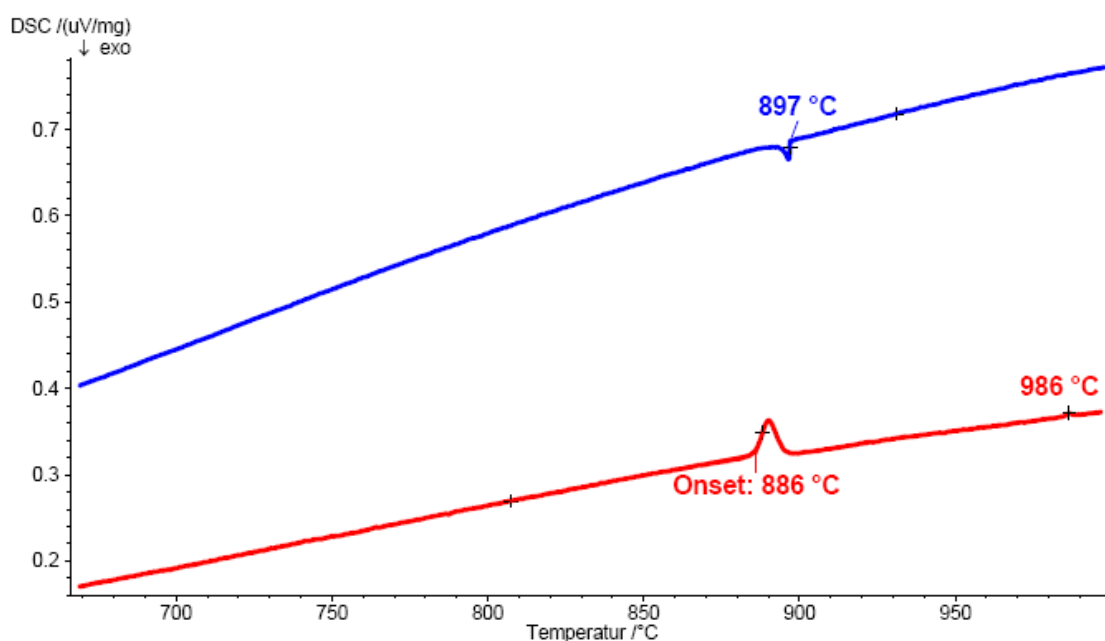


Abbildung V.2.4. Thermogramm von TiPtGe (bei 700 °C getempert); rot: Aufheizkurve; Heizrate: 2 °C/min; blau: Abkühlkurve; Kühlrate: 5 °C/min

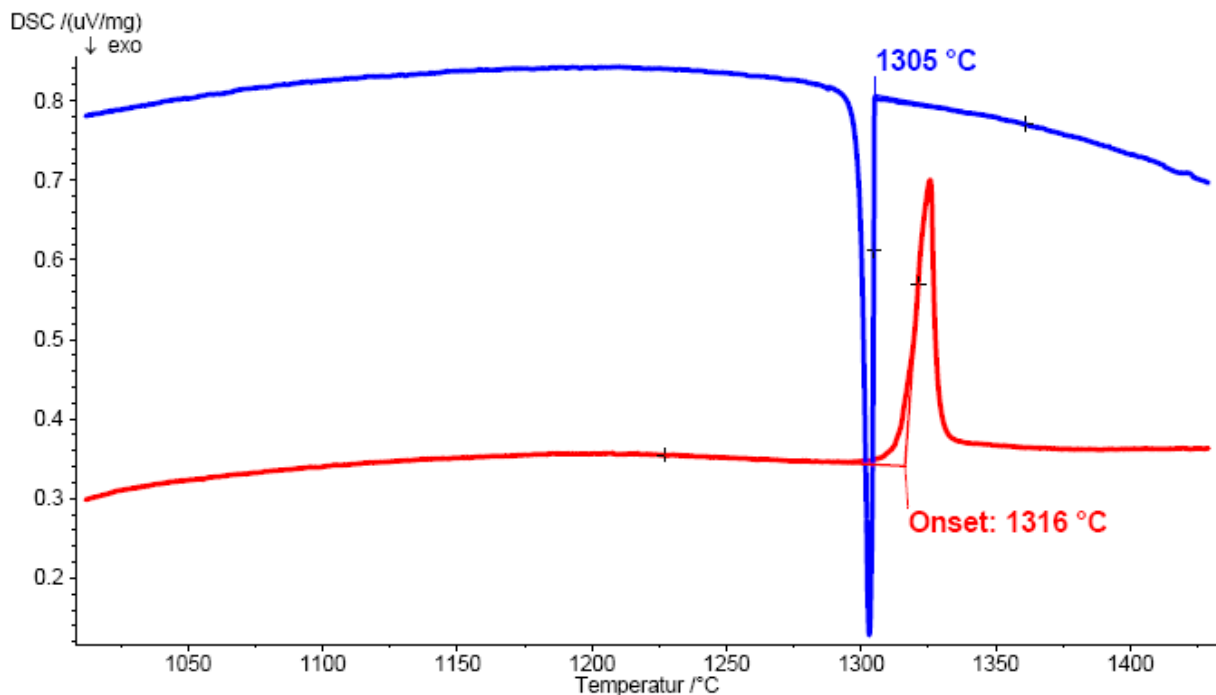


Abbildung V.2.5. Thermogramm von TiPtGe (bei 700 °C getempert); rot: Aufheizkurve; Heizrate: 5 °C/min; blau: Abkühlkurve; Kühlrate: 5 °C/min

Messungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wurden an einer as cast-Probe und einer bei 800 °C getemperten Probe bei unterschiedlichen Feldern ($H = 7, 3.5, 0.1, 0.01$ und 0.002 T) durchgeführt. Die 800 °C Probe zeigt geringe Feldabhängigkeit der Suszeptibilität, die auf ferromagnetische Verunreinigungen (Anteil kleiner als 1 ppm – berechnet auf Fe-Verunreinigung) zurückgeführt werden kann und korrigiert wurde. Aus den korrigierten und auf unendliches Feld extrapolierten Daten der 800 °C Probe und den bei 7 T gemessenen Suszeptibilitäten der as cast-Probe wurde χ_0 , anhand einer Anpassung des modifizierten Curie-Weiss-Gesetzes bestimmt (Abb. V.2.6). Beide Modifikationen zeigen paramagnetisches Verhalten. χ_0 und χ_{300} sind im Anhang in Tabelle IX.6 zusammengestellt.

Die Daten der Widerstandsmessung an einer as cast-Probe sind in Abbildung V.2.7 zu sehen. Da ein sehr ungewöhnlicher Anstieg des Widerstands mit sinkender Temperatur unterhalb von 50 K zu beobachten ist, entspricht der Restwiderstand ρ_0 nicht, wie für Metalle üblich, dem geringsten Widerstand, dieser liegt bei ca. 50 K bei ungefähr $880 \mu\Omega \text{ cm}$. Aufgrund dieses Sachverhalts wird kein RRR –Wert

angegeben. Die Werte für ρ_0 und ρ_{300} sind im Anhang in Tabelle IX.7 zu finden.

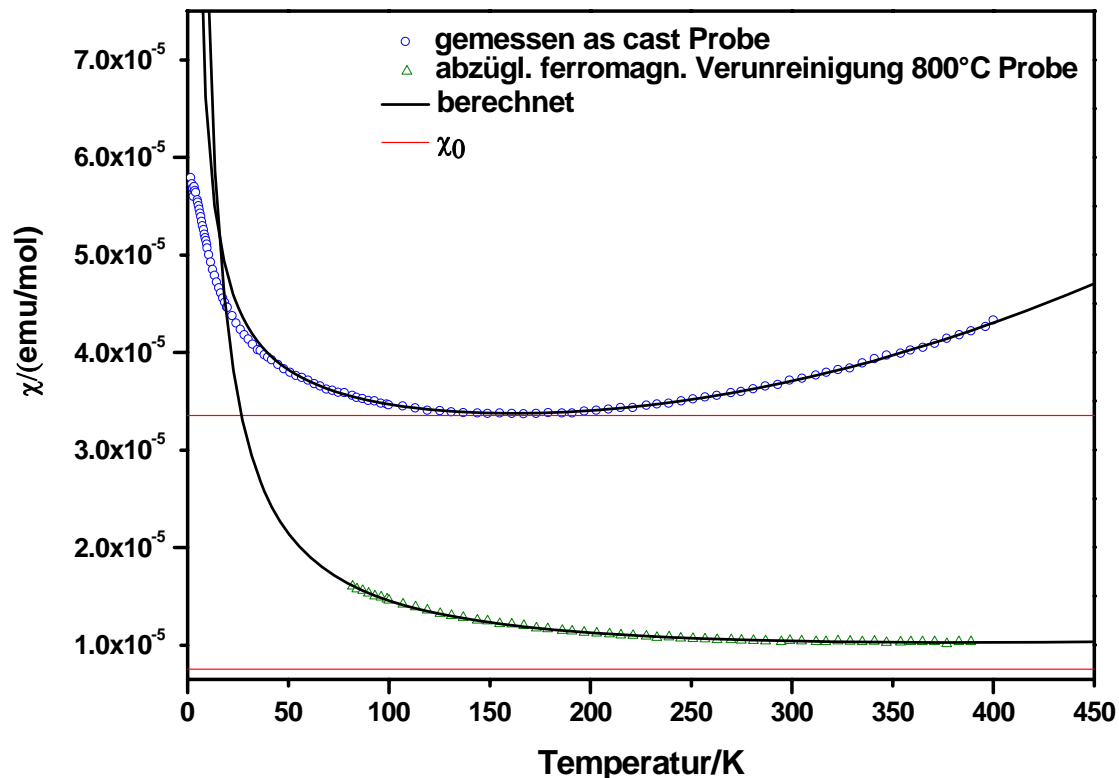


Abbildung V.2.6. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von TiPtGe (blau: as cast-Probe (gemessen bei 7 T); grün: bei 800 °C getemperte Probe (auf ferromagnet. Verunreinigungen korrigierte Daten)); jeder 2. Datenpunkt dargestellt; schwarze Linie: angepasst mit modifiziertem Curie-Weiss-Gesetz

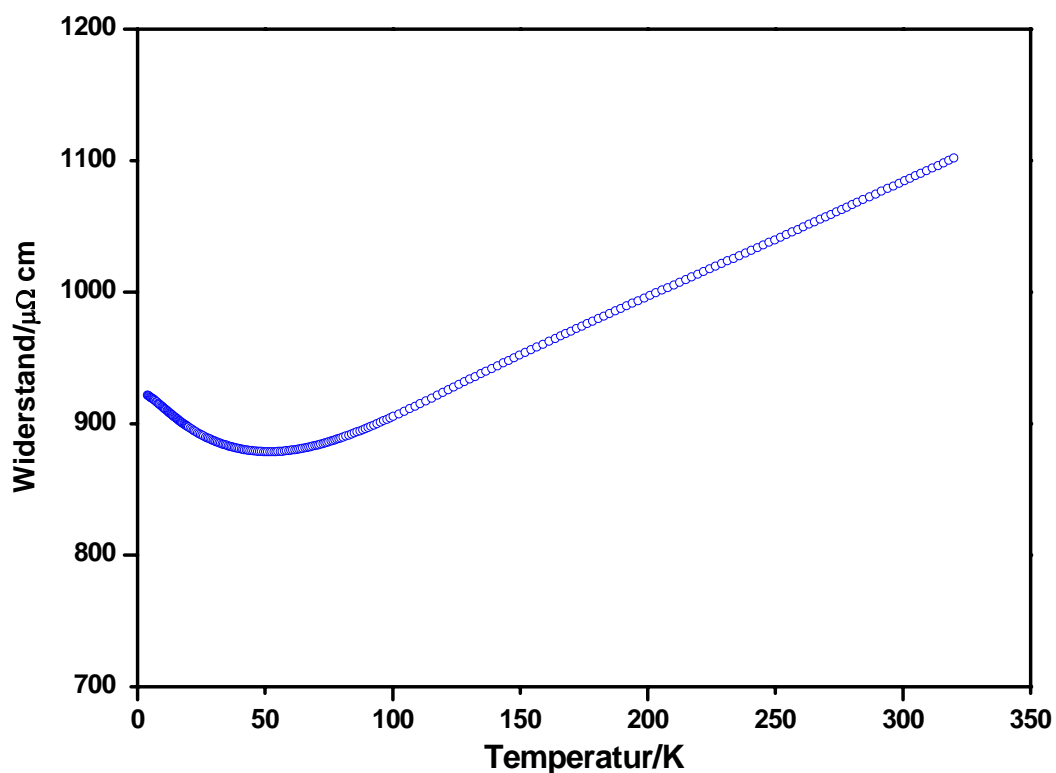


Abbildung V.2.7. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von TiPtGe (as cast-Probe); jeder 5. Datenpunkt dargestellt

V.3. ZrPtSi

Proben der nominellen Zusammensetzung ZrPtSi wurden bei 800 °C (ca. 300 h) und 900 °C (ca. 160 h) getempert. Die Röntgenpulverdiffraktogramme aller ZrPtSi Proben (inkl. as cast-Probe) zeigen die Hauptverbindung nahezu einphasig. Die Berechnung eines theoretischen Diffraktogramms anhand des Strukturmodells des TiNiSi-Strukturtyps zeigt eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten (Abb. V.3.1). Die Reflexe der Nebenphase(n) konnten anhand von vorhandenen Strukturdaten der bekannten binären Randphasen nicht identifiziert werden.

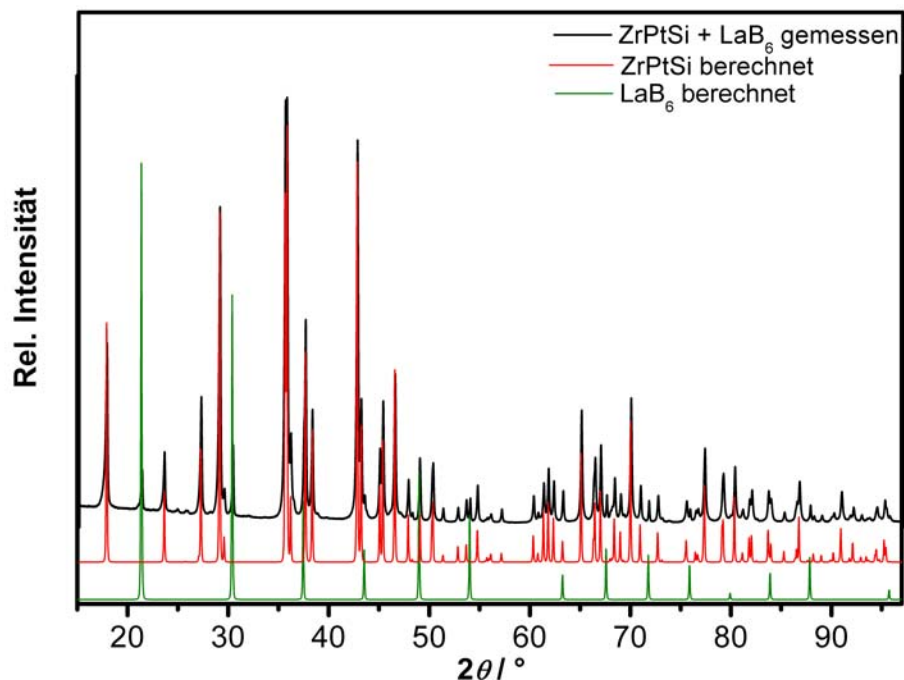


Abbildung V.3.1. Röntgenpulverdiffraktogramm von ZrPtSi (bei 900 °C getempert) mit internem Standard LaB₆; theoretisches Diffraktogramm (rot) mit TiNiSi-Strukturtyp berechnet

Für die röntgenographische Einkristall-Strukturbestimmung konnte aus einer bei 900 °C geglühten Probe ein Einkristall isoliert werden. Die Struktur konnte verfeinert werden. Die wichtigsten Mess- und Kristallstrukturdaten sind in den Tabellen V.3.1 bis V.3.3 zusammengestellt.

Tabelle V.3.1. Kristallographische Daten von ZrPtSi

Zusammensetzung	ZrPtSi
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Pearson-Symbol	<i>oP12</i>
Formeleinheiten per Einheitszelle, Z	4
Gitterparameter	
<i>a</i> /Å	6.5970(2)*
<i>b</i> /Å	3.9017(1)*
<i>c</i> /Å	7.5395(2)*
<i>V</i> /Å ³	194.06(2)
Berechnete Dichte, ρ /g cm ⁻³	10.7600(9)
Kristallform	Plättchen
Kristallgröße/ μ m	26 × 65 × 52
Diffractionssystem	RIGAKU R-axis
Detektor	Spider
Strahlung, λ /Å	AgK α , 0.560886
F(000)	528
$2\theta_{\max}$ /Grad	122.63
Absorptionskorrektur	Multi-scan
<i>T</i> (max)/ <i>T</i> (min)	1.89
Absorptionskoeff., μ /cm ⁻¹	595.74
Anzahl gemessener Reflexe	9775
Symmetrieunabhängige Reflexe	2886
<i>R</i> (eqv)	0.031
<i>R</i> (sig)	0.024
Reflexe mit $F_o > 4\text{sig}(F_o)$	2572
Verfeinerte Parameter	19
<i>R</i> 1(<i>F</i>)	0.026
<i>R</i> (<i>F</i> ²)	0.034
Extinktionskoeffizient (Sheldrick-2)	0.0467(8)

* Gitterparameter anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms (ZrPtSi; 900 °C) mit internem Standard LaB₆ bestimmt

Tabelle V.3.2. Interatomare Abstände in ZrPtSi

Atome	<i>d</i> , Å
Zr- 2 Si	2.7527(8)
1 Si	2.758(1)
2 Si	2.8364(8)
2 Pt	2.9739(2)
1 Pt	3.0154(3)
2 Pt	3.0486(2)
1 Pt	3.0931(3)
2 Zr	3.3363(3)
Pt- 2 Si	2.4758(6)
1 Si	2.493(1)
1 Si	2.562(1)
2 Pt	2.9023(1)
2 Zr	2.9739(2)
1 Zr	3.0154(3)
2 Zr	3.0486(2)
1 Zr	3.0931(3)
Si- 2 Pt	2.4758(6)
1 Pt	2.493(1)
1 Pt	2.562(1)
2 Zr	2.7527(8)
1 Zr	2.758(1)
2 Zr	2.8364(8)
2 Si	3.822(2)

Tabelle V.3.3. Atompositionen und Auslenkungsparameter für ZrPtSi ($B_{12} = 0$, $B_{23} = 0$)

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₂₂	<i>B</i> ₃₃	<i>B</i> ₁₃	<i>B</i> _{eq}
Zr*	4c	0.02421(4)	1/4	0.67824(3)	0.273(4)	0.274(5)	0.245(4)	-0.013(3)	0.264(3)
Pt*	4c	0.14561(2)	1/4	0.06383(1)	0.328(2)	0.269(2)	0.290(2)	-0.001(1)	0.296(1)
Si*	4c	0.2634(2)	1/4	0.3782(1)	0.36(2)	0.26(2)	0.35(2)	-0.00(2)	0.32(1)

* Besetzungsparameter im letzten Least-Squares-Zyklus auf 1 festgehalten, da Verfeinerung dieser keine Reduktion der Gütefaktoren zeigt und die Abweichung der Besetzungsparameter innerhalb einer Standardabweichung liegt

Zur Bestimmung der Phasenbreite, wurden Proben der Zusammensetzungen $\text{ZrPt}_{1\pm x}\text{Si}_{1\pm x}$ und $\text{Zr}_{1\pm x}\text{Pt}_{1\pm x}\text{Si}$ hergestellt und bei 900 °C (ca. 160 h) getempert. Die Gitterparameter (Tab. V.3.4) wurden anhand von Röntgenpulveraufnahmen mit internem Standard LaB_6 verfeinert. Die qualitative Analyse der Röntgenpulverdiffraktogramme zeigt Mehrphasigkeit der Proben. Es konnte anhand von Strukturdaten der binären Randphasen nur PtSi in $\text{Zr}_{0.9}\text{Pt}_{1.1}\text{Si}$ als eine der Nebenphasen identifiziert werden.

Tabelle V.3.4. Gitterparameter der bei 900 °C getemperten Proben $\text{ZrPt}_{1\pm x}\text{Si}_{1\pm x}$ und $\text{Zr}_{1\pm x}\text{Pt}_{1\pm x}\text{Si}$

Gitterparameter	ZrPtSi	$\text{ZrPt}_{1.1}\text{Si}_{0.9}$	$\text{ZrPt}_{0.9}\text{Si}_{1.1}$	$\text{Zr}_{0.9}\text{Pt}_{1.1}\text{Si}$	$\text{Zr}_{1.1}\text{Pt}_{0.9}\text{Si}$
$a/\text{\AA}$	6.5971(2)	6.5993(3)	6.5947(3)	6.5987(3)	6.5954(3)
$b/\text{\AA}$	3.9021(1)	3.9018(2)	3.9048(2)	3.9023(3)	3.9024(2)
$c/\text{\AA}$	7.5397(2)	7.5411(3)	7.5394(4)	7.5416(4)	7.5408(3)
$V/\text{\AA}^3$	194.09(2)	194.18(3)	194.15(3)	194.20(3)	194.08(3)

Anhand der Änderung der Gitterparameter kann eine geringe Phasenbreite entlang beider untersuchten Isokonzentrationen festgestellt werden.

An einem bei 800 °C getemperten Probenstück wurden DSC Messungen durchgeführt. In den 2 Zyklen von 400 bis 1400 °C mit 5 bzw. 10 °C/min Heiz- und 10 °C/min Kühlgeschwindigkeit konnte kein Effekt beobachtet werden.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wurde an einer as cast-Probe bei unterschiedlichen Feldern ($H = 7, 3.5, 0.1$, und 0.002 T) gemessen. Die geringe Feldabhängigkeit der Suszeptibilität kann auf ferromagnetische Verunreinigungen (Anteil kleiner als 1 ppm – berechnet auf Fe-Verunreinigung) zurückgeführt werden und anhand der Daten (gemessen bei 3.5 T und 7 T) korrigiert werden. Die korrigierten und auf unendliches Feld extrapolierten Daten können durch die Anpassung des modifizierten Curie-Weiss-Gesetzes beschrieben werden (Abb. V.3.2). ZrPtSi zeigt diamagnetisches Verhalten die Werte für χ_0 und χ_{300} sind im Anhang in Tabelle IX.6 zusammengestellt.

Die Daten der Widerstandsmessung an einer 900 °C Probe sind in Abbildung V.3.3 dargestellt. ρ_0 liegt im unteren Bereich der Restwiderstände für typische Silizide. Die charakteristischen Werte sind im Anhang in Tabelle IX.7 gelistet.

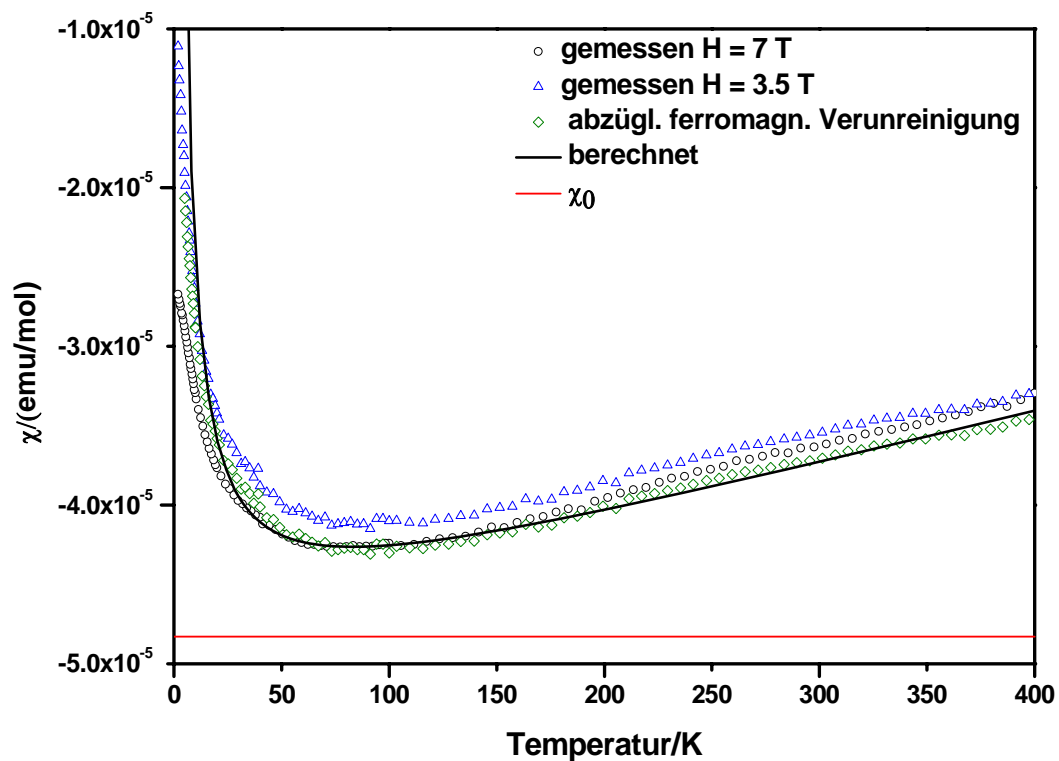


Abbildung V.3.2. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von ZrPtSi (as cast- Probe); jeder 2. Datenpunkt dargestellt; schwarze Linie: angepasst mit modifiziertem Curie-Weiss-Gesetz

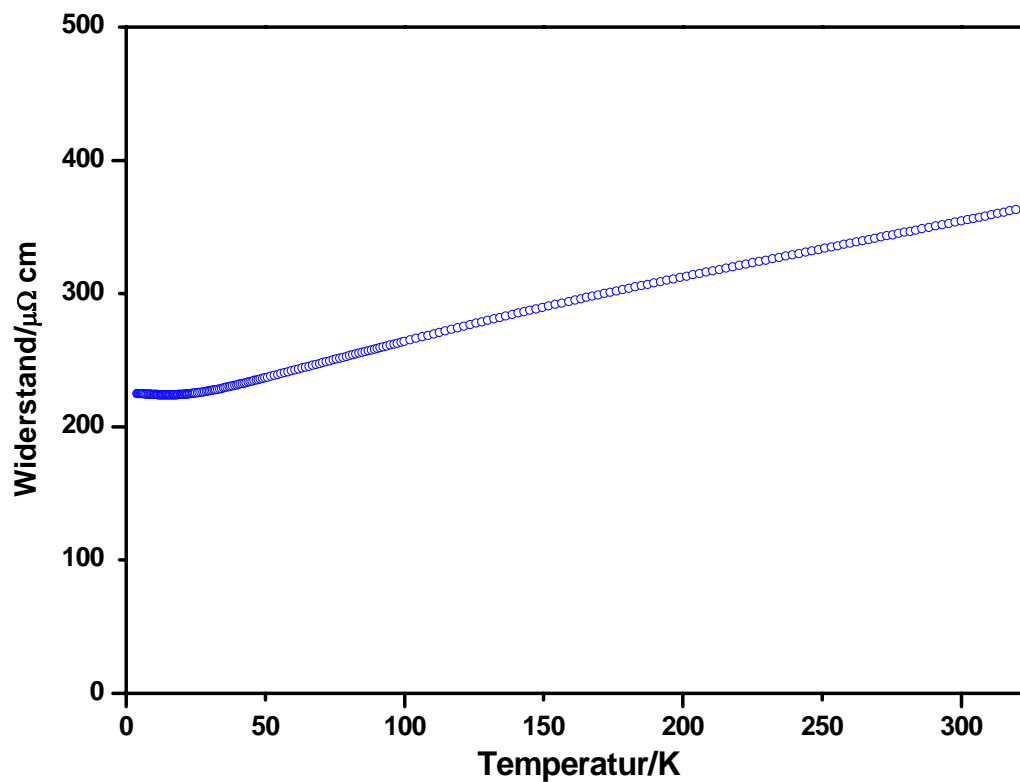


Abbildung V.3.3. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von ZrPtSi (bei 900 °C getempert); jeder 5. Datenpunkt dargestellt

V.4. ZrPtGe

Proben der nominellen Zusammensetzung ZrPtGe wurden bei 800 °C (ca. 300 h), 900 °C (ca. 160 h) und 950 °C (160 h) getempert. Die Röntgenpulverdiffraktogramme aller ZrPtGe Proben (inkl. as cast-Probe) zeigen die Hauptverbindung nahezu einphasig. Die Berechnung eines theoretischen Diffraktogramms anhand des Strukturmodells des TiNiSi-Strukturtyps zeigt eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten (Abb. V.4.1).

Für die Strukturverfeinerung wurde ein Einkristall aus einer bei 950 °C getemperten Probe isoliert. Die Kristallstrukturdaten der Verfeinerung sind in den Tabellen V.4.1 bis V.4.3 gelistet.

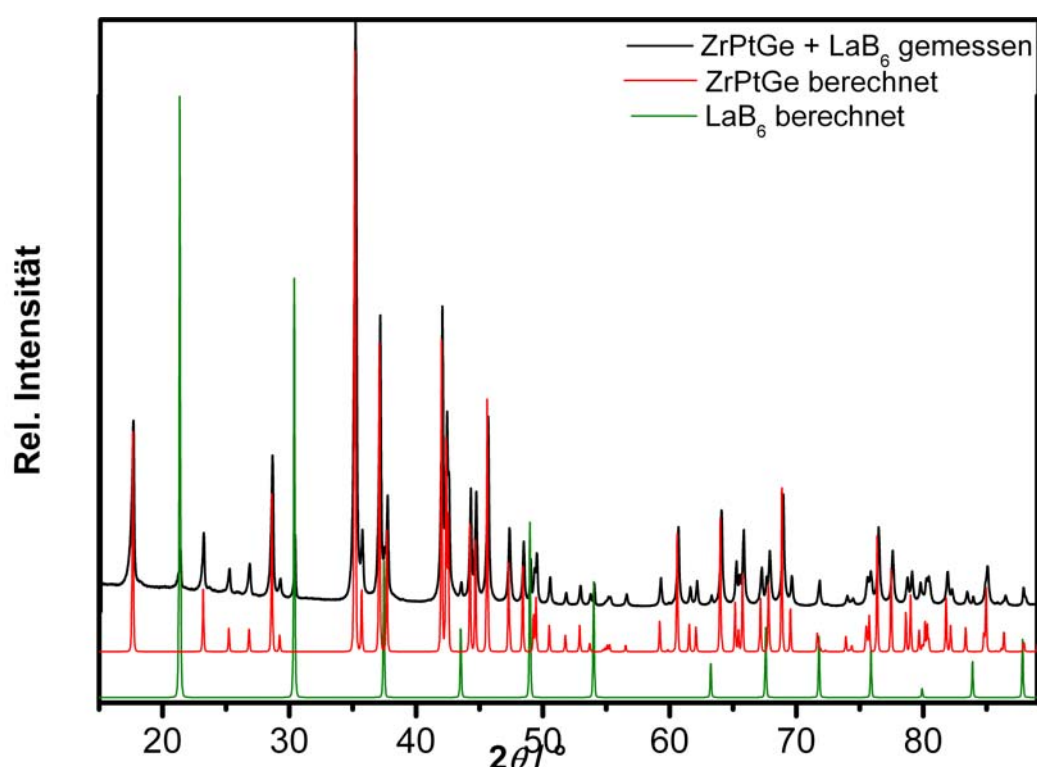


Abbildung V.4.1. Röntgenpulverdiffraktogramm von ZrPtGe (bei 900 °C getempert) mit internem Standard LaB_6 ; theoretisches Diffraktogramm (rot) mit TiNiSi-Strukturtyp berechnet

Proben der Zusammensetzungen $\text{ZrPt}_{1\pm x}\text{Ge}_{1\pm x}$ und $\text{Zr}_{1\pm x}\text{Pt}_{1\pm x}\text{Ge}$ wurden zur Analyse der Phasenbreite hergestellt, bei 900 °C getempert und die Gitterparameter (Tab. V.4.4) anhand von Röntgenpulveraufnahmen mit internem Standard LaB_6 verfeinert. Die qualitative Analyse der Röntgenpulverdiffraktogramme zeigt Mehrphasigkeit der Proben. Anhand der Literaturdaten der binären Randverbindungen konnten ZrGe_2 in $\text{ZrPt}_{0.9}\text{Ge}_{1.1}$, PtGe und ZrPt_3 in $\text{Zr}_{0.9}\text{Pt}_{1.1}\text{Ge}$ als Nebenphasen identifiziert werden. Anhand der Gitterparameteränderung (b , c und V) der $\text{ZrPt}_{0.9}\text{Ge}_{1.1}$ Probe, die größer als 3σ (Standardabweichung) ist, kann eine geringe Phasenbreite vermutet werden.

Tabelle V.4.1. Kristallographische Daten von ZrPtGe

Zusammensetzung	ZrPtGe
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Pearson Symbol	<i>oP12</i>
Formeleinheiten per Einheitszelle, Z	4
Gitterparameter	
<i>a</i> /Å	6.6581(2)*
<i>b</i> /Å	3.9752(1)*
<i>c</i> /Å	7.6648(2)*
<i>V</i> /Å ³	202.87(2)
Berechnete Dichte, ρ /g cm ⁻³	11.750(1)
Kristallform	Stäbchen
Kristallgröße/ μ m	10 × 10 × 78
Diffractionssystem	RIGAKU AFC-7
Detektor	CCD
Strahlung, λ /Å	MoK α , 0.710747
F(000)	600
2 θ_{\max} /Grad	63.99
Absorptionskorrektur	Multi-scan
<i>T</i> (max)/ <i>T</i> (min)	3.36
Absorptionskoeff., μ /cm ⁻¹	923.21
Anzahl gemessener Reflexe	1450
Symmetrieunabhängige Reflexe	371
<i>R</i> (eqv)	0.033
<i>R</i> (sig)	0.040
Reflexe mit $F_o > 4\text{sig}(F_o)$	338
Verfeinerte Parameter	19
<i>R</i> 1(<i>F</i>)	0.026
<i>R</i> (<i>F</i> ²)	0.049
Extinktionskoeffizient (Sheldrick-2)	0.0075(7)

* Gitterparameter anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms (ZrPtGe; 950 °C) mit internem Standard LaB₆ bestimmt

Tabelle V.4.2. Interatomare Abstände in ZrPtGe

Atome	<i>d</i> , Å
Zr- 2 Ge	2.773(2)
1 Ge	2.781(3)
2 Ge	2.884(2)
2 Pt	3.008(1)
1 Pt	3.021(2)
2 Pt	3.093(1)
1 Pt	3.167(2)
2 Zr	3.452(2)
Pt- 1 Ge	2.525(2)
2 Ge	2.531(1)
1 Ge	2.634(2)
2 Pt	2.9334(7)
2 Zr	3.008(1)
1 Zr	3.021(2)
2 Zr	3.093(1)
1 Zr	3.167(2)
Ge- 1 Pt	2.525(2)
2 Pt	2.531(1)
1 Pt	2.634(2)
2 Zr	2.773(2)
1 Zr	2.781(3)
2 Zr	2.884(2)
2 Ge	3.868(3)

Tabelle V.4.3. Atompositionen und Auslenkungsparameter für ZrPtGe ($B_{12} = 0$, $B_{23} = 0$)

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₂₂	<i>B</i> ₃₃	<i>B</i> ₁₃	<i>B</i> _{eq}
Zr*	4c	0.0270(3)	1/4	0.6827(2)	1.16(6)	0.99(6)	1.28(6)	-0.05(5)	1.14(3)
Pt*	4c	0.1447(1)	1/4	0.06331(9)	1.16(3)	1.00(3)	1.29(3)	0.01(2)	1.15(2)
Ge*	4c	0.2548(3)	1/4	0.3785(3)	1.14(6)	1.03(6)	1.31(7)	0.03(5)	1.16(4)

* Besetzungsparameter im letzten Least-Squares-Zyklus auf 1 festgehalten, da Verfeinerung dieser keine Reduktion der Gütefaktoren zeigt und die Abweichung der Besetzungsparameter innerhalb einer Standardabweichung liegt

Tabelle V.4.4. Gitterparameter der bei 900 °C getemperten Proben ZrPt_{1-x}Ge_{1+x} und Zr_{1-x}Pt_{1+x}Ge

Gitterparameter	ZrPtGe	ZrPt _{1.1} Ge _{0.9}	ZrPt _{0.9} Ge _{1.1}	Zr _{0.9} Pt _{1.1} Ge	Zr _{1.1} Pt _{0.9} Ge
<i>a</i> /Å	6.6580(2)	6.6587(3)	6.6587(3)	6.6583(3)	6.6582(3)
<i>b</i> /Å	3.9746(1)	3.9741(2)	3.9729(2)	3.9744(2)	3.9741(2)
<i>c</i> /Å	7.6651(2)	7.6657(3)	7.6614(4)	7.6650(3)	7.6634(3)
<i>V</i> /Å ³	202.84(2)	202.85(3)	202.68(3)	202.84(3)	202.78(3)

Eines Thermogramms wurde von 400 bis 1400 °C, wobei eine Heiz- bzw. Kühlgeschwindigkeit von 10 °C/min gewählt wurde, an einer bei 950 °C getemperten Probe (Zusammensetzung laut röntgenographischer Phasenanalyse: ZrPtGe mit Spuren von PtGe und ZrPt₃) durchgeführt. Die Probe ist bis 1400 °C nicht geschmolzen. In der Aufheizkurve ist ein kleiner endothermer Effekt mit einer Onset-Temperatur von ca. 971 °C und ein exothermer Effekt beim Abkühlen mit einer Onset-Temperatur von ca. 960 °C zu beobachten (Abb. V.4.2). Der Ursprung dieses Effekts konnte nicht geklärt werden.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität (bei $H = 7, 3.5, 0.1, 0.01$, und 0.002 T) in Abhängigkeit der Temperatur an einer as cast-Probe zeigt, dass ZrPtGe diamagnetisch ist. Die beim höchsten Feld gemessenen Daten können durch die Anpassung des modifizierten Curie-Weiss-Gesetzes beschrieben werden und sind in Abbildung V.4.3 dargestellt. Im Anhang in Tabelle IX.6 sind die Werte für χ_0 und χ_{300} aufgelistet.

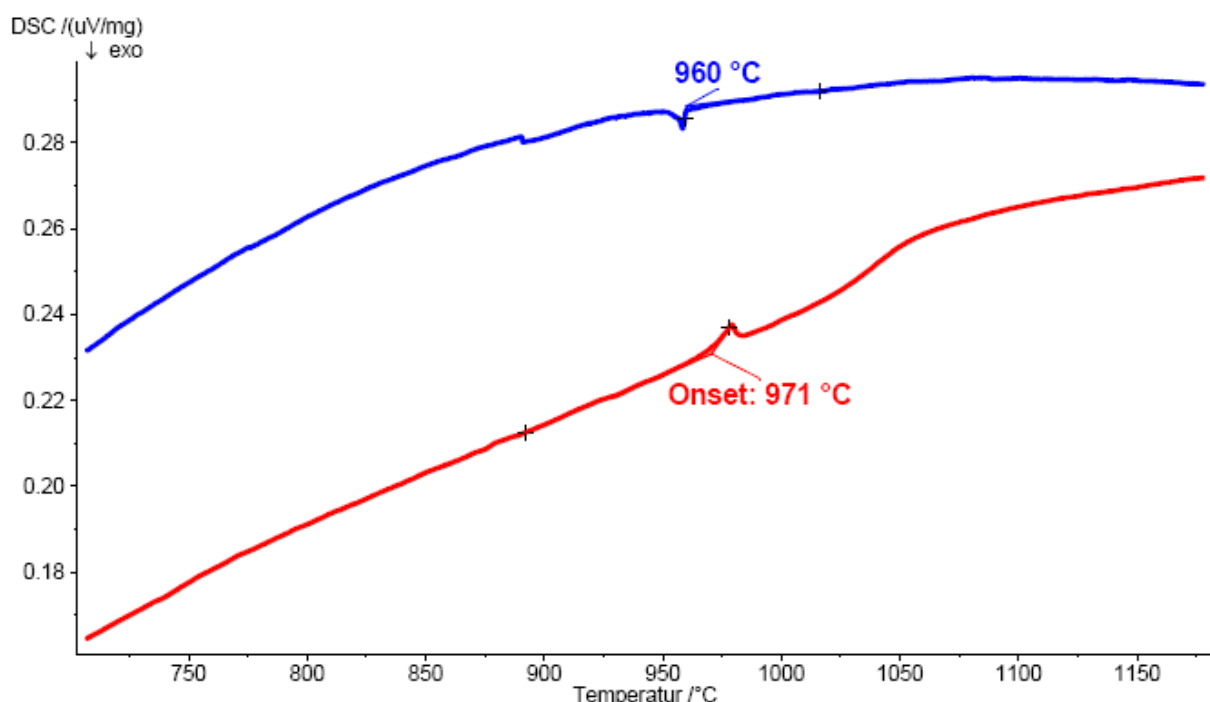


Abbildung V.4.2. Thermogramm von ZrPtGe (bei 950°C getempert); rot: Aufheizkurve: Heizrate: 10°C/min; blau: Abkühlkurve: Kühlrate 10 °C/min

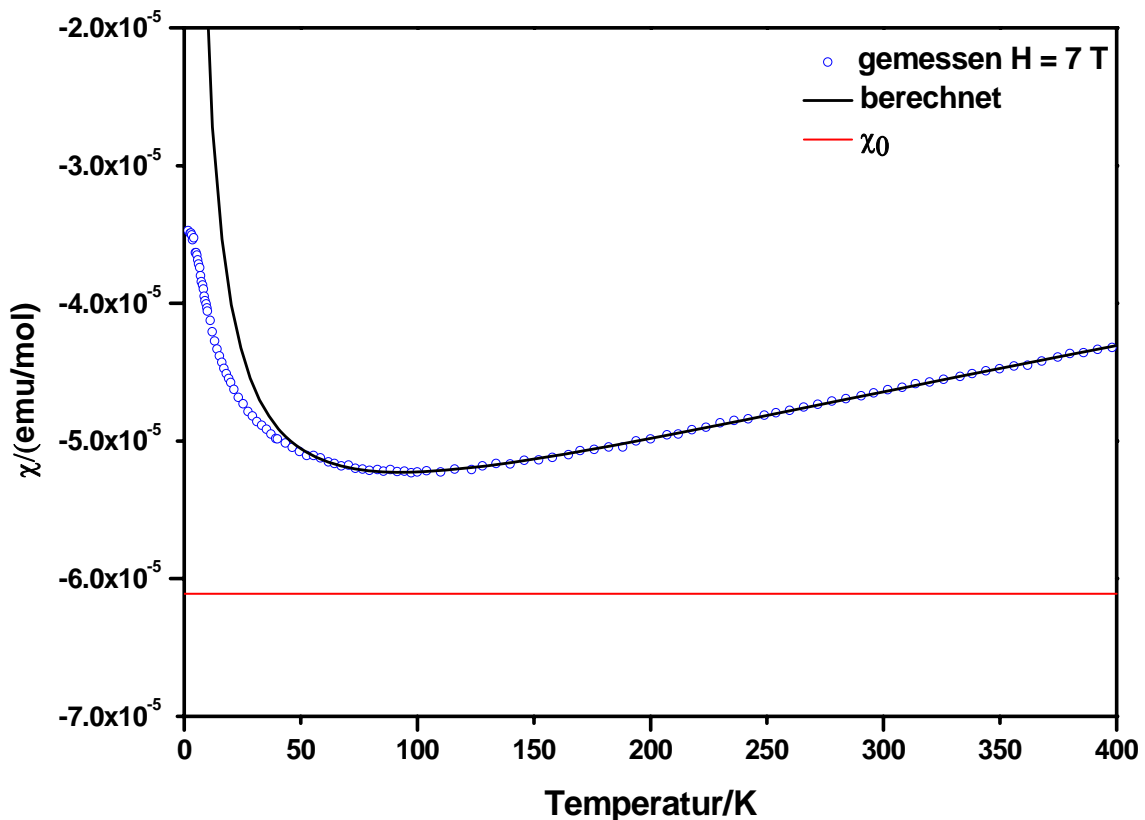


Abbildung V.4.3. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von ZrPtGe (as cast-Probe); jeder 2. Datenpunkt dargestellt; schwarze Linie: angepasst mit modifiziertem Curie-Weiss-Gesetz

Die Daten der Messung des elektrischen Widerstands an einer bei 900 °C getemperten Probe sind in Abbildung V.4.4 dargestellt. Da der Anstieg des elektrischen Widerstands mit sinkender Temperatur in dieser Probe verhältnismäßig gering ist, wurde das Verhältnis aus Widerstand bei 300 K und dem Restwiderstand berechnet, die dazugehörigen Werte sind im Anhang in Tabelle IX.7 wiedergegeben. Der Restwiderstand für bekannte ternäre Germanide liegt im Bereich von ungefähr 100 bis 1000 $\mu\Omega \text{ cm}$.

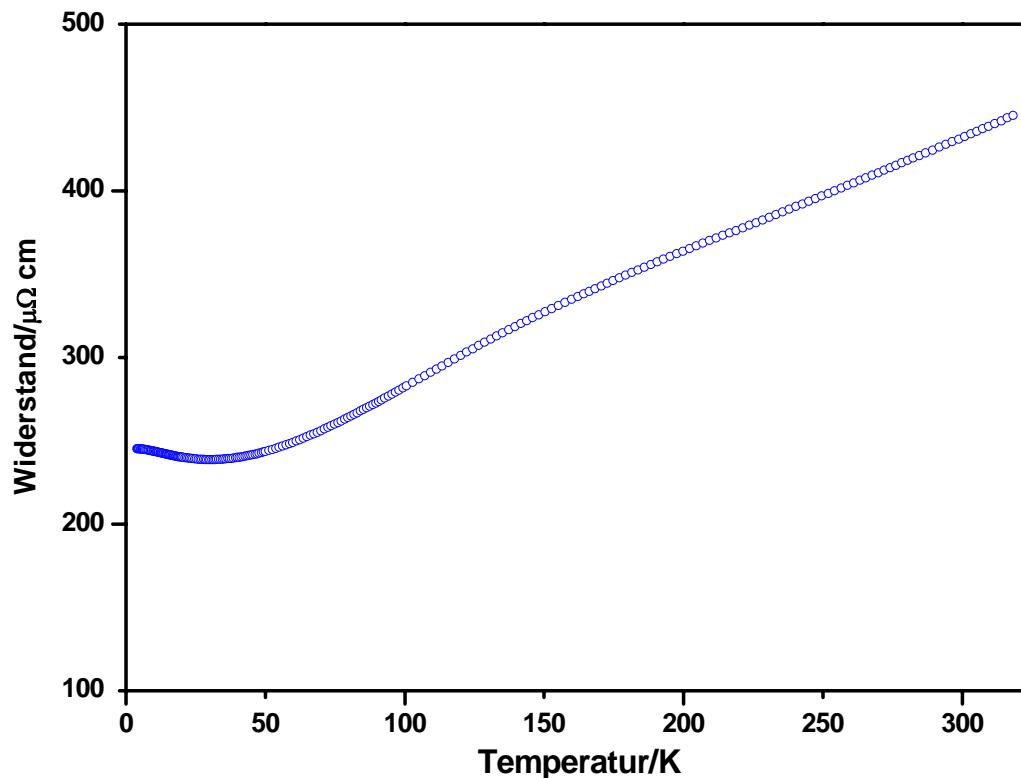


Abbildung V.4.4. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von ZrPtGe (bei 900 °C getempert); jeder 5. Datenpunkt dargestellt

V.5. HfPtGe

Proben der nominellen Zusammensetzung HfPtGe wurden bei 800 °C (ca. 200 h) und 950 °C (ca. 150 h) getempert. Theoretische Beugungsdiagramme konnten anhand der Literaturdaten [7] berechnet werden und zeigen gute Übereinstimmung (Abb. V.5.1) mit dem gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramm. Die Gitterparameter von HfPtGe wurden anhand der Röntgenpulveraufnahme einer bei 900 °C getemperten Probe mit internem Standard bestimmt: $a = 6.6074(2) \text{ \AA}$; $b = 3.9536(1) \text{ \AA}$; $c = 7.6253(3) \text{ \AA}$; $V = 199.20(2) \text{ \AA}^3$. Aufgrund der vorhandenen aktuellen Literaturdaten [7] wurde dieses System nicht ausführlicher untersucht. Die Abweichung von den Gitterparametern in [7] (Kapitel II Tab.1), welche anhand der Rietveldverfeinerung ohne Standard bestimmt wurden, liegt bei max. 0.1 %

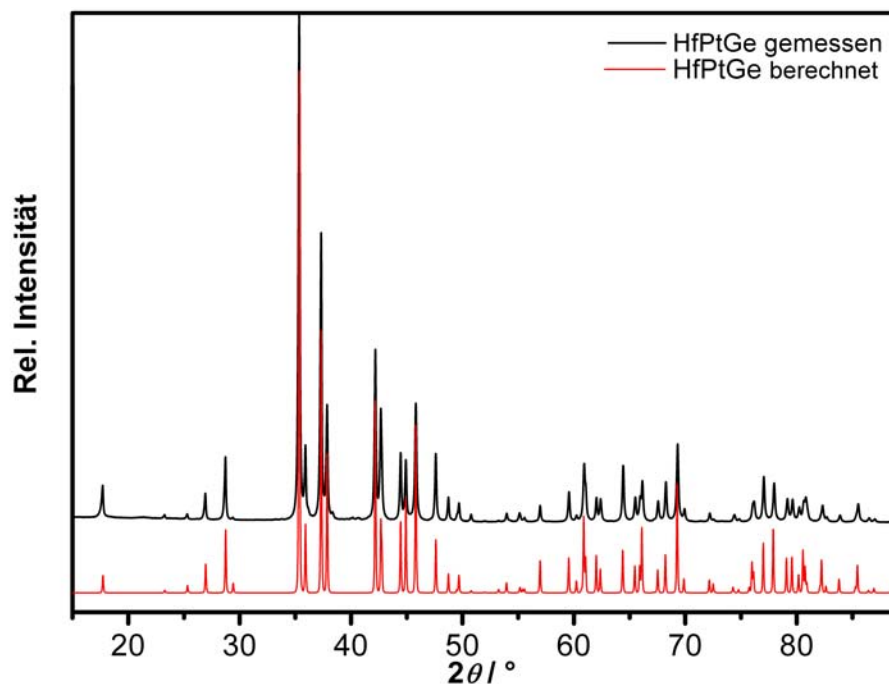


Abbildung V.5.1. Röntgenpulverdiffraktogramm von HfPtGe (bei 800 °C getempert); theoretisches Diffraktogramm (rot) mit Strukturdaten von [7] berechnet

V.6. VPtSi

Es wurden Proben aus den Elementen in einem 1:1:1-Verhältnis hergestellt und bei 600 °C (ca. 600 h), 700 °C (ca. 500 h), 800 °C (ca. 300 h), 900 °C (ca. 160 h) und 1200 °C (ca. 90 h) getempert. Alle Proben zeigten nahezu Einphasigkeit (nur Spuren von unidentifizierten Phase(n)). Die Reflexe der Hauptphase des Röntgenpulverdiffraktogramms lassen sich anhand des TiNiSi-Strukturtyps gut beschreiben (Abb. V.6.1).

Aus einer bei 1200 °C getemperten Probe wurde ein Einkristall isoliert, dessen Kristallstruktur verfeinert wurde. Die Kristallstrukturdaten sind in den Tabellen V.6.1 bis V.6.3 gelistet.

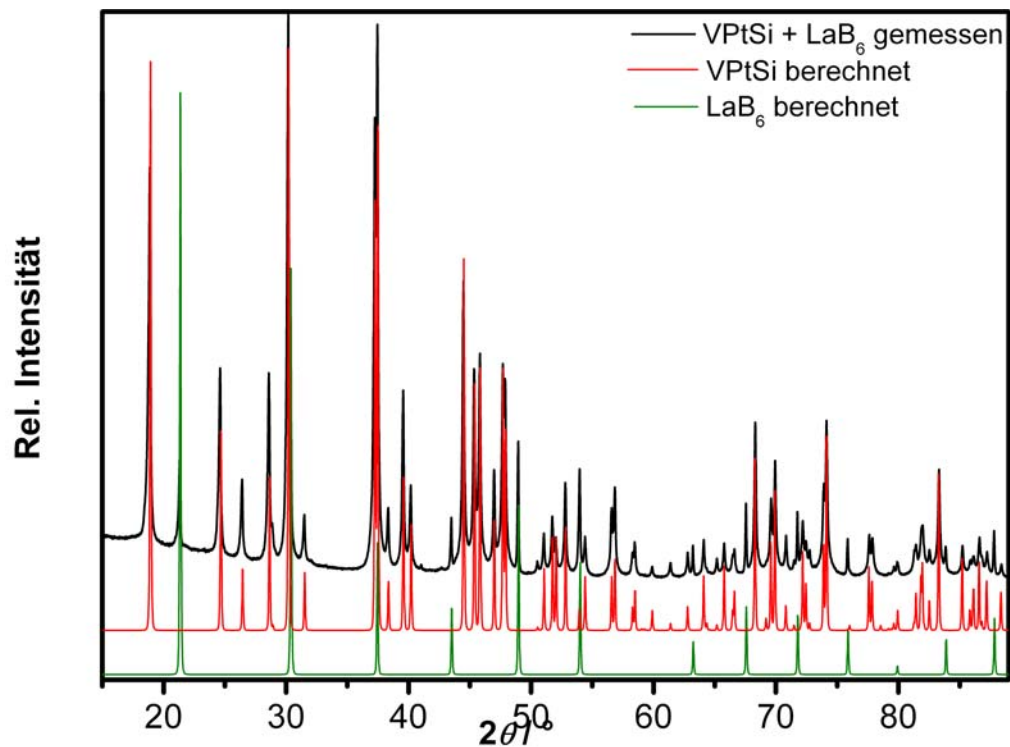


Abbildung V.6.1. Röntgenpulverdiffraktogramm von VPtSi (bei 1200 °C getempert) mit internem Standard LaB₆; theoretisches Diffraktogramm (rot) mit TiNiSi-Strukturtyp

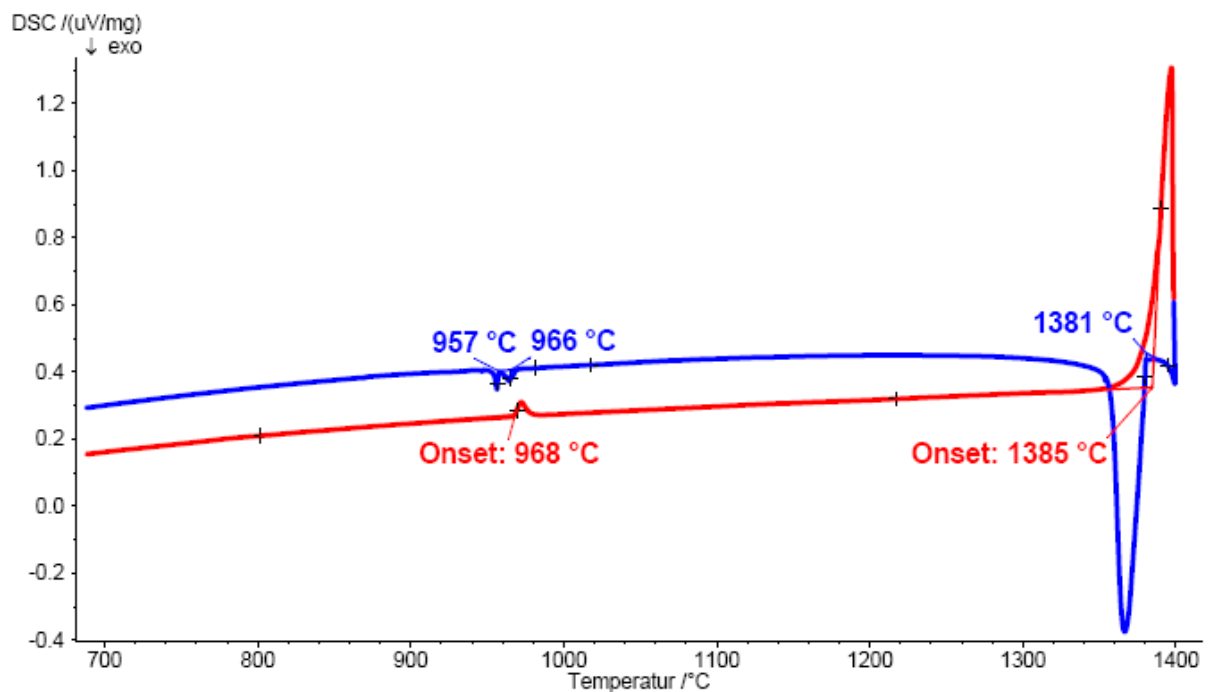


Abbildung V.6.2. Thermogramm von VPtSi (bei 700 °C getempert); blau: Aufheizkurve; Heizrate: 10 °C/min; rot: Abkühlkurve; Kühlrate: 10 °C/min

Bei der thermischen Analyse wurden an einer bei 700 °C getemperten Probe (Zusammensetzung laut röntgenographischer Phasenanalyse: VPtSi mit Spuren unidentifizierter Phase(n)) von 400 °C bis 1400 °C mit jeweils 10 °C/min Heiz- und Kühlgeschwindigkeit gemessen (Abb. 6.2). In der Aufheizkurve treten zwei endotherme Effekte bei Onset-Temperaturen von ca. 968 °C bzw. 1385 °C auf.

Der stark endotherme Effekt bei 1385 °C kann dem Schmelzvorgang zugeordnet werden. Der Ursprung der endothermen Effekte bei ca. 968 °C konnte nicht geklärt werden.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessung sind in Abbildung V.6.3 dargestellt. Die Probe weist Spuren von ferromagnetischer Verunreinigung (Anteil kleiner als 1 ppm – berechnet auf Fe-Verunreinigung) auf, die anhand der bei 3.5 und 7 Tesla gemessenen Daten korrigiert wurden. Die Krümmung der Suszeptibilitätskurve bei niedriger Temperatur aufgrund der paramagnetischen Verunreinigungen und die Temperaturabhängigkeit bei höheren Temperaturen konnte mit dem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz nicht gut angepasst werden, deshalb wurden die korrigierten Daten nur bis 200 K benutzt (Abb. V.6.3). VPtSi ist paramagnetisch. Die charakteristischen Suszeptibilitätswerte sind im Anhang Tabelle IX.6 gelistet.

Die Widerstandsmessung (Abb. V.6.4) wurde an einer bei 1200 °C getemperten Probe durchgeführt. Der Restwiderstand (im Anhang Tab. IX.7) ist geringer als für ein Silizid zu erwarten und auch die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands zeigt das Verhalten eines relativ guten Metalls.

Tabelle V.6.1. Kristallographische Daten von VPtSi

Zusammensetzung	VPtSi
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Pearson Symbol	<i>oP12</i>
Formeleinheiten per Einheitszelle, Z	4
Gitterparameter	
<i>a</i> /Å	6.1719(2)*
<i>b</i> /Å	3.8096(1)*
<i>c</i> /Å	7.2182(2)*
<i>V</i> /Å ³	169.72(1)
Berechnete Dichte, ρ /g cm ⁻³	10.7272(9)
Kristallform	Stäbchen
Kristallgröße/ μ m	5 × 6 × 12
	RIGAKU R-axis
Diffractionssystem	Spider
Detektor	Imaging Plate
Strahlung, λ /Å	AgK α 0.560886
F(000)	460
2 θ_{\max} /Grad	122.75
Absorptionskorrektur	Multi-scan
<i>T</i> (max)/ <i>T</i> (min)	1.40
Absorptionskoeff., μ /cm ⁻¹	500.27
Anzahl gemessener Reflexe	9610
Symmetrieunabhängige Reflexe	2850
<i>R</i> (eqv)	0.049
<i>R</i> (sig)	0.054
Reflexe mit $F_o > 4\text{sig}(F_o)$	2197
Verfeinerte Parameter	19
<i>R</i> 1(<i>F</i>)	0.070
<i>R</i> (<i>F</i> ²)	0.056
Extinktionskoeffizient (Sheldrick-2)	0.0031(8)

* Gitterparameter anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms (VPtSi; 1200 °C) mit internem Standard LaB₆ bestimmt

Tabelle V.6.2. Interatomare Abstände in VPtSi

Atome	<i>d</i> , Å
V-	1 Si 2.541(4)
	2 Si 2.619(3)
	2 Si 2.757(3)
	2 Pt 2.845(1)
	1 Pt 2.881(2)
	2 Pt 2.922(1)
Pt-	1 Pt 2.940(2)
	2 V 3.135(2)
	1 Si 2.350(3)
	2 Si 2.402(2)
	1 Si 2.475(3)
	2 Pt 2.8287(3)
Si-	2V 2.845(1)
	1V 2.881(2)
	2V 2.922(1)
	1V 2.940(2)
	1 Pt 2.350(3)
	2 Pt 2.402(2)
	1 Pt 2.475(3)
	1 V 2.541(4)
	2 V 2.619(3)
	2 V 2.757(3)
	2 Si 3.592(5)

Tabelle V.6.3. Atompositionen und Auslenkungsparameter für VPtSi ($B_{12} = 0$, $B_{23} = 0$)

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₂₂	<i>B</i> ₃₃	<i>B</i> ₁₃	<i>B</i> _{eq}
V*	4c	0.0291(2)	1/4	0.6707(2)	0.33(3)	0.46(3)	0.50(3)	0.08(2)	0.43(2)
Pt*	4c	0.15186(5)	1/4	0.06424(5)	0.349(6)	0.339(6)	0.326(5)	-0.034(5)	0.338(3)
Si*	4c	0.2567(5)	1/4	0.3773(4)	0.45(6)	0.39(6)	0.25(5)	-0.04(5)	0.37(3)

* Besetzungsparameter im letzten Least-Squares-Zyklus auf 1 festgehalten, da Verfeinerung dieser keine Reduktion der Gütefaktoren zeigt und die Abweichung der Besetzungsparameter innerhalb einer Standardabweichung liegt

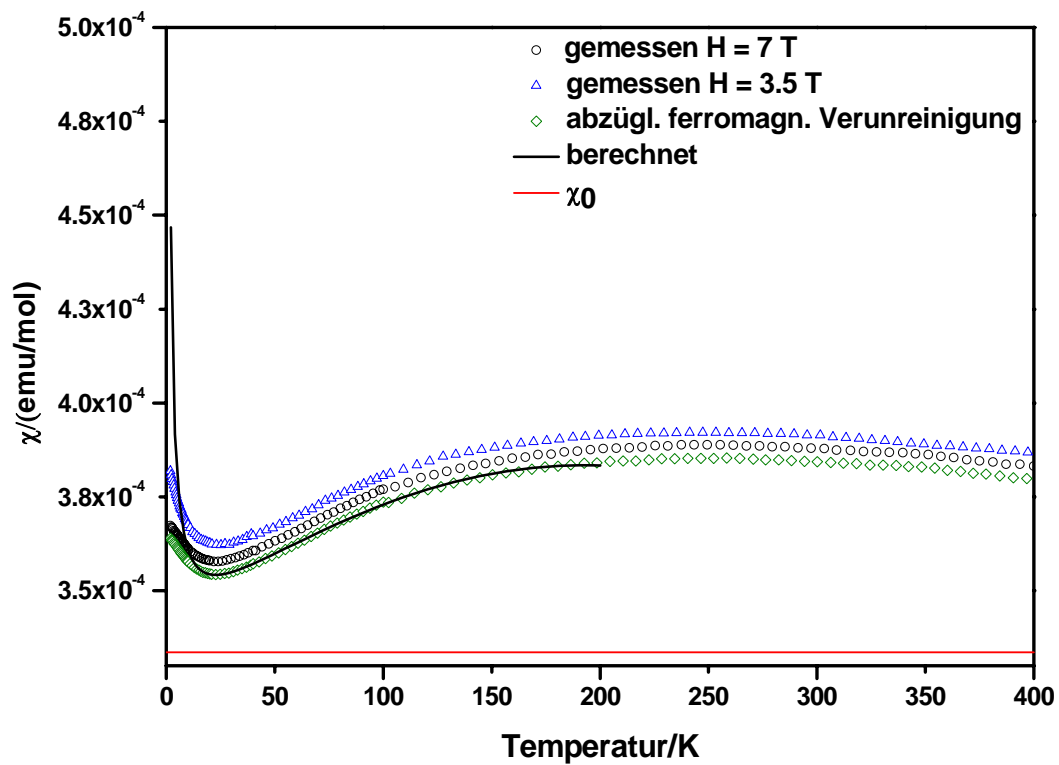


Abbildung V.6.3. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von VPtSi (as cast-Probe); jeder 2. Datenpunkt dargestellt; schwarze Linie: angepasst mit modifiziertem Curie-Weiss-Gesetz

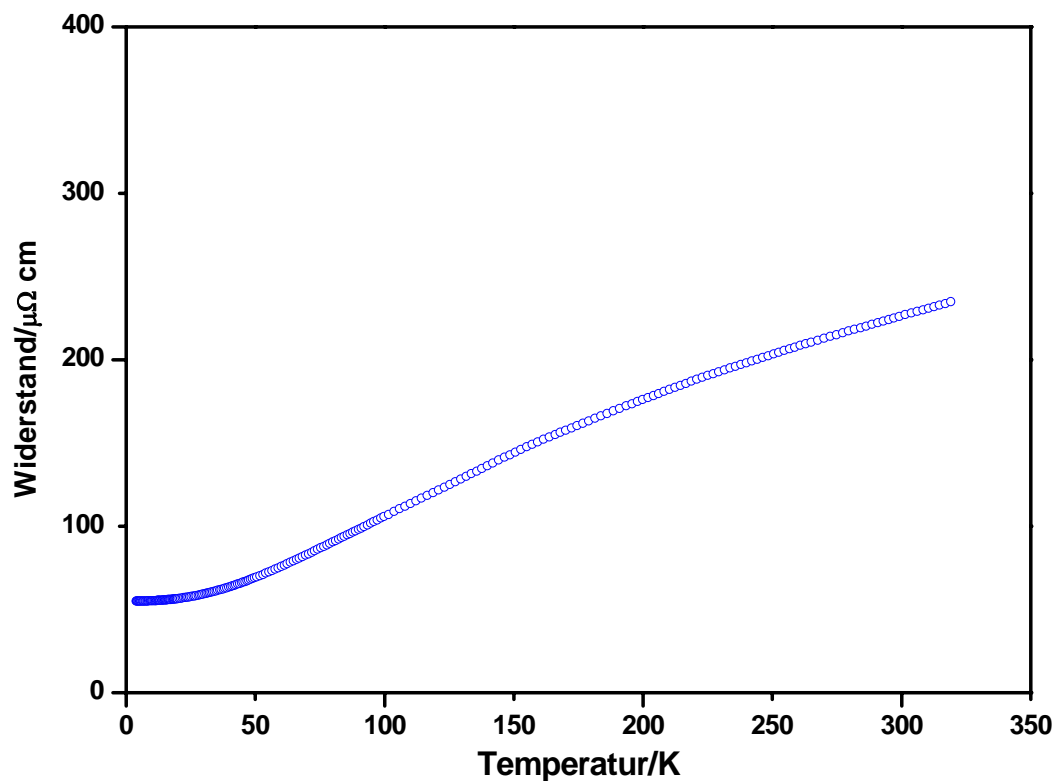


Abbildung V.6.4. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von VPtSi (bei 1200 °C getempert); jeder 5. Datenpunkt dargestellt

V.7. VPtGe

Es wurden mehrere Proben der nominellen Zusammensetzung VPtGe entsprechend durch Zusammenschmelzen der Elemente im Lichtbogenofen (LBO) und anschließendem Tempern bei 600 °C (ca. 600 h), 700 °C (ca. 500 h), 800 °C (ca. 300 h), 900 °C (ca. 160 h) und 1020 °C (ca. 90 h) hergestellt. Da die Proben beim Abkühlen nach dem Aufschmelzen im Lichtbogen zersprungen sind und die Rückwaage einen Massenverlust von bis zu 1.33 Gew. % zeigte, wurde eine weitere Probe aus den Elementen in einem Glaskohlenstofftiegel in einer geschlossenen Ta-Ampulle im Hochfrequenzofen (HFO) hergestellt. Die Rückwaage der Pille zeigte keine Verluste. Alle gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen Mehrphasigkeit der Proben.

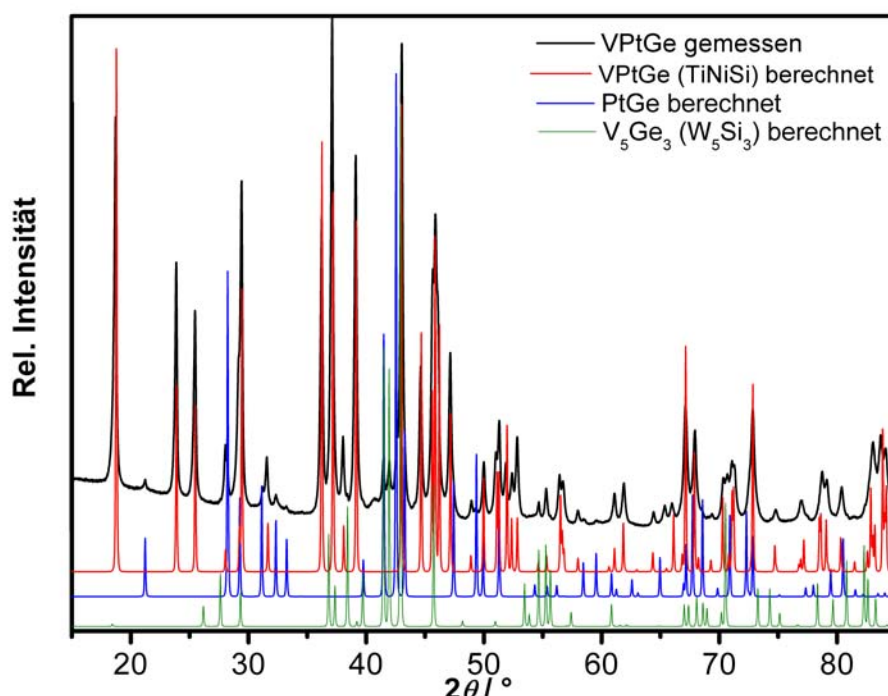


Abbildung V.7.1. Röntgenpulverdiffraktogramm von VPtGe (bei 900 °C getempert); theoretisches Diffraktogramm (rot) mit TiNiSi-Strukturtyp berechnet

Die Reflexe der Hauptphase der Beugungsbilder der bei 900 bzw. 1020 °C getemperten Proben und der as cast Probe lassen sich mit einem theoretischen Diffraktogramm, das mithilfe des TiNiSi-Strukturtyps (Abb. V.7.1) berechnet wurde, gut beschreiben. Als Nebenphasen finden sich PtGe und V_5Ge_3 (W_5Si_3 -Strukturtyp; das Volumen der Einheitszelle ist ca. 2 % größer als in der Literaturstelle [25] angegeben).

EDXS-Untersuchungen an einer bei 900 °C getemperten Probe (Abb. V.7.2) bestätigen die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktogramme auch bezüglich der Nebenphase $V_{5-x}Pt_xGe_3$, die Pt-Löslichkeit zeigt. In Tabelle V.7.1 sind die mittleren

Zusammensetzungen der Phasen angegeben. Es konnte bisher kein Einkristall isoliert werden, und da keine einphasige Probe hergestellt werden konnte, war auch keine verlässliche Strukturverfeinerung aus Pulverdaten möglich.

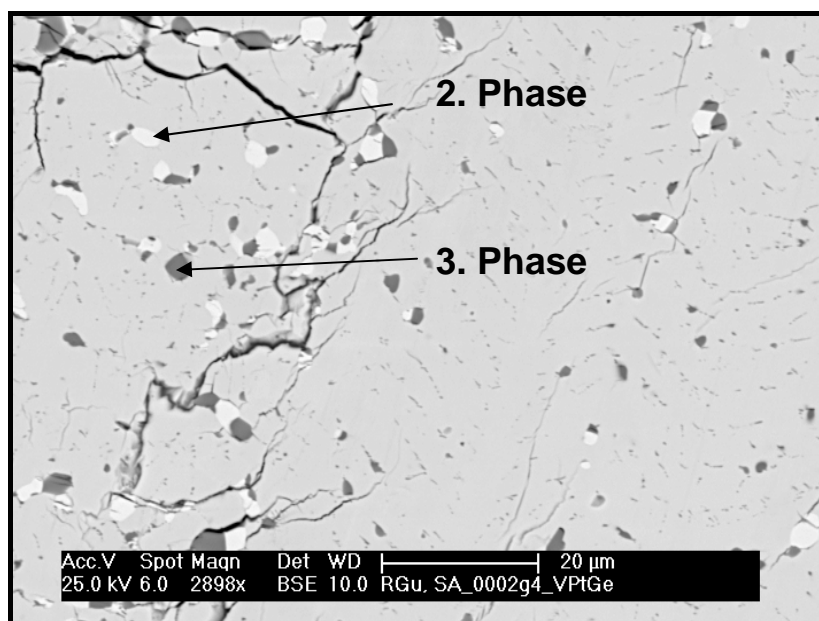


Abbildung V.7.2. REM-Aufnahme (Rückstreuerelektronenbild) von der Probe VPtGe (bei 900 °C getempert)

Tabelle V.7.1. EDXS-Analyse (standardlos) der Probe VPtGe (bei 900 °C getempert)

	V (At. %)	Pt (At. %)	Ge (At. %)	Phase
Hauptphase	31.6(1.0)	35.0(1.2)	33.4(1.4)	VPtGe
2.Phase	2.9(6.6)	48.4(1.3)	48.8(1.4)	PtGe
3.Phase	51.8(0.6)	10.4(2.0)	37.8(1.0)	$V_{5-x}Pt_xGe_3$

Die Proben, die bei 800 °C getempert wurden, zeigen bei der röntgenographischen Analyse (Abb. V.7.3) eine Hauptphase deren Reflexe mit einer hexagonalen Zelle indiziert werden konnten. Eine Datenbanksuche [23] nach den Gitterparametern der Zelle mit dem höchsten Wert für figure of merit (FOM) liefert den binären Ni_2In -Strukturtyp (Kapitel VI.2.2), in dem stöchiometrisch und chemisch ähnliche Verbindungen kristallisieren. Ternäre Vertreter dieses Strukturtyps treten in zwei verschiedenen Besetzungsvarianten auf. $TiPtGa$ [26] kristallisiert in der geordneten Variante des $ZrBeSi$ -Strukturtyps und $TiAuGa$ [26] kristallisiert im Ni_2In -Strukturtyp mit gemischter Verteilung der Au und Ga Atome auf den Positionen 2c und 2d. Wie die genaue Atomverteilung in der Hauptphase der bei 800 °C getemperten VPtGe Proben ist, konnte anhand der mehrphasigen Röntgenpulverdiffraktogramme nicht eindeutig geklärt werden. Nur wenn Vanadium die kristallographische Lage 2a besetzt, kann das gemessene Reflexmuster annähernd beschrieben werden. Einen

Hinweis, ob die Positionen $2d$ und $2c$ von Ge und Pt gemischt oder geordnet besetzt werden, liefern die Intensitäten der hkl mit $l \neq 2n$ Reflexe.

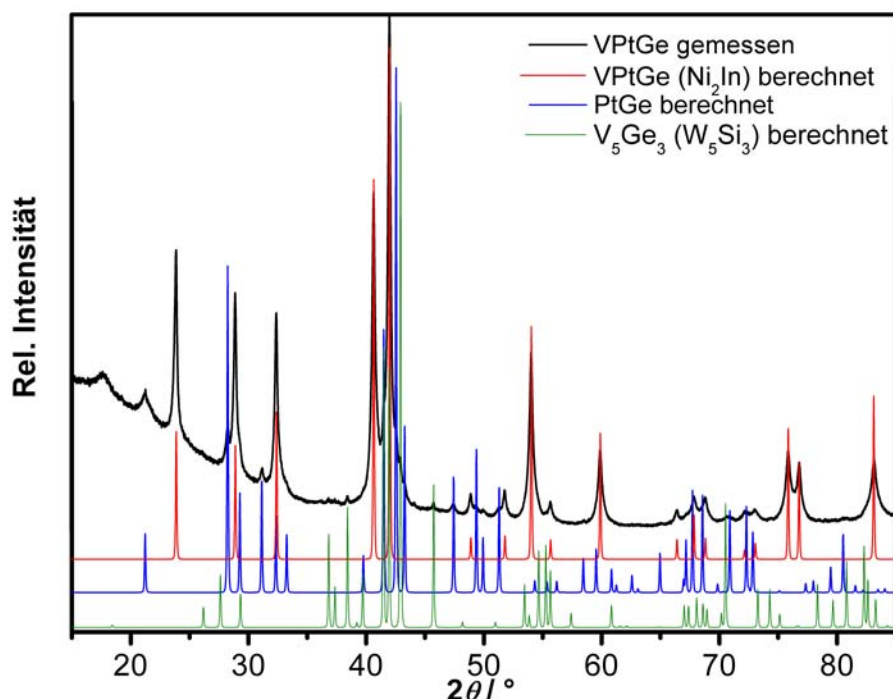


Abbildung V.7.3. Röntgenpulverdiffraktogramm von VPtGe (bei 800 °C getempert); theoretisches Diffraktogramm (rot) mit Ni_2In -Strukturtyp berechnet

Abbildung V.7.4 zeigt einen Vergleich der theoretischen Beugungsbilder berechnet mit geordneter Besetzung (rot) und ideal gemischter Besetzung (blau) der $2d$ und $2c$ Position. Vergleicht man die Intensitätsverhältnisse der drei Reflexe von 45° (2θ) bis 67° (2θ) des ZrBeSi -Strukturtyps (rot) und des Ni_2In -Strukturtyps (blau) aus Abbildung V.7.4 mit dem gemessenen Diffraktogramm in Abbildung V.7.3, so fällt auf, dass die drei Reflexe im gemessenen Diffraktionsmuster ähnlich starke relative Intensitäten zeigen und damit die Verhältnisse vom Ni_2In -Typ besser beschrieben werden. Zur weiteren Verdeutlichung ist in der rechten oberen Ecke der Abbildung ein Ausschnitt eines gemessenen Beugungsbildes (schwarz) einer VPtGe Probe, die bei 800 °C getempert und anschließend gepulvert und dieses Pulver bei 800 °C entspannungsgeglüht wurde. Die darunter liegende blaue Kurve entspricht dem gemischt besetzten Modell. Auch das Intensitätsverhältnis dieser Reflexe deutet auf eine gemischte Besetzung hin.

In Tabelle V.7.2 sind die Ergebnisse der EDXS-Analyse, gemessen an einem Stück der 800 °C VPtGe-Probe (Abb. V.7.5; Diffraktogramm Abb. V.7.3), die die Phasenanalyse anhand der Röntgendiffraktogramme unterstützen, zusammengestellt. Vergleicht man die angegebenen Zusammensetzungen der Hauptphasen, der bei 900 °C getemperten Probe (Tab.7.1) und der bei 800 °C

getemperten Probe (Tab.7.2), so fallen ein geringer Anstieg des Pt-Gehalts und ein Rückgang des Ge-Gehalts auf, der aber noch innerhalb des Fehlers liegt. Im Vergleich mit der äquiatomaren Zusammensetzung deuten die Ergebnisse auf die Zusammensetzung $\text{VPt}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ hin.

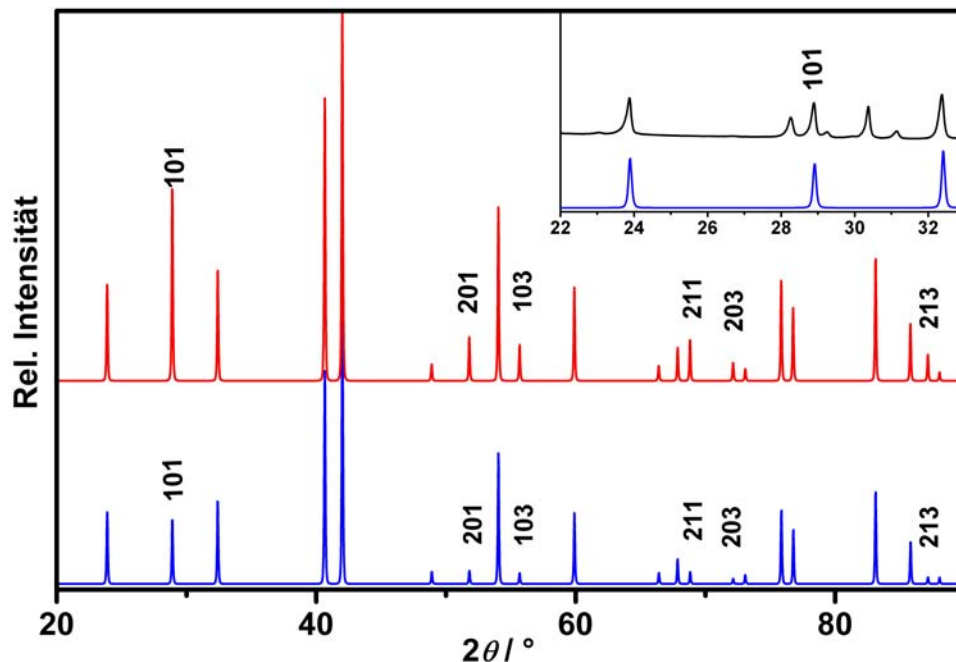


Abbildung V.7.4. Theoretische Diffraktogramme: blau: VPtGe (Ni_2In -Strukturtyp) mit gemischter Besetzung von Pt/Ge auf 2c und 2d berechnet, rot: VPtGe (ZrBeSi -Strukturtyp) mit V auf Zr-, Pt auf Be-, Ge auf Si-Position berechnet; Fenster rechts oben: schwarze Kurve: Ausschnitt des gemessenen Diffraktogramms an VPtGe (800 °C-entsp.gegl.), zusätzliche Reflexe von PtGe Nebenphase; blau: entspricht Ausschnitt des theoretisch Diffraktogramms in blau; Reflexe mit hkl mit $l \neq 2n$ gekennzeichnet

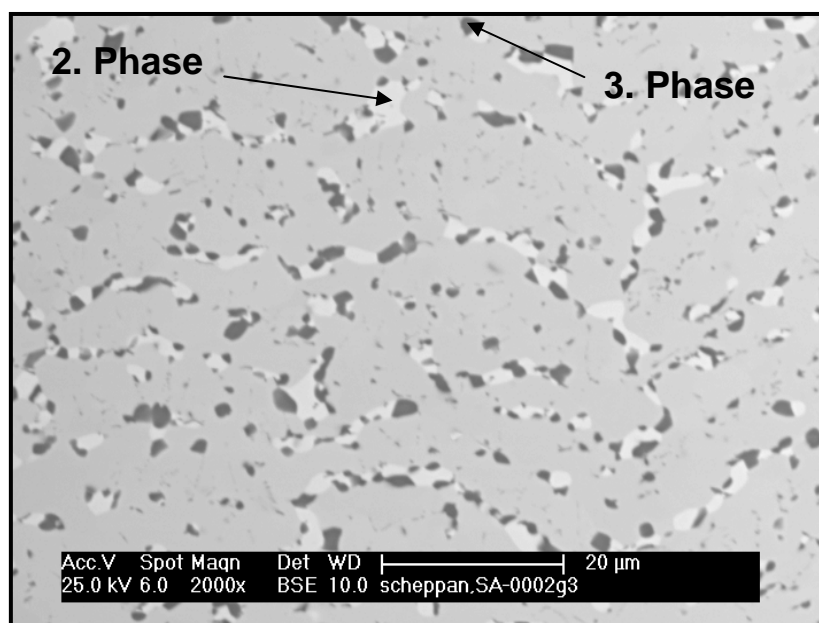


Abbildung V.7.5. REM-Aufnahme (Rückstreuелеktronenbild) von der Probe VPtGe (bei 800 °C getempert)

Tabelle V.7.2. EDXS-Analyse (standardlos) der Probe VPtGe (bei 800 °C getempert)

	V (At. %)	Pt (At. %)	Ge (At. %)	Phase
Hauptphase	31.7(1.1)	36.4(1.4)	31.9(1.6)	VPtGe
2.Phase	2.8(8.8)	48.3(1.3)	49.0(1.4)	PtGe
3.Phase	54.7(0.5)	6.0(3.1)	39.4(1.0)	$V_{5-x}Pt_xGe_3$

Röntgenpulverdiffraktogramme der bei 700 °C getemperten Proben (Abb. V.7.6) zeigen das Reflexmuster der Hauptphase, das dem der bei 800 °C getemperten Proben ähnelt, aber keine Reflexe hkl mit $l \neq 2n$ vorweist. Alle Reflexe der Hauptphase lassen sich aber mit einer hexagonalen Zelle indizieren. Die hexagonalen Zellen der bei 700 °C getemperten und der bei 800 °C getemperten Proben, haben nahezu die selben Gitterparameter a und b , die Zelle aus der Indizierung der 700 °C Probe weist aber eine halb so lange c -Achse auf. Ein mit dem AlB_2 -Strukturtyp (Kapitel VI.1.2) berechnetes Beugungsbild zeigt relativ gute Übereinstimmung mit den gemessenen Reflexintensitäten. Nach Hoffmann [27] sollte die Zuordnung zu dem AlB_2 -Strukturtyp immer kritisch betrachtet werden, da für die korrektere Beschreibung der Ähnlichkeit der chemischen Natur von Verbindungen das c/a Verhältnis ausschlaggebend sein kann. Aufgrund des geringen c/a Verhältnisses für VPtGe (700 °C) kann man die Kristallstruktur dem isopunktalen UHg_2 -Strukturtyp zuordnen (Kapitel VI.1.2). Es konnte noch kein Einkristall isoliert werden um Strukturdetails zu klären. Das Gefügebild (Abb. V.7.7) der bei 700 °C getemperten VPtGe Probe, zeigt einen relativ größeren Anteil der beiden Nebenphasen. Die Zusammensetzung der Hauptphase ist laut EDXS-Analyse (Tab. V.7.3) noch Pt-reicher und Ge-ärmer.

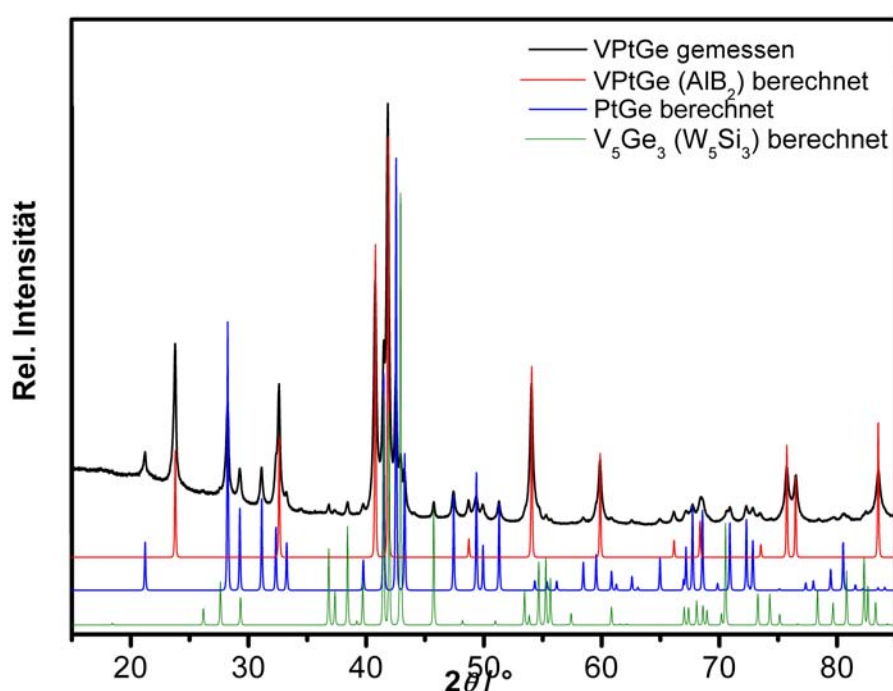


Abbildung V.7.6. Röntgenpulverdiffraktogramm von VPtGe (bei 700 °C getempert); theoretisches Diffraktogramm (rot) mit AlB_2 -Strukturtyp berechnet

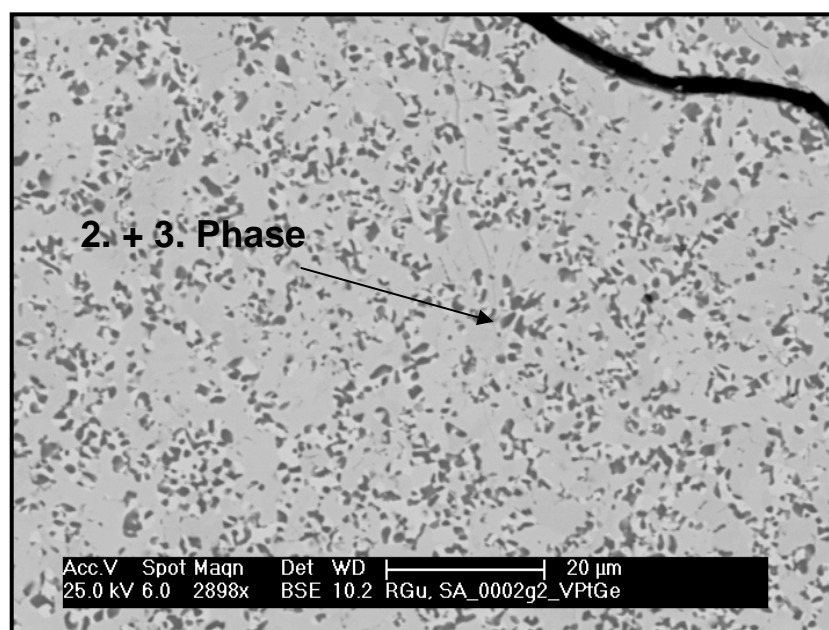


Abbildung V.7.7. REM-Aufnahme (Rückstreuelektronenbild) von der Probe VPtGe (bei 700 °C getempert); heller Kontrast: PtGe; dunkler Kontrast: $V_{5-x}Pt_xGe_3$

Tabelle V.7.3. EDXS-Analyse (standardlos) der Probe VPtGe (bei 700 °C getempert)

	V (At. %)	Pt (At. %)	Ge (At. %)	Phase
Hauptphase	31.9(1.0)	40.6(1.1)	27.5(1.7)	VPtGe
2.Phase	9.8(2.1)	43.0(1.1)	47.2(1.2)	PtGe
3.Phase	48.9(0.6)	9.9(2.1)	41.2(1.0)	$V_{5-x}Pt_xGe_3$

Es ist anzunehmen, dass die Proben, die direkt bei 600 °C getempert wurden, nicht im Gleichgewicht sind, da sie auch VPtGe (TiNiSi-Modifikation) aufweisen. Ein weiterer Versuch eine bei 700 °C getemperte Probe nochmals bei 600 °C für mehr als 600 h zu glühen, konnte diese Vermutung bestätigen. Das Pulverdiffraktogramm zeigt auch hier die in den 700 °C Proben auftretenden Phasen.

Da die EDXS-Ergebnisse eine Veränderung der Zusammensetzung der Hauptphasen zeigen, wurden weitere Proben entlang der Isokonzentrationen bei 33.33 At. % Vanadium von $VPt_{0.86}Ge_{1.14}$ bis $VPt_{1.35}Ge_{0.65}$ in ca. 2.33 At. % Schritten gelegt, und diese bei 635 °C (ca. 1000 h), 800 °C (ca. 300 h) und 900 °C (ca. 160 h) getempert. Der TiNiSi-Strukturtyp konnte nur in bei 900 °C getemperten Proben und nur auf der Ge-reicheren Seite bis zur 1:1:1-Zusammensetzung beobachtet werden (Tab. V.7.4), wobei die Gitterparameteränderung auf eine sehr geringe Phasenbreite hindeutet. Anhand von mehrphasigen Röntgenpulverdiffraktogrammen einen zweiphasigen Bereich zwischen einem eventuell gemischt besetztem Ni_2In -Strukturtyp und dem AlB_2 -Strukturtyp festzustellen, ist kaum möglich, da sich (siehe oben) die Reflexmuster nur in der Intensität der Reflexe hkl mit $l \neq 2n$ unterscheiden.

Keine Probenzusammensetzung liegt im zweiphasigen Bereich zwischen der TiNiSi- und dem Ni₂In-Phase. Der Ni₂In-Strukturtyp konnte in den bei 900 °C getemperten Proben bei einer Zusammensetzung von VPt_{1.07}Ge_{0.93} beobachtet werden. In den Diffraktogrammen der bei 800 °C getemperten Proben ist der Ni₂In-Strukturtyp von der Ge-reichen Seite bis zu 35.66 At. % Pt zu erkennen. Die Änderung der Gitterparameter der Ni₂In-Phase in den bei 800 °C getemperten Proben VPtGe und VPt_{1.07}Ge_{0.93} liegt innerhalb von 3σ, womit keine Phasenbreite beobachtbar ist.

Der AlB₂-Strukturtyp tritt in den bei 635 °C, 800 °C und 900 °C getemperten Proben auf, wobei bei 800 °C zumindest eine Phasenbreite von VPt_{1.14}Ge_{0.86} bis VPt_{1.21}Ge_{0.79} festgestellt werden kann. In Abbildung V.7.8 ist das Auftreten der verschiedenen Strukturtypen bei den untersuchten Temperaturen und Zusammensetzungen graphisch dargestellt.

Tabelle V.7.4. Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse der Proben VPt_{1+x}Ge_{1-x} und Gitterparameter bestimmt anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen mit internem Standard LaB₆

	Strukturtyp			Gitterparameter			
x	Hauptphase	Nebenphasen	Temp.	a/Å	b/Å	c/Å	V/Å ³
-0.14	TiNiSi	PtGe + V _{5-x} Pt _x Ge ₃	900 °C				
-0.07	TiNiSi	PtGe + V _{5-x} Pt _x Ge ₃	900 °C	6.1178(4)	3.9519(3)	7.4380(4)	179.83(4)
0	TiNiSi	PtGe + V _{5-x} Pt _x Ge ₃	900 °C	6.1172(3)	3.9504(3)	7.4353(3)	179.68(3)
0.07	Ni ₂ In + (AlB ₂)	PtGe	900 °C*	4.2972(1)	4.2972(1)	5.5271(3)	88.389(9)
0.14	AlB ₂	PtGe	900 °C				
0.21	AlB ₂	PtGe	900 °C*	4.3192(1)	4.3192(1)	2.7308(1)	44.119(4)
0.28	AlB ₂	PtGe + VPT	900 °C				
0.35	VPT + PtGe	AlB ₂	900 °C				
-0.14	Ni ₂ In	PtGe + V _{5-x} Pt _x Ge ₃	800 °C				
-0.07	Ni ₂ In	PtGe + V _{5-x} Pt _x Ge ₃	800 °C				
0	Ni ₂ In	PtGe + V _{5-x} Pt _x Ge ₃	800 °C*	4.2980(2)	4.2980(2)	5.5275(5)	88.43(2)
0.07	Ni ₂ In + (AlB ₂)	PtGe	800 °C*	4.2981(2)	4.2981(2)	5.5285(4)	89.35(2)
0.14	AlB ₂	PtGe	800 °C*	4.2972(3)	4.2972(3)	2.7632(3)	44.19(1)
0.21	AlB ₂	PtGe	800 °C*	4.3155(2)	4.3155(2)	2.7368(2)	44.140(7)
0.28	AlB ₂	VPT + PtGe	800 °C*				
0.35	AlB ₂	VPT + PtGe	800 °C*				
-0.14	AlB ₂	PtGe + V _{5-x} Pt _x Ge ₃	635 °C				
-0.07	AlB ₂	PtGe + V _{5-x} Pt _x Ge ₃	635 °C				
0	AlB ₂	PtGe + V _{5-x} Pt _x Ge ₃	600 °C				
0.07	AlB ₂	PtGe + V _{5-x} Pt _x Ge ₃	635 °C				
0.14	AlB ₂	PtGe + V _{5-x} Pt _x Ge ₃	635 °C				
0.21	AlB ₂	PtGe + VPt	635 °C				
0.28	AlB ₂	PtGe + VPt	635 °C				
0.35	VPT + PtGe	AlB ₂	635 °C				

* Pulver bei Glüh Temperatur für 3 Std.

Aufgrund der hohen Duktilität der AlB_2 - und Ni_2In -Phasen, können die Gitterparameter dieser nur an entspannungsgeglühten Proben bestimmt werden. Der hohe Anteil der Nebenphasen in allen Proben könnte einerseits dadurch kommen, dass die Proben innerhalb der Glühzeiten nicht ins Gleichgewicht gebracht werden konnten, oder andererseits daher, dass die drei $\text{V}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Ge}_{1-x}$ Phasen bei höherem V-Gehalt liegen und damit alle Proben in Mehrphasengebieten platziert sind.

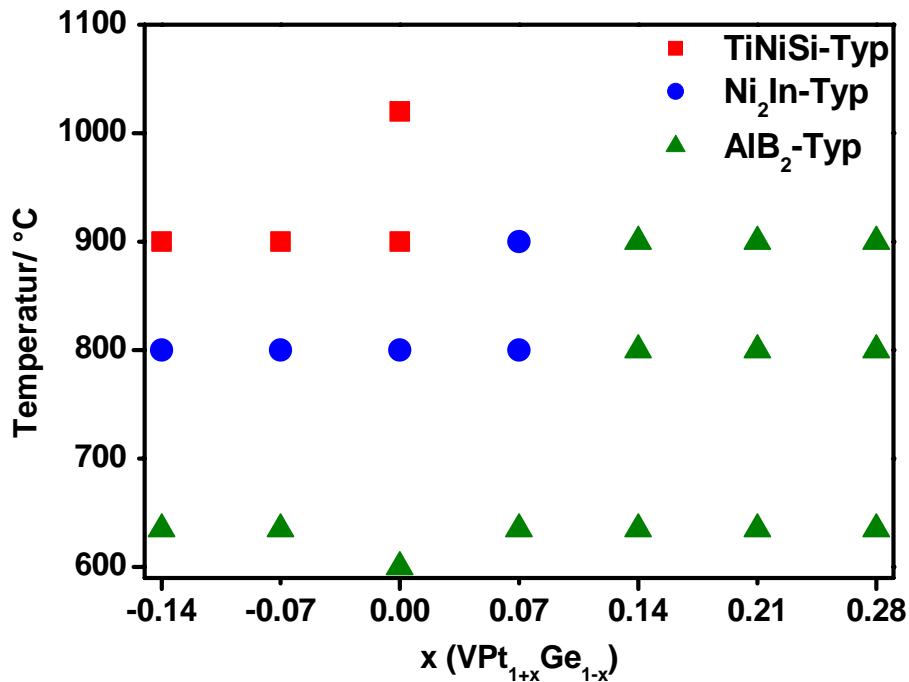


Abbildung V.7.8. Strukturtyp der Hauptphase laut den Röntgenpulverdiffraktogrammen der Proben $\text{VPt}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$

Es wurden Messungen der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität an VPtGe Proben, die bei 700 °C, 800 °C und 1020 °C getempert wurden, durchgeführt (Abb. V.7.9). Da die Proben alle mehrphasig sind, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Nebenphasen die Suszeptibilitäten unvernachlässigbar beeinflussen. Die Krümmung der Kurve der 1020 °C Probe zu tiefen Temperaturen hin kann auf eine erhöhte Zustandsdichte an der Fermikante hindeuten.

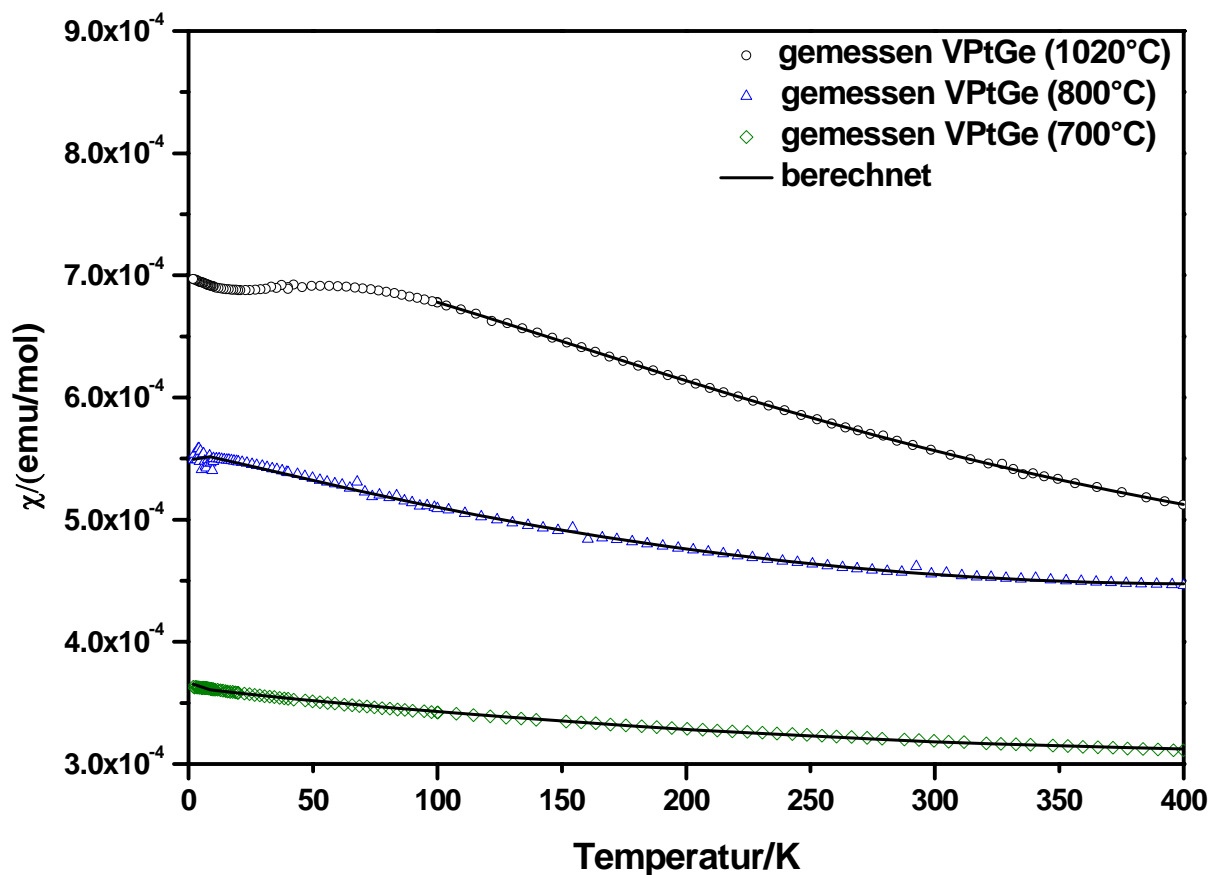


Abbildung V.7.9. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität gemessen bei $H = 7$ T an VPtGe (700 °C): grün, VPtGe (800 °C): blau, VPtGe (1020 °C): schwarz; jeder 2. Datenpunkt dargestellt; schwarze Linien: angepasst mit modifiziertem Curie-Weiss-Gesetz

V.8. NbPtGe

Es wurden Proben der nominellen Zusammensetzung NbPtGe hergestellt und bei 600 °C (ca. 600 h), 700 °C (ca. 500 h), 800 °C (ca. 300 h), 900 °C (ca. 160 h), 1170 °C (ca. 72 h) getempert.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme aller Proben zeigten, dass die Proben mehrphasig sind, aber bei allen untersuchten Temperaturen das gleiche Phasengemenge vorliegt. Die Reflexe der Hauptphase können mit einem theoretisch berechneten Beugungsbild von NbPtGe mit TiNiSi-Struktur gut beschrieben werden (Abb. V.8.1). Als Nebenphase konnte PtGe identifiziert werden. Die wenigen Reflexe der zweiten Nebenphase lassen sich mit einer hexagonalen Zelle, mit zum AlB_2 -Strukturtyp ähnlichem c/a Verhältnis indizieren.

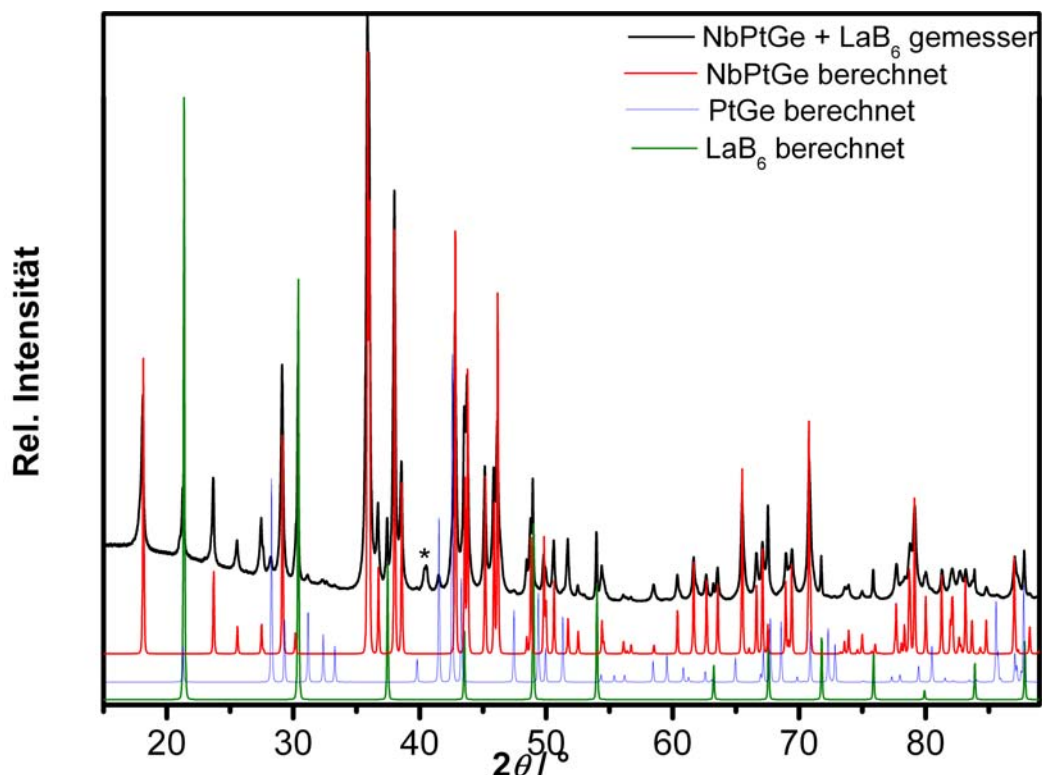


Abbildung V.8.1. Röntgenpulverdiffraktogramm von NbPtGe (bei 900 °C getempert); theoretisches Diffraktogramm (rot) mit TiNiSi-Strukturtyp berechnet; Sternchen markiert die stärksten Reflexe der 2. Nebenphase

Ein Einkristall wurde aus einer bei 1170 °C geglühten Probe isoliert und die gemessenen Daten konnten anhand des TiNiSi-Strukturmodells verfeinert werden. Die Daten der Kristallstrukturbestimmung sind in den Tabellen V.8.1 bis V.8.3 zusammengestellt.

Um zu überprüfen, ob es Parallelitäten zwischen den beiden chemisch ähnlichen Systemen V-Pt-Ge und Nb-Pt-Ge gibt, wurde eine Probenserie entlang der Isokonzentrationen bei konstantem Nb-Gehalt von 33.3 At. % von NbPt_{0.86}Ge_{1.14} bis NbPt_{1.35}Ge_{0.65} hergestellt. Die Proben wurden bei 900 °C getempert. Die Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse der Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Tabelle V.8.4 gelistet. Die zweite Nebenphase der Ge-reicheren Proben konnte aufgrund der geringen Anzahl intensitätsstarker Reflexe nicht identifiziert werden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Pt-reicheren Proben (Abb. V.8.2) bestätigen die Existenz einer NbPt_{2-x}Ge_x-Phase mit AlB₂-Struktur. Die Zusammensetzung dieser muss Pt-reicher als 45 At. % Pt sein, da die Diffraktogramme der Proben von NbPtGe bis NbPt_{1.35}Ge_{0.65} beide Verbindungen (TiNiSi-Strukturtyp und AlB₂-Strukturtyp) zeigen. Weitere Proben, WDXS-Messungen mit Standard und Einkristalluntersuchungen könnten die Zusammensetzung und Struktur dieser Phase klären.

Tabelle V.8.1. Kristallographische Daten von NbPtGe

Zusammensetzung	NbPtGe
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Pearson-Symbol	<i>oP12</i>
Formeleinheiten per Einheitszelle, Z	4
Gitterparameter	
<i>a</i> /Å	6.4470(2)*
<i>b</i> /Å	3.9274(2)*
<i>c</i> /Å	7.5016(3)*
<i>V</i> /Å ³	189.94(2)
Berechnete Dichte, ρ /g cm ⁻³	12.609(2)
Kristallform	Stäbchen
Kristallgröße/ μ m	6×6×10
Diffractionssystem	RIGAKU R-axis
Detektor	Spider
Strahlung, λ /Å	AgK α , 0.560886
F(000)	604
2 θ_{\max} /Grad	69.1
Absorptionskorrektur	Multi-scan
<i>T</i> (max)/ <i>T</i> (min)	
Absorptionskoeff., μ /cm ⁻¹	705.85
Anzahl gemessener Reflexe	6911
Symmetrieunabhängige Reflexe	1596
<i>R</i> (eqv)	0.046
<i>R</i> (sig)	0.062
Reflexe mit $F_o > 4\text{sig}(F_o)$	1380
Verfeinerte Parameter	19
<i>R</i> 1(<i>F</i>)	0.061
<i>R</i> (<i>F</i> ²)	0.056
Extinktionskoeffizient (Sheldrick-2)	0.0054(7)

Tabelle V.8.2. Interatomare Abstände in NbPtGe

Atome	<i>d</i> , Å
Nb-	1 Ge 2.691(2)
	2 Ge 2.735(1)
	2 Ge 2.834(1)
	2 Pt 2.9616(9)
	1 Pt 2.995(1)
	2 Pt 3.024(1)
	1 Pt 3.048(1)
	2 Nb 3.267(1)
	1 Ge 2.446(2)
	2 Ge 2.480(1)
Pt-	1 Ge 2.560(2)
	2 Pt 2.9441(6)
	2 Nb 2.9616(9)
	1 Nb 2.995(1)
	2 Nb 3.024(1)
	1 Nb 3.048(1)
	1 Pt 2.446(2)
	2 Pt 2.480(1)
	1 Pt 2.560(2)
	1 Nb 2.691(2)
Ge-	2 Nb 2.735(1)
	2 Nb 2.834(1)
	2 Ge 3.736(2)

* Gitterparameter anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms (NbPtGe; 1170 °C) mit internem Standard LaB6 bestimmt

Tabelle V.8.3. Atompositionen und Auslenkungsparameter für NbPtGe ($B_{12} = 0$, $B_{23} = 0$)

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₂₂	<i>B</i> ₃₃	<i>B</i> ₁₃	<i>B</i> _{eq}
Nb*	4c	0.0275(2)	1/4	0.6722(2)	0.38(2)	0.57(3)	0.47(2)	0.00(2)	0.47(1)
Pt*	4c	0.15296(8)	1/4	0.06370(7)	0.47(1)	0.48(1)	0.42(1)	0.042(9)	0.460(6)
Ge*	4c	0.2622(3)	1/4	0.3758(2)	0.51(3)	0.50(4)	0.52(4)	-0.01(3)	0.51(2)

* Besetzungsparameter im letzten Least-Squares-Zyklus auf 1 festgehalten, da Verfeinerung dieser keine Reduktion der Gütefaktoren zeigt und die Abweichung der Besetzungsparameter innerhalb einer Standardabweichung liegt

Tabelle V.8.4. Qualitative Phasenanalyse der Proben der nominellen Zusammensetzung $\text{NbPt}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ bestimmt anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen; X: Phase unbekannter Struktur und Zusammensetzung; in eckiger Klammer: enthält Spuren

x	Hauptphase	Nebenphasen	Temp.
-0.14	NbPtGe (TiNiSi)	PtGe+X	900 °C
-0.07	NbPtGe (TiNiSi)	PtGe+X	900 °C
0	NbPtGe (TiNiSi)	PtGe+X	900 °C
0.07	NbPtGe (TiNiSi) +NbPt _{2-x} Ge _x (AlB ₂)	[PtGe]	900 °C
0.14	NbPtGe (TiNiSi) +NbPt _{2-x} Ge _x (AlB ₂)	[PtGe]	900 °C
0.21	NbPt _{2-x} Ge _x (AlB ₂)	NbPtGe (TiNiSi)	900 °C
0.28	NbPt _{2-x} Ge _x (AlB ₂)	NbPtGe (TiNiSi)	900 °C
0.35	NbPt _{2-x} Ge _x (AlB ₂)	NbPtGe (TiNiSi)	900 °C

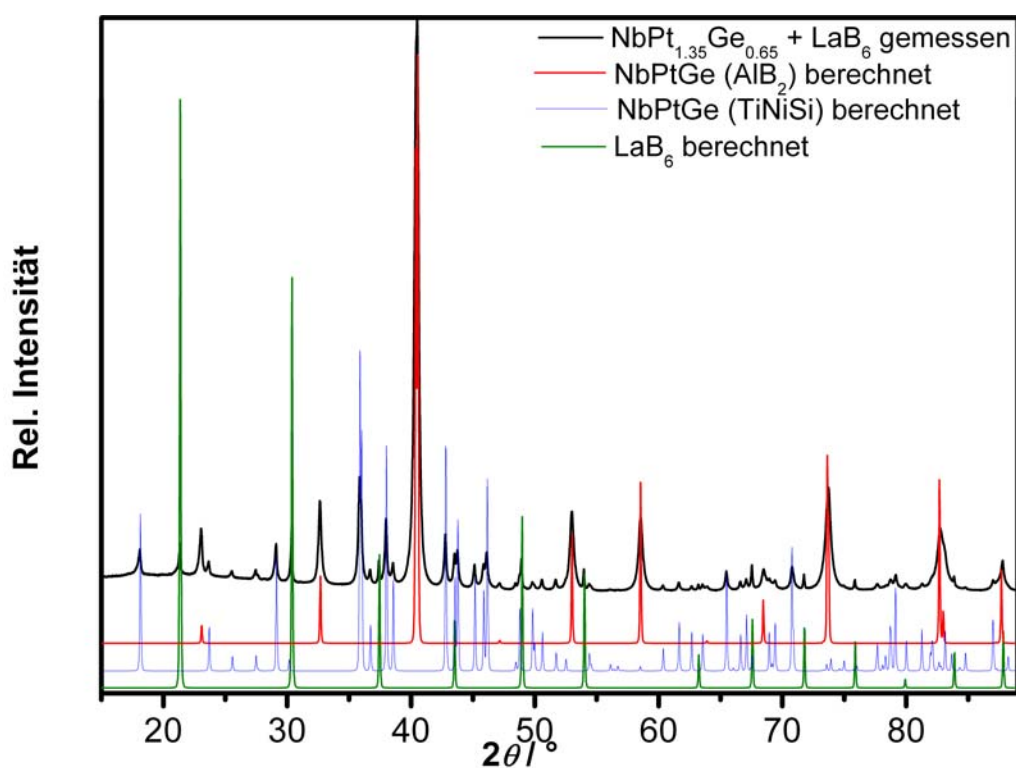


Abbildung V.8.2. Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{NbPt}_{1.35}\text{Ge}_{0.65}$ (bei 900 °C getempert); theoretisches Diffraktogramm (rot) mit AlB₂-Strukturtyp berechnet; theoretisches Diffraktogramm (blau) mit TiNiSi-Strukturtyp berechnet

Thermogramme wurden an NbPtGe (bei 700 °C getempert) (Zusammensetzung laut röntgenographischer Phasenanalyse NbPtGe, PtGe (rel. Intensität des stärksten Reflexes 10%), NbPt_{2-x}Ge_x (AlB₂-Strukturtyp; rel. Intensität des stärksten Reflexes 9%)) gemessen (Abb. V.8.3). Die Probe ist bei der thermischen Analyse geschmolzen. Bei einer Onset-Temperatur von ca. 1319 °C tritt ein relativ breiter endothermer Peak, der auch durch die Überlagerung zweier Effekte entstanden sein könnte, in Erscheinung, was auf eine inkongruente Zersetzung hindeutet. Die

Gefügebilder (Abb. V.8.5 und V.8.6) einer bei 800 °C getemperten Probe deuten an, dass wenn die Probe aus der Schmelze abgekühlt wird NbPt_{2-x}Ge_x primär kristallisiert, gefolgt von der Kristallisation von NbPtGe und anschließend von PtGe. So könnte der endotherme Effekt beim Aufheizen bei ca. 1047 °C durch eine peritektische Reaktion $(\text{PtGe} + \text{NbPtGe} + \text{NbPt}_{2-x}\text{Ge}_x \rightarrow \text{L} + \text{NbPtGe} + \text{NbPt}_{2-x}\text{Ge}_x)$ verursacht werden. Vergleicht man die Röntgenpulverdiffraktogramme der bei 900 °C und bei 1170 °C getemperten Proben, so ist neben dem minimal geringeren Phasenanteil von PtGe in der bei 1170 °C geglühten Probe kein ausgeprägter Unterschied zu bemerken. Da es nicht die Intention dieser Arbeit war, das Nb-Pt-Ge Phasendiagramm aufzuklären, keine Literaturdaten für dieses System zu Verfügung stehen und die bisher gesammelten Daten für diese Art von Analyse nicht ausreichend sind, können die Gründe für die auftretenden Effekte in dem Thermogramm nur gemutmaßt werden.

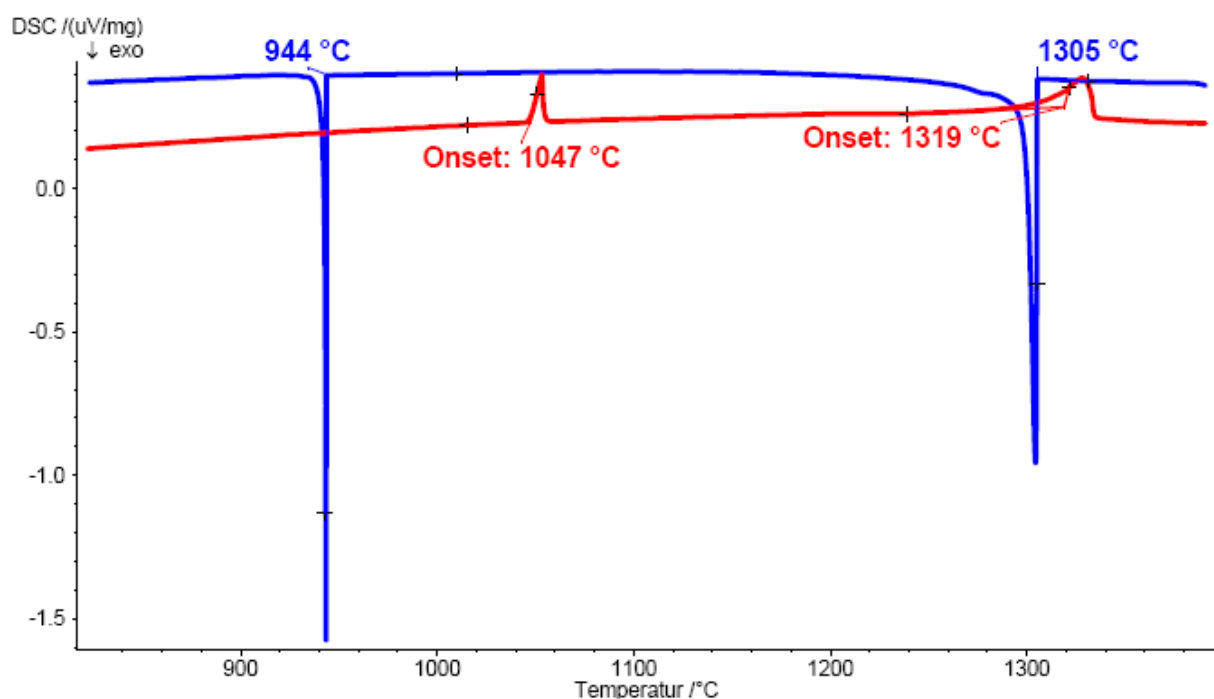


Abbildung V.8.3. Thermogramm von NbPtGe (bei 700 °C getempert); rot: Aufheizkurve: Heizrate: 5 °C/min; blau: Abkühlkurve: Kühlrate: 10 °C/min

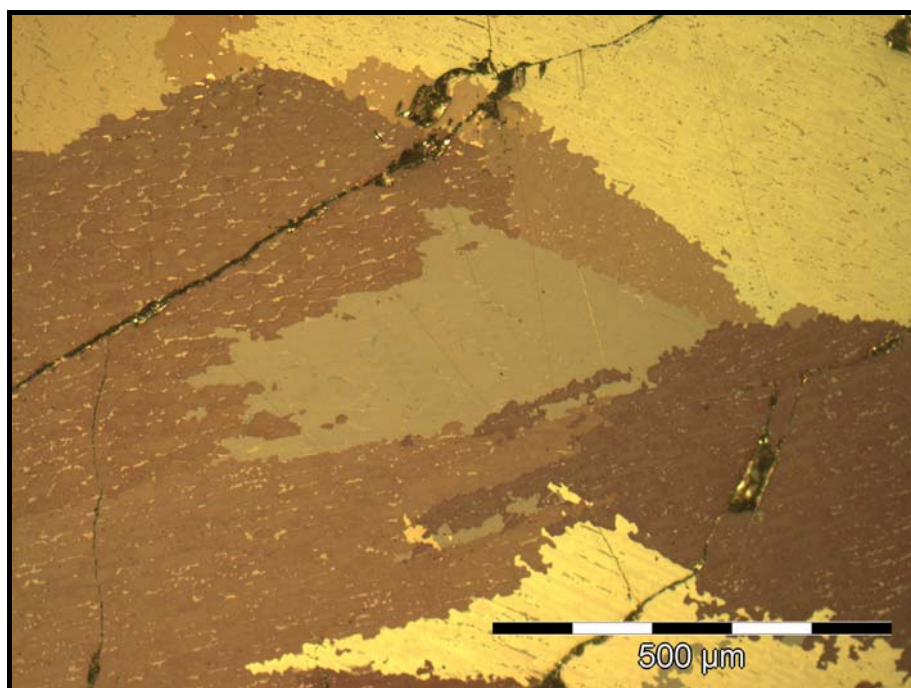


Abbildung V.8.4. Gefügebild von NbPtGe (bei 800 °C getempert) im polarisierten Licht

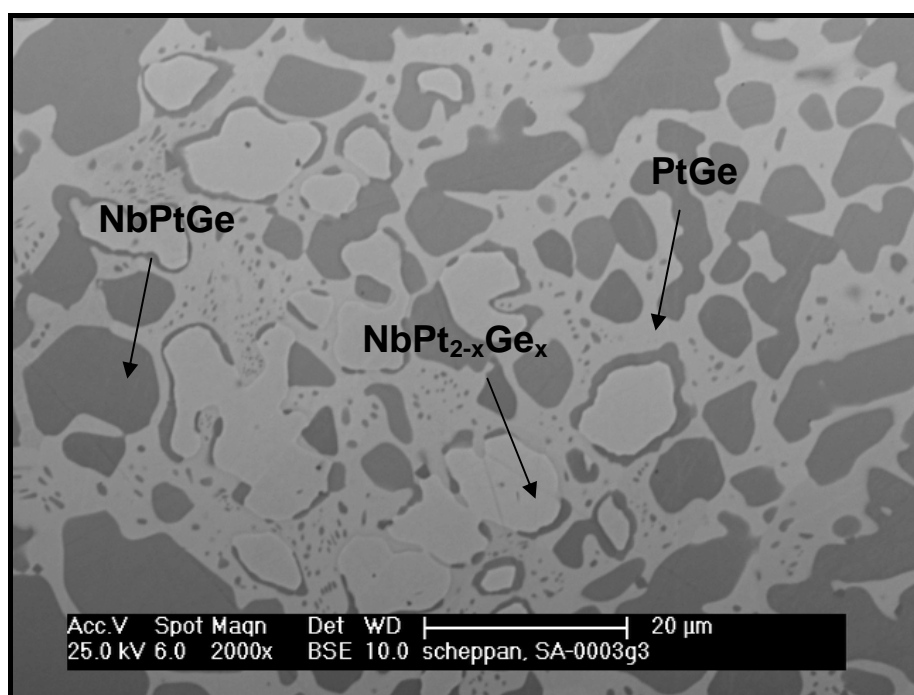


Abbildung V.8.5. REM-Aufnahme (Rückstreuelektronenbild) von der Probe NbPtGe (bei 800 °C getempert)

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität wurde an der bei 1170 °C getemperten Probe gemessen, da diese den geringsten Anteil an Verunreinigungen zeigt. Da die Probe supraleitende Verunreinigungen (max. Volumenanteil: 50 ppm) beinhaltet und das Krümmungsverhalten zu niedrigen Temperaturen hin nicht mit einem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz beschreibbar ist, sind nur die Daten bis 24 K gefittet worden (Abb. V.8.6). Die Probe zeigt paramagnetisches Verhalten und eine sehr starke Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität, welche die Konstante χ_0 des Fits zu stark beeinflusst. Daher wird die Suszeptibilität bei 24 K und bei 300 K in Tabelle IX.6 wiedergegeben.

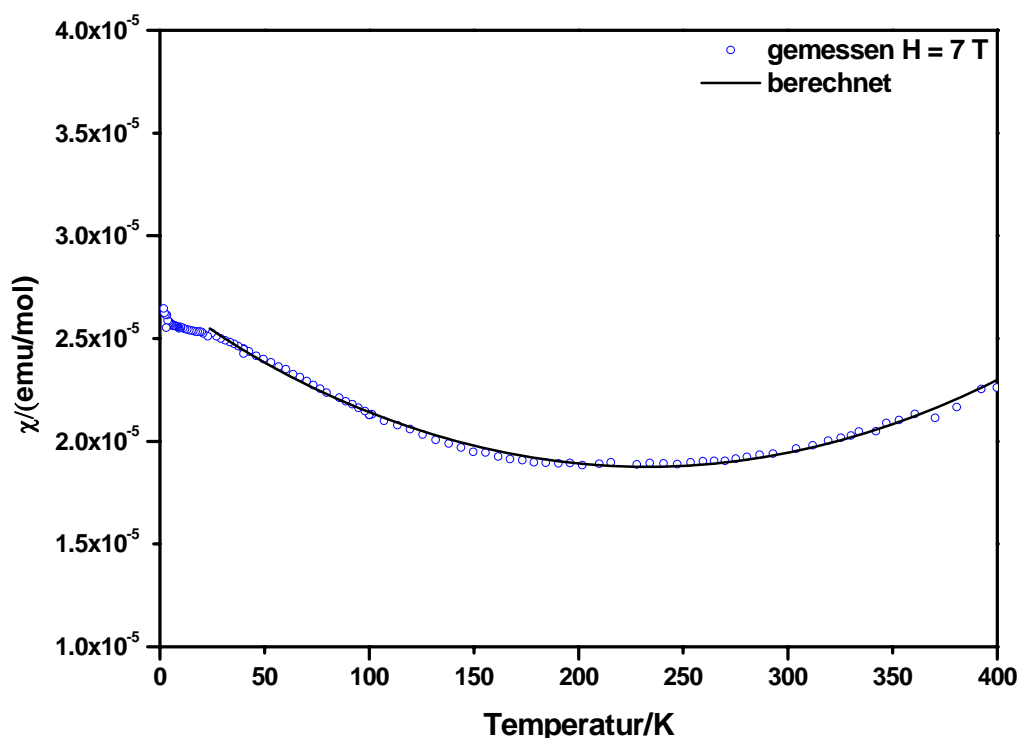


Abbildung V.8.6. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität gemessen an NbPtGe (bei 1170 °C getempert); jeder 2. Datenpunkt dargestellt; schwarze Linie: angepasst mit modifiziertem Curie-Weiss-Gesetz

Widerstandsmessungen wurden an einer bei 900 °C und einer bei 1170 °C getemperten Probe durchgeführt. Die Daten sind in Abbildung V.8.7 gegenübergestellt. Die 900 °C Probe zeigt mit einem Restwiderstand von ca. 50 $\mu\Omega$ cm, einen *RRR*-Wert von 3.9 und ein für Germanide gut-metallisches Verhalten (im Anhang Tab. IX.7). Der extrapolierte Restwiderstand der bei 1170 °C getemperten Probe liegt bei ca. 310 $\mu\Omega$ cm und der *RRR*-Wert bei 2.1. Gut zu erkennen ist der Einfluss der Probenvorgeschichte bzw. die dadurch beeinflusste Probenqualität, d.h.: Homogenität, Defektkonzentration, Korngröße, Risse, usw. auf die angegebenen Charakteristika.

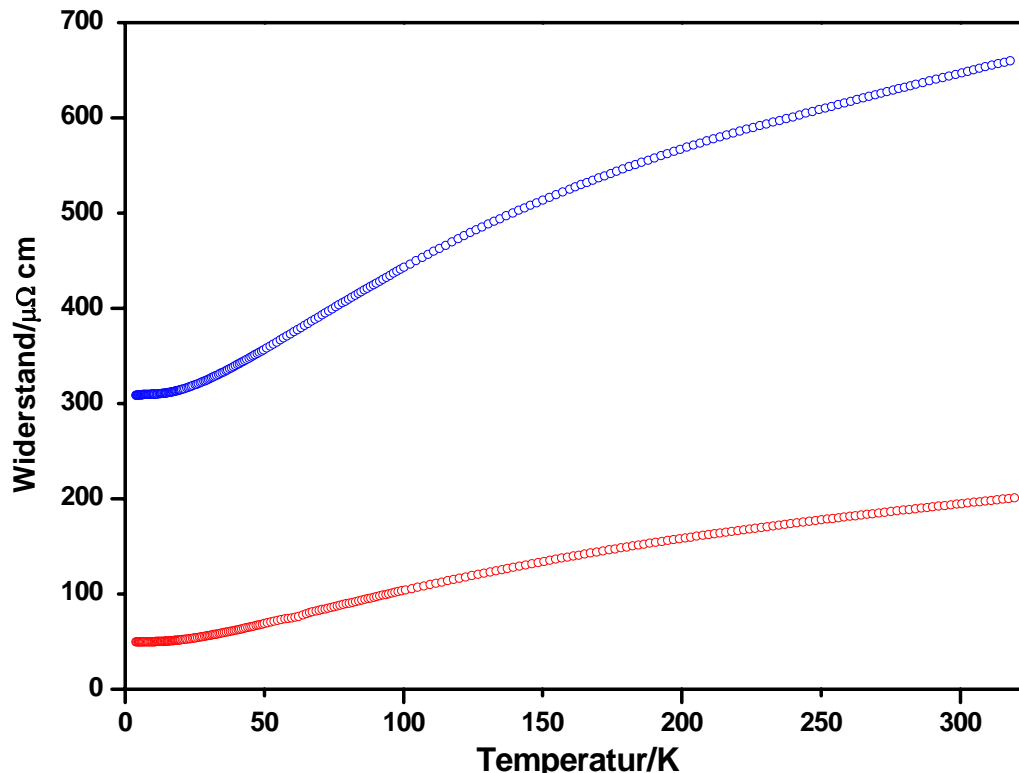


Abbildung V.8.7. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von NbPtGe (blau: bei 1170 °C getempert rot: bei 900 °C getempert); jeder 5. Datenpunkt dargestellt

V.9. TaPtSi

Um die in [10] angegebenen Daten zu prüfen und eine Verunreinigung und Beeinflussung der Eigenschaften durch eindiffundierten Sauerstoff so gut wie möglich auszuschließen, wurde eine TaPtSi Probe hergestellt und statt direkt im Quarzglas, wie in Kapitel IV.1.2 beschrieben, bei 1200 °C (ca. 70 h) getempert. Ein theoretisches Beugungsdiagramm berechnet anhand der in [10] gegebenen Strukturdaten für TaPtSi (TiNiSi-Strukturtyp) beschreibt das gemessene Reflexprofil gut (Abb.V.9.1). Auch die magnetischen Eigenschaften der Probe wurden bestimmt und stimmen mit den Literaturdaten gut überein (Abb.V.9.2). Die Gitterparameter von TaPtSi wurden anhand der Röntgenpulveraufnahme einer bei 1200 °C getemperten Probe mit internem Standard LaB₆ bestimmt: $a = 6.3987(3) \text{ \AA}$; $b = 3.8148(2) \text{ \AA}$; $c = 7.3668(2) \text{ \AA}$; $V = 179.82(2) \text{ \AA}^3$. Die Abweichung von den Gitterparametern in [10] (Kapitel II Tab.1), welche anhand der Rietveldverfeinerung ohne Standard bestimmt wurden, liegt bei max. 0.2 %

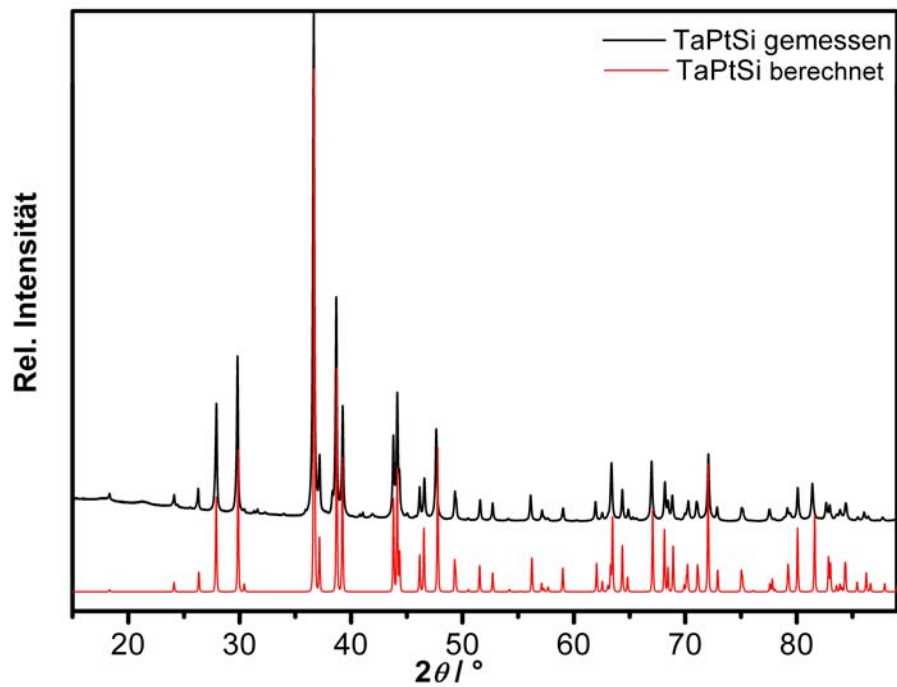


Abbildung V.9.1. Röntgenpulverdiffraktogramm von TaPtSi (bei 1200 °C getempert); theoretisches Diffraktogramm (rot) mit Strukturdaten von [10] berechnet

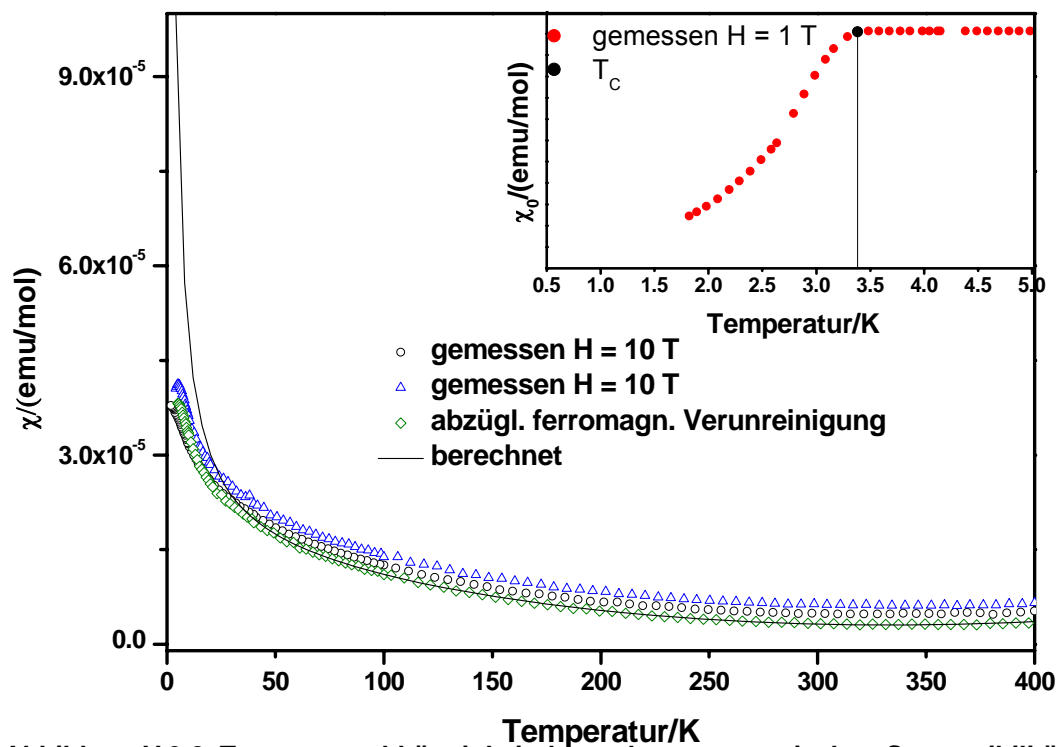


Abbildung V.9.2. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von TaPtSi (bei 1200 °C getempert); jeder 2. Datenpunkt dargestellt; schwarze Linie: angepasst mit modifiziertem Curie-Weiss-Gesetz; oben rechts: χ im Bereich der Sprungtemperatur

V.10. TaPtGe

Da das Röntgenpulverdiffraktogramm von der TaPtGe as cast-Probe nur binäre Randphasen (Ta_2Ge , PtGe , und TaPt_2) zeigt, wurde ein Stück der Probe nur bei 800 °C (ca. 200 h) getempert. Nahezu alle Reflexe des Röntgenbeugungsdiagramms der getemperten Probe konnten mit berechneten Diffraktogrammen der binären Phasen PtGe , Ta_2Ge und TaPt_2 identifiziert werden. Im untersuchten Temperaturbereich wurde daher keine ternäre Verbindung der 1:1:1-Zusammensetzung beobachtet.

V.11. CrPtSi

Es wurden Proben der nominellen Zusammensetzung CrPtSi bei 700 °C (ca. 500 h) und 900 °C (ca. 160 h) getempert.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme aller Proben (inkl. as cast-Probe) zeigen nahezu Einphasigkeit. Das Diffraktionsmuster der Hauptphase lässt sich anhand eines berechneten Beugungsbildes der TiNiSi -Struktur gut beschreiben (Abb. V.11.1). Die Gitterparameter von CrPtSi wurden anhand der Röntgenpulveraufnahme einer bei 700 °C getemperten Probe mit internem Standard bestimmt: $a = 6.1638(2) \text{ \AA}$; $b = 3.8080(1) \text{ \AA}$; $c = 7.2670(3) \text{ \AA}$; $V = 170.57(2) \text{ \AA}^3$. Die intensitätsstärksten Reflexe der Nebenphase(n) (Abb. V.11.1) sind in den Beugungsbildern aller CrPtSi Proben zu erkennen und konnten nicht anhand der binären Randphasen identifiziert werden. Es konnte bisher aus zeitlichen Gründen noch kein Einkristall gemessen werden, um Strukturdetails zu klären.

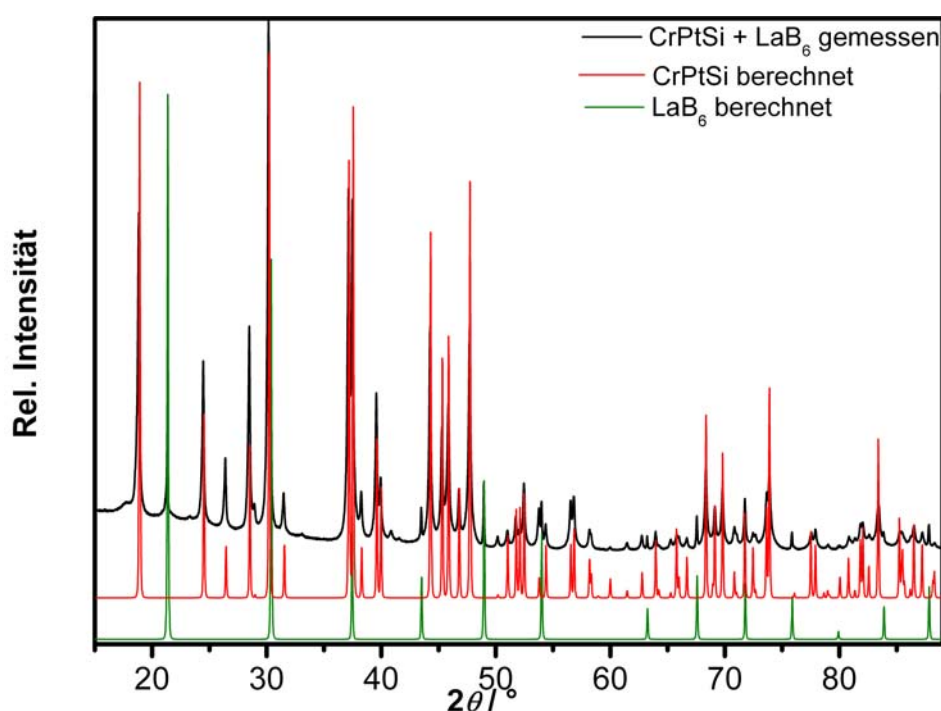


Abbildung V.11.1. Röntgenpulverdiffraktogramm von CrPtSi (bei 700 °C getempert); theoretisches Diffraktogramm (rot) mit TiNiSi -Strukturtyp berechnet

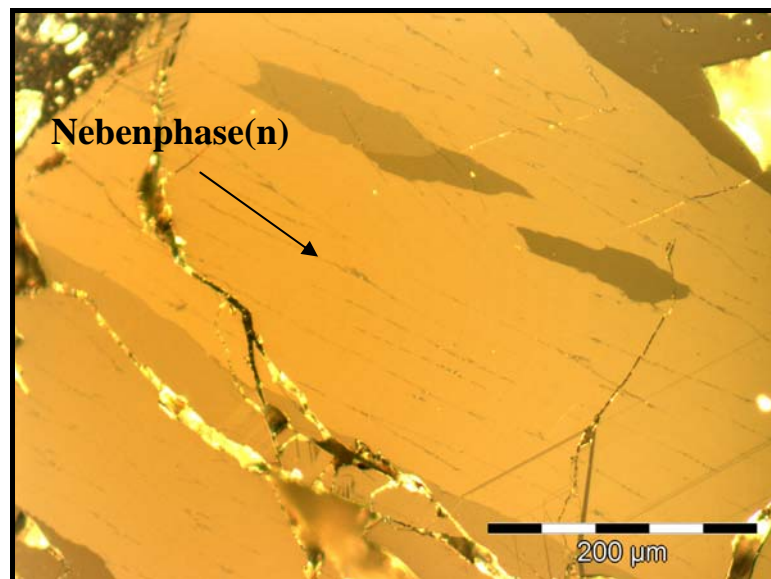


Abbildung V.11.2. Gefügebild von CrPtSi (as cast-Probe) im polarisierten Licht

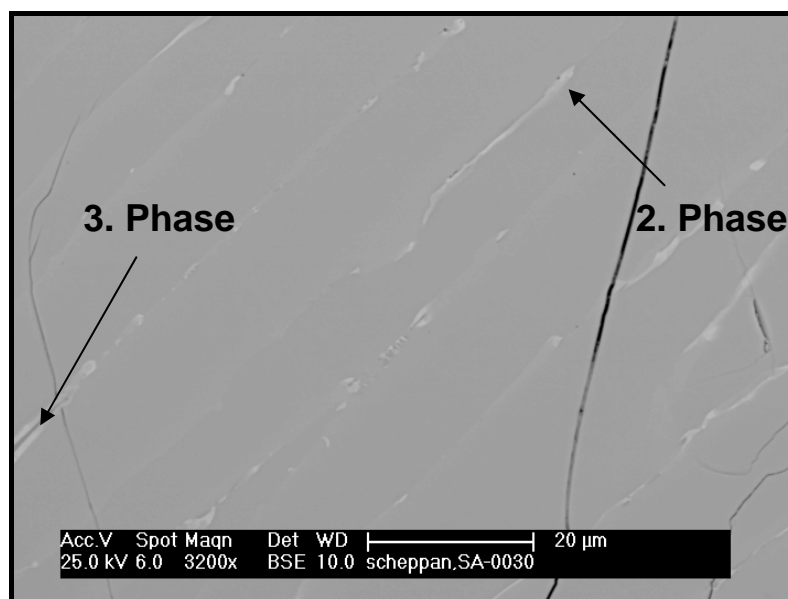


Abbildung V.11.3. REM-Aufnahme (Rückstreuelektronenbild) von der Probe CrPtSi (as cast-Probe)

Die Abbildungen V.11.2 und V.11.3 zeigen das Gefüge der CrPtSi as cast-Probe im polarisierten Licht und im Rückstreuelektronenkontrast. Die REM-Aufnahmen zeigen Zweiphasigkeit der Ausscheidungen. EDXS-Punktmessungen der Nebenphasen zeigen, dass es sich um bisher unbekannte ternäre Phasen handeln könnte.

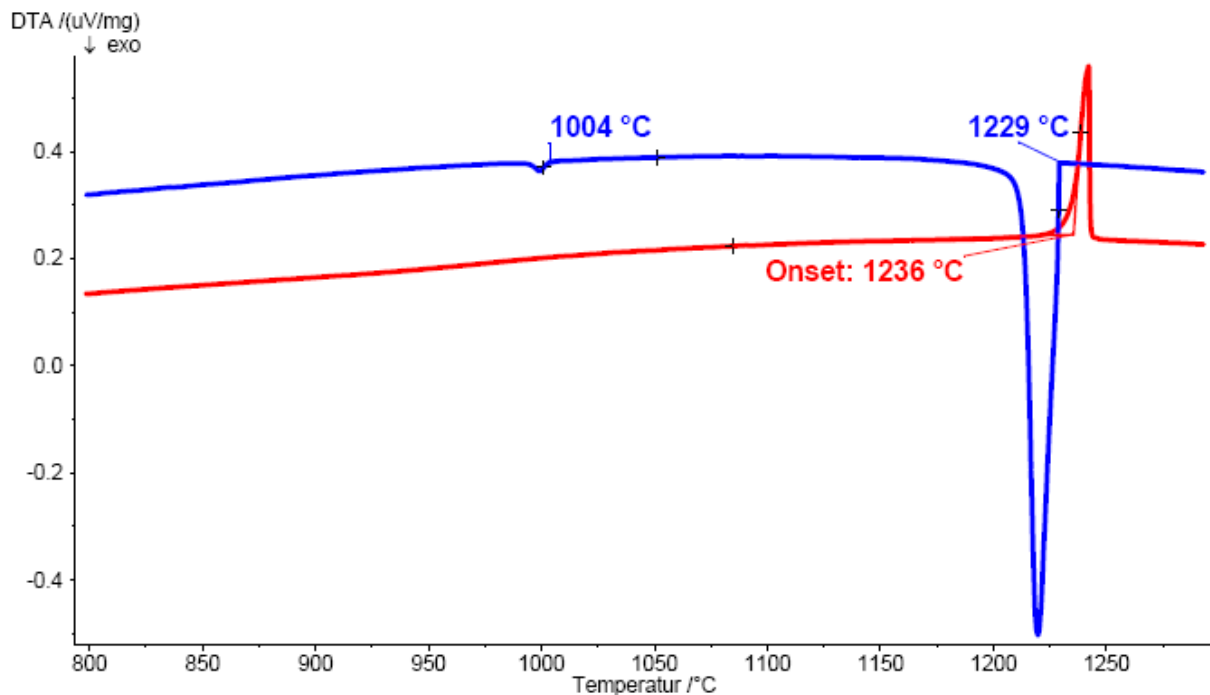


Abbildung V.11.4. Thermogramm von CrPtSi (bei 700°C getempert); rot: Aufheizkurve: Heizrate: 2°C/min , blau: Abkühlkurve: Kühlrate: 10°C/min

Es wurde ein Thermogramm (Abb. V.11.4) von 400 bis 1400°C an einer bei 700°C getemperten Probe (Zusammensetzung laut röntgenographischer Phasenanalyse: CrPtSi, unidentifizierte Nebenphase(n)) gemessen. Der stark endotherme Effekt beim Aufheizen bei ca. 1236°C ist dem Schmelzvorgang zuzuordnen.

Die magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. V.11.5) wurde an CrPtSi (as cast-Probe) gemessen. Die Suszeptibilität bei $H = 0.1\text{ T}$ aufgetragen gegen die Temperatur zeigt drei Anomalien. Der Effekt bei ca. 255 K tritt nur im Feld von 0.1 T auf, was darauf hindeutet, dass er durch Verunreinigungen verursacht wird. Die Krümmungsänderung bei ca. 311 K ist eindeutig intrinsisch. Der Effekt um 60 K wird feldabhängig verschmiert, ist aber auch noch bei 3.5 T zu erkennen und damit intrinsischer Natur. Die Suszeptibilitätsmessung wurde bei 7 und 3.5 Tesla mit einer Heizgeschwindigkeit von 6 K/min und bei 1 und 0.1 Tesla mit einer Kühlgeschwindigkeit von 4 K/min durchgeführt. Der Effekt, der bei der magnetischen Messung bei 311 K ($\sim 38^{\circ}\text{C}$) beobachtet wurde, tritt bei der Messung des Thermogramms (Abb. V.11.6) von -90°C bis 100°C als endothermer Effekt in der Aufheizkurve (Heizrate 10°C/min) bei einer Peaktemperatur von 34°C auf. Es wurden 3 Aufheizkurven mit 10 , 5 und 2°C/min Heizgeschwindigkeit gemessen. Die Peaktemperaturen zeigen wie zu erwarten eine lineare Abhängigkeit von der Heizgeschwindigkeit, so kann eine Peaktemperatur des Übergangs im Gleichgewicht

bei 0 °C/min Heizgeschwindigkeit zu ca. 30 °C extrapoliert werden. Die erste Abkühlkurve zeigt aufgrund von messtechnisch bedingten inhomogenen Kühlgeschwindigkeiten den exothermen Effekt stark unterkühlt.

Der Widerstand an einer as cast-Probe wurde in unterschiedlich starken Magnetfeldern ($H = 0.01, 2, 4, 9$ T) gemessen (Abb. V.11.7). Der Phasenübergang ist an der Krümmungsänderung der Widerstands-Temperaturkurve bei ca. 306 K zu erkennen. Die Temperatur des Effekts zeigt keine Feldabhängigkeit. Die Widerstandsdaten sind im Anhang in Tabelle IX.7 angegeben.

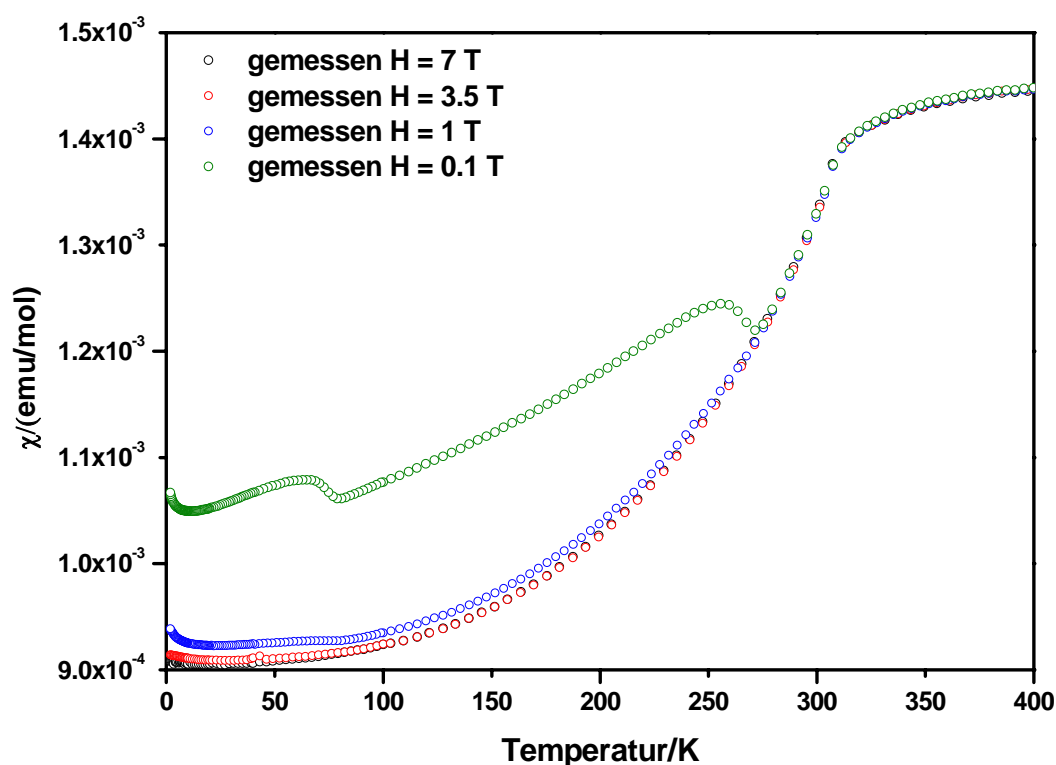


Abbildung V.11.5. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von CrPtSi (as cast-Probe); jeder 2. Datenpunkt dargestellt;

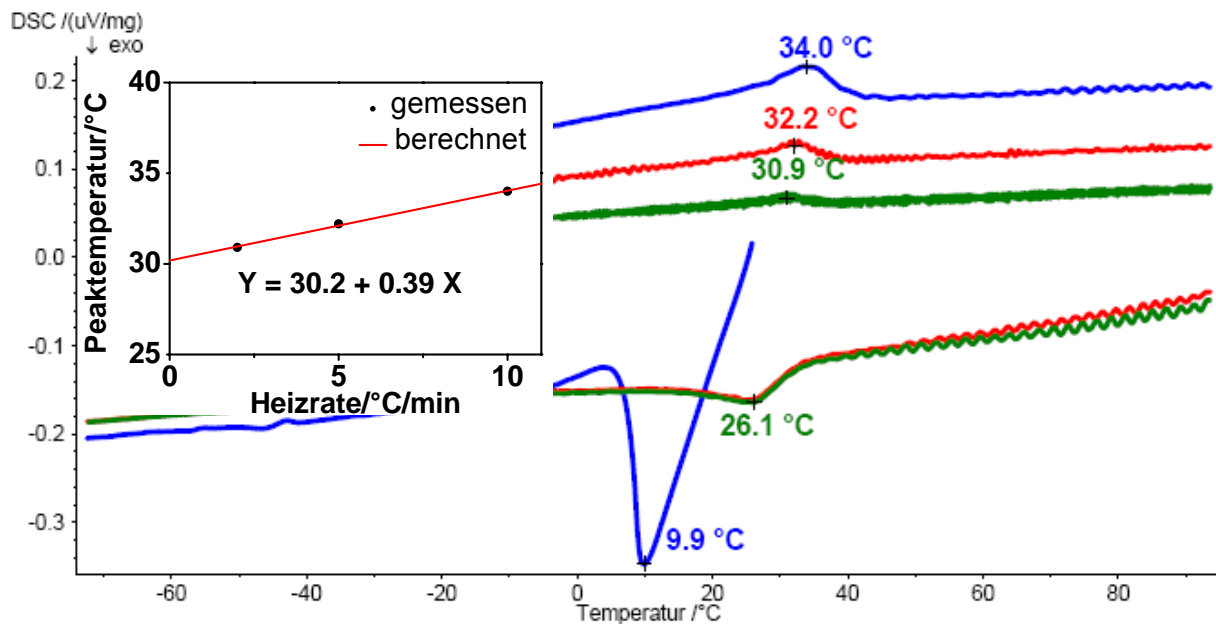


Abbildung V.11.6. Thermogramm von CrPtSi (bei 700 °C getempert) blau: 1. Zyklus: Kühlrate: 10 °C/min, Heizrate: 10 °C/min; rot: 2. Zyklus: Kühlrate 10 °C/min, Heizrate: 5 °C/min; 3. Zyklus : Kühlrate: 10 °C/min, Heizrate: 2 °C/min; Fenster links: extrapolierter linearer Fit der Peaktemperaturen beim Aufheizen

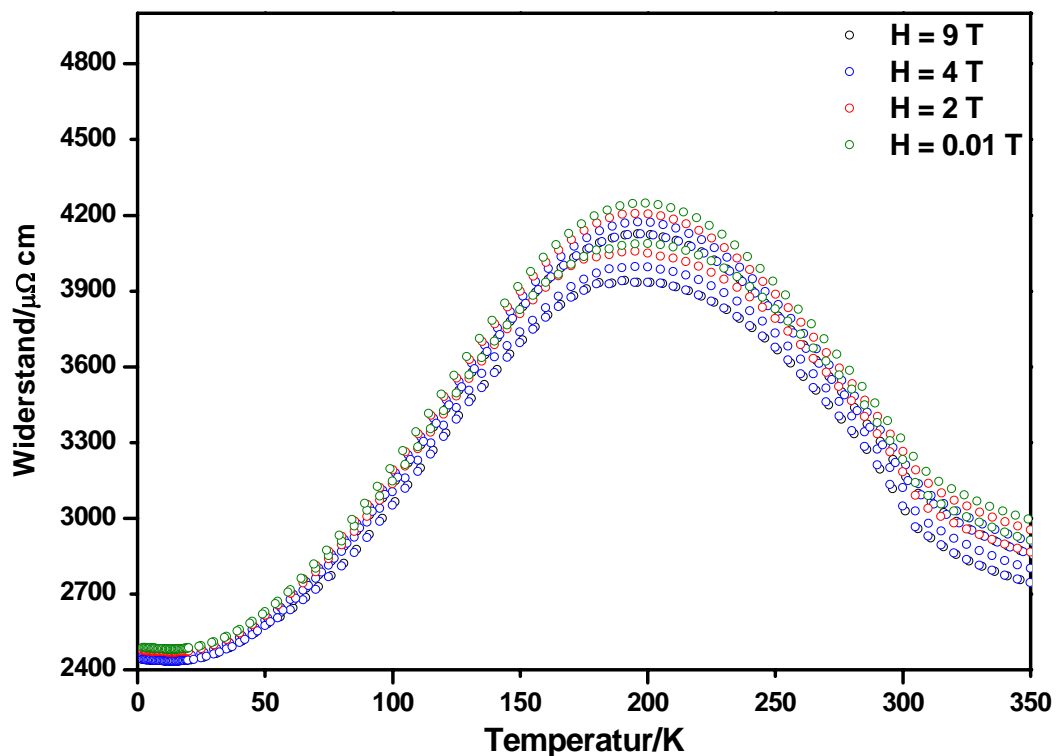


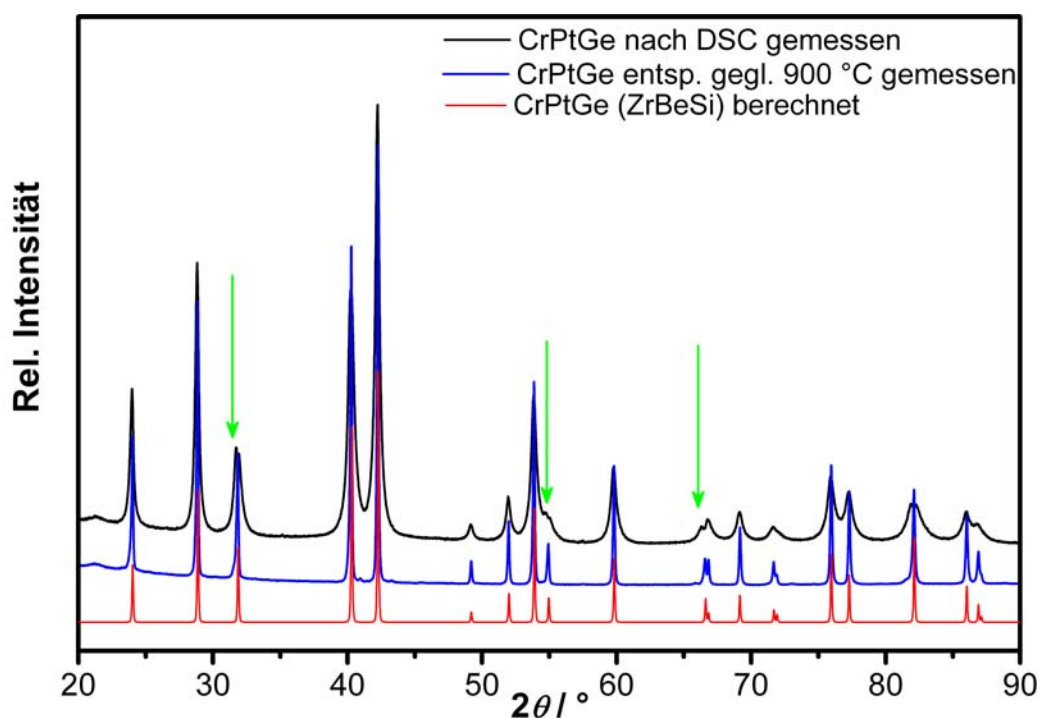
Abbildung V.11.7. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von CrPtSi (as cast-Probe) in Magnetfeldern von 9, 4, 2 und 0.01 T; jeder 5. Datenpunkt dargestellt

V.12. CrPtGe

Es wurden zwei Probenserien der nominellen Zusammensetzung CrPtGe hergestellt, eine wurde bei 700 °C (ca. 500 h) und 900 °C (ca. 160 h) und die andere bei 600 °C (ca. 600 h) getempert.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme aller Proben enthalten Reflexe, die sich mit einer hexagonalen Zelle indizieren lassen und deren Intensitäten eine relative gute Übereinstimmung mit dem anhand des ZrBeSi-Strukturtyps (geordneter Ni_2In -Strukturtyp) berechneten Beugungsdiagramm zeigen. Zu diesen Reflexen treten in den Röntgenpulverdiffraktogrammen der meisten Proben systematisch noch zusätzliche Reflexe auf. In Abbildung V.12.1 sind mit Pfeilen diejenigen Reflexe markiert, bei denen die Aufspaltung am besten beobachtbar ist. In Abbildung V.12.2 wird der (002)-Reflex und eine mehr oder weniger starke Aufspaltung aller bisher gemessenen Beugungsbilder verglichen, die Bezeichnung 1. Serie und 2. Serie bezieht sich auf die zwei hergestellten Probenserien. Ob die strukturelle Änderung von der Tempertemperatur abhängt kann aus den Daten nicht eindeutig geklärt werden, sie zeigen aber den Trend, zu tieferen Glühtemperaturen hin stärkeres Reflex-Splitting aufzuweisen.

Eine Indizierung aller Reflexe liefert niedersymmetrische große Zellen, die nicht zur Aufklärung der strukturellen Situation beitragen konnten. Die Lage aller auftretenden Reflexe lässt sich anhand von zwei hexagonalen Zellen des ZrBeSi-Strukturtyps, die sich hauptsächlich in der Länge des Gitterparameters c unterscheiden beschreiben (Abb. V.12.3).



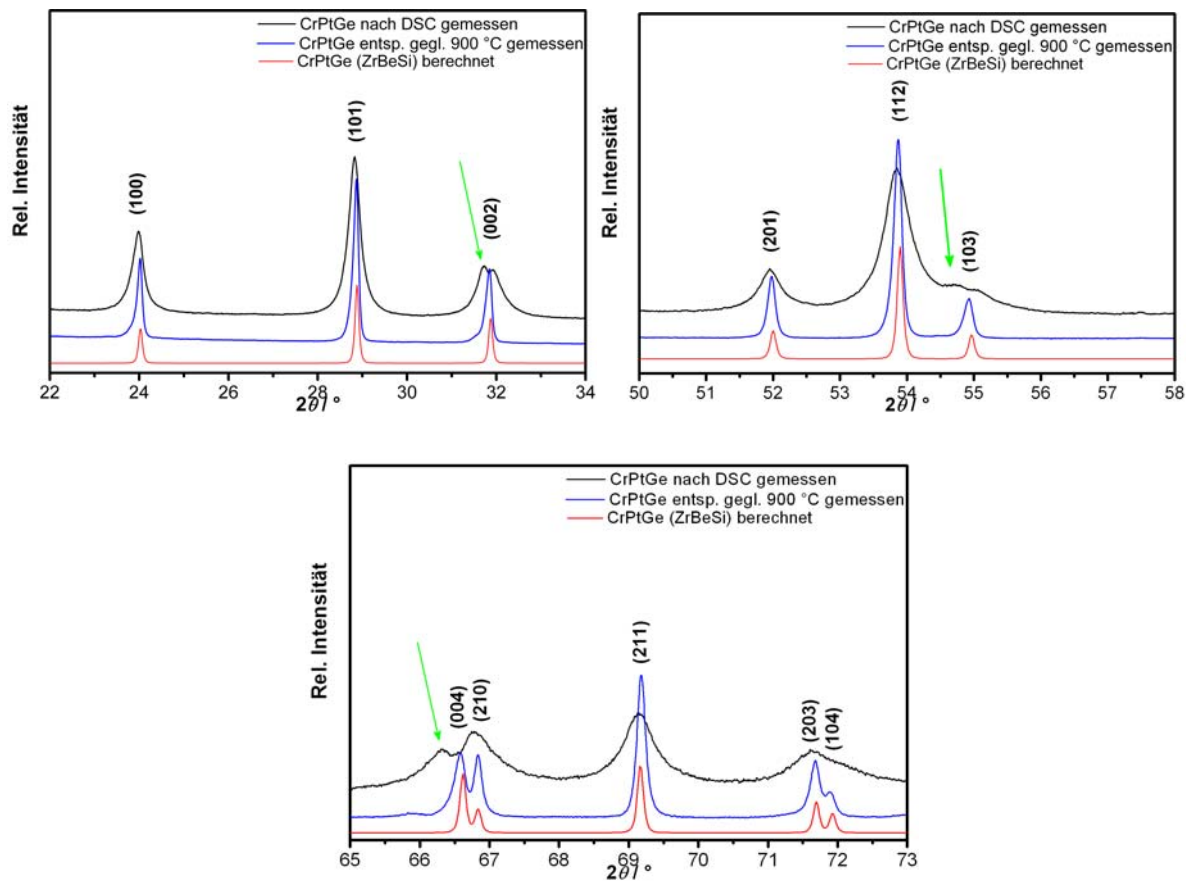


Abbildung V.12.1. Röntgenpulverdiffraktogramm von CrPtGe; schwarz: Probe nach HT-DSC-Messung; blau: as cast-Probe Pulver entspannungsgeglüht bei 900 °C; theoretisches Diffraktogramm (rot) mit ZrBeSi-Strukturtyp berechnet

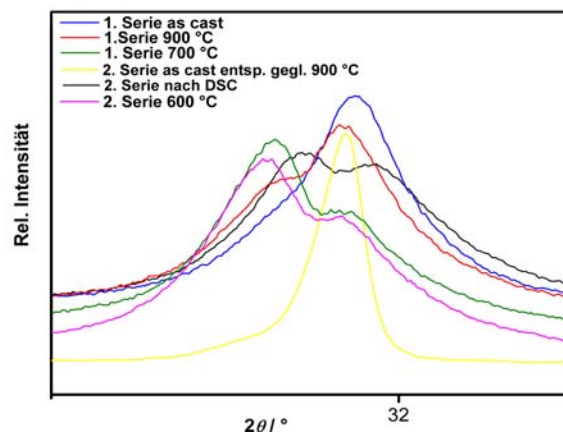


Abbildung V.12.2. (002)-Reflex aller gemessenen Beugungsbilder

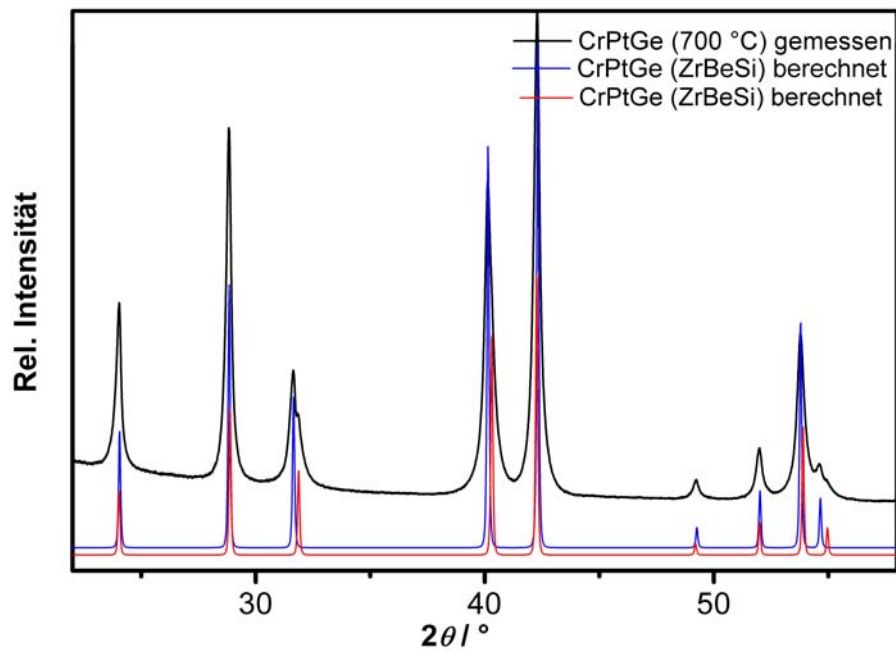


Abbildung V.12.3. Röntgenpulverdiffraktogramm von CrPtGe (bei 700 °C getempert); rot und blau: berechnet CrPtGe (ZrBeSi-Typ) mit unterschiedlichen

In den Gefüge- und REM-Bildern der 900 °C Probe, die (Abb. V.12.4) Aufspaltung der Reflexe aufweist, kann keine zweite Phase entdeckt werden.

Die Messung eines Thermogramms von CrPtGe (as cast 2. Serie) bis 1400 °C (Abb. V.12.5) mit einer Heizrate von 10 °C/min und eine Kühlrate von 10 °C/min zeigt einen kongruenten Schmelzpunkt bei ca. 1059 °C.

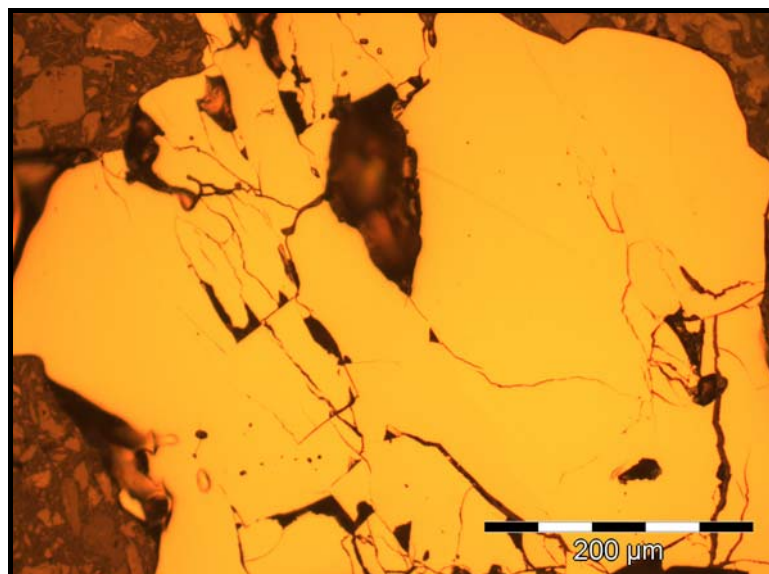


Abbildung V.12.4. Gefügebild von CrPtGe (bei 900 °C getempert) im Hellfeld

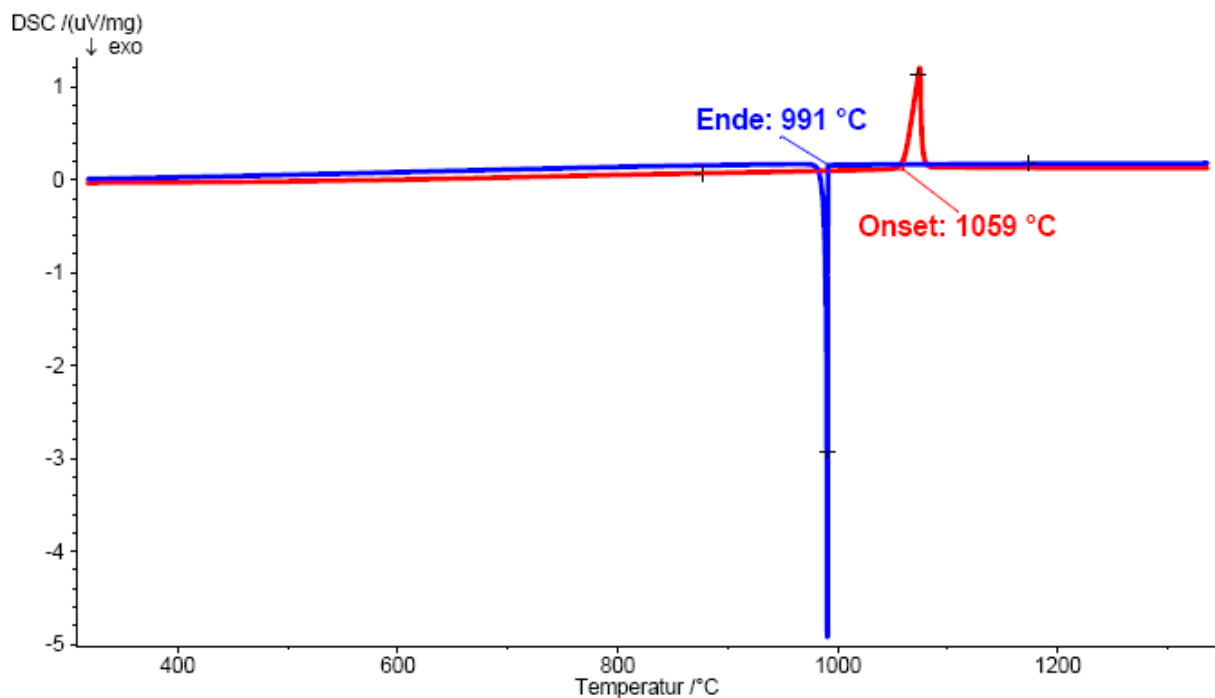


Abbildung V.12.5. Thermogramm von CrPtGe (as cast-Probe); rot: Aufheizkurve: Heizrate: 10°C/min; rot: Abkühlkurve: Kühlrate: 10 °C/min

Es wurden Messungen der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur an einer bei 900 °C (1.Serie), bei 600 °C (2.Serie) getemperten und as cast-Probe (2.Serie) gemessen. Alle Messungen zeigen mindestens eine magnetische Anomalie. Diese tritt in den verschiedenen Proben und bei verschiedenen Feldern unterschiedlich in Erscheinung. Selbst die Temperatur, bei der der Effekt auftritt, zeigt in einer Messung Feldabhängigkeit. Abbildung V.12.6. zeigt die, an der bei 900 °C getemperten Probe, gemessenen Daten. In dieser Messung liegt die Effektemperatur in allen magnetischen Feldern bei ca. 306 K. Das Krümmungsverhalten des „Sprungs“ tritt aber bei 7 Tesla anders in Erscheinung als bei den restlichen gemessenen Feldern. Je nach Probe (Vergleich Abb. V.12.6 mit V.12.7) und magnetischer Feldstärke variiert die Effektemperatur zwischen 236 K und 329 K.

Bei den Messungen eines Thermogramms von 0 °C bis 100 °C an einer bei 900 °C getemperten Probe (Abb. V. 12.8) kann ein endothermer Effekt beim Aufheizen beobachtet werden, der extrapoliert auf 0 °C/min Heizgeschwindigkeit bei einer Peaktemperatur von 18 °C liegt.

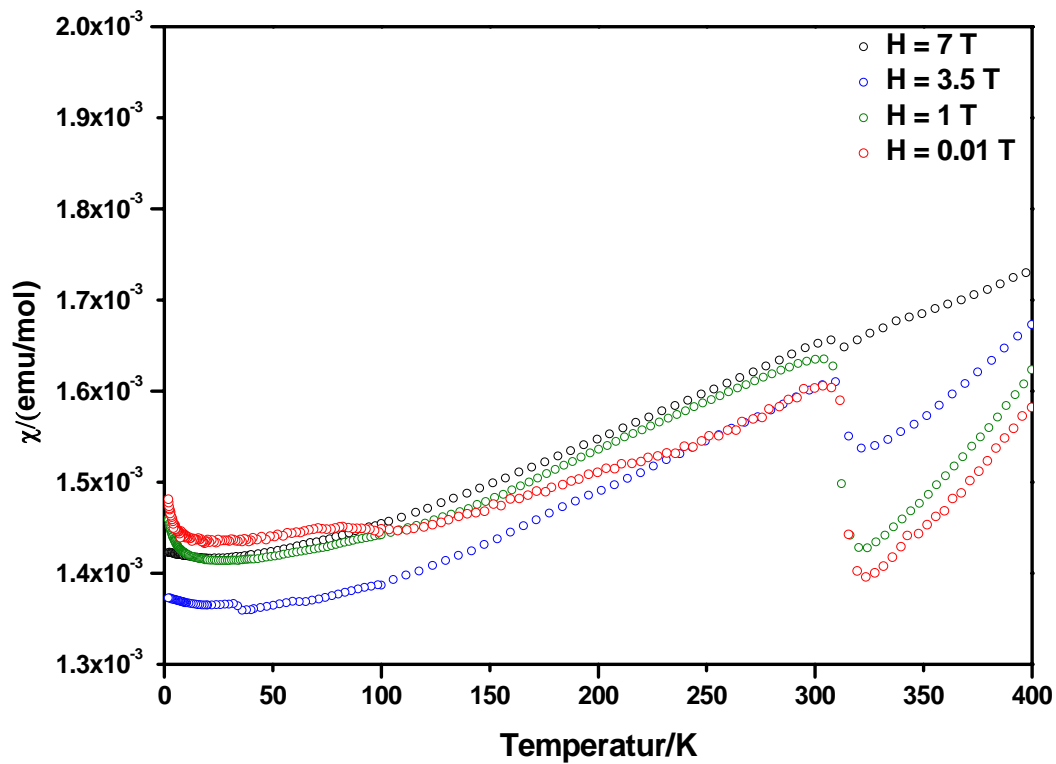


Abbildung V.12.6. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität gemessen an CrPtGe (bei 900 °C getempert, 1.Serie); jeder 2. Datenpunkt dargestellt;

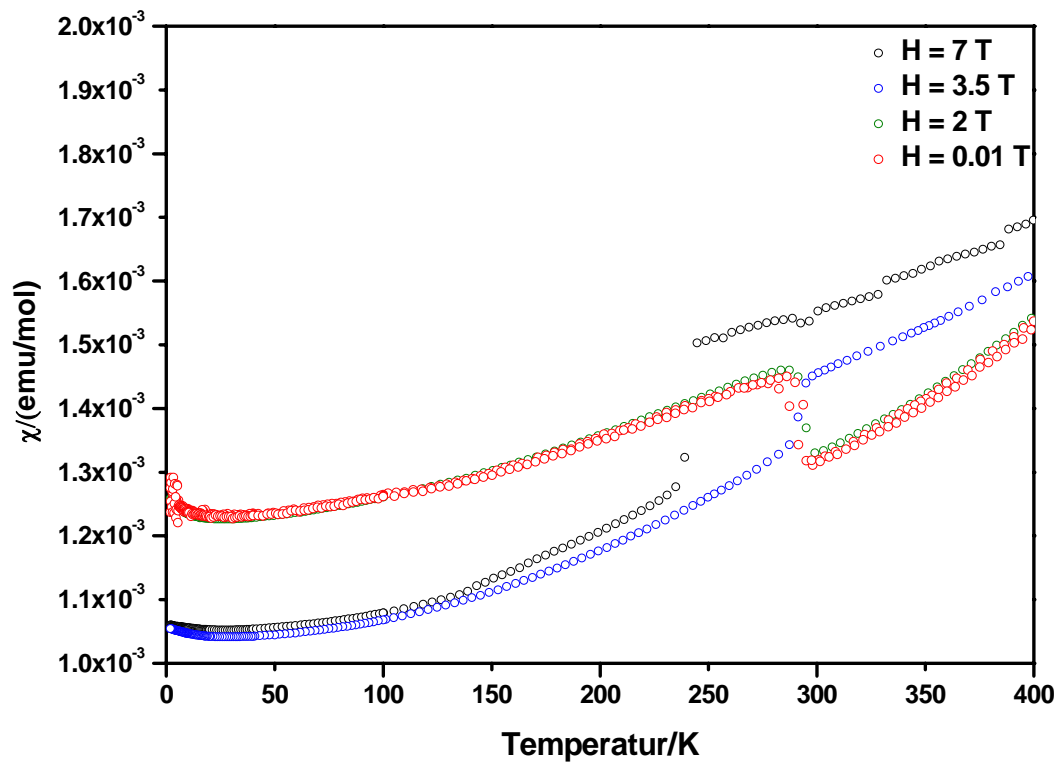


Abbildung V.12.7. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität gemessen an CrPtGe (bei 600 °C getempert, 2.Serie); jeder 2. Datenpunkt dargestellt;

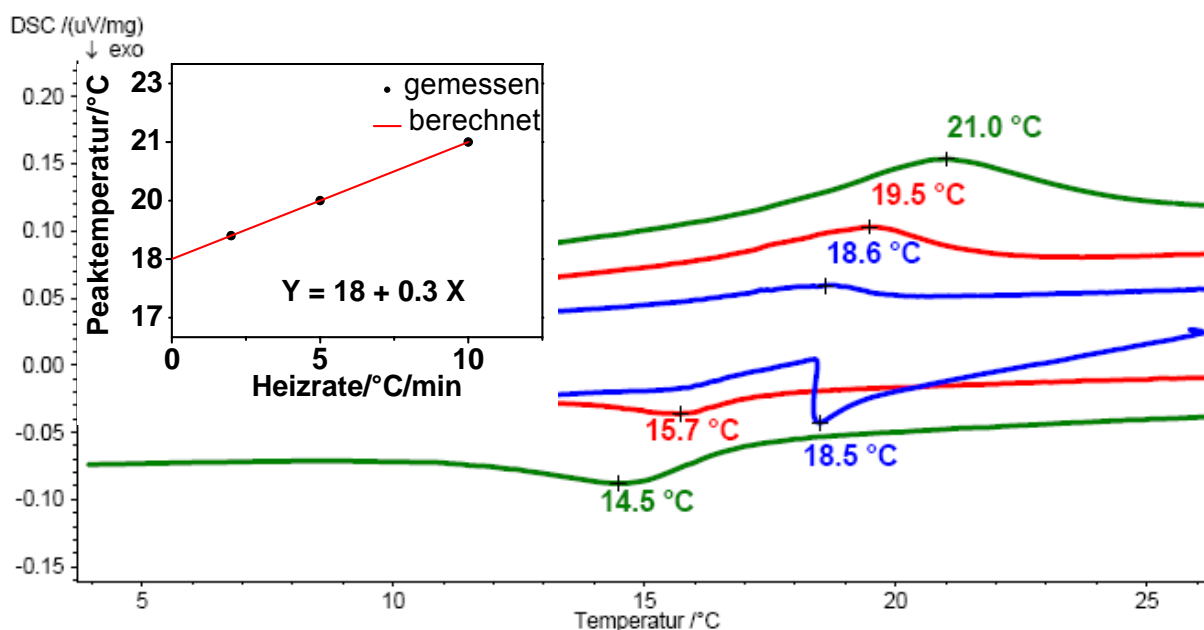


Abbildung V.12.8. Thermogramm von CrPtGe (bei 900 °C getempert, 1. Serie) blau: 1. Zyklus: Kühlrate: 2 °C/min, Heizrate: 2 °C/min; rot: 2. Zyklus: Kühlrate 2 °C/min, Heizrate: 5 °C/min; 3. Zyklus : Kühlrate: 5 °C/min, Heizrate: 10 °C/min; Fenster links: extrapolierter linearer Fit der Peaktemperaturen beim Aufheizen

Der Phasenübergang liegt in der Nähe der Raumtemperatur und die Messung des Hoch-Temperatur-Thermogramms zeigt keinen Effekt, der im Zusammenhang mit dem Ursprung der strukturellen Änderung steht. Um zu prüfen, ob die zu erkennende Aufspaltung im Reflexprofil Temperaturabhängigkeit zeigt, wurde in-situ Röntgenbeugung bis zu 100 °C durchgeführt. Obwohl die Aufnahmen ein niedriges Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen ist im Vergleich des (002)-Reflexes, der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Diffraktogramme zu erkennen, dass die Aufspaltung bei höherer Temperatur verschwindet (Abb. 12.9).

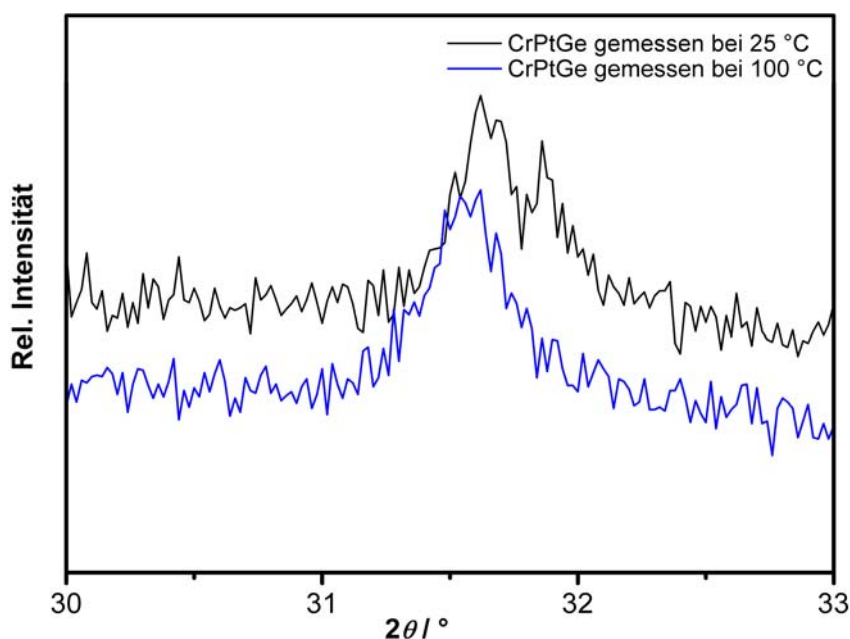


Abbildung V.12.9. (002)-Reflex gemessen an CrPtGe (900 °C, 1. Serie); in-situ Messung bei 100 °C; schwarz: in-situ Messung bei 25 °C

Widerstandsmessungen wurden an einer bei 600 °C getemperten Probe (2. Serie) in magnetischen Feldern von (0.01, 2, 4 und 9 Tesla) durchgeführt (Abb. V.12.10). Ein Effekt tritt bei 292 K in Erscheinung und liegt damit im Temperaturbereich der im Thermogramm auftretenden Anomalie. Seine Lage zeigt keine Feldabhängigkeit. Der Restwiderstand ist im Anhang in Tabelle IX.7 angegeben.

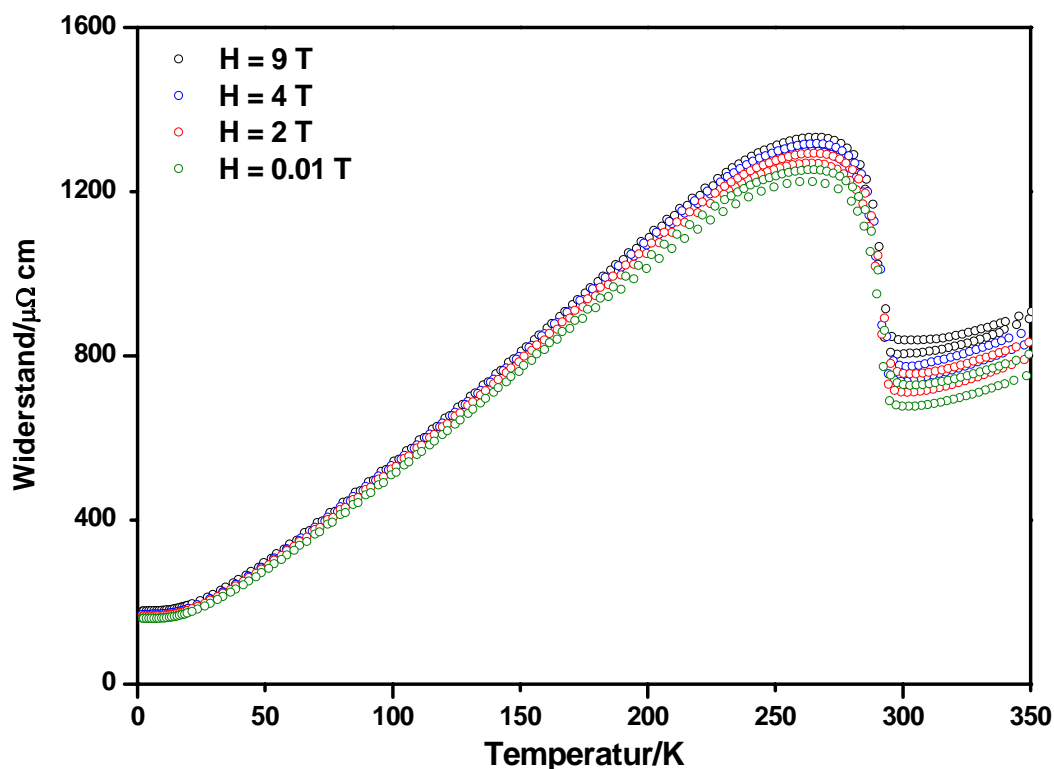


Abbildung V.12.10. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von CrPtGe (bei 600 °C getempert) in Magnetfeldern von 9, 4, 2 und 0.01 T; jeder 5. Datenpunkt dargestellt

V.13. MoPtSi, MoPtGe, WPtSi, WPtGe

Die Reflexe der Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben mit der nominellen Zusammensetzung MoPtSi (bei 700 (ca. 500 h) und 900 °C (ca. 160 h) getempert), MoPtGe (bei 700 °C (ca. 500 h) getempert), WPtSi (bei 800 °C (ca. 300 h) getempert) und WPtGe (bei 800 °C getempert) und der entsprechenden as cast-Proben konnten anhand der berechneten Diffraktogramme der binären Randphasen fast vollständig identifiziert werden. Da in diesen Systemen keine Verbindungen der nominellen Zusammensetzung 1:1:1 aufgetreten sind, wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse der qualitativen röntgenographischen Phasenanalysen sind in Tabelle V.13.1 kurz zusammengefasst.

Tabelle V.13.1. Qualitative röntgenographische Phasenanalyse der Proben MoPtSi (900 °C), MoPtGe (700 °C), WPtSi (800 °C), WPtGe (800 °C); x: unbekannte Phase; in Klammer: rel. Intensität des stärksten Reflexes

Probe	MoPtSi	MoPtGe	WPtSi	WPtGe
Phasen	Mo ₅ Si ₃ , Pt ₂ Si, x (1%)	Mo ₃ Pt, PtGe, x (8%)	W, PtSi	W, PtGe, x (5%)

V.14. MnPtSi

Proben der nominellen Zusammensetzung MnPtSi wurden bei 700 °C (ca. 500 h) und 900 °C (ca. 160 h) getempert. Die Diffraktogramme aller Proben waren einphasig und die Intensität der Reflexe der Hauptphase zeigt gute Übereinstimmung mit dem Diffraktionsmuster des TiNiSi-Strukturtyps (Abb.14.1). Aus zeitlichen Gründen konnte noch kein Einkristall gemessen werden. Die Gitterparameter, die anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms einer bei 900 °C getemperten Probe mit internem Standard LaB₆ bestimmt wurden sind: $a = 6.2500(3) \text{ \AA}$; $b = 3.8208(2) \text{ \AA}$; $c = 7.2664(3) \text{ \AA}$; $V = 173.52(2) \text{ \AA}^3$.

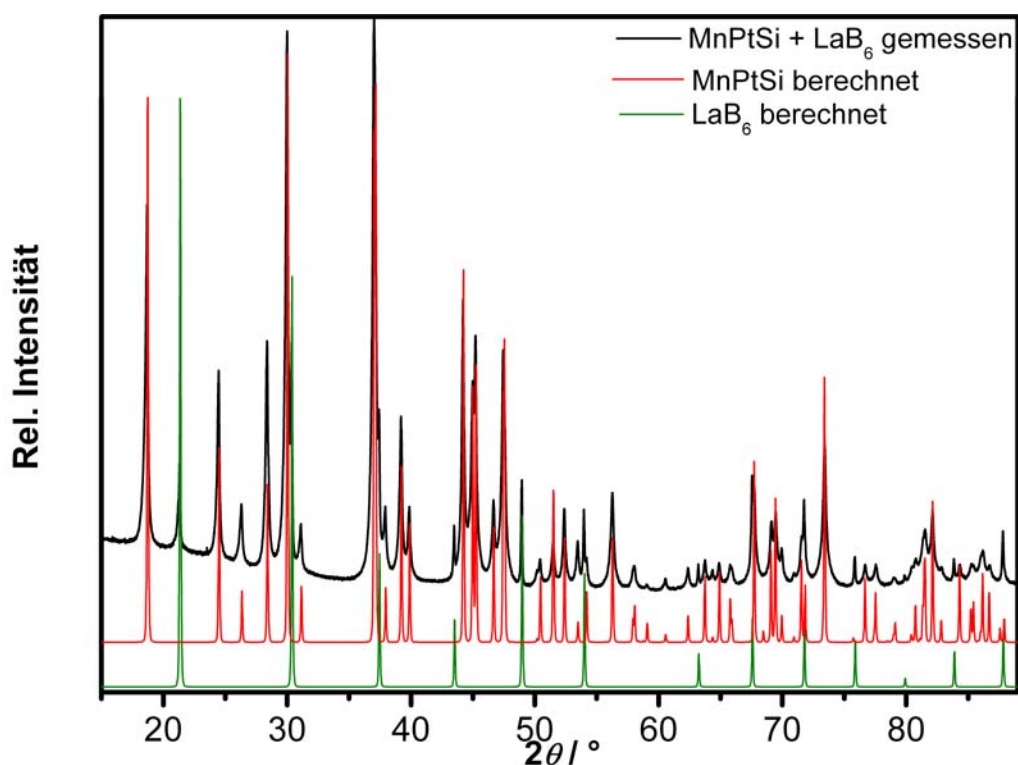


Abbildung V.14.1. Röntgenpulverdiffraktogramm von MnPtSi (bei 900 °C getempert); theoretisches Diffraktogramm (rot) mit TiNiSi-Strukturtyp berechnet

Es wurde ein Thermogramm von 400 °C bis 1400 °C an MnPtSi (as cast, laut röntgenographischer Phasenanalyse einphasig) mit 2 °C/min Heizgeschwindigkeit bis 1000 °C, 5 °C/min Heizgeschwindigkeit bis 1400 °C und 5 °C/min Kühlgeschwindigkeit gemessen (Abb. V.14.2). Es kann ein Effekt beobachtet werden

der bei einer Onset-Temperatur von ca. 1098 °C liegt und einem kongruenten Schmelzpunkt zuzuordnen ist.

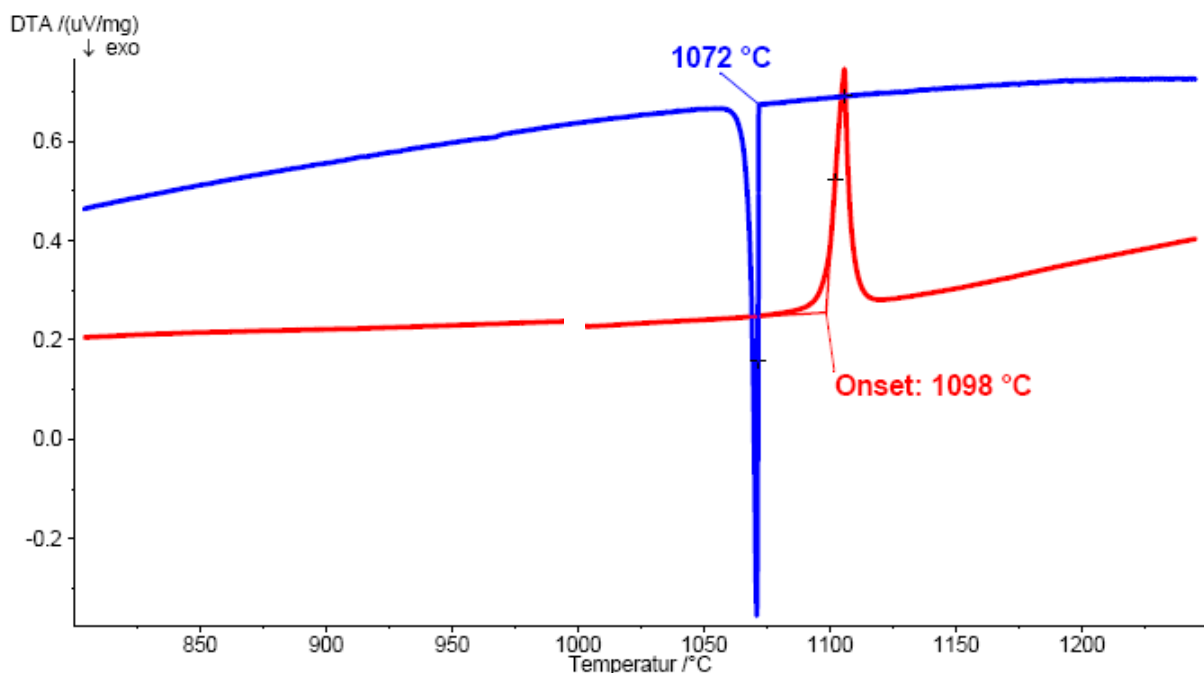


Abbildung V.14.2. Thermogramm von MnPtSi (as cast-Probe); rot: Aufheizkurve: Heizrate bis 1000 °C: 2 °C/min, ab 1000 °C: 5 °C/min; blau: Abkühlkurve: Kühlrate: 5 °C/min

Aus den magnetischen Messungen an einer as cast-Probe geht hervor, dass MnPtSi Metamagnetismus aufweist. Es findet eine magnetische Phasenumwandlung von wahrscheinlich antiferromagnetischer zu ferromagnetischer Ordnung statt. Der Phasenübergang ist temperatur- und feldabhängig. In Abbildung V.14.3 ist zu erkennen, dass die bei niedrigen Temperaturen feldunabhängige Suszeptibilität mit steigender Temperatur plötzliche Feldabhängigkeit zeigt. Die feldabhängige Magnetisierungsmessung (Abb. V.14.4) zeigt weiters, dass bei 330 K ferromagnetische Ordnung vorliegt. Die bei tieferen Temperaturen gemessenen Kurven zeigen erst ab einer gewissen Feldstärke ferromagnetisches Verhalten. Die Sättigungsmagnetisierung bei 1.8 K liegt bei ungefähr 2.9 μB . Trägt man die Magnetisierung gegen die Temperatur auf (Abb. V.14.5), so kann die Curie Temperatur bei 0.2 T zu ca. 352 K bestimmt werden.

Anhand der Daten der temperaturabhängigen Widerstandsmessung (Abb. V.14.6) in unterschiedlich starken Magnetfeldern ($H = 0.01, 2, 4$ und 9 T) kann keine Feldabhängigkeit des Widerstands beobachtet werden. Die Probe zeigt gut metallisches Temperaturverhalten des Widerstands. Die charakteristischen Werte sind im Anhang in Tabelle IX. 7 angegeben.

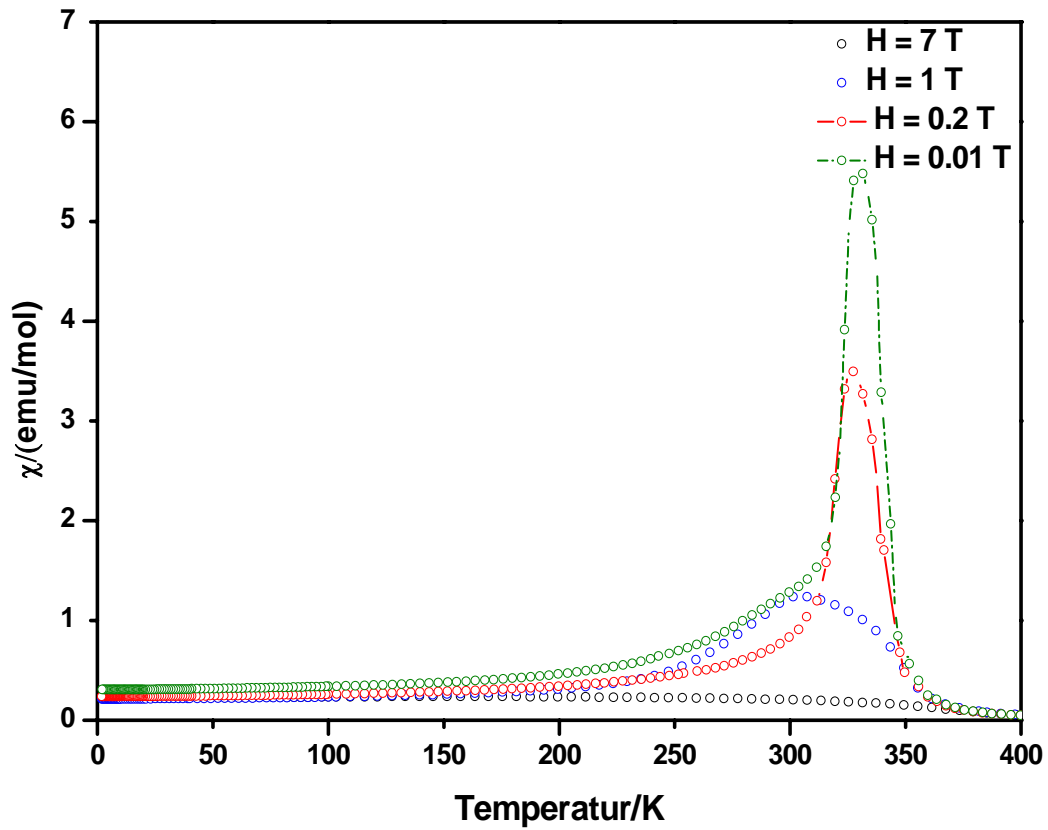


Abbildung V.14.3. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität gemessen an MnPtSi (as cast-Probe); jeder 2. Datenpunkt dargestellt;

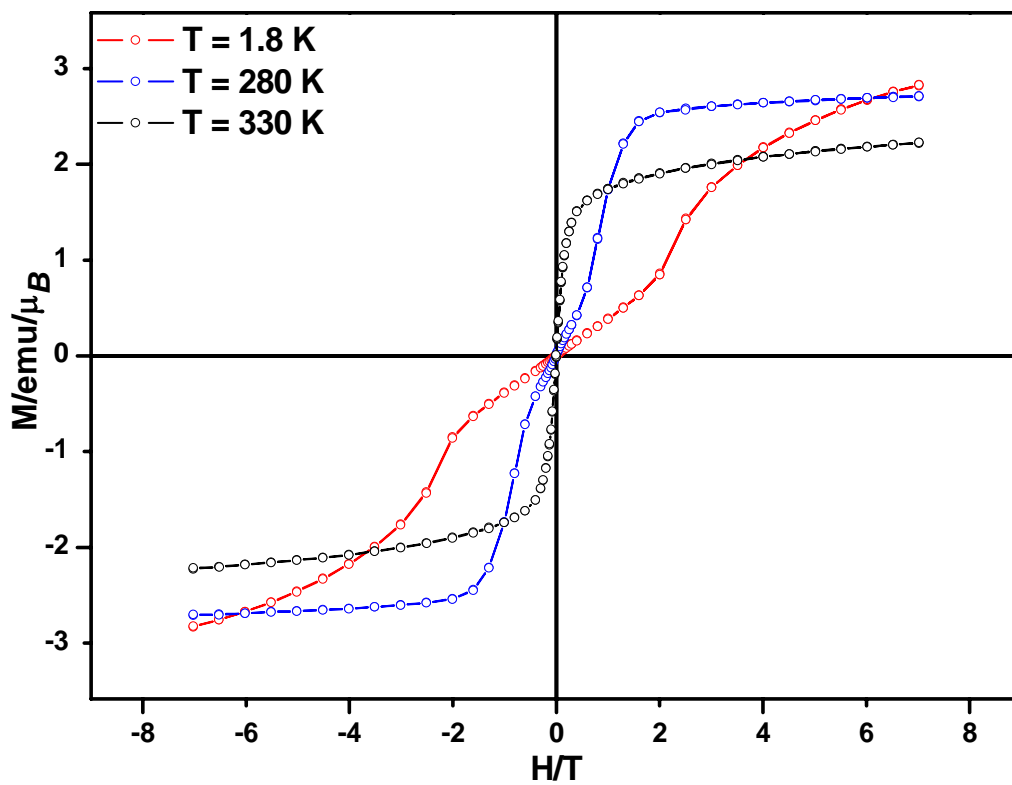


Abbildung V.14.4. Feldabhängigkeit der Magnetisierung gemessen an MnPtSi (as cast-Probe);

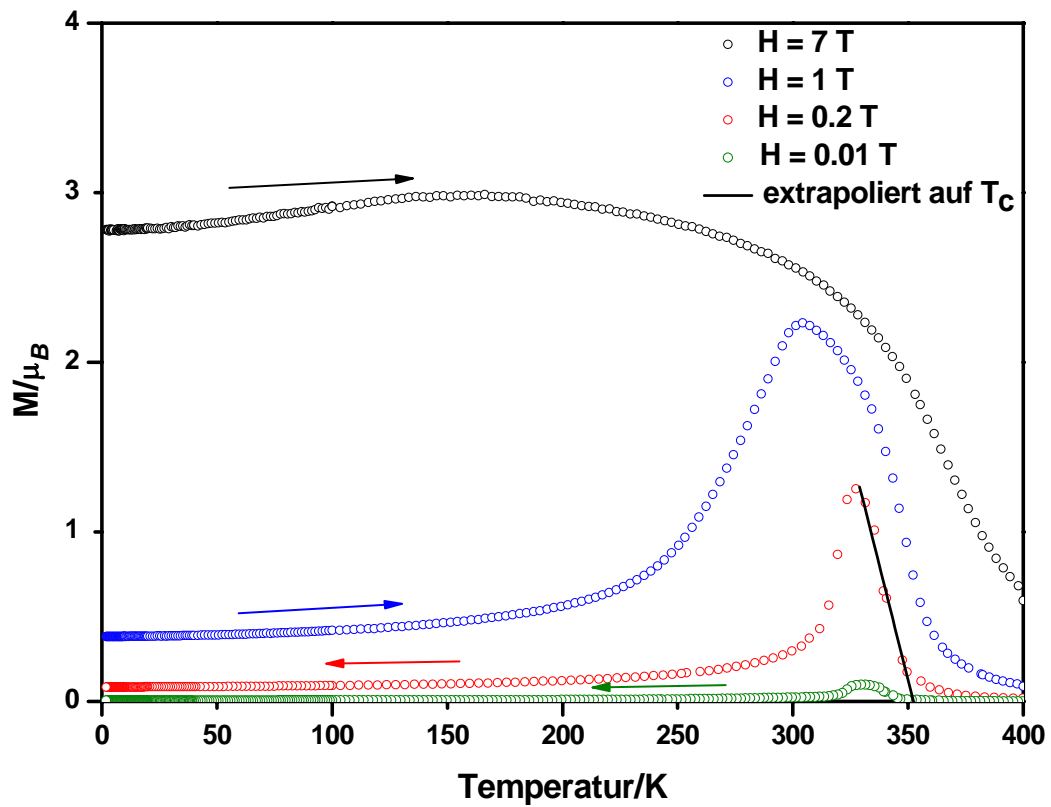


Abbildung V.14.5. Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung gemessen an MnPtSi (as cast-Probe); die Pfeile zeigen, ob im Heizen oder im Kühlen gemessen wurde

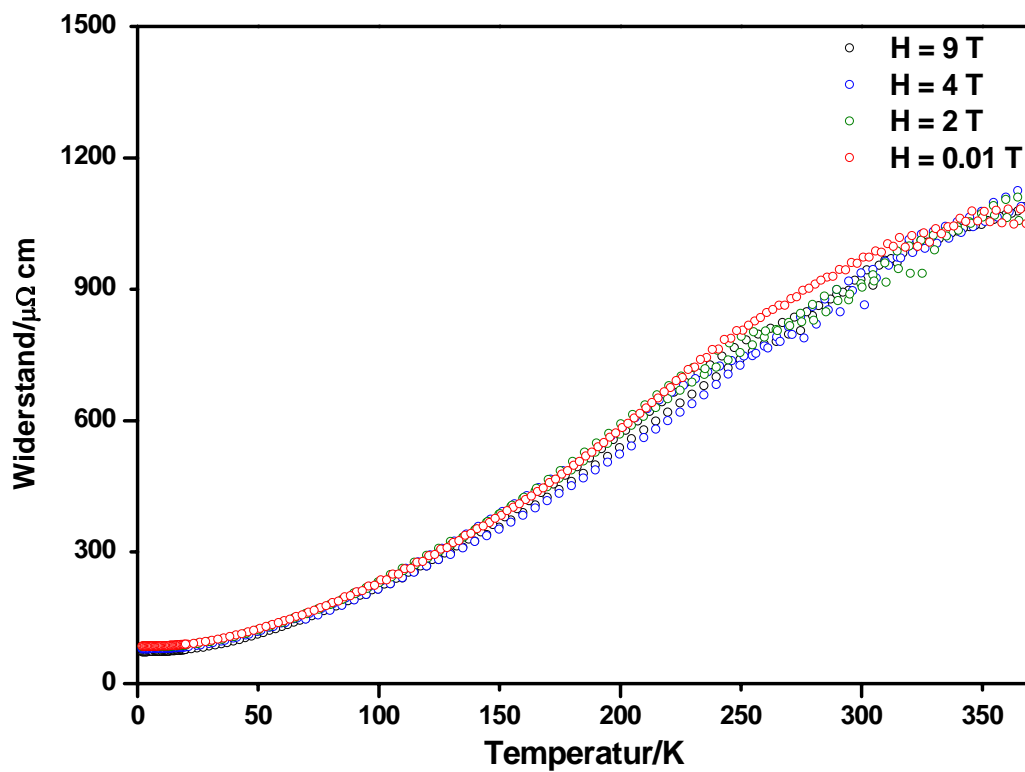


Abbildung V.14.6. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands in Magnetfeldern von 9, 4, 2 und 0.01 T; gemessen an MnPtSi (as cast-Probe); jeder 5. Datenpunkt dargestellt

V.15. MnPtGe

Es wurde eine Probenpille aus den Elementen im stöchiometrischen Verhältnis 1:1:1 zusammengeschmolzen. Es waren Verluste bei der Reaktion im Lichtbogenofen (LBO) beobachtbar. Die Probe wies eine sehr hohe Sprödigkeit auf, so dass sie bei der Handhabung und dem Transport in Stücke/Pulver zerfiel. Um Kristalle zu erhalten wurde ein Teil der Probe bei 1000 °C getempert in 3 Tagen auf 850 °C gekühlt und bei 850 °C mindestens 160 h getempert. Auf Grund eines technischen Defekts des Ofens kühlte die Probe nach ca. 160 h im Ofen auf Raumtemperatur ab. Um das Teilen der Proben zu umgehen, wurden 4 weitere Proben der Zusammensetzung MnPtGe hergestellt, wobei die Proben bei denen Reaktionsverluste beobachtet werden konnten bei 700 °C (ca. 500 h) und 800 °C (ca. 300 h) und die homogener reagierten Proben bei 600 °C (ca. 600 h) und 870 °C (ca. 160 h) getempert wurden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme ließen sich anhand von drei Zellen indizieren. In Tabelle V.15.1 sind die anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme identifizierten Phasen, mit einem Index, der das Kristallsystem beschreibt, der jeweiligen Proben gelistet.

Die kubische Phase konnte als bisher unbekannte $\text{Pt}_7\text{Mn}_4\text{Ge}_6$ -Verbindung ($\text{Re}_7\text{U}_4\text{Si}_6$ -Strukturtyp) identifiziert werden.

Tabelle V.15.1. Phasenanalyse der Röntgenpulverdiffraktogramme aller MnPtGe Proben anhand des Kristallsystems (o = orthorhombisch, c = kubisch, h = hexagonal), x: unbekannte Phase; in Klammer: rel. Intensität des stärksten Reflexes

Probe	Hauptphase	Nebenphase
as cast	P_o (HT-MnPtGe)	P_c ($\text{Pt}_7\text{Mn}_4\text{Ge}_6$)
langsam abgekühlt	P_h (TT-MnPtGe)	P_c ($\text{Pt}_7\text{Mn}_4\text{Ge}_6$), x(5%)
600 °C	P_h (TT-MnPtGe)	
700 °C	P_o (HT-MnPtGe)	P_c ($\text{Pt}_7\text{Mn}_4\text{Ge}_6$)
800 °C	P_o (HT-MnPtGe)	P_c ($\text{Pt}_7\text{Mn}_4\text{Ge}_6$)
870 °C	P_o (HT-MnPtGe)	

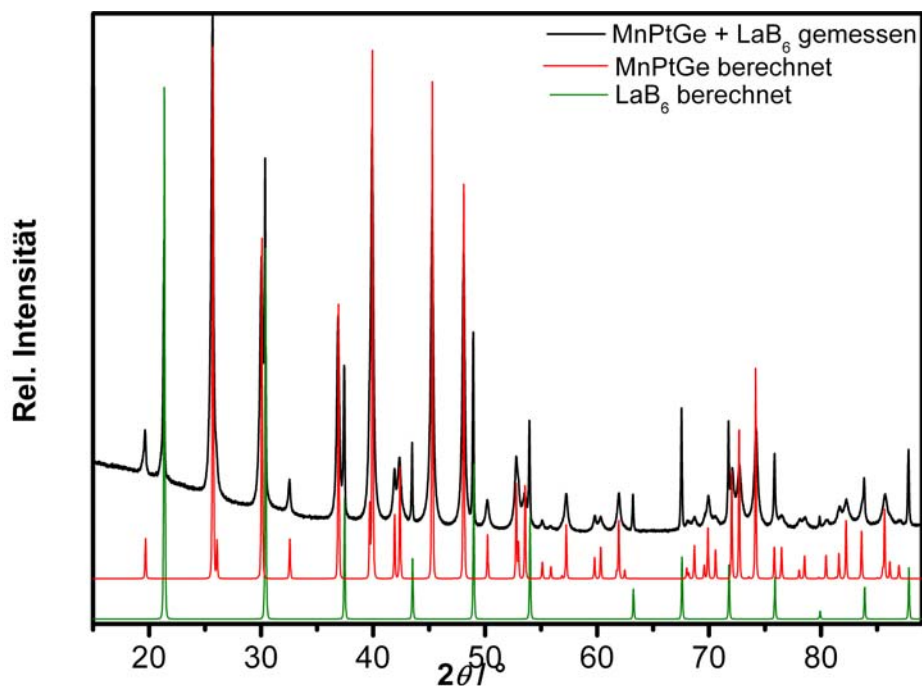


Abbildung V.15.1. Röntgenpulverdiffraktogramm von MnPtGe (bei 600 °C getempert); theoretisches Diffraktogramm (rot) mit HfRhSn-Strukturtyp (Mg_2Ga -Strukturtyp) berechnet

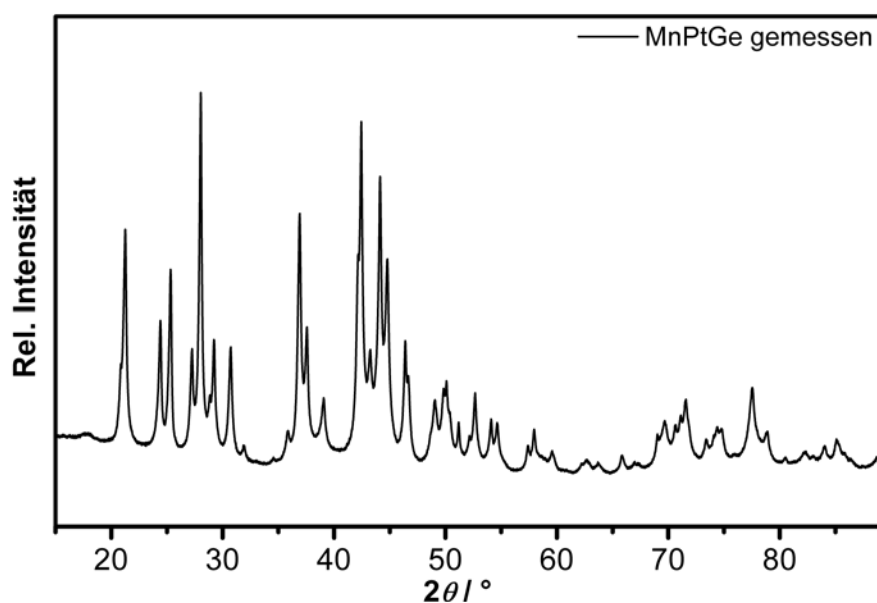


Abbildung V.15.2. Röntgenpulverdiffraktogramm von MnPtGe (bei 870 °C getempert);

Die Struktur der hexagonalen Tieftemperaturmodifikation von MnPtGe (Abb. V.15.1) konnte anhand des HfRhSn-Strukturtyps (Mg_2Ga -Strukturtyp; VI.2) aus Pulverdaten verfeinert werden. Die Ergebnisse sind in den Tabellen V.15.2 bis V.15.4 angegeben. Aus der Probe, die bei 870 °C getempert wurde, konnte ein Einkristall isoliert werden, der bisher aus zeitlichen Gründen noch nicht gemessen werden konnte. Anhand der Pulverdaten (Abb.15.2) konnte kein Strukturtyp gefunden werden, mit dessen Daten ein theoretisches Beugungsbild berechnet werden konnte, welches das Reflexmuster der Hochtemperaturmodifikation zufriedenstellend beschreibt.

Tabelle V.15.2. Kristallographische Daten von TT-MnPtGe

Zusammensetzung	MnPtGe
Raumgruppe	$P\bar{6}2c$
Pearson-Symbol	$hP18$
Formeleinheiten per Einheitszelle, Z	6
Gitterparameter	
$a/\text{\AA}$	6.9291(3)*
$c/\text{\AA}$	6.8369(4)*
$V/\text{\AA}^3$	284.28(4)
Kalkulierte Dichte, $\rho/\text{g cm}^{-3}$	11.306(2)
Diffractionssystem	Huber G670
Detektor	Imaging Plate
Strahlung, $\lambda/\text{\AA}$	$\text{CuK}\alpha_1$ 1.54060
$R(I)$	0.059
$R(P)$	0.082

* Gitterparameter anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms (MnPtGe; 600 °C) mit internem Standard LaB₆ bestimmt

Tabelle V.15.3. Interatomare Abstände in TT-MnPtGe

Atome	$d, \text{\AA}$
Mn-	1 Pt2 2.731(1)
	2 Pt1 2.7565(7)
	2 Pt1 2.7639(9)
	2 Ge 2.8371(9)
	2 Ge 2.8382(9)
	2 Ge 3.1186(9)
Pt1-	2 Mn 3.299(1)
	3 Ge 2.5207(4)
	3 Mn 2.7565(7)
	3 Mn 2.7639(9)
	1 Pt1 2.8516(3)
Pt2-	6 Ge 2.5983(3)
	3 Mn 2.731(1)
	2 Pt2 3.4185(1)
Ge-	2 Pt1 2.5207(4)
	2 Pt2 2.5983(3)
	2 Mn 2.8371(9)
	2 Mn 2.8382(9)
	2 Mn 3.1186(9)
	2 Ge 3.3896(5)

Tabelle V.15.4. Atompositionen und Auslenkungsparameter für TT-MnPtGe

Atom	Lage	x	y	z	B_{iso}
Mn	6 h	0.4131(1)	0.3719(2)	1/4	0.85(3)
Pt	4 f	1/3	2/3	0.04146(3)	0.949(6)
Pt	2 b	0	0	1/4	1.04(1)
Ge	6 g	0.2824(1)	0	0	0.88(2)

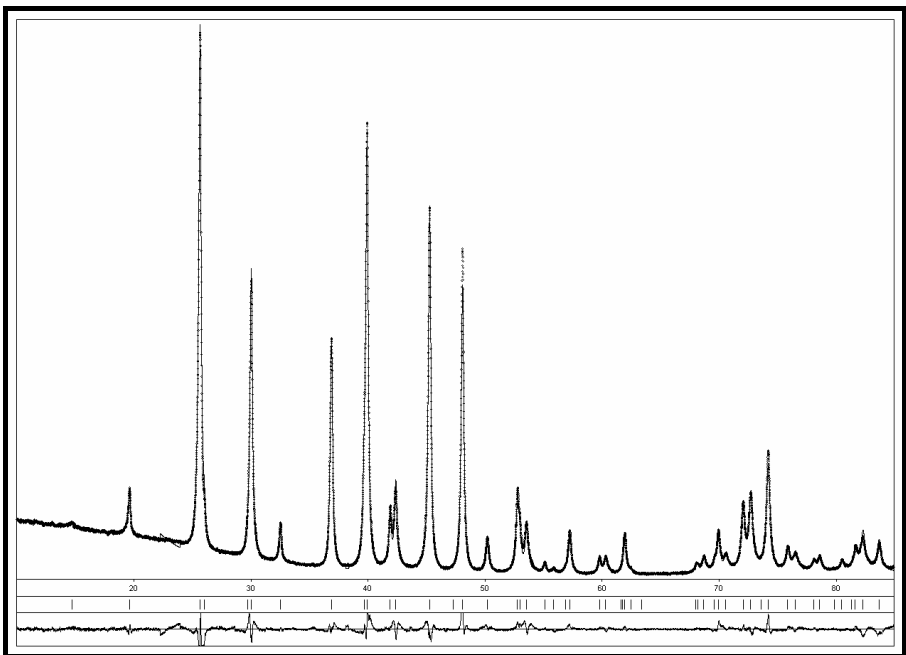


Abbildung V.15.3. Punkte: gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von MnPtGe (bei 600 °C getempert); Linie: Berechnetes Profil; untere Kurve: Differenz zwischen berechneten und gemessenen Intensitäten

Ein Thermogramm (Abb. V.15.4) wurde an der von 850 °C langsam abgekühlten Probe gemessen (Zusammensetzung laut röntgenographischer Phasenanalyse: siehe Tab. V.15.1). Die Probe schmilzt bei einer Onset-Temperatur von ca. 889 °C. Der Phasenübergang von der Tieftemperaturmodifikation zur Hochtemperaturmodifikation tritt bei einer Onset-Temperatur von 628 °C als endothermer Effekt in Erscheinung. Es treten einige Effekte auf, deren Ursprung anhand der bisher gemessenen Daten nicht interpretiert werden können.

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden an einer bei 600 °C und 870 °C getemperten Probe gemessen. Die Tieftemperaturmodifikation von MnPtGe ist ferromagnetisch mit einer Curie-Temperatur von 440 ± 20 K und einer Sättigungsmagnetisierung von ca. $3.3 \mu_B$. Abbildungen V.15.5 und V.15.6 zeigen die Magnetisierungskurven als Funktion der Temperatur und der magnetischen Feldstärke.

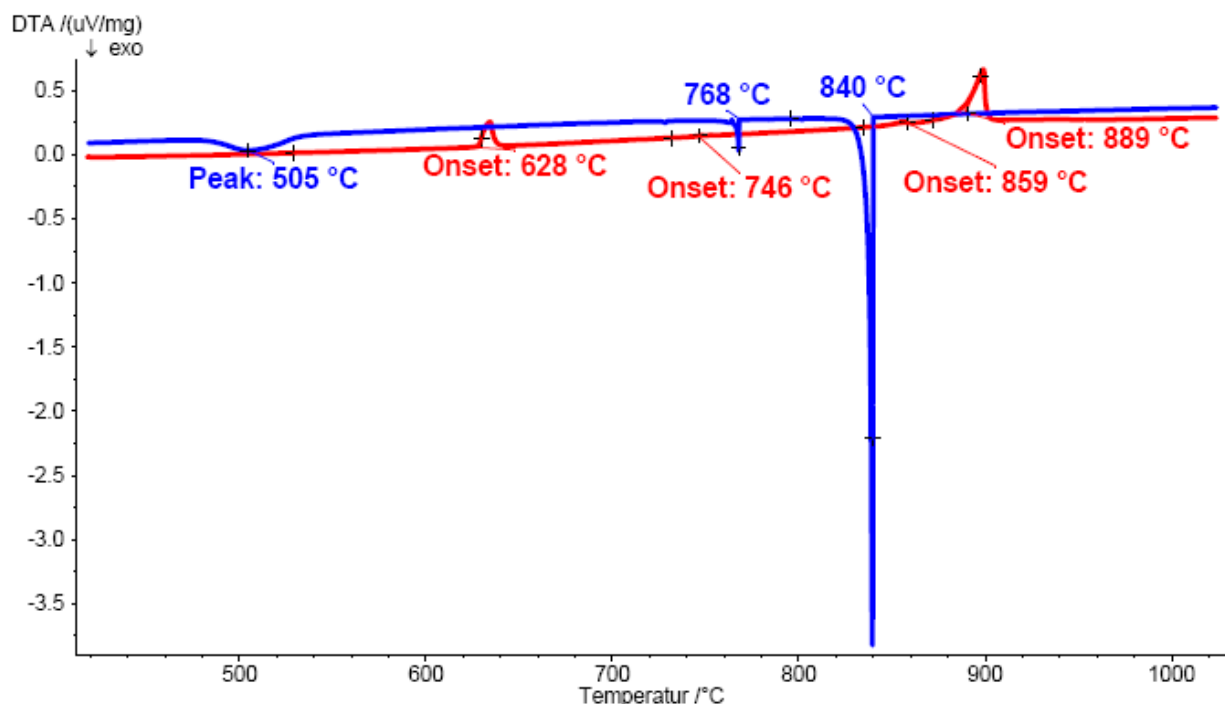


Abbildung V.15.4. Thermogramm von MnPtGe (langsam abgekühlt); rot: Aufheizkurve: Heizrate: 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; blau: Abkühlkurve: Kühlrate: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

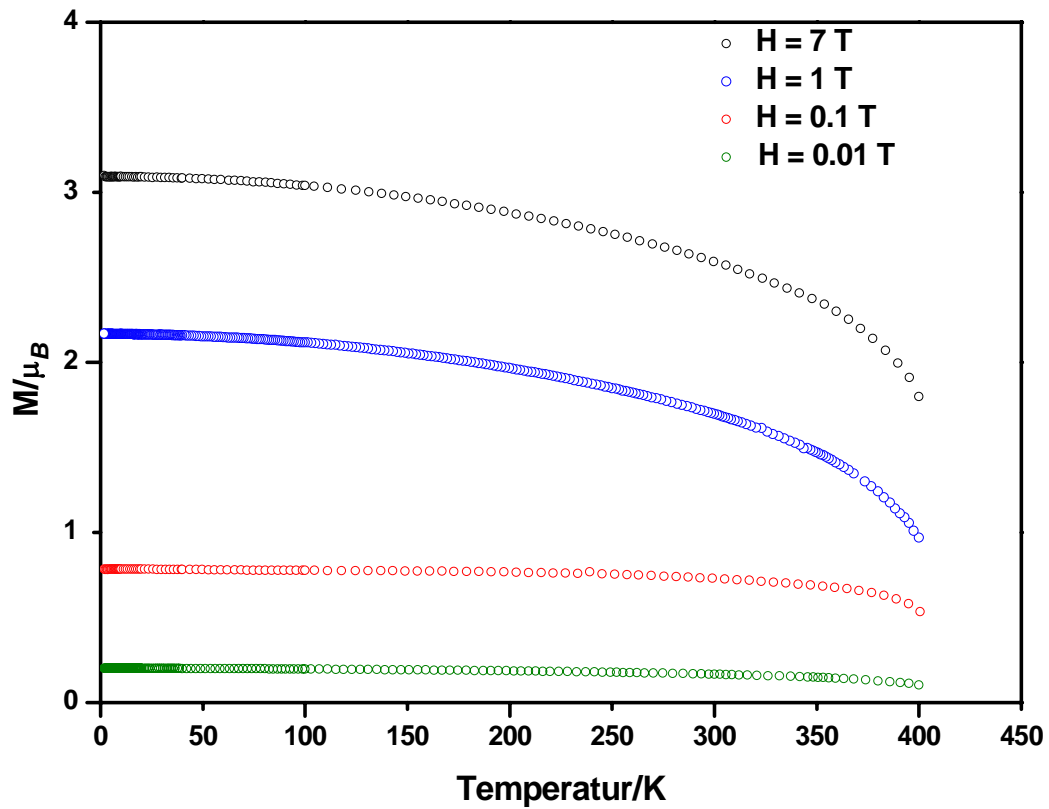


Abbildung V.15.5. Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von MnPtGe (bei 600 °C getempert)

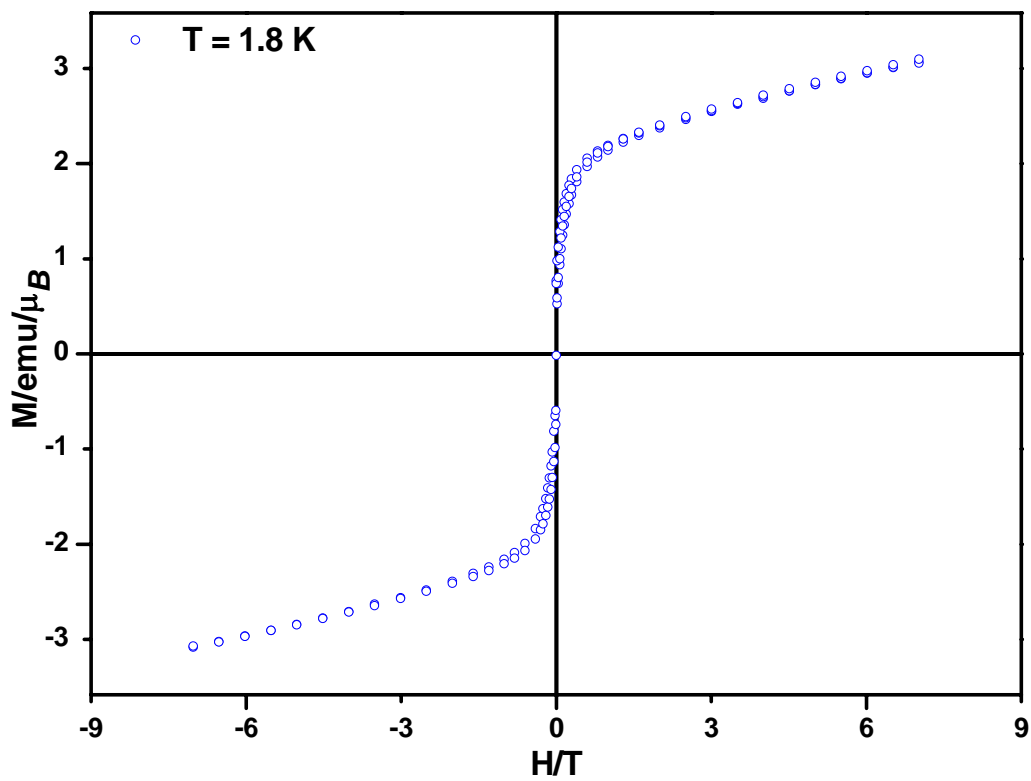


Abbildung V.15.6. Feldabhängigkeit der Magnetisierung von MnPtGe (bei 600 °C getempert)

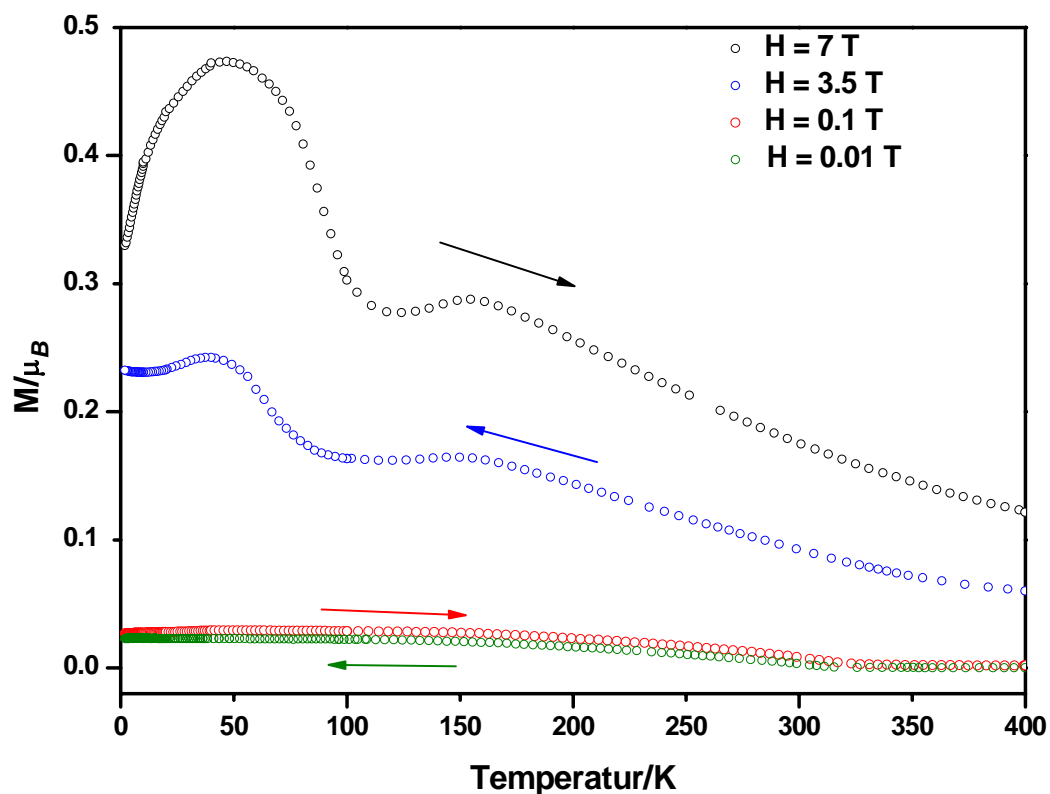


Abbildung V.15.7. Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von MnPtGe (bei 870 °C getempert); die Pfeile zeigen, ob im Heizen) oder im Kühlen gemessen wurde

Die bei 870 °C geprüfte Probe enthält ferromagnetische Verunreinigungen die anhand der Magnetisierungs-Feldstärke-Daten auf ca. 2 Gew. % abgeschätzt werden können. Die Magnetisierung aufgetragen gegen die Temperatur zeigt einen ungewöhnlichen Verlauf sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen im Feld (Abb. V.15.7), der anhand der bisher gemessenen Daten noch nicht interpretiert werden kann.

Der Schliff der langsam abgekühlten Probe (Abb. V. 15.8) zeigt im polarisierten Licht magnetische Bezirke, deren Wanderung bei Anlegen eines Stabmagneten beobachtet werden konnte.

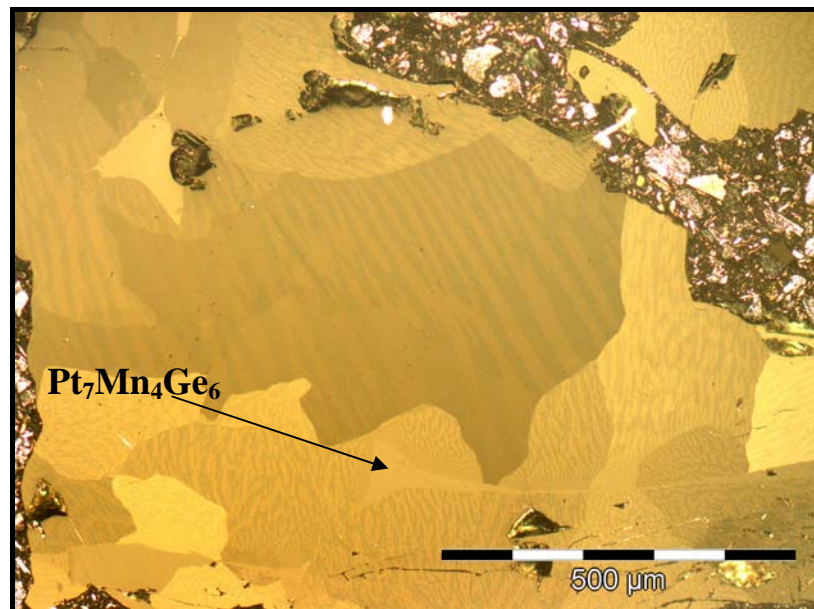


Abbildung V.15.8. Gefügebild von MnPtGe (langsam abgekühlt) im polarisierten Licht

Die Messung des elektrischen Widerstands wurde an einer bei 600 °C (Pulver) und einer bei 870 °C (sehr sprödes Stück) getemperten Probe gemessen. Die 600 °C Probe zeigt relativ gut-metallisches Verhalten mit einem RRR -Wert von ca. 3.4. Der Restwiderstand der bei 870 °C getemperten Probe liegt mit $3950 \mu\Omega \text{ cm}$ für Germanide ungewöhnlich hoch und die Temperaturabhängigkeit spiegelt kein typisch metallisches Verhalten wider. In Abbildung V.15.9 sind die Daten der beiden Messungen gegenübergestellt und in Tabelle IX. 7 die charakteristischen Werte gelistet.

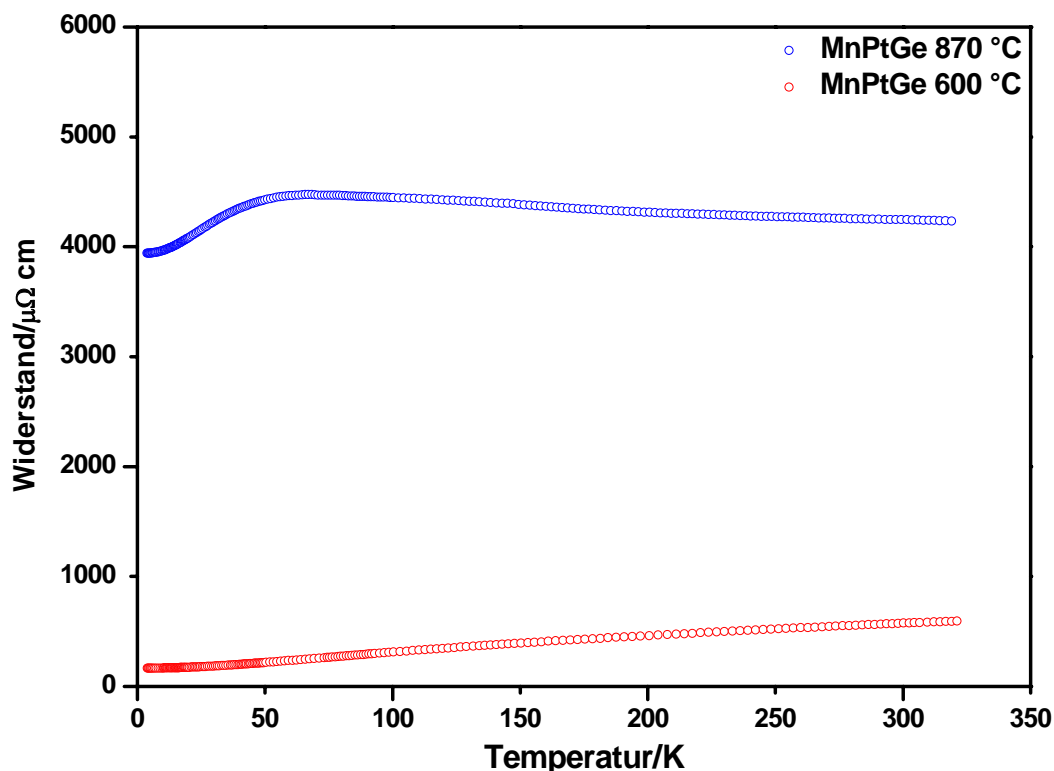


Abbildung V.15.9. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von MnPtGe (rot: bei 600 °C getemperte Probe; blau: bei 870 °C getemperte Probe); jeder 5. Datenpunkt dargestellt

V.16 RePtSi, RePtGe, FePtSi, FePtGe, CoPtSi, CoPtGe

Im System Re-Pt-Si wurde eine Probe der nominellen Zusammensetzung RePtSi hergestellt und bei 800 °C (ca. 300 h) getempert. Die RePtGe-Proben wurden bei 700 °C (ca. 500 h) und 900 °C (ca. 160 h) getempert. Es konnte keine Phase RePtSi/Ge der Zusammensetzung 1:1:1 beobachtet werden. Die Reflexe aller gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme ließen sich anhand bekannter binärer Randphasen identifizieren.

Im System Fe-Pt-Si wurden FePtSi Proben bei 700 °C (ca. 500 h) und 900 °C (ca. 160 h) getempert, die Reflexe der Hauptphase konnten mit einer trigonalen oder hexagonalen Zelle indiziert werden, die bisher unbekannte Verbindung entspricht einer Zusammensetzung von $\text{Fe}_{\sim 4}\text{Pt}_{\sim 3}\text{Si}_{\sim 3}$, die Struktur konnte bisher noch nicht aufgeklärt werden.

FePtGe wurde bei 700 °C (ca. 500 h) getempert, die Röntgenpulverdiffraktogramme aller Proben zeigen Mehrphasigkeit, anhand der Daten der binären Randphasen konnten nicht alle Reflexe identifiziert werden, da aber keine Verbindung der Zusammensetzung 1:1:1 zu beobachten war, wurde dieses System nicht ausführlicher untersucht.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der CoPtSi Proben, die bei 700 °C (ca. 500 h) und 900 °C (ca. 160 h) getempert wurden, können nicht anhand von aus Literaturdaten berechneten Beugungsbildern binärer Randphasen beschrieben werden. Die Schlibbilder zeigen Mehrphasigkeit und die EDXS-Analysen deuten auf das Vorhandensein mehrerer bisher unbekannter ternärer Verbindungen hin.

Im Co-Pt-Ge System wurde eine Probe der nominellen Zusammensetzung 1:1:1 bei 700 °C (ca. 500 h) gegläht. Nahezu alle Reflexe der gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme konnten anhand der binären Randphasen identifiziert werden.

In Tabelle V.16.1 sind die Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse gelistet.

Tabelle V.16.1. qualitative röntgenographische Phasenanalyse der Proben RePtSi, RePtGe, FePtSi, FePtGe, CoPtSi CoPtGe; x: unbekannte Phase; in Klammer: rel. Intensität des stärksten Reflexes

Probe	RePtSi	RePtGe	FePtSi	FePtGe	CoPtSi	CoPtGe
Phasen	Re, PtSi, x (5%)	Re, PtGe, Pt_3Ge_2	$\text{Fe}_{\sim 4}\text{Pt}_{\sim 3}\text{Si}_{\sim 3}$, PtSi	PtGe, x (20%)	?	Co_3Pt , PtGe, x (5%)
Glühtemperatur	800 °C	700 °C	700 °C	700 °C		700 °C

V.17.NiPtSi

Proben der nominellen Zusammensetzung NiPtSi wurden bei 700 °C (ca. 500 h) und 900 °C (ca. 160 h) getempert. Alle gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen nahezu Einphasigkeit der Substanz. Die Reflexe der Hauptphase lassen sich mit einer hexagonalen Zelle indizieren und das Diffraktionsmuster zeigt relativ gute Übereinstimmung (Abb. V.17.1) mit einem theoretischen Beugungsbild, berechnet anhand des Fe_2P -Strukturtyps (Kapitel VI.1.3). Das Röntgenpulverdiffraktogramm einer bei 900 °C entspannungsgeglühten Probe zeigt zusätzliche Reflexe einer bisher unidentifizierten Nebenphase, kann aber das Fehlen von zusätzlichen Reflexen der bekannten, oft auftretenden Überstrukturen des Fe_2P -Strukturtyps (wie HfRhSn (Mg_2Ga), TiFeSi) bestätigen. Aus zeitlichen Gründen konnte noch kein Einkristall isoliert werden um Strukturdetails zu klären. Die Gitterparameter, die anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms einer bei 700 °C getemperten Probe mit internem Standard LaB_6 bestimmt wurden sind: $a = 6.2209(4) \text{ \AA}$; $c = 3.4224(4) \text{ \AA}$; $V = 284.28(6) \text{ \AA}^3$.

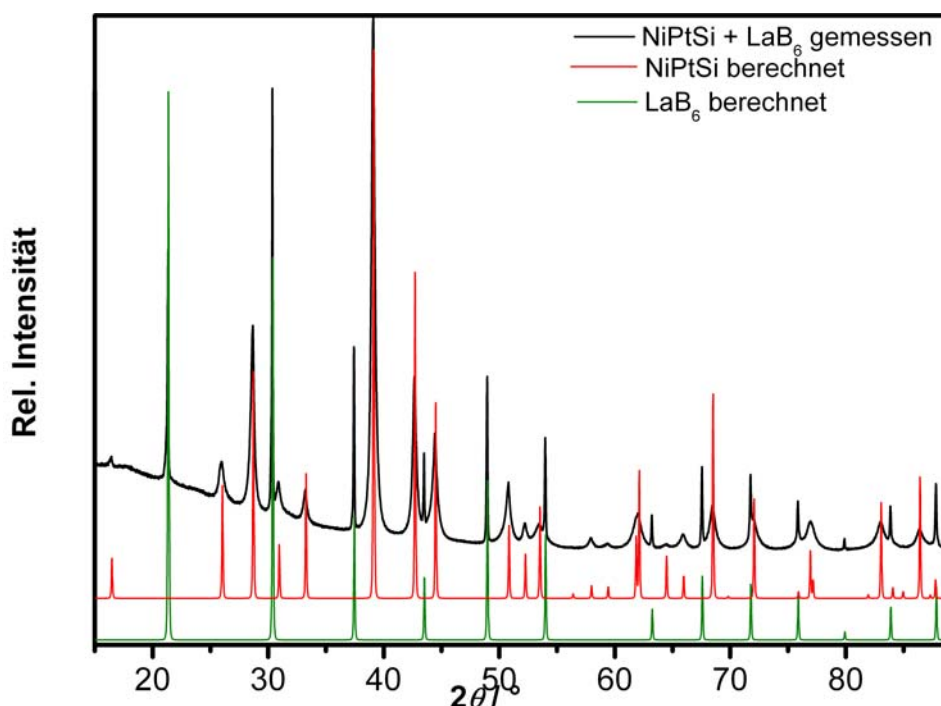


Abbildung V.17.1. Röntgenpulverdiffraktogramm von NiPtSi (bei 900 °C getempert); theoretisches Diffraktogramm (rot) mit Fe_2P -Strukturtyp berechnet

Ein Thermogramm (Abb. V.17.2) einer bei 700 °C geglähten Probe (Zusammensetzung laut röntgenographischer Phasenanalyse: NiPtSi) zeigt, dass die Verbindung bei einer Onset-Temperatur von ca. 1075 °C kongruent schmilzt. Die Messung der Suszeptibilität an NiPtSi (900 °C) zeigt, dass NiPtSi diamagnetisch ist

(Abb. V.17.3). Aufgrund von eventuell messtechnischen Anomalitäten bei der Messung im stärksten Feld, wurden die Daten der Messung bei 3.5 Tesla für die Anpassung mit dem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz verwendet. Die charakteristischen Daten sind in Tabelle IX.6 gelistet.

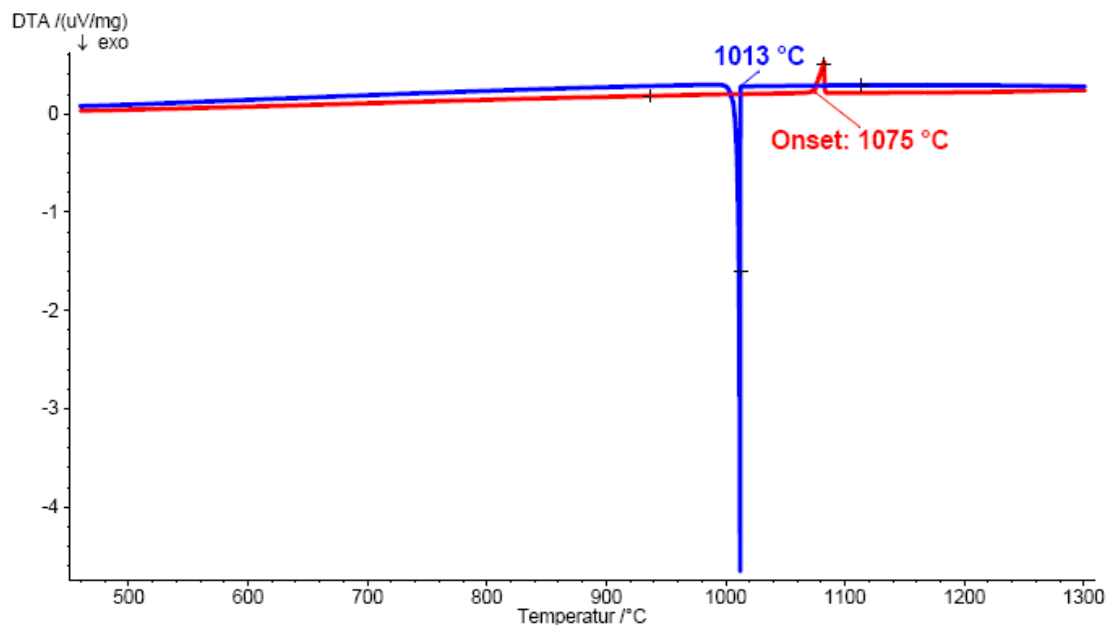


Abbildung V.17.2. Thermogramm von NiPtSi (bei 700 °C getempert); rot: Aufheizkurve; Heizrate: 2 °C/min; blau: Abkühlkurve; Kühlrate: 10 °C/min

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands (Abb. V.17.4) der Probe NiPtSi (900 °C) entspricht der eines „schlechten Metalls“. Die Werte für den Restwiderstand, den Widerstand bei 300 K und den RRR -Wert sind in Tabelle IX.7 zu finden.

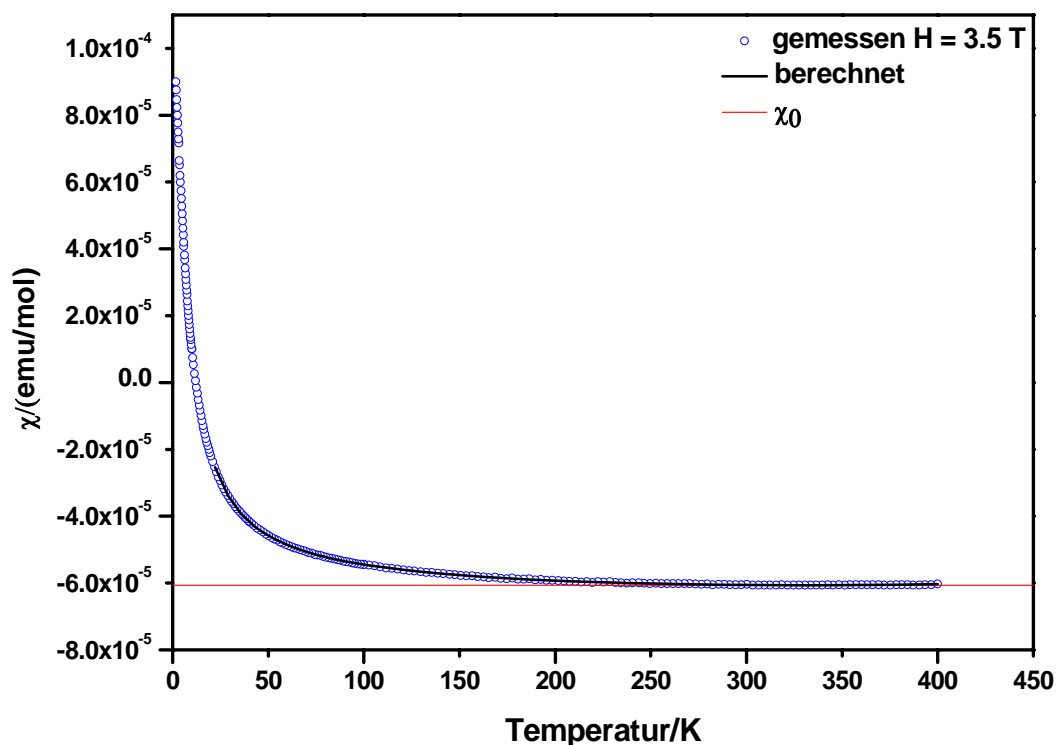


Abbildung V.17.3. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von NiPtSi (bei 900 °C getempert); jeder 2. Datenpunkt dargestellt; schwarze Linie: angepasst mit modifiziertem Curie-Weiss-Gesetz

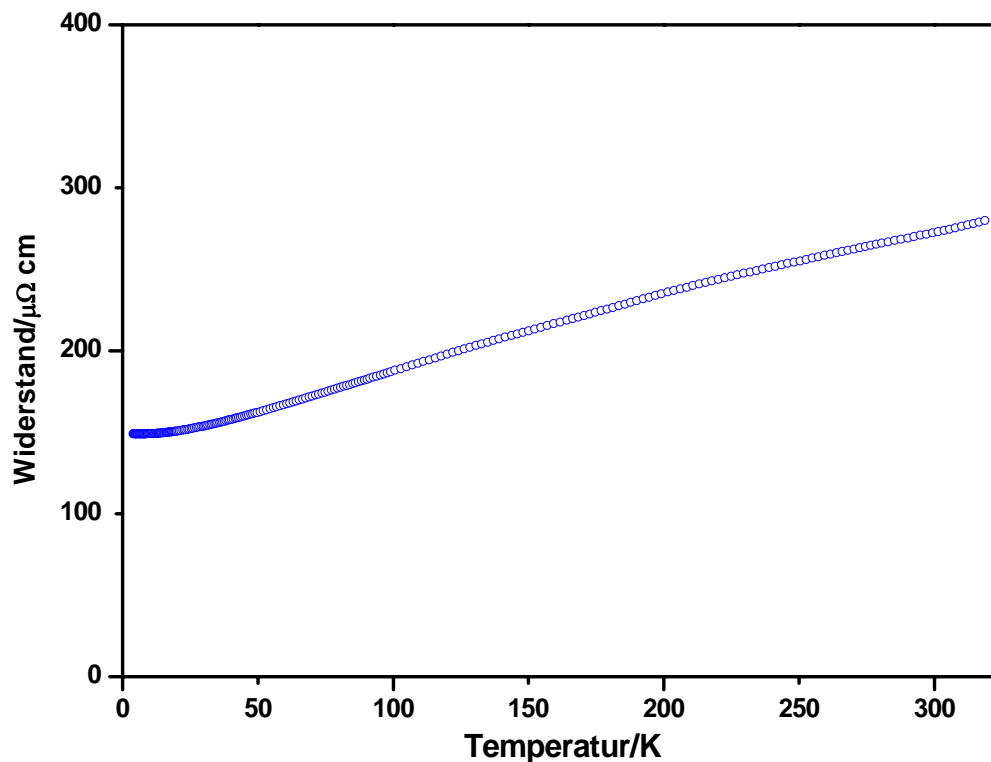


Abbildung V.17.4. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von NiPtSi (bei 900 °C getempert)

V.18. NiPtGe, CuPtSi, CuPtGe

Proben der nominellen Zusammensetzung NiPtGe wurden bei 700 °C (ca. 500 h) und 900 °C (ca. 160 h) getempert. Isotherme Schnitte des Ni-Pt-Ge Phasendiagramms sind bei 600 °C, 750 °C und 400 °C bereits bereichsweise untersucht worden [28]. NiPtGe liegt laut [28] sowohl im isothermen Schnitt bei 600 °C als auch bei 750 °C in einem Zweiphasengebiet, das durch PtGe(Ni) und NiPt₂Ge begrenzt wird. In den gemessenen Pulverdiffraktogrammen aller NiPtGe Proben konnte PtGe als Nebenphase identifiziert werden, aber die anhand der Literaturdaten berechneten Reflexe für NiPt₂Ge treten nicht auf. Gefügebilder und EDXS-Analyse zeigen, dass die Probe dreiphasig ist. Anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme und der EDXS-Ergebnisse (Tab. V.18.1) der NiPtGe Proben konnte das Phasengleichgewicht nicht geklärt werden.

Tabelle V.18.1. EDXS-Analyse (standardlos) der Probe NiPtGe (as cast-Probe)

	Ni (At. %)	Pt (At. %)	Ge (At. %)
Phase 1	26.7(1.2)	39.7(1.16)	33.6(1.43)
Phase 2	35.8(0.92)	26.8(1.31)	37.4(1.21)
Phase 3	41.9(0.85)	32.9(1.19)	25.3(1.57)

CuPtSi und CuPtGe Proben wurden bei 700 °C (ca. 500 h) und 900 °C (ca. 160 h) getempert. Die Röntgenpulverdiffraktogramme aller Proben zeigten zwei Phasen vorliegen, eine konnte anhand der Literaturdaten als PtSi bzw. PtGe identifiziert werden. Alle übrigen Reflexe konnten in beiden Systemen anhand einer kubischen Zelle indiziert werden. Weitere Proben und Untersuchungen zeigten das Auftreten der bisher unbekannten ternären Verbindungen Cu_3PtSi und Cu_3PtGe . Das Intensitätsprofil der Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben mit der nominellen Zusammensetzung 3:1:1 lässt sich anhand eines berechneten Beugungsbildes mit einer Aufstellung im Au_4Al -Strukturtyp gut beschreiben. Weitere Charakteristika dieser Verbindungen werden nicht gegeben, da sie nicht Thema dieser Arbeit sind.

VI. Diskussion

VI. 1. TiNiSi-Strukturtyp (*Pnma*, *oP12*)

Durchsucht man die kristallographische Datenbank ICSD [23] nach Verbindungen, die in den Strukturtypen TiNiSi, Co₂Si, Co₂P und PbCl₂ auftreten, stellt man fest, dass die Zuordnungen zu den eng verwandten Strukturtypen keiner eindeutig nachvollziehbaren Klassifizierung folgen. Flahaut und Thévet [29] zeigen, wie es möglich ist für die binären Verbindungen der generellen Formel AB₂ anhand der Gitterparameterrelationen, der Betrachtung der näheren Umgebung des Atoms A und unter Berücksichtigung der Elektronegativität der Atome eine eindeutige Zuteilung zu den oben erwähnten binären Strukturtypen zu treffen. Versucht man allerdings die ternäre geordnete Struktur von TiNiSi anhand dieser Kriterien zuzuordnen, wird deutlich, dass die Betrachtung der Gitterparameterverhältnisse zu dem PbCl₂-Strukturtyp tendiert, welchen auch Shoemaker [30] in der Erstpublikation des Strukturtyps vorschlägt, die Berücksichtigung der Elektronegativitäten aber zu einer Zuordnung zu dem Co₂Si-Strukturtyp führt. Dies unterstreicht unter anderem den selbstständigen Charakter dieses Strukturmotivs und macht die allgemeinen Probleme einer Strukturtypzuordnung deutlich. Es existieren drei kristallographisch unterschiedliche Lagen, die alle der Wyckoff-Position 4c entsprechen und jeweils mit einer Atomsorte voll besetzt sind. Es werden, je nachdem welchen Zusammenhang man hervorheben möchte, zwei unterschiedliche Darstellungsformen der Struktur benutzt. Um den Zusammenhang zwischen den ternären und binären Strukturtypen zu verdeutlichen, werden gerne trigonale Prismen, welche die Atome auf den Ti- und Ni-Positionen aufspannen, gezeigt (Abb. VI.1.1). Da diese Darstellungsvariante nicht die chemische Natur der Atome berücksichtigt und einen irreführenden Eindruck der nächsten Umgebung der Si Atome vermittelt, wird in dieser Arbeit die zweite Variante bevorzugt. Bei dieser bedient man sich der Illustration eines Gerüsts aus vierbindigen Ni- und Si-Atomen, die sich gegenseitig tetraedrisch koordinieren (Abb. VI.1.2). Mit der Atombezeichnung in Abbildung VI.1.2 wurde auf die ternären Verbindungen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, Rücksicht genommen, wobei M für ein Übergangsmetallatom, Pt für Platin und Tt für die „Tetrele“ Si und Ge steht. Betrachtet man die M-Atome als Elektronendonoren, so spielt das Gerüst die Rolle des Polyanions.

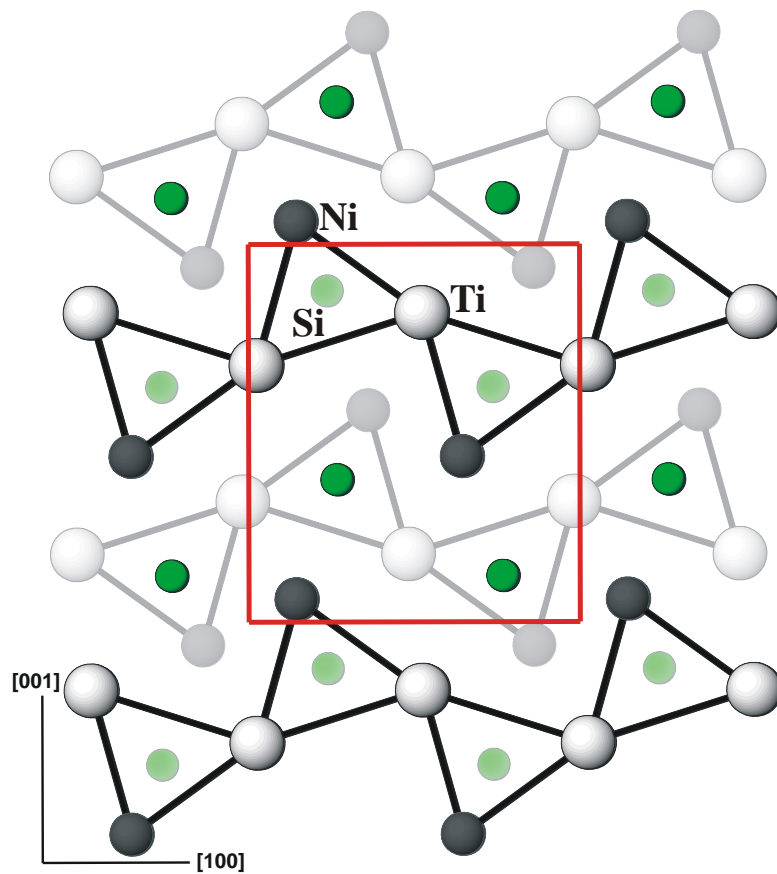


Abbildung VI.1.1. TiNiSi-Strukturtyp; Darstellungsvariante 1; Projektion entlang [010], wobei die blasser dargestellten Atome in einer Ebene liegen, die um $\frac{1}{2}$ in die Papierebene hinein verschoben ist.

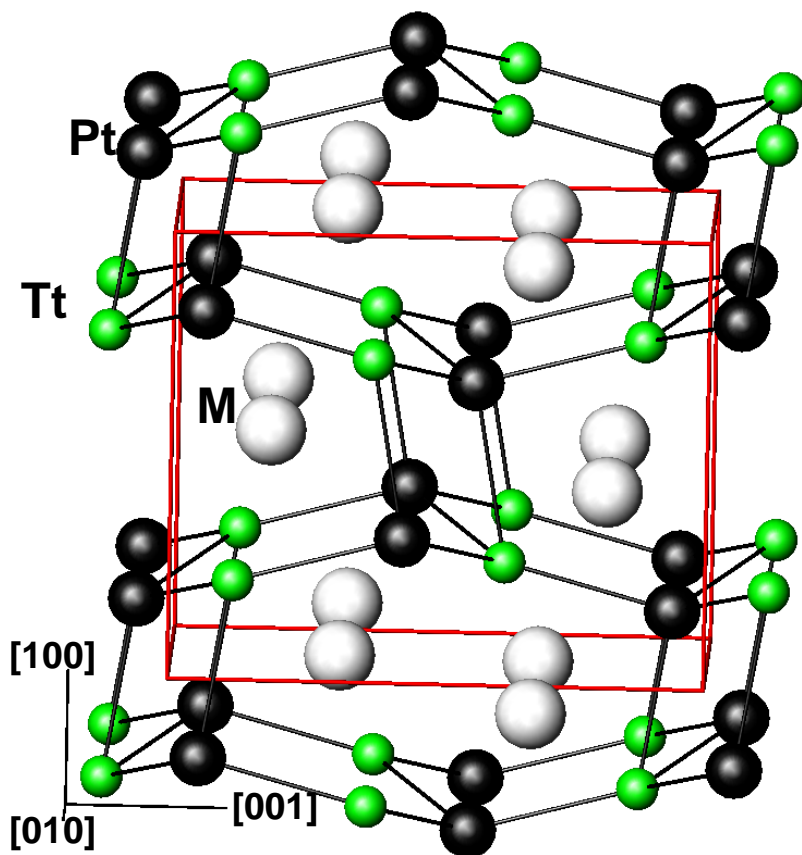


Abbildung VI.1.2. TiNiSi-Strukturtyp; Darstellungsvariante 2; Projektion entlang [010]

Das Pt-Tt-Gerüst spannt ein 3-dimensionales Netzwerk auf, das projiziert auf die (010) Ebene einen 8er Ring zeigt, innerhalb dessen M positioniert ist. Diese Darstellung ermöglicht auch einfacher den strukturellen Zusammenhang zwischen dem TiNiSi-Strukturtyp und dem hoch symmetrischen AlB_2 -Strukturtyp zu erkennen, auf welchen in diesem Kapitel noch näher eingegangen wird.

Die Verbindungen TiPtSi, TiPtGe, ZrPtSi, ZrPtGe, HfPtSi, HfPtGe, VPtSi, VPtGe, NbPtSi, NbPtGe, TaPtSi, CrPtSi und MnPtSi kristallisieren alle zumindest in einer Modifikation im TiNiSi-Strukturtyp. Im Anhang Tab. IX.8 findet sich die Auflistung der Proben, deren Gitterparameter für die folgende Diskussion verwendet wurden und die Radien der M-Atome nach Pauling [31]. Die Volumina der Einheitszellen der Verbindungen mit M-Atomen der 4. und 5. Gruppe des Periodensystems, deren Atomradius größer als der von Pt ist, zeigen eine lineare Abhängigkeit von den Atomradien (nach Pauling [31]) (Abb. VI.1.3), wobei erwartungsgemäß die Germanide ein größeres Volumen (~6%) als die Silizide aufweisen ($R_{\text{Si}}=1.173 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ge}}=1.223 \text{ \AA}$). Die Verbindungen mit Mn und Cr liegen nicht innerhalb dieses Trends und zeigen trotz kleinerer Atomradien größere Volumina als VPtSi. Die Betrachtung der Abhängigkeit der Gitterparameter vom Atomradius (Abb. VI.1.4 bis Abb. VI.1.6) zeigt, dass sich der Atomradius am stärksten in der Länge der Achse a , gefolgt von c und b auswirkt. Die Silizide der 4. und 5. Gruppe zeigen lineare Abhängigkeit des Gitterparameters a vom Atomradius. Die Germanide außer VPtGe zeigen denselben Trend, VPtGe hat einen kürzeren Gitterparameter a als das entsprechende Silizid.

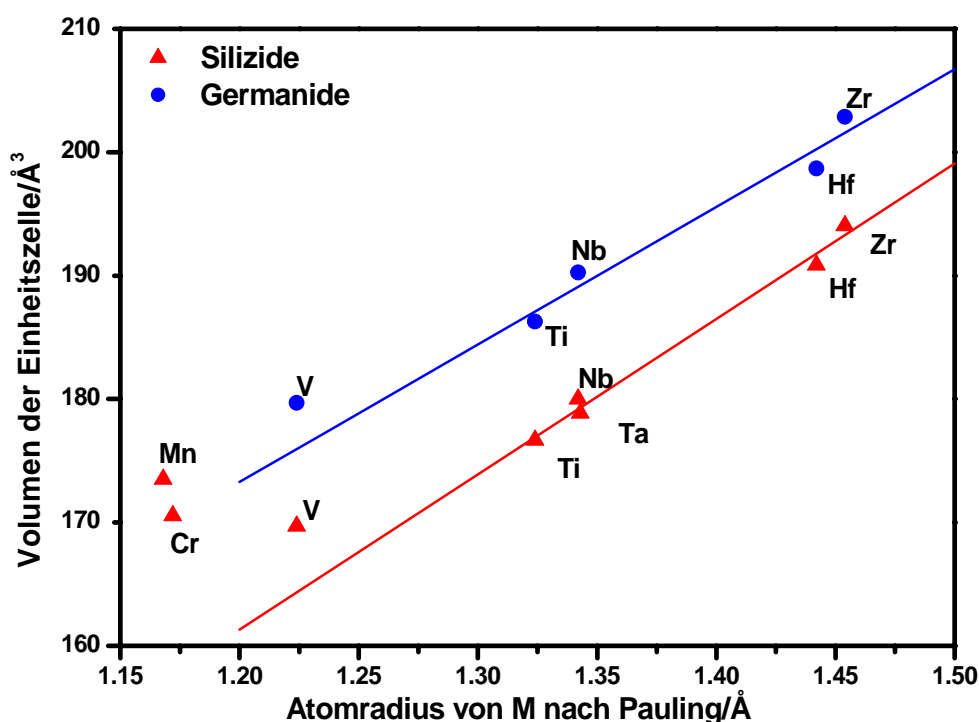


Abbildung VI.1.3. Volumina der Einheitszellen der MPtTt-Verbindungen (TiNiSi-Typ) als Funktion der Atomradien von M (nach Pauling)

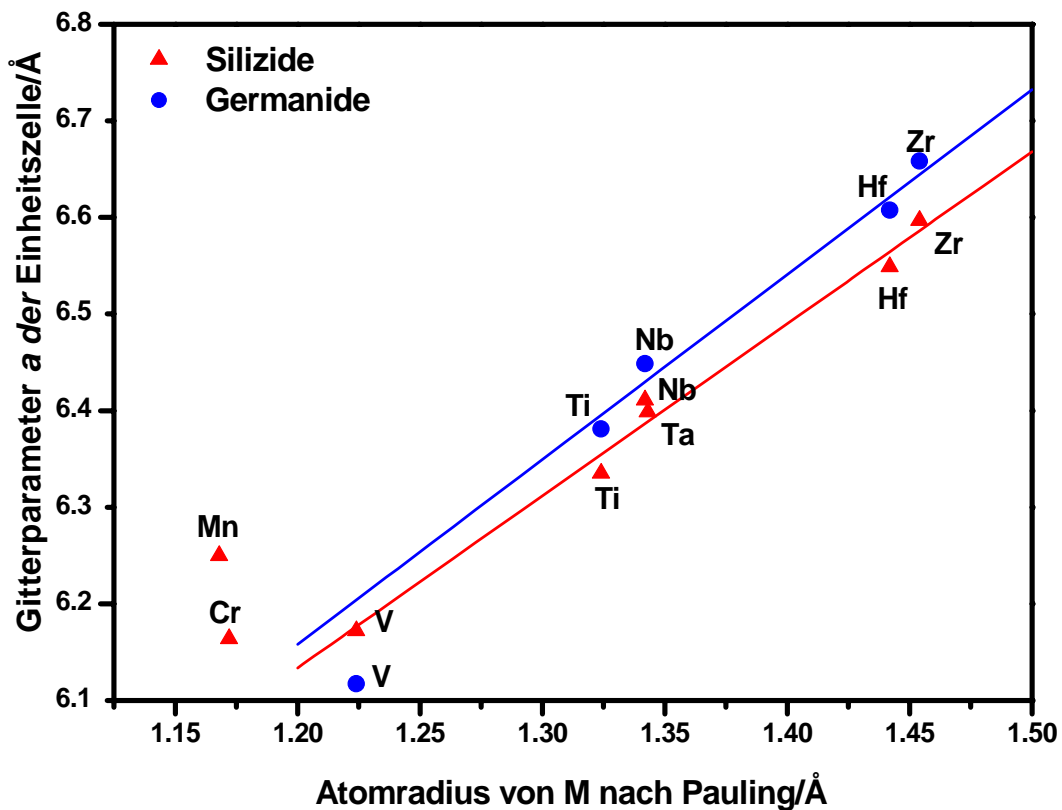


Abbildung VI.1.4. Gitterparameter a der Einheitszellen der MPtTt-Verbindungen (TiNiSi-Typ) als Funktion der Atomradien von M (nach Pauling)

Die Verbindungen VPtSi, VPtGe, CrPtSi und MnPtSi zeigen nicht nur im Verhältnis zu den Atomradien größere Volumina der Einheitszellen, sondern auch die Gitterparameteränderung in Abhängigkeit von den Atomradien unterliegt einer anderen Anisotropie. Dies kann unter anderem darauf zurückzuführen sein, dass die M-Atome dieser Verbindungen (nach Pauling) kleiner sind als Pt und der Einfluss ihrer Volumina auf die Gitterparameter der Zellen eine untergeordnete Rolle spielt, andererseits könnte dies auch darauf hin deuten, dass die interatomaren Wechselwirkungen in diesen Verbindungen anders als in den anderen Vertretern der TiNiSi-Struktur sind. Die Gitterparameterverhältnisse a/c aller Verbindungen liegen bei 0.85-0.87 außer bei VPtGe liegt es bei 0.82. Das Verhältnis b/c liegt in allen Verbindungen bei 0.59-0.62 nur bei VPtGe liegt es bei 0.65. Die Verzerrung des Gitters von VPtGe im Vergleich zu den anderen Verbindungen unterstützt die Theorie, die in Kapitel V. erwähnt wurde, dass eine von der idealen Stöchiometrie abweichende Zusammensetzung vorliegen könnte, die zu andersartigen Gitterparameterverhältnissen führt.

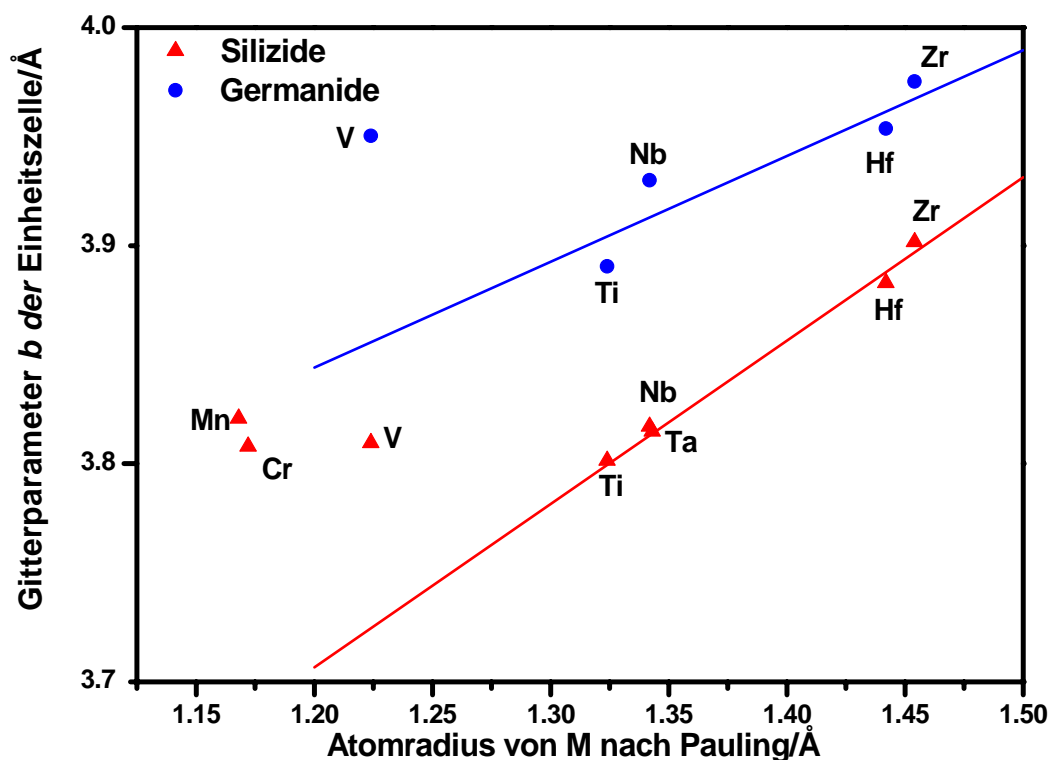


Abbildung VI.1.5. Gitterparameter b der Einheitszellen der MPtTt-Verbindungen (TiNiSi-Typ) als Funktion der Atomradien von M (nach Pauling)

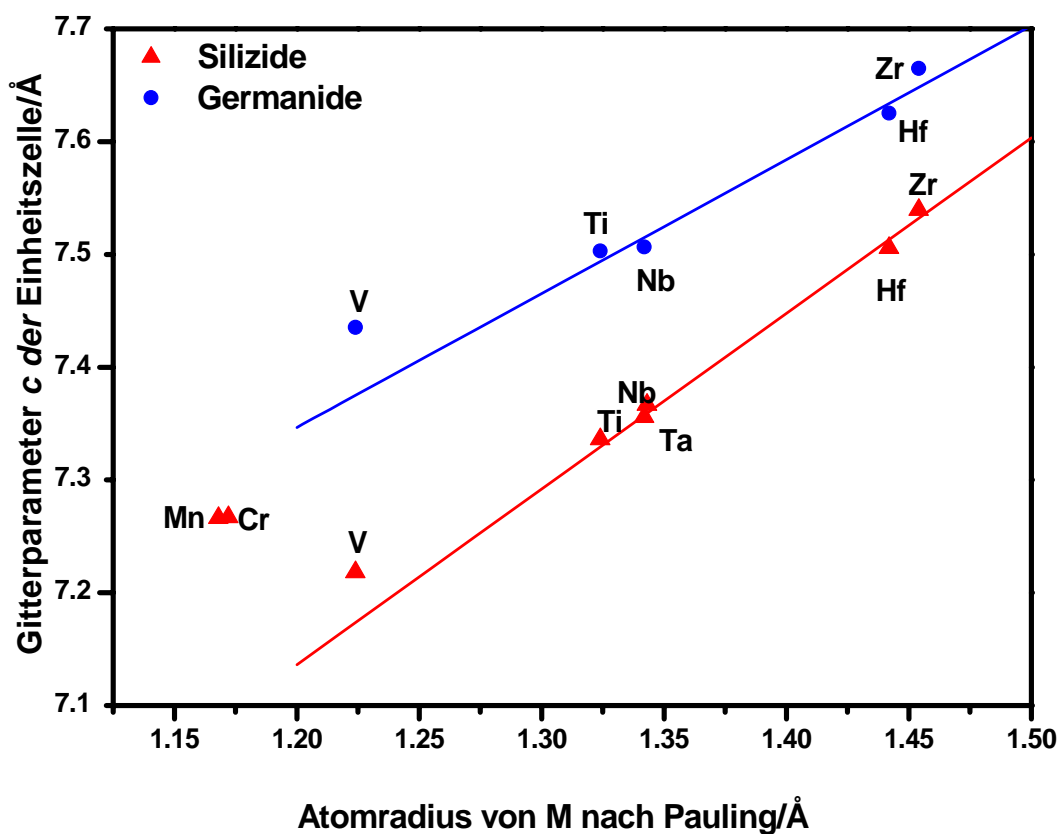


Abbildung VI.1.6. Gitterparameter c der Einheitszellen der MPtTt-Verbindungen (TiNiSi-Typ) als Funktion der Atomradien von M (nach Pauling)

Da nur die Strukturen von TiPtSi, TiPtGe, ZrPtSi, ZrPtGe, NbPtGe, VPtSi in dieser Arbeit verfeinert wurden, werden in Bezug auf die Umgebung der einzelnen Atome in der TiNiSi-Struktur nur diese sechs Verbindungen diskutiert.

Die genaue Betrachtung der Koordinationspolyeder der Atome der einzelnen Verbindungen zeigt, dass gewisse Koordinationsfiguren in allen Verbindungen auftreten. Der Aufbau dieser Figuren reagiert aber sehr sensibel auf Gitterparameteränderungen, deshalb können sich die geometrischen Verhältnisse der Polyeder der unterschiedlichen Verbindungen unterscheiden.

Das Pt-Atom liegt in allen Strukturen vierfach vom Tetrel koordiniert vor (Abb. VI.1.7). Die Abstände von Pt zu den nächsten Si-Nachbarn reichen von 2.35 Å in VPtSi bis 2.48 Å in ZrPtSi. In den Germaniden ist der Pt-Ge-Abstand in NbPtGe 2.45 Å und in TiPtGe 2.447 Å nahezu gleich groß und reicht bis 2.53 Å in ZrPtGe. Die nächsten Pt-Tt-Abstände in den Tetraedern sind bis zu ca. 2 % größer und der längste Pt-Tt-Abstand ist bis zu ca. 5.5 % größer. Die Summe der Kovalenzradien nach Pauling für Pt-Si ergibt 2.46 Å und für Pt-Ge 2.51 Å, womit die Pt-Si und Pt-Ge-Bindungen der Verbindungen kovalenten Charakter haben sollten. Jeder Tetraeder ist über zwei Kanten mit zwei Tetraedern derselben Ebene (projiziert auf (010)) und über alle vier Ecken mit Tetraedern der darüber und darunter liegenden Ebene verknüpft.

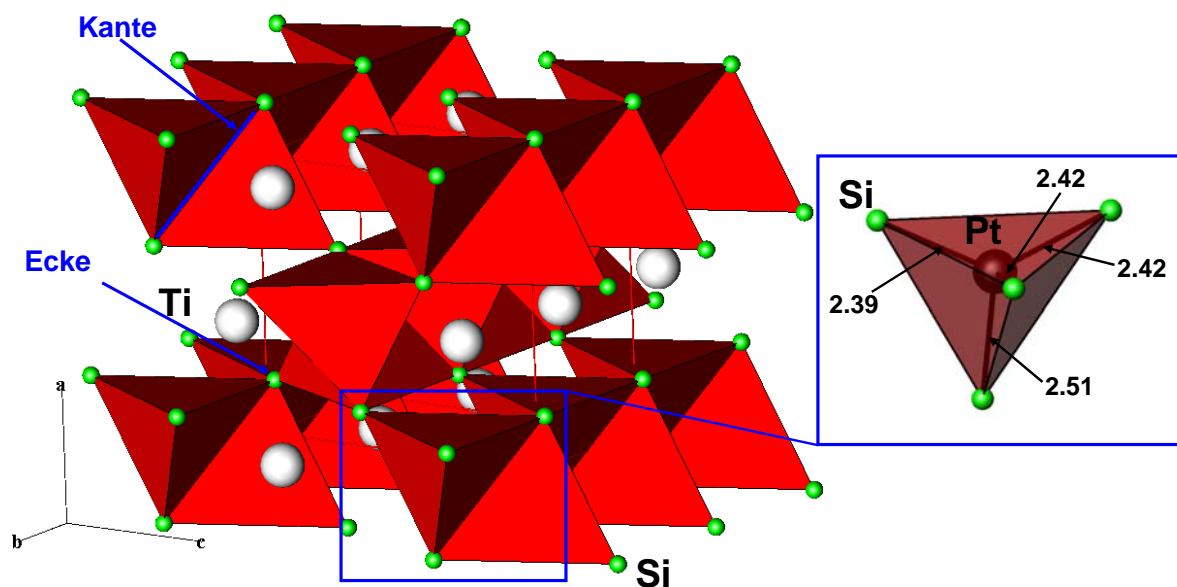


Abbildung VI.1.7. Tetraedrische Koordination der Pt-Atome in TiPtSi

Die kürzesten Platin-Platin Abstände liegen im Bereich von 2.83 Å (VPtSi) bis 2.94 Å (NbPtGe) und die nächsten M-Nachbarn sind von 2.85 Å (VPtSi) bis 3.01 Å (ZrPtGe) von Pt entfernt.

Um die Umgebung der M-Atome aller untersuchten Verbindungen zu vergleichen, wurde ein Graph (Abb. VI.1.8) erstellt, der auf der x-Achse die Abstände zum Zentralatom zeigt und auf der y-Achse das Verhältnis der Abstände d_n (Abstand vom Zentralatom M zum n -ten Nachbarn) zu d_1 (Abstand vom Zentralatom M zum ersten Nachbarn). Die Umgebung wird in Koordinationssphären geteilt. Die erste Koordinationssphäre der M-Atome bilden 5 Tetrele (Abb. VI.1.9). Die zweite Koordinationssphäre wird von 6 Pt-Atomen gebildet. Unabhängig von den absoluten Werten der Abstände d_n zeigen alle untersuchten Verbindungen dieselbe Reihenfolge der Abstände (5Tt + 6Pt) bezüglich der Koordinationssphären und bilden damit eine geschlossene Gruppe innerhalb des Strukturtyps TiNiSi. Bei VPtSi liegt das V-Atom isolierter vor als in den anderen Verbindungen mit verhältnismäßig großen Abständen zu den übernächsten Nachbarn. Auch ist der Unterschied zwischen den Abständen d_3 und d_4 vom Vanadiumatom zum 5. Tetrel- und zum 1. Platinatom nicht so groß wie in den anderen Verbindungen. Die kürzesten M-M-Abstände liegen von 3.14 Å (VPtSi) bis 3.45 Å (ZrPtGe).

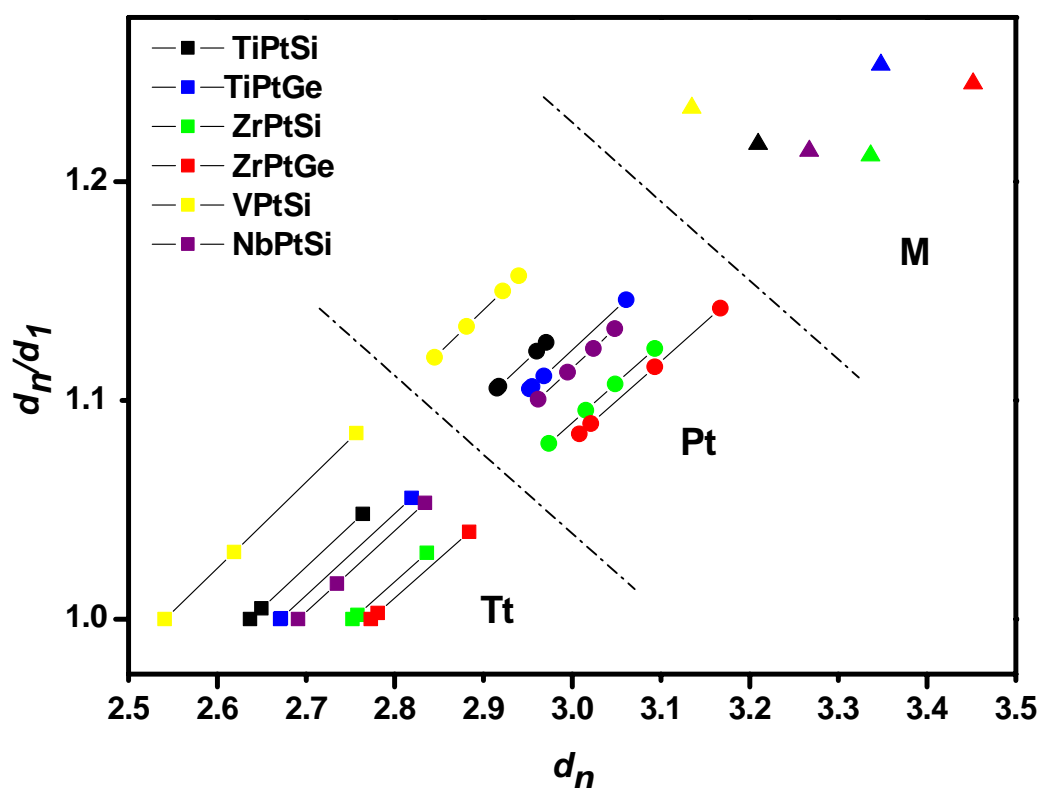


Abbildung VI.1.8. Verhältnis der Abstände d_n/d_1 als Funktion des Abstands d_n des n -ten Nachbarn zum Zentralatom M

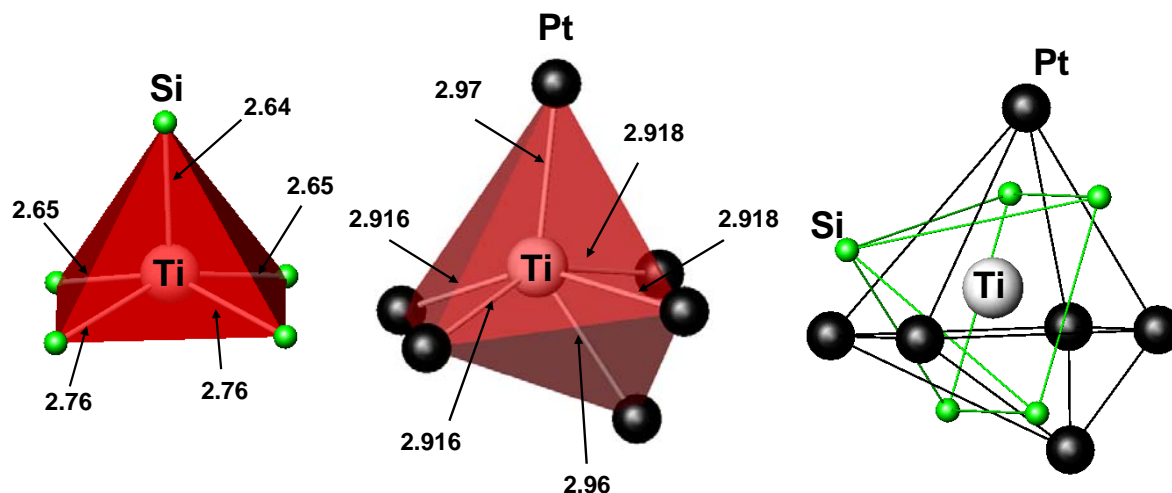


Abbildung VI.1.9. Umgebung des M-Atoms in TiPtSi; links: 1. Koordinationssphäre; mitte: 2. Koordinationssphäre; rechts: räumliche Relation der beiden Koordinationsfiguren

Die nächste Umgebung (Abb. VI.1.10) der Tetrele bilden vier Platin-Atome. Das Koordinationspolyeder erscheint als Tetraeder, der das Zentralatom nicht vollständig beinhaltet. Darauf folgen 5 M-Atome als Nachbarn die ein asymmetrisches Koordinationspolyeder bilden. Die kürzesten Tt-Tt-Abstände liegen von 3.59 Å (VPtSi) bis 3.87 Å (ZrPtGe).

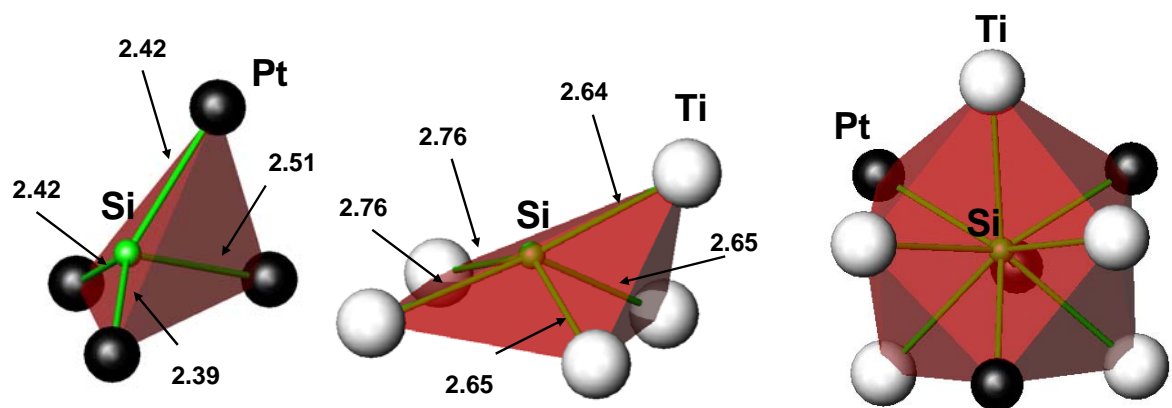


Abbildung VI.1.10. Umgebung des Tt-Atoms in TiPtSi; links: tetraedrische Koordination durch Pt-Atome; mitte: pentaedrische Koordination durch M-Atome; rechts: gesamtes Koordinationspolyeder

VI.2. Strukturelle Phasenübergänge

VI.2.1. Temperaturinduzierter struktureller Phasenübergang von TiPtGe

TiPtGe weist ungewöhnlichen Polymorphismus auf. Die Hochtemperaturmodifikation (TiNiSi-Strukturtyp) und die Tieftemperaturmodifikation (MgAgAs-Strukturtyp, $F\bar{4}3m$, $cF12$) zeigen keinerlei Gruppe-Untergruppe-Beziehung. Die Tieftemperaturmodifikation ist höher symmetrisch und weist eine geringere

kristallographische Dichte auf. Die Pulververfeinerung der TT-TiPtGe-Struktur (MgAgAs-Strukturtyp; Abb. VI.2.1.1) zeigt die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Daten, wenn die kristallographische Lage 4a, die die Position in den Ecken und Flächenmitten der Elementarzelle beschreibt, von Ti besetzt wird, Ge in der Lage 4b und damit auf den Kantenmitten und im Zentrum der Elementarzelle sitzt und Pt in der Lage 4c die Hälfte der tetraedrischen Lücken besetzt. Eine Mischbesetzung der Positionen und auch eine Besetzung der zweiten tetraedrischen Lücke konnten die Gütefaktoren der Verfeinerung nicht minimieren. Die nächste Umgebung der Pt-Atome bildet ein regelmäßiges Tetraeder aus Ge-Atomen und ein Tetraeder aus Ti-Atomen im Abstand von 2.57 Å (Abb. VI.2.1.2). Das Koordinationspolyeder von Pt ist somit ein Würfel. Die Ti-Pt-Abstände sind kürzer als die Summe der Atomradien (nach Pauling). Das Ti-Atom ist tetraedrisch vom Pt koordiniert mit einem Abstand von 2.57 Å und oktaedrisch von Ge mit einem Abstand von 2.97 Å (Abb. VI.2.1.3). Das Ge-Atom ist auch tetraedrisch von Pt mit einem Abstand von 2.57 Å und oktaedrisch von Ti mit einem Abstand von 2.97 Å koordiniert (Abb. VI.2.1.4). Die Abstände zum nächsten Atom auf derselben kristallographischen Lage sind für alle drei Positionen gleich 4.20 Å.

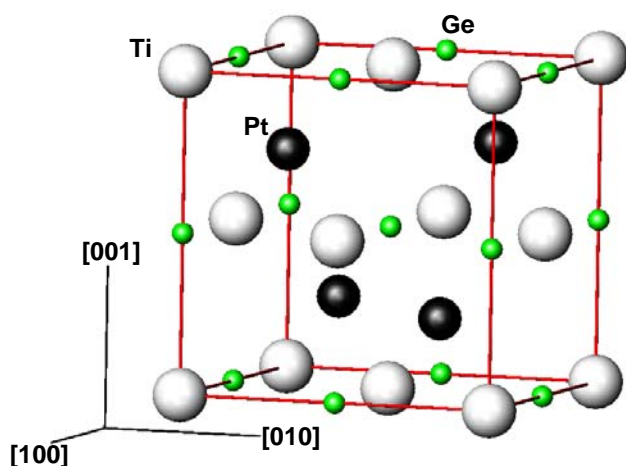


Abbildung VI.2.1.1. Kristallstruktur von TiPtGe (MgAgAs-Typ)

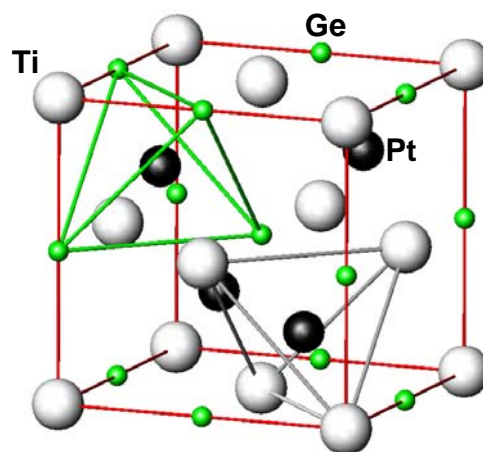


Abbildung VI.2.1.2. Tetraedrische Umgebungen des Pt-Atoms in TiPtGe

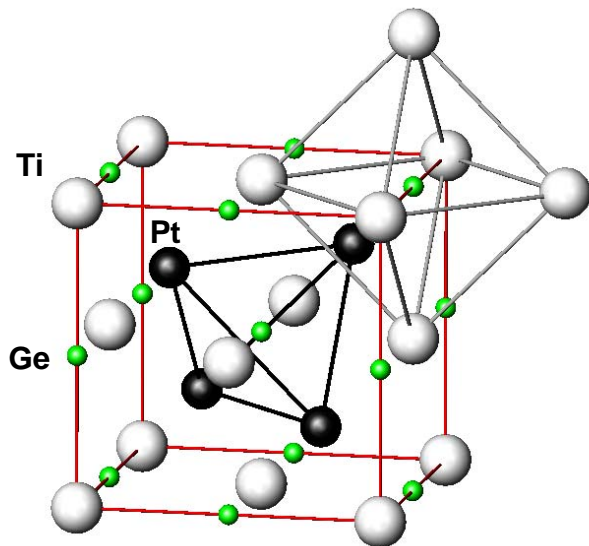


Abbildung VI.2.1.3. Tetraedrische (1. Sphäre) und oktaedrische (2. Sphäre) Umgebung des Ge-Atoms in TiPtGe

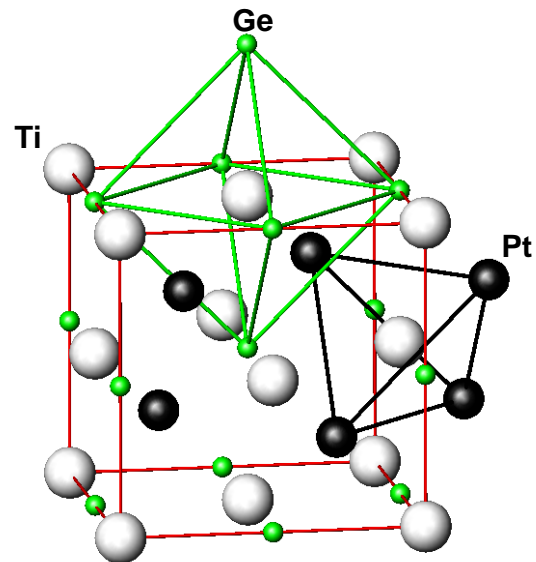


Abbildung VI.2.1.4. Tetraedrische (1. Sphäre) und oktaedrische (2. Sphäre) Umgebung des Ti-Atoms in TiPtGe

Tabelle VI.2.1.1. Interatomare Abstände in TiPtGe (HT- und TT-Modifikation)

Modifikation	Abstände/Å		
	Pt-Ge	Pt-Ti	Ti-Ge
HT (TiNiSi)	2.45-2.59	2.96-3.06	2.67-2.82
TT (MgAgAs)	2.57	2.57	2.97

Tabelle VI.2.1.1 zeigt die interatomaren Abstände in beiden Modifikationen gegenübergestellt. Die Pt-Ge-Abstände sind in beiden Modifikationen vergleichbar groß. Die Ti-Pt-Abstände sind in der HT-Modifikation deutlich größer und die Ti-Ge-Abstände deutlich geringer. Die letzteren verursachen offensichtlich die Volumenkontraktion.

VI.2.2. Konzentrationsinduzierter struktureller Phasenübergang von $\text{VPt}_{1\pm x}\text{Ge}_{1\pm x}$

$\text{VPt}_{1\pm x}\text{Ge}_{1\pm x}$ zeigt einen strukturellen Übergang vom TiNiSi-Strukturtyp zum Ni_2In -Strukturtyp bis zum $\text{AlB}_2/\text{UHg}_2$ -Strukturtyp entlang der Isokonzentrationen ($V = 33.33 \text{ At. \%}$). Um den strukturellen Zusammenhang der drei Strukturtypen zu verdeutlichen, ist in Abbildung VI.2.2.1 ein Bärnighausen-Baum gezeigt, der die Gruppe-Untergruppe Beziehungen der Raumgruppen [32] widerspiegelt. Die Beziehung zwischen der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Ni_2In) und $Pnma$ (TiNiSi) führt über die C-zentrierte orthorhombische Raumgruppe $Cmcm$, die man sich über die orthorhombische

Aufstellung der hexagonalen Zelle ableiten kann. Abbildung VI.2.2.2 zeigt eine Projektion entlang [001] der hexagonalen Zelle des Ni_2In -Strukturtyps (geordnet besetzt). Die Gitterparameter der orthorhombischen Zelle ergeben sich aus denen der hexagonalen Zelle zu $a_{\text{ortho}} = a_{\text{hex}}$, $b_{\text{ortho}} = \sqrt{3} \cdot a_{\text{hex}}$, $c_{\text{ortho}} = c_{\text{hex}}$. Im Ni_2In -Strukturtyp (Abb. VI.2.2.3) sind 3 kristallographische Lagen besetzt. Die Lage 2a auf (0 0 0) wird vom Ni1-Atom, die Lage 2c auf (1/3 2/3 1/4) von Ni2 und 2d auf (1/3 2/3 3/4) von In besetzt. Führt man eine zusätzliche Spiegelebene orthogonal zu der c-Achse auf $z = 0$ ein, so werden aus den zwei kristallographischen Lagen 2c und 2d eine einzige, womit die c-Achse halbiert wird und man gelangt zum AlB_2 -Strukturtyp (Abb. 2.2.4).

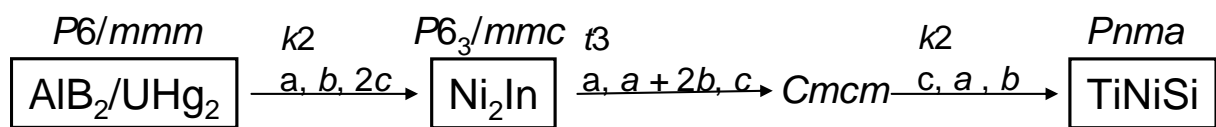


Abbildung VI.2.2.1. Gruppe-Untergruppe-Beziehung vom AlB_2 -Strukturtyp zum TiNiSi -Strukturtyp; Raumgruppen-Bezeichnung oberhalb der Strukturtyp-Bezeichnung; Pfeile zeigen in Richtung der Symmetriereduktion; die Zahl nach der Bezeichnung des Übergangs k (klassengleich), t (translationsgleich) ist der Index der Untergruppe; drei Basisvektoren auf Pfeilen beschreiben die Transformation der Elementarzelle in Aufstellung der höhersymmetrischen Gruppe

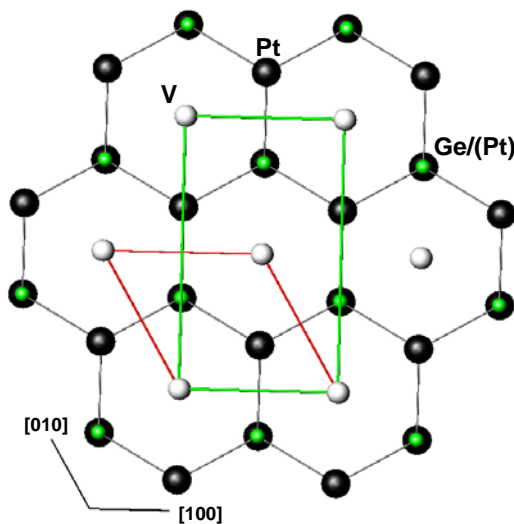


Abbildung VI.2.2.2. Kristallstruktur von $\text{VPt}_{1.07}\text{Ge}_{0.93}$ (ZrBeSi-Strukturtyp (= Ni_2In -Strukturtyp geordnet besetzt)); grün: C-zentrierte Elementarzelle der orthorhombischen Aufstellung

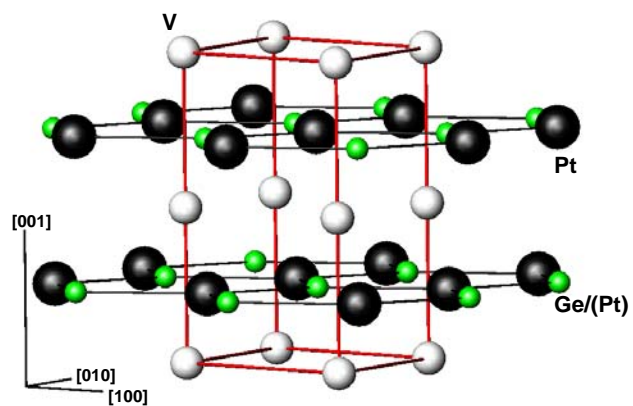


Abbildung VI.2.2.3. Kristallstruktur von $\text{VPt}_{1.07}\text{Ge}_{0.93}$ (ZrBeSi-Strukturtyp (= Ni_2In -Strukturtyp geordnet besetzt))

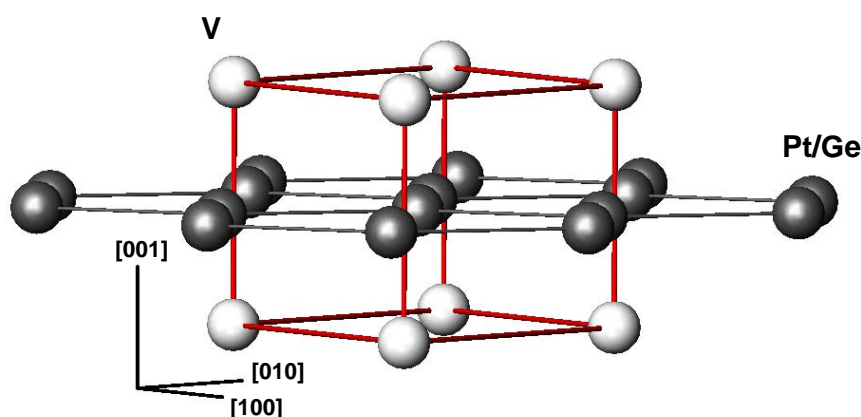


Abbildung VI.2.2.4. Kristallstruktur von $\text{VPt}_{1.14-1.21}\text{Ge}_{1.14-1.21}$ ($\text{AlB}_2/\text{UHg}_2$ -Strukturtyp)

Die Strukturen des Ni_2In -Strukturtyps und des $\text{AlB}_2/\text{UHg}_2$ -Strukturtyps sind Schichtstrukturen. Im Ni_2In -Strukturtyp folgt eine Schicht von Ni und In, die sich gegenseitig dreifach koordinieren und regelmäßige Sechsecke bilden auf eine Schicht der Ni-Atome, die die Ecken und Achsenhalben der c -Achse der Elementarzelle besetzen. Im $\text{AlB}_2/\text{UHg}_2$ Strukturtyp bilden die B- bzw. Hg-Atome eine Schicht, die auch aus regelmäßigen Sechsecken aufgebaut ist und die Al- bzw. U-Atome sitzen zwischen diesen an den Ecken der Elementarzelle.

Im System V-Pt-Ge wird, aufgrund der gemessenen Intensitätsprofile der Röntgenpulverdiffraktogramme (Abb. V.7.3), davon ausgegangen, dass die Positionen $2c$ und $2d$ im Ni_2In -Strukturtypen von Pt und Ge gemischt besetzt vorliegen, wobei das Verhältnis der Mischbesetzung anhand der gemessenen Daten nicht bestimmt werden kann. Erst der steigende Pt-Gehalt führt zu einer statistischen Besetzung, die die Grundlage der Symmetrienerhöhung ist.

Vergleicht man die Gitterparameter der bei 800 °C getemperten Proben (Tabelle V.7.4) so fällt auf, dass sich der Gitterparameter $c/2$ (Ni_2In -Strukturtyp) zu c ($\text{AlB}_2/\text{UHg}_2$ -Strukturtyp) von $\text{VPt}_{1.07}\text{Ge}_{0.93}$ zu $\text{VPt}_{1.14}\text{Ge}_{0.86}$ um nur 0.04 % ändert, wobei weitere 3 At. % Pt-reicher eine 25mal größere Änderung (um 1%) des c -Parameters zu beobachten ist. Der erhöhte Pt-Gehalt führt zu einer größeren a -Achse und einer kleineren c -Achse, das Verhältnis von c/a bleibt aber ungefähr mit 0.64 ($\text{VPt}_{1.14}\text{Ge}_{0.86}$) und 0.63 ($\text{VPt}_{1.21}\text{Ge}_{0.79}$) konstant.

Das Verhältnis c/a in der Verbindung AlB_2 liegt bei 1.08 und in der Verbindung UHg_2 bei 0.65 [27]. Dies spiegelt die unterschiedliche chemische Bindungssituation in den Verbindungen wider. In AlB_2 liegen die Bor-Schichten wohl separiert voneinander vor. In UHg_2 führen kurze Uran-Abstände und Interaktionen der Hg-Schichten zur

Kontraktion des c -Parameters. Aufgrund des c/a Verhältnis von $\text{VPt}_{1.14}\text{Ge}_{0.86}$ und $\text{VPt}_{1.21}\text{Ge}_{0.79}$ ist diese Verbindung zum Aristotypen AlB_2 nur isopunktal und zu UHg_2 isotyp. Die V-V-Abstände sind mit ca. 2.76 Å deutlich kürzer als in VPtSi (TiNiSi). Die Abstände der Atome zu den drei nächsten Nachbarn innerhalb der Pt-Ge-Schicht sind mit ca. 2.48 Å sowohl für Pt-Pt-Abstände als auch Pt-Ge-Abstände verglichen mit der Summe der Atomradien (nach Pauling) sehr kurz.

VI.3. HfRhSn-Strukturtyp (Mg_2Ga -Strukturtyp) ($P\bar{6}2c$, $hP18$)

Der HfRhSn-Strukturtyp ist die ternäre geordnete Variante des Mg_2Ga -Strukturtyps, wobei Hf- und Sn-Atome die zwei sechsfachen Positionen des Mg besetzen und Rh auf den Lagen des Ga sitzt. Es gibt vier unterschiedliche kristallographische Lagen in der Raumgruppe $P\bar{6}2c$, die in MnPtGe geordnet besetzt werden, wobei Mn (6h) und Ge (6g) auf sechsfachen Lagen liegen und Pt die Positionen 2b und 4f besetzt. Abbildung VI.3.1 links zeigt eine Projektion entlang der c -Achse, das Pt-Ge-Gerüst scheint in dieser Projektion 6er-Ringe zu bilden, die die Mn-Atome umgeben. Da aber Pt2 auf $z = \frac{1}{4}$ liegt, liegt es nicht in derselben Ebene wie die Pt1-Atome und so sind, wie in Abbildung VI.3.1 rechts zu erkennen, die 6er Ringe gefaltet.

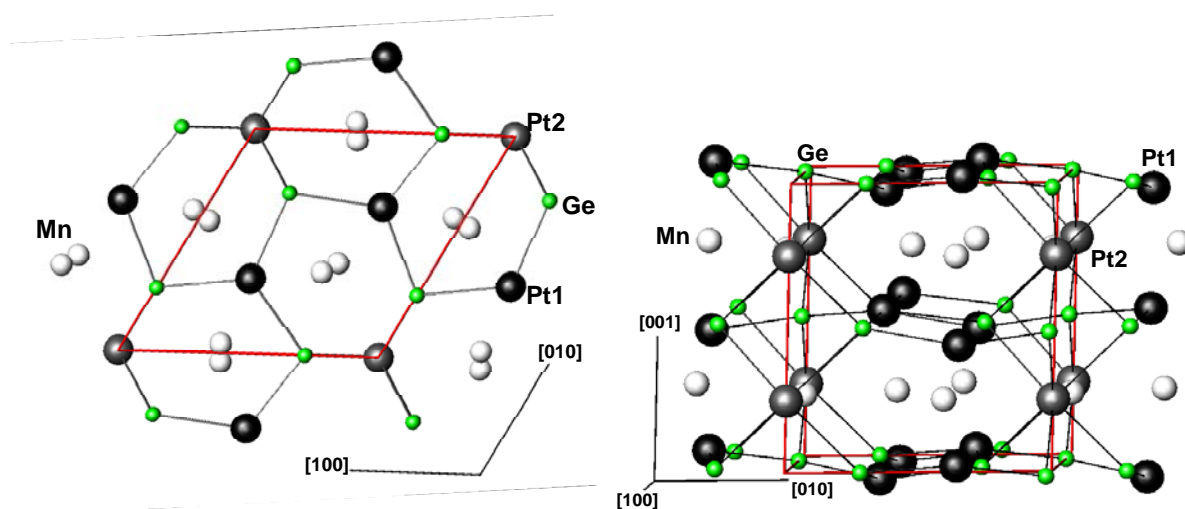


Abbildung VI.3.1. Kristallstruktur von MnPtGe (HfRhSn-Strukturtyp); links: Projektion entlang $[001]$; rechts Projektion entlang $[100]$

Die nächste Umgebung der Pt1-Atome sind drei Ge-Atome im Abstand von 2.52 Å die nahezu in der gleichen Ebene orthogonal zu der *c*-Achse auf $z \approx 0$ liegen, darauf folgen drei Mn-Atome im Abstand 2.757 Å und drei Mn-Atome im Abstand 2.76 Å, die in der Ebene orthogonal zu der *c*-Achse auf $z = \pm 0.25$ liegen. Das Koordinationspolyeder des Pt1-Atoms ist somit ein dreifach überkapptes trigonales Prisma (Abb. VI.3.2). Das Pt2-Atom ist in einem regelmäßigem trigonalem Prisma von sechs Ge-Atomen im Abstand von 2.60 Å umgeben und von drei Mn-Atomen in der selben Ebene, orthogonal zu der *c*-Achse auf $z = 0.25$ im Abstand von 2.73. Somit ist auch die Koordinationsfigur des Pt2-Atoms ein dreifach überkapptes trigonales Prisma. Die erste Koordinationssphäre der Ge-Atome ist eine tetragonale Umgebung von je zwei Pt1- und Pt2-Atomen (Abb. VI.3.3). Die zweite Koordinationssphäre bilden 4 Mn-Atome im Abstand von 2.84 Å. Mn wird von 5 Pt-Atomen koordiniert die eine Pyramide bilden (Abb. VI.3.4), die zweite Koordinationssphäre bilden 4 Ge-Atome im Abstand von 2.84 Å. Die kürzesten Pt-Pt-Abstände liegen bei 2.85 Å, die kürzesten Mn-Mn-Abstände bei 3.30 Å und die kürzesten Ge-Ge-Abstände bei 3.39 Å. Die Packungsdichte von MnPtGe (HfRhSn-Strukturtyp) beträgt 0.49 und die von MnPtSi (TiNiSi-Strukturtyp) 0.52. Die Pt1-Ge-Abstände in MnPtGe sind vergleichbar mit den Pt-Ge-Abständen in den MPtGe-Verbindungen mit TiNiSi-Strukturen, aber die Koordination sinkt von 4, einer tetraedrischen Umgebung des Pt, zu 3, einer nahezu planaren Umgebung. Die Koordination des Pt2-Atoms ist um 2 Ge-Atome höher mit leicht größeren Abständen. Auch die nächsten Mn-Pt-Abstände sind im Verhältnis zur Summe der Atomradien nach Pauling im Vergleich zu den Verhältnissen in den TiNiSi-Strukturen größer. Die Umgebung aller Atome in der HfRhSn-Struktur ist symmetrischer mit relativ größeren Abständen.

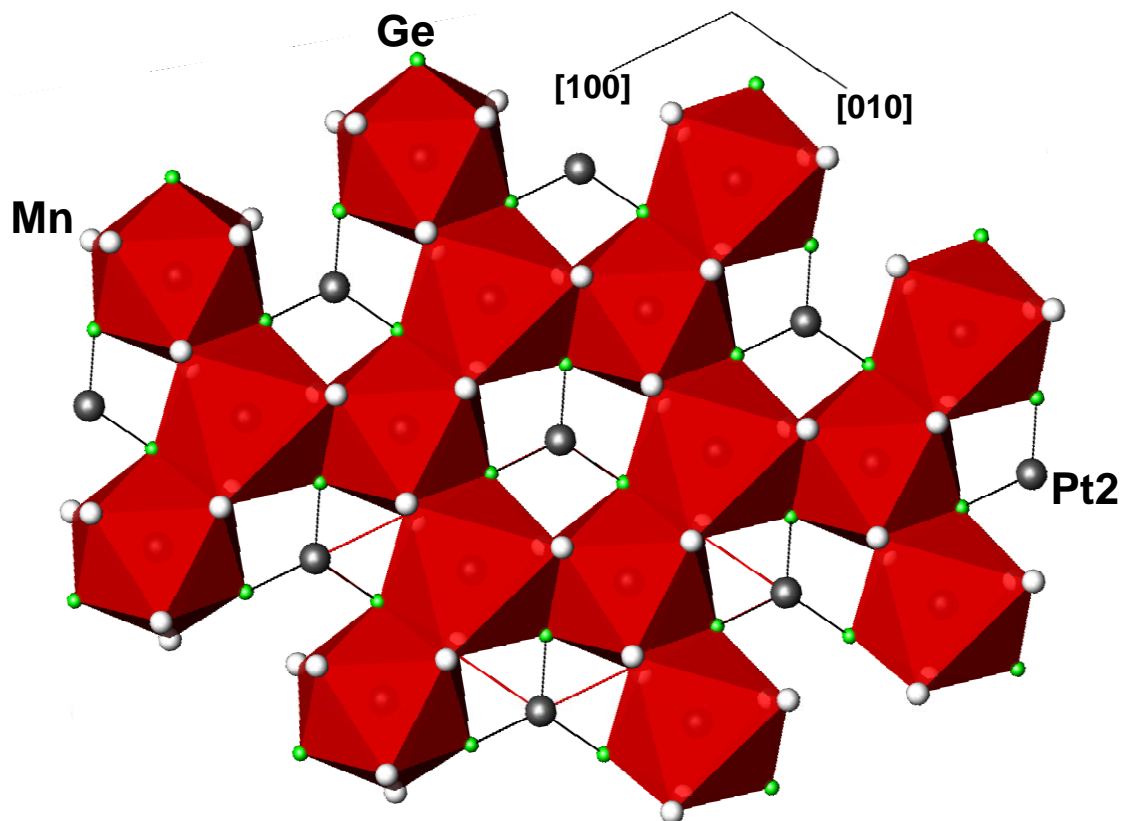


Abbildung VI.3.2. Koordination des Pt1-Atoms in MnPtGe

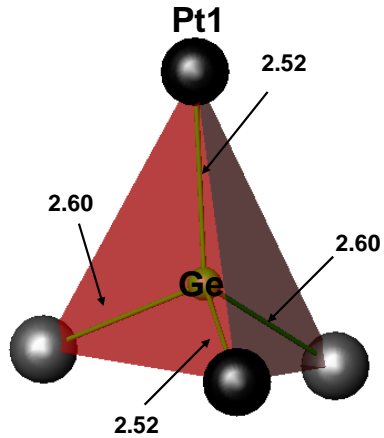


Abbildung VI.3.3. Tetraedrische Koordination des Ge-Atoms in MnPtGe

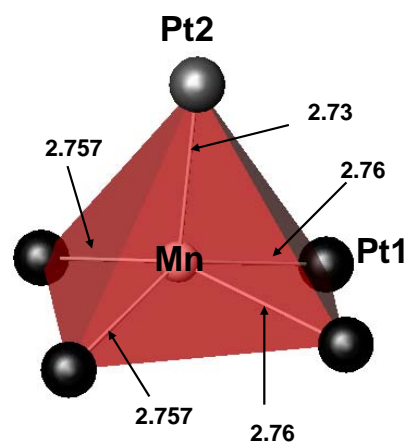


Abbildung VI.3.4. Pyramidale Koordination des Mn-Atoms in MnPtGe

VI.4. Fe₂P-Strukturtyp

Der Fe₂P-Strukturtyp ist eng verwandt mit dem Mg₂Ga-Strukturtyp. Abbildung VI.4.1 zeigt den Bärnighausen-Baum. Wenn die Gleitebene c im Mg₂Ga-Strukturtyp durch eine Spiegelebene m ersetzt und die kristallographische Position $2b$ in der Raumgruppe $P\bar{6}2c$ auf $z = 0$ versetzt wird, erhält man die Aufstellung des Fe₂P-Strukturtyps.

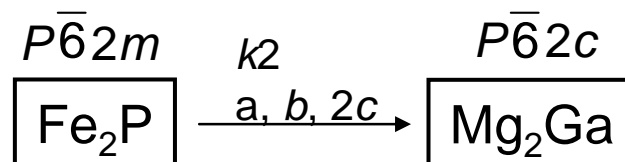


Abbildung VI.4.1. Gruppe-Untergruppe-Beziehung vom Fe₂P-Strukturtyp zum Mg₂Ga-Strukturtyp; Raumgruppen-Bezeichnung oberhalb der Strukturtyp-Bezeichnung; Pfeile zeigen in Richtung der Symmetrierniedrigung; die Zahl nach der Bezeichnung des Übergangs k (klassengleich) ist der Index der Untergruppe; drei Basisvektoren auf Pfeilen beschreiben die Transformation der Elementarzelle in Aufstellung der höhersymmetrischen Gruppe

Oft konnten Verbindungen, die dem Fe₂P-Strukturtyp anhand der Indizierung aus Röntgenpulverdiffraktogrammen zugeordnet wurden, aufgrund der Daten aus Einkristallbeugungsexperimenten einer Überstruktur (wie HfRhSn (Mg₂Ga), TiFeSi) zugeordnet werden [33]. Da anhand der bisher gemessenen Daten keine zusätzlichen Reflexe, die den Überstrukturen zugeordnet werden können, identifiziert werden konnten, wird davon ausgegangen, dass NiPtSi in einer Substitutions-Variante des Fe₂P-Strukturtyps kristallisiert.

Ternäre Verbindungen treten in verschiedenen Ordnungs- und Besetzungsvarianten des Fe₂P-Strukturtyps auf [34]. Die Abbildung VI.4.2 zeigt die Struktur des Fe₂P-Strukturtyps, wobei die Atome auf den unterschiedlichen kristallographischen Lagen unterschiedliche Farben besitzen, aber bewusst gleich große Radien haben.

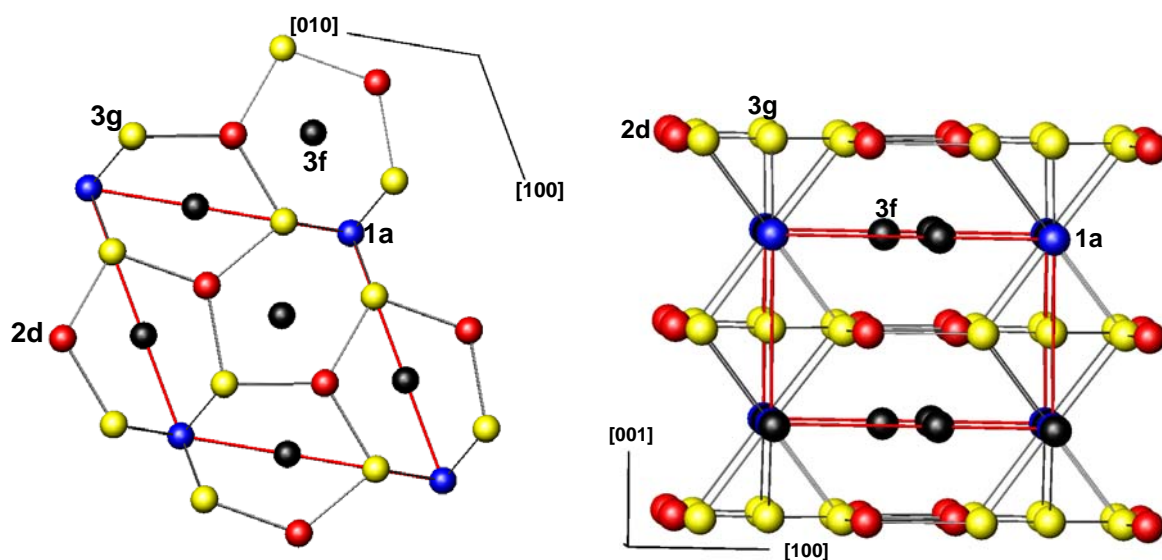


Abbildung VI.4.2. Kristallstruktur des Fe_2P -Strukturtyps; links: Projektion entlang $[001]$; rechts: Projektion entlang $[010]$

Abbildung VI.4.3 zeigt die Koordinationspolyeder aller kristallographischen Lagen. Atome auf der Lage 1a (besetzt von P in Fe_2P , Ni in ZrNiAl und Ru in ScRuGe) sind von einer Koordinationsfigur eines trigonalem Prismas, das die Atome der Position 3g aufspannen, umgeben. Atome auf der Position 2d (besetzt von P in Fe_2P , Ni in ZrNiAl und Ru in ScRuGe) sitzen in einem trigonalem Prisma der Atome auf der Position 3f. Atome auf der Position 3g (besetzt von Fe in Fe_2P , Al in ZrNiAl und Ru in ScRuGe) besitzen eine tetraedrische Umgebung aus je zwei Atomen auf der Position 1a und der Position 2d. Die Position 3f (besetzt von Fe in Fe_2P , Zr in ZrNiAl und Sc in ScRuGe) ist pyramidal von Atomen den Positionen 1a und 2d umgeben.

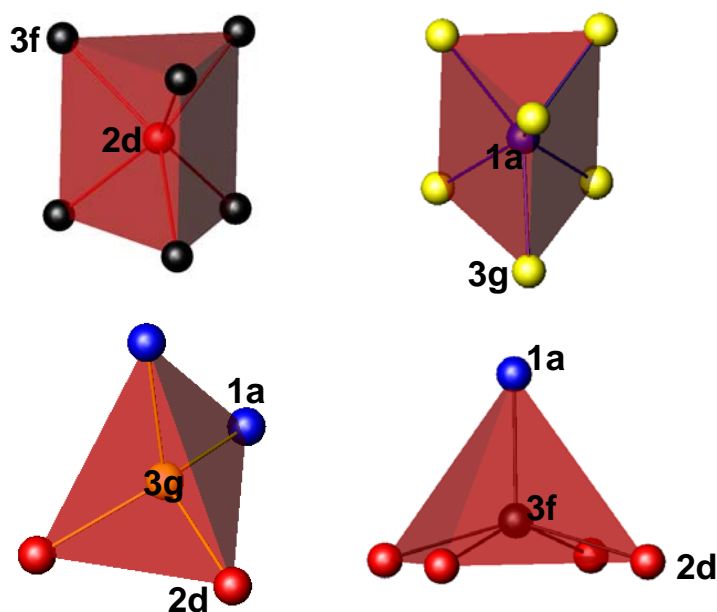


Abbildung VI.4.3. Koordinationspolyeder aller kristallographischen Lagen des Fe_2P -Typs; links oben: Koordinationspolyeder der Lage 2d; rechts oben: Koordinationspolyeder der Lage 1a; links unten: Koordinationspolyeder der Lage 3g; rechts unten: Koordinationspolyeder der Lage 3f

Zhao und Parthé haben anhand der Verbindungen, die bis dahin bekannt waren einige Schlussfolgerungen und Trends zur Besetzung der vier Positionen zusammengefasst.

1. Die Position $3f$ wird vom Atom mit dem größten Radius besetzt.
2. Die Position $3g$ wird niemals von Si oder Ge besetzt.
3. B, Si, Ge und P wurden nur auf den Positionen mit der trigonalen prismatischen Umgebung beobachtet. Prinzipiell sitzt das Atom mit dem kleinsten Radius dort.

Die Positionen in der Struktur von NiPtSi können anhand dieser Beschreibung nicht eindeutig zugeordnet werden, da Ni das kleinste Atom in der Verbindung ist und damit auf den Positionen $1a$ und $2d$ sitzen sollte, dann aber Si auf $3g$ zu liegen käme.

Anhand der Pulverdaten kann festgehalten werden, dass das Intensitätsprofil von keiner der beiden Besetzungsvarianten (Si auf $1a$ und $2d$ oder Ni auf $1a$ und $2d$) zufrieden stellend beschrieben wird, wobei eine bessere Übereinstimmung mit Si in der prismatischen Umgebung zu beobachten ist, und dass daher wahrscheinlich eine Mischbesetzung vorliegt.

VI.5. Physikalische Eigenschaften

Die untersuchten Verbindungen der 4. und 5. Gruppe weisen alle bis auf VPtGe relativ hohe Schmelzpunkte ($> 1300\text{ °C}$) auf. Die Silizium-Verbindungen zeigen wie zu erwarten aufgrund des kovalenteren Bindungscharakter höhere Schmelzpunkte als die Germanium-Verbindungen.

Vergleicht man die untersuchten ternären MPtSi- und MPtGe-Verbindungen, die mit den Elementen M der 3. Periode auftreten, so ist zu beobachten, dass eine bestimmte Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität mit steigender Elektronenbesetzung der d-Orbitale der Elemente M und damit steigender Füllung der d-Bänder der Verbindungen auftritt. Die Verbindungen mit Ti zeigen Suszeptibilitäten bei $T = 0\text{ K}$ im Bereich von $10 \cdot 10^{-6}\text{ emu/mol}$, Vanadiumverbindungen zeigen Suszeptibilitäten bei $T = 0\text{ K}$ im Bereich von mindestens $300 \cdot 10^{-6}\text{ emu/mol}$, die Verbindungen mit Cr weisen eine hohe

Komplexität des magnetischen Verhaltens auf, die auf magnetische Phasenübergänge hindeuten, die Manganverbindungen sind ferro- (MnPtGe (TT-Phase); $T_c > 400$ K) bzw. metamagnetisch (MnPtSi; Curie Temperatur der ferromagnetischen Phase liegt bei ca. 350 K)) und NiPtSi ist diamagnetisch mit einer Suszeptibilität extrapoliert auf $T = 0$ K im Bereich von $-60 \cdot 10^{-6}$ emu/mol. Obwohl der Einfluss der Übergangsmetalle in den verschiedenen Strukturen auf die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen nur mit weiteren experimentellen Messungen charakteristischer Eigenschaften und genauer Analyse der elektronischen Strukturen zu verstehen ist, kann zumindest festgehalten werden, dass die hier vorgestellten Ergebnisse mit den Erfahrungen über die Häufigkeit vom Auftreten bestimmter magnetischer Eigenschaften in bisher bekannten chemisch vergleichbaren intermetallischen Verbindungen mit den jeweiligen M-Elementen korrelieren.

Die Messungen des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur haben gezeigt, dass alle Verbindungen außer MnPtGe (HT-Phase) metallisches Verhalten zeigen. Für eine Analyse des Zusammenhangs zwischen chemischer Zusammensetzung, Kristallstruktur und Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands sind Proben notwendig, die einen geringeren Anteil an Verunreinigungen und durch längere Auslagerungszeiten bei erhöhten Temperaturen eine homogenere Mikrostruktur aufweisen.

VII. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Diplomarbeit konnten in den 28 untersuchten Systemen 3 bisher kaum charakterisierte äquiatomare MPtSi/MPtGe Verbindungen (TiPtSi, ZrPtSi, ZrPtGe) und 9 bisher unbekannte äquiatomare MPtSi/MPtGe Verbindungen (TiPtGe, VPtSi, VPtGe, NbPtGe, CrPtSi, CrPtGe, MnPtSi, MnPtGe und NiPtSi) hergestellt werden. Die Untersuchungen der bekannten Verbindungen TaPtSi und HfPtGe bestätigen die Literaturdaten. Es konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen TiPtSi, TiPtGe, ZrPtSi, ZrPtGe, VPtSi, VPtGe, NbPtGe, CrPtSi und MnPtSi zumindest in einer Modifikation isostrukturell zum TiNiSi-Typ kristallisieren. Es konnten anhand von Einkristallbeugungsexperimenten die Strukturen der Verbindungen TiPtSi, TiPtGe (HT-Phase), ZrPtSi, ZrPtGe, VPtSi, NbPtGe verfeinert werden. Die Verbindung TiPtGe zeigt eine temperaturabhängige strukturelle Phasenumwandlung 1. Ordnung (rekonstruktive Phasenumwandlung) von einer hochsymmetrischen kubischen Phase bei tieferen Temperaturen zu einer Phase, die isostrukturell zum TiNiSi-Typ bei höheren Temperaturen ist. Die einhergehende Minimierung des Volumens bei gleicher Anzahl der Elemente in der Elementarzelle mit steigender Temperatur ist ein sehr ungewöhnliches Phänomen, dessen Ursprung und damit auch die Triebkraft der Phasenumwandlung noch geklärt werden muss. Die Phasengleichgewichte in dem System V-Pt-Ge sind sehr komplex, da temperatur- und zusammensetzungsabhängig drei ternäre $VPt_{1\pm x}Ge_{1\pm x}$ Phasen vorliegen, deren genaue Zusammensetzungen und Strukturen noch nicht vollständig geklärt und verstanden sind. Die Strukturdetails der Verbindungen MnPtSi und CrPtSi müssten in zukünftigen Arbeiten geklärt werden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der meisten CrPtGe Proben lassen sich mit zwei ähnlich großen hexagonalen Zellen des Ni_2In -Typen indizieren. Eine zweite Phase konnte anhand der mikroskopischen und der BSE-Bilder nicht festgestellt werden. Aus dem beobachtbaren Zusammenhang zwischen dem Auftreten der zusätzlichen Reflexe und der Glüh- bzw. Messtemperatur kann keine logische Interpretation des gesamten Sachverhalts gezogen werden. In-situ Tieftemperatur-Röntgenbeugungsexperimente, systematische Untersuchungen weiterer eventuell strukturbeeinflussender Parameter wie z. B.: die Deformation beim Pulverisieren und Untersuchungen der Nanostruktur anhand von TEM-Analyse könnten weitere Informationen liefern, die zur Aufklärung der CrPtGe-Struktur beitragen könnten. Die Struktur von MnPtGe (TT-Phase) konnte anhand von Röntgenpulveraufnahmen

verfeinert werden. Für die HT-Phase konnte noch kein Einkristall gemessen werden, der zur Strukturaufklärung beitragen würde. Anschließend müsste der Zusammenhang der beiden Modifikationen anhand von chemischen und strukturellen Überlegungen untersucht werden. Die Reflexe der Röntgenpulverdiffraktogramme von NiPtSi lassen sich anhand einer hexagonalen Zelle des Fe_2P -Typs nur relativ gut beschreiben, aber Einkristallbeugung und die Messung hochauflösender Röntgenpulverdiffraktogramme könnten das Fehlen eventueller Überstruktureflexe bestätigen und die Besetzungsverteilung klären.

Es konnten physikalische Eigenschaften wie die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und des elektrischen Widerstands fast aller Phasen gemessen werden.

Die magnetischen Anomalien in CrPtSi, CrPtGe und MnPtGe (HT-Phase) können erst durch weitere Messungen physikalischer Charakteristika und genauerer Betrachtung der Bandstrukturen geklärt werden, wobei für zukünftige Messungen der physikalischen Eigenschaften weitere Proben, die längere Zeit bei den Glühtemperaturen ausgelagert sein sollten, hergestellt werden müssten.

Des Weiteren sollten die in dieser Arbeit gefundenen, bisher unbekannten ternären Verbindungen wie Cu_3PtSi , $\text{Fe}_{-3}\text{Pt}_{-2}\text{Si}_{-2}$ und $\text{Mn}_4\text{Pt}_7\text{Ge}_6$ hergestellt, eventuell das Auftreten analoger Verbindungen in chemisch ähnlichen Systemen untersucht und diese charakterisiert werden.

VIII. Literaturverzeichnis

- [1] J. Evers, G. Oehlinger: Ternary Phases MPtSi (M = Ca, Eu, Sr, Ba) with L₁Si-Type Structure, J. Solid State Chem., **62**, 133-137 (1986).
- [2] J. Evers, G. Oehlinger, K. Polborn, B. Sendlinger: Ternäre Phasen MPtGe (M = Ca, Eu, Sr, Ba) im L₁Si- und im TiNiSi-Typ, J. Alloys, Compd., **182**, L23-L29 (1992).
- [3] E. Hovestreydt, N. Engel, K. Klepp, B. Chabot, E. Parthé: Equiatomic ternary rare earth-transition metal silicides, germanides and gallides, J. Less-Common Met., **85**, 247-274 (1982).
- [4] Yu. D. Seropegin, O. L. Shepelyuk, J. M. Kurenbaeva, A. V. Gribanov, O. I. Bodak: Isothermal cross-section of the Yb–Pt–Ge phase diagram at 600 °C, J. Alloys, Compd., **299**, 241-243 (2000).
- [5] E. Ganglberger, H. Nowotny, F. Benesovsky: Neue E-Phasen, Mh. Chem., **98(1)**, 95-99 (1967).
- [6] L. S. Hung, J. W. Mayer: Interactions of four metallic compounds with Si substrates, J. Appl. Phys., **60(3)**, 1002-1008 (1986).
- [7] Y. Nagata, K. Sodeyama, S. Yashiro, H. Sasaki, H. Samata, T. Uchida, M. D. Lan: New intermetallic compounds found in Hf-Ni-Ge and Hf-Pt-Ge systems, J. Alloys, Compd., **281**, 112-116 (1998).
- [8] S. Yashiro, Y. Nagata, H. Samata, S. Abe: Magnetism and transport properties of HfMSi (M=Pt, Pd) and HfRh_{1-x}Pd_xSi, J. Alloys, Compd., **298**, 51-58 (2000).
- [9] S. Yashiro, A. Kasahi, R. Kasai, H. Samata, Y. Nagata: New equiatomic silicides of MM'Si (M=Nb, Ta; M'=Pt, Rh) and superconductivity of Ta_{1-x}Nb_xPtSi, J. Alloys, Compd., **309**, 51-56 (2000).
- [10] S. Yashiro, R. Kasai, A. Kasahi, Y. Nagata, H. Samata, T. Uchida, M. D. Lan: Superconductivity of the new intermetallic compound TaPtSi, J. Phys. Chem. Solids, **61**, 1531-1596 (2000).
- [11] M. D. Graef, M. E. McHenry: Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry, Cambridge University Press (2007).
- [12] J.-J. Rousseau: Basic Crystallography, John Wiley & Sons Ltd. (1995).
- [13] D. Jiles: Introduction to magnetism and magnetic materials, Chapman & Hall (1995).
- [14] D. H. Martin: Magnetism in solids, Iliffe Books (1967).
- [15] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer: Intermetallic compounds: Magnetic, electrical and optical properties and applications of intermetallic compounds (2000).
- [16] L. A. Aslanov, G. V. Fetisov, J. A. K. Howard: Crystallographic instrumentation Oxford University Press (1998).
- [17] L. G. Akselrud, P. Yu. Zavalij, Y. N. Grin, V. K. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Wölfel: Use of the CSD program package for structure determination from powder data, Materials Science Forum, 133-136, 335-340 (1993).

- [18] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij: Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Spinger Science+Business Media (2005).
- [19] W. Massa: Kristallstrukturbestimmung, B. G. Teubner Verlag (2007).
- [20] CrystalClear: An Integrated Program for the Collection and Processing of Area Detector Data, Rigaku Corporation (1997-2002).
- [21] G. M. Sheldrick: SHELXL97 – A program for crystal structure refinement, University of Göttingen, Germany (1997).
- [22] L. M. Gelato, E. Parthé: STRUCTURE TIDY- a computer program to standardize crystal structure data, J. Appl. Cryst., **20**, 139-143(1987).
- [23] ICSD is copyright by Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ) in Germany, and the National Institute of Standards and Technology (NIST) in the USA.
- [24] H. Okamoto: Pt-Si, J. J. *Phase Equilibria*, **14(2)**, 226 (1997).
- [25] H. Holleck, H. Nowotny, F. Benesovsky: Untersuchungen im System Vanadin-Germanium, Mh. Chem., **94**, 497-501 (1963).
- [26] Yu. Verbovytsky, K. Latka: The crystal structures of the equiatomic TT'X compounds (T = Ti, Zr, Hf; T' = Au, Pt, Pd; X = Al, Ga), J. Alloys, Compd., **431**, 130-135 (2007).
- [27] R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen: AlB₂ –related intermetallic compounds-a comprehensive view based on group-subgroup relations, Z. Kristallogr., **216**, 127-145 (2001).
- [28] K.M. Alafasi, K. Schubert: Zur Konstitution der Mischung NiPt_NGe_N, Z. f. Metallkunde, **70**, 746-749 (1979).
- [29] J. Flahaut, F. Thévet: Structural relationships of AB₂ compounds – comparative-study of Co₂Si, Co₂P, PbCl₂ and SbSi Types, J. Solid State Chem., **32(3)**, 365-376 (1980).
- [30] C.B. Shoemaker, D. P. Shoemaker: ATernary Alloy with PbCl₂-type Structure: TiNiSi(E), Acta Cryst., **18**, 900 (1965).
- [31] L. Pauling: Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals, J. Am. Chem. Soc., **69** (3), 542-553 (1947).
- [32] Bärnighausen, H.: Group-Subgroup relations between subgroups: a useful tool in crystal chemistry, Commun. Math. Chem., **9**, 139-175 (1980).
- [33] M. F. Zumdick, R. Pöttgen: Determination of the superstructures for the stannides ZrIrSn, HfCoSn and HfRhSn, Z. Kriatallogr., **214**, 90-97 (1999).
- [34] J. T. Zhao, E. Parthé: Y₃NiAl₃Ge₂, a Quaternary Substitution Variant of Hexagonal Fe₂P type, Acta. Cryst., **C46**, 2273-2276 (1990).
- [35] K. Klepp, E. Parthé: LaIrSi with an Ordered SrSi₂ Derivative Structure, Acta Cryst., **B38**, 1541-1544 (1982).
- [36] K. Klepp, E. Parthé: RPtSi (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) with an Ordered ThSi₂ Derivative Structure, Acta Cryst., **B38**, 1105-1108 (1982).
- [37] E. J. Duwell, N. C. Baenziger: The Crystal Structures of KHg and KHg₂, Acta Cryst., **8**, 705-710 (1955).

IX. Anhang

Tabelle IX.1. Kristallographische Daten von LaIrSi [35]

Zusammensetzung	LaIrSi
Raumgruppe	$P2_13$
Pearson-Symbol	$cP12$
Formeleinheiten per Einheitszelle, Z	4
Gitterparameter	
$a/\text{\AA}$	6.363(3)
$V/\text{\AA}^3$	257.6(4)

Atompositionen für LaIrSi

Atom	Lage	x	y	z
La	4a	0.1325 (3)	x	x
Ir	4a	0.4230 (2)	x	x
Si	4a	0.839 (2)	x	x

Tabelle IX.2. Kristallographische Daten von TiNiSi [30]

Zusammensetzung	TiNiSi
Raumgruppe	$Pnam$
Pearson-Symbol	$oP12$
Formeleinheiten per Einheitszelle, Z	4
Gitterparameter	
$a/\text{\AA}$	6.15(1)
$b/\text{\AA}$	7.02(1)
$c/\text{\AA}$	3.670(7)
$V/\text{\AA}^3$	158.4(8)

Atompositionen für TiNiSi

Atom	Lage	x	y	z
Ti	4c	0.021(1)	0.180(1)	1/4
Ni	4c	0.1420(8)	0.5609(8)	1/4
Si	4c	0.765(2)	0.623(2)	1/4

Tabelle IX.3. Kristallographische Daten von LaPtSi [36]

Zusammensetzung	LaPtSi
Raumgruppe	$I4_1md$
Pearson-Symbol	$tI12$
Formeleinheiten per Einheitszelle, Z	4
Gitterparameter	
$a/\text{\AA}$	4.2490(3)
$c/\text{\AA}$	14.539(2)
$V/\text{\AA}^3$	262.49(4)

Atompositionen für LaPtSi

Atom	Lage	x	y	z
La	4a	0	0	0.0
Pt	4a	0	0	0.5850(4)
Si	4a	0	0	0.419(2)

Tabelle IX.4. Kristallographische Daten von KHg₂ [37]

Zusammensetzung	KHg ₂
Raumgruppe	Imma
Pearson-Symbol	$oI12$
Formeleinheiten per Einheitszelle, Z	4
Gitterparameter	
$a/\text{\AA}$	8.10
$b/\text{\AA}$	5.16
$c/\text{\AA}$	8.77
$V/\text{\AA}^3$	398

Atompositionen für KHg₂

Atom	Lage	x	y	z
Hg	8i	0.190	1/4	0.087
K	4e	0	1/4	0.703

Tabelle IX.5. Verwendete Chemikalien

Verwendete Chemikalien	Reinheit/%	Hersteller
Co	99.9965	Alfa Aesar ²⁾
Cr	99.99	ChemPur ¹⁾
Cu	99.99	ChemPur ¹⁾
Fe	99.995	Alfa Aesar ²⁾
Ge	99.9999	ChemPur ¹⁾
Hf	99	ChemPur ¹⁾
Mn	99.9998	Alfa Aesar ²⁾
Mo	99.9	ChemPur ¹⁾
Nb	99.9	ChemPur ¹⁾
Ni	99.9	ChemPur ¹⁾
Pt	99.9	ChemPur ¹⁾
Re		
Si	99.9999	Alfa Aesar ²⁾
Ti	99.6	ChemPur ¹⁾
V	99.9	ChemPur ¹⁾
W	99.96	ChemPur ¹⁾
Zr	99.9999	Alfa Aesar ²⁾
LaB ₆ (Standard)	99	ABCR ³⁾

¹⁾ Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH; D-76204 Karlsruhe, ²⁾ Johnson Matthey GmbH; D-76185 Karlsruhe, ³⁾ ABCR GmbH & Co. KG; D-76189 Karlsruhe

Tabelle IX.6. Ergebnisse der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen der para- und diamagnetischen Proben

Probe	$\chi_0 \frac{emu}{mol}$	$\chi_{300} \frac{emu}{mol}$
TiPtSi („as cast“)	$3.5 \pm 0.5 \times 10^{-5}$	$3.3 \pm 0.5 \times 10^{-5}$
TiPtGe („as cast“)	$3.4 \pm 0.5 \times 10^{-5}$	$3.7 \pm 0.5 \times 10^{-5}$
TiPtGe (800 °C)	$7.6 \pm 5 \times 10^{-6}$	$1.1 \pm 0.5 \times 10^{-5}$
ZrPtSi („as cast“)	$-4.8 \pm 0.5 \times 10^{-5}$	$-3.7 \pm 0.5 \times 10^{-5}$
ZrPtGe („as cast“)	$-6.1 \pm 0.5 \times 10^{-5}$	$-4.6 \pm 0.5 \times 10^{-5}$
VPtSi („as cast“)	$3.3 \pm 0.05 \times 10^{-4}$	$3.84 \pm 0.05 \times 10^{-4}$
NbPtGe (1170 °C)	$\chi_{24} = 2.5 \pm 0.5 \times 10^{-5}$	$2.0 \pm 0.5 \times 10^{-5}$
NiPtSi (900 °C)	$-6.1 \pm 0.5 \times 10^{-5}$	$-6.1 \pm 0.5 \times 10^{-5}$

Tabelle IX.7. Ergebnisse der Widerstandsmessungen

Probe	$\rho_0 \mu\Omega \cdot cm^*$	$\rho_{300} \mu\Omega \cdot cm^*$	RRR
TiPtSi („as cast“)	4450	6515	1.5
TiPtGe („as cast“)	930	1085	----
ZrPtSi (900 °C)	225	354	1.6
ZrPtGe (900 °C)	250	431	1.7
VPtSi (1200 °C)	60	226	3.8
NbPtGe (1170 °C)	310	647	2.1
NbPtGe (900 °C)	50	195	3.9
CrPtSi („as cast“); (M = 0 T)	2490	3304	----
CrPtGe (600 °C); (M = 0 T)	160	677	----
MnPtSi („as cast“); (M = 0 T)	85	965	11.4
MnPtGe (600 °C)	170	575	3.4
MnPtGe (870 °C)	3950	4246	1.1
NiPtSi (900 °C)	150	273	1.8

* Die Messgenauigkeit der Absolutwerte liegt bei ungefähr $\pm 20\%$

Tabelle IX.8. In VI.1 verwendete Gitterparameter

Probe	Radius/Å von M [47 PAU]
TiPtSi (900 °C)	1.324
TiPtGe(900°C)	1.324
ZrPtSi(900 °C)	1.454
ZrPtGe (950 °C)	1.454
HfPtSi (700 °C) [00 YAS]	1.442
HfPtGe (900 °C)	1.442
VPtSi (1200 °C)	1.224
VPtGe (900 °C)	1.224
NbPtSi(1200°C) [00 YASH]	1.342
NbPtGe(900 °C)*	1.342
TaPtSi (1200 °C)	1.343
CrPtSi (700 °C)	1.267
MnPtSi (900 °C)	1.261

* Gitterparameter nicht in Kapitel V gelistet
a = 6.4487(3); b = 3.9300(2); c = 7.5065(4)

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name	Ackerbauer Sarah-Virginia
Staatsangehörigkeit	Österreich
Geburtsdatum	23.07.1985
Geburtsort	Wien
Geschlecht	weiblich
Familienstand	ledig

Eltern

Mutter	Marion Schubert-Ackerbauer
Vater	Herbert Ackerbauer

Ausbildung

Volksschule		1991-1995
1230 Wien		
Gymnasium GRG 23		1995-2003
1230 Wien		
Universität Wien	Chemie Studium	2003-2009