

**Phasengleichgewichte, Kristallstrukturen
und elektrische Eigenschaften der Verbindungen
in ternären Systemen M-M'-{Sn, Sb, Bi}**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Gennadiy Melnyk

Mainz, 2005

Dekan : Prof. Dr. P. Langguth
1. Berichterstatter : Prof. Dr. W. Tremel
2. Berichterstatter : Prof. Dr. C. Felser
Tag der mündlichen Prüfung :

Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz in der Zeit vom August 2000 bis August 2005 unter der Leitung von Prof. Dr. W. Tremel angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Tremel danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und die wissenschaftliche Betreuung.

Bei Frau Prof. Dr. C. Felser bedanke ich mich für die Zweitberichterstattung.

Bei Herrn Dr. V. Ksenofontov möchte ich mich für die vielen Diskussionen über die Verbindung CoMnSb bedanken.

Ich danke Herrn Prof. Dr. E. Bauer dafür, dass ich die Tieftemperatur-Messanlagen zur Untersuchung der Transporteigenschaften nutzen durfte.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. P. Rogl sowie Herrn Dr. A. Leithe-Jasper für die fruchtbare Mitarbeit.

Frau N. Zink gilt mein Dank für die gründliche Durchsicht der Arbeit und die nützlichen Kommentare.

Außerdem danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises für das immer gute Arbeitsklima.

Aufgabe der Naturwissenschaft ist es nicht nur, die Erfahrung zu erweitern, sondern in diese Erfahrung eine Ordnung zu bringen.

Nils Bohr (1885 - 1962)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	7
1.1. Systeme {Ti, Zr, Nb}-Fe.....	8
1.2. Systeme {Ti, Zr, Nb}-Sb	10
1.3. System Fe-Sb	12
1.4. Systeme {Me ^{IV} , Me ^V }-{Fe, Co, Ni}-Sb	12
2. Phasengleichgewichte und Kristallstruktur der Verbindungen im System Ti-Fe-Sb.....	15
2.1. Einleitung.....	15
2.2. Experimenteller Teil	15
2.3. Ergebnisse und Diskussion	16
2.3.1. Phasendiagramm.....	16
2.3.2. Kristallstruktur der Verbindungen	19
2.3.2.1. TiFe _{1-x} Sb	19
2.3.2.2. Ti _{1,18} Fe _{0,57} Sb	21
2.3.2.3. Ti _{1+x} FeSb.....	24
2.3.2.4. Ti ₅ Fe _x Sb _{3-x}	28
2.3.2.5. Ti(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	31
3. Phasengleichgewichte und Kristallstruktur der Verbindungen im System Zr-Fe-Sb.....	33
3.1. Einleitung.....	33
3.2. Experimenteller Teil	33
3.3. Ergebnisse und Diskussion	34
3.3.1. Phasendiagramm.....	34
3.3.2. Kristallstruktur der Verbindungen	36
3.3.2.1. ZrFe _{1-x} Sb	36
3.3.2.2. Zr ₅ Fe _x Sb _{3+y}	36
3.3.2.3. Zr ₅ Fe _{0,44} Sb _{2,56}	38
3.3.2.4. Zr ₆ Fe _{1-x} Sb _{2+x}	38
3.3.2.5. Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	41
4. Phasengleichgewichte und Kristallstruktur der Verbindungen im System Nb-Fe-Sb.....	45
4.1. Einleitung.....	45
4.2. Experimenteller Teil	45
4.3. Ergebnisse und Diskussion	46

4.3.1. Polythermer Schnitt des Systems Nb-Sb	46
4.3.2. Isothermer Schnitt des Systems Nb-Fe-Sb	47
5. Kristallstruktur von CoMnSb.....	49
5.1. Einleitung.....	49
5.2. Experimenteller Teil	49
5.3. Ergebnisse und Diskussion	50
6. Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften der isotypen Verbindungen	55
6.1. Einleitung.....	55
6.2. Experimenteller Teil	56
6.3. Ergebnisse und Diskussion	57
6.3.1. Verbindungen der Strukturtypen AlLiSi, LiGaGe und TiNiSi.....	57
6.3.2. Verbindungen des Strukturtyps Fe ₂ P	63
7. Zusammenfassung und Ausblick.....	70
8. Anhang.....	73
8.1. Binäre Phasendiagramme	73
8.2. Hergestellte Proben.....	77
8.3. Experimentelle Methoden.....	86
8.4. Probenherstellung und Zusammensetzungskontrolle	86
8.5. Thermische Behandlung	88
8.6. Röntgenbeugung	88
8.6.1. Qualitative Phasenanalyse	89
8.6.2. Quantitative Phasenanalyse	90
8.6.3. Kristallstrukturbestimmung	91
8.6.4. Rietveld-Verfeinerung	92
8.7. Rasterelektronenmikroskopie	94
8.8. Transporteigenschaften.....	95
8.8.1. Elektrischer Widerstand.....	97
8.8.2. Seebeck-Effekt.....	102
8.9. Abbildungsverzeichnis.....	104
8.10. Tabellenverzeichnis	107

1. Einleitung

Der moderne Stand der Wissenschaft und Technik stellt besondere Aufgaben im Bereich der Materialforschung. Es existiert stets eine Notwendigkeit, neue Materialien mit speziellen physikalischen Eigenschaften herzustellen. Ohne Kenntnis der Kristallstruktur sowie des Mechanismus und der Gesetzmäßigkeiten bei der Entstehung von Verbindungen ist eine richtige Analyse von Eigenschaften der Verbindungen selbst nicht möglich. Untersuchungen von Reaktionsmechanismen, Kristallstrukturen und physikalischen Eigenschaften neuer Verbindungen sind die wichtigsten Meilensteine auf dem Weg zur Einführung von neuen Materialien in die Produktion.

Große Aufmerksamkeit der Forscher erregen intermetallische Verbindungen der Übergangsmetalle und Zinn, Antimon oder Bismut. Die wichtigsten bekannten Vertreter dieser Gruppe sind Halb-Heusler- und Heusler-Verbindungen. Die erste Verbindungsklasse ist aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften bekannt. Es wird über das überwiegend metallische Verhalten der Verbindungen wie TiCoSn und TiNiSb mit der AlLiSi -Struktur berichtet [1]. Einige Vertreter dieser Reihe wie MNiSn ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) [2], LnPdSb ($\text{Ln} = \text{Ho, Er, Dy}$) [3] und LnNiX ($\text{Ln} = \text{Y, La, Lu}$; $X = \text{As, Sb, Bi}$) [4] zeigen gute Halbleitereigenschaften mit relativ hohem Seebeck-Koeffizient bis zu $-300 \mu\text{V/K}$ bei Verbindungen mit zwei Übergangsmetallen und bis zu $250 \mu\text{V/K}$ bei Seltenerd-Verbindungen. Die zweite Klasse bilden Verbindungen mit interessanten magnetischen Eigenschaften, sowohl unter einem theoretischen als auch praktischen Gesichtspunkt. Es wird über die ferromagnetische Ordnung in Verbindungen TiCoSn , VCoSb , und NiMnSb [1, 5] als auch in $\text{MnM}'_2\text{X}$ ($M = \text{Cu, Fe, Co, Ni, Pd}$; $X = \text{Al, In, Ge, As, Sn, Si, Sb}$) berichtet [6]. In [7] wurde der Antiferromagnetismus bei den Verbindungen MnRu_2X ($X = \text{Sn, Sb, Si, Ge}$) festgestellt. Die Art des elektrischen und magnetischen Verhaltens wird durch unterschiedliche Elektronenkonzentration beeinflusst [8].

Eine sehr wichtige Rolle spielen die Halbleitereigenschaften bei der Suche nach neuen Materialien für die Herstellung von Thermoelektrogeneratoren und Solaranlagen. Diese zwei Anlagentypen nutzen die wichtigste Quelle erneuerbarer Energie – die Sonne. Bis zum Jahr 2050 können die alternativen Energien mehr als die Hälfte des weltweiten Energiebedarfs decken, in 100 Jahren sogar mehr als 85 Prozent. Dies ergab eine Studie des Wissenschaftlichen Beirats Globale Umweltsveränderungen (WBGU) [9, 10]. Derzeit

decken die erneuerbaren Energien einen Anteil von 13.8 Prozent des Primärenergiebedarfs der Welt. Vor allem im Bereich der Solarenergie- und Windenergie wird seit Jahren intensiv gearbeitet. Allein Elektrogeräte benötigen in Deutschland ein Drittel des Strombedarfs. Dabei könnten sie alle – mit Ausnahme von Starkstromgeräten – selbst ihren Strom durch Photovoltaik erzeugen. Aber auch im Verkehr, einem der größten Verbraucher fossiler Energie, ist ein Umstieg möglich.

Diese Arbeit ist den Untersuchungen der Kristallstrukturen von Verbindungen in ternären Systemen mit zwei Übergangsmetallen und Antimon sowie deren Entstehungsmechanismen und Transporteigenschaften, vor allem den Halbleitereigenschaften, gewidmet. Um Phasenverhältnisse in ternären Systemen darzustellen, wurden isotherme Schnitte der Systeme Ti-Fe-Sb, Nb-Fe-Sb und Zr-Fe-Sb aufgebaut. Dafür werden genaue Kenntnisse über die jeweiligen binären Randsysteme {Ti, Zr, Nb}-Fe, {Ti, Zr, Nb}-Sb und Fe-Sb benötigt; diese werden in den folgenden Abschnitten dargestellt.

1.1. Systeme {Ti, Zr, Nb}-Fe

Das Zustandsdiagramm des Systems Ti-Fe (s. Anhang, Abbildung 8.1) wurde im vollen Konzentrationsintervall untersucht. Titan löst Eisen bis 882 °C (α -Ti) praktisch nicht, auf der Basis von β -Ti entsteht eine feste Lösung mit dem Gehalt von Fe bis 22 At. % [11]. Die Löslichkeit des Ti in α -Fe wurde in [12] mit Hilfe von Gitterkonstanten und in [13] mit Hilfe von EDX bestimmt. Die Löslichkeit von Ti in γ -Fe wurde in [14] bestimmt. Der polythermische Schnitt des Phasendiagramms [15] zeigt eine Bildung von zwei binären Verbindungen – TiFe mit kleinem Homogenitätsbereich, die sich nach der peritektischen Reaktion bildet und unter 1317 °C existiert, und TiFe₂, die einen Homogenitätsbereich von ca. 7 At. % zeigt und bei 1427 °C kongruent schmilzt. In der Literatur [16] gibt es einen Verweis auf die Bildung von noch einer binären Verbindung Ti₂Fe, die wahrscheinlich metastabil ist.

Das Phasendiagramm Zr-Fe (Abbildung 8.2) wurde in vollem Konzentrationsintervall untersucht [17, 18, 19]. Zirkonium (α -Zr-Struktur) löst Eisen bis 863 °C praktisch nicht, bei höherer Temperatur bildet sich eine feste Lösung auf der Basis von β -Zr mit einem Löslichkeitsmaximum bei 6.5 At. % Fe bei 928 °C. Eisen löst maximal 4.5 At. % Zr bei 1357 °C. Im System wurde die Bildung von vier intermetallischen Phasen festgestellt:

Zr₃Fe, Zr₂Fe, ZrFe₂ und Zr₆Fe₂₃, für die in [20] folgende Homogenitätsbereiche bestimmt wurden: von 23.5 bis 26.8 At. %, von 31 bis 33.5 At. % und von 66.6 bis 73.4 At. % entsprechend [20], die Verbindung Zr₆Fe₂₃ hat stöchiometrische Zusammensetzung. In [21] wurde über die Bildung der metastabilen Phase Zr₄Fe berichtet.

Tabelle 1.1. Kristallographische Daten von Verbindungen in den binären Systemen {Ti, Zr, Nb}-Fe.

Verbindung	ST	RG	Gitterkonstanten, Å			Fe-Gehalt, At. %	Ref.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
Ti ₂ Fe	Ti ₂ Ni	$Fd\bar{3}m$	11.305	-	-	33.3	[16]
TiFe	CsCl	$Pm\bar{3}m$	2.976	-	-	50	[22]
			2.9789	-	-	50	[23]
			2.986	-	-	53	[22]
TiFe _{2+x}	MgZn ₂	$P6_3/mmc$	4.785	-	7.799	71.7	[24]
			4.800	-	7.824	72	[25]
			4.780	-	7.771	74	[25]
Zr ₄ Fe	...	hex.	5.045	-	3.121	20	[21]
	...	orthoromb.	3.283	3.553	6.867	20	[21]
Zr ₃ Fe	Re ₃ B	$Cmcm$	3.320	11.01	8.832	25	[26]
			3.324	10.99	8.810	25	[21]
Zr ₂ Fe	CuAl ₂	$I4/mcm$	6.372	-	5.583	33.3	[27]
	Ti ₂ Ni	$Fd\bar{3}m$	12.177	-	-	Zr-reich	[21]
ZrFe _{2-x}	MgCu ₂	$Fd\bar{3}m$	12.059	-	-	Fe-reich	[21]
			7.076	-	-	66	[28]
			7.087	-	-	66.6	[24]
			7.065	-	-	67	[28]
			7.0702	-	-	67	[19]
	7.0701	-	-	71	[19]		
	MgNi ₂	$P6_3/mmc$	7.015	-	-	73.4	[24]
			4.988	-	16.32	68	[28]
			4.956	-	16.32	72	[28]
Zr ₆ Fe ₂₃	Th ₆ Mn ₂₃	$Fm\bar{3}m$	11.6906	-	-	79.3	[19]
Nb ₆ Fe ₇	W ₆ Fe ₇	$R\bar{3}m$	4.928	-	26.83	Nb-reich	[29]
			4.937	-	26.73	53.8	[30]
NbFe _{2-x}	MgZn ₂	$P6_3/mmc$	4.832	-	7.871	60	[31]
			4.865	-	7.923	63	[32]
			4.823	-	7.869	69	[32]
			4.817	-	7.872	70	[31]
			4.845	-	7.893	70	[25]
			4.809	-	7.834	77	[25]
			4.811	-	7.857	80	[31]

Das System Nb-Fe (Abbildung 8.3) wurde im vollen Konzentrationsintervall untersucht [31, 33]. Das Löslichkeitsmaximum von Niob in Eisen (δ -Fe) wird bei 1373 °C

beobachtet und liegt bei 3.2 At. % Nb. Das Löslichkeitsmaximum von Eisen in Niob befindet sich bei 1400°C und entspricht 7.6 At. % Fe [31]. Im System bilden sich zwei intermetallische Verbindungen – μ - und ε -Phase mit den Homogenitätsbereichen von 47 bis 49 At. % und von 27 bis 38 At. % Nb entsprechend. Beide Verbindungen schmelzen kongruent.

Die kristallographischen Daten der binären Verbindungen in den Systemen {Ti, Zr, Nb}-Fe sind in der Tabelle 1.1 zusammengefasst.

1.2. Systeme {Ti, Zr, Nb}-Sb

Das Zustandsdiagramm des Systems Ti-Sb wurde wenig untersucht. In [34] ist ein schematisches Phasendiagramm vorgeschlagen, das in diesem System drei intermetallische Verbindungen zeigt. In [15] wurde ein Diagramm dargestellt, das sich wesentlich von dem ersten unterscheidet. Nach Untersuchungen in [35, 36, 37] wurden Schlussfolgerungen über eine Möglichkeit der Bildung von sieben intermetallischen Verbindungen in diesem System gemacht (Abbildung 8.4). Die Verbindungen Ti_3Sb und TiSb schmelzen kongruent, TiSb_2 bildet sich nach einer peritektischen Reaktion, die Bildungsweise von anderen Verbindungen ist unbekannt.

Das Zustandsdiagramm des binären Systems Zr-Sb wurde wenig untersucht (Abbildung 8.5). Antimon löst Zirkonium praktisch nicht, α -Zr und β -Zr lösen Antimon bis 1.9 At. % bzw. 8 At. % Antimon. Nach [15] entstehen im System vier intermetallische Verbindungen: ZrSb_2 , Zr_5Sb_3 , die bimorphe Verbindung Zr_2Sb und Zr_3Sb . Es wurde festgestellt, dass die Verbindung Zr_5Sb_3 kongruent schmilzt, und, möglicherweise, durch Sauerstoff stabilisiert ist [38].

Frühere Röntgen-Experimente an dem System Nb-Sb zeigen die Bildung von Nb_3Sb [39, 40, 41, 42, 43], Nb_5Sb_4 [42, 44] und NbSb_2 [42]. Eine erste Untersuchung des Phasendiagramms mit Hilfe von Lichtmikroskopie, Differentialthermoanalyse (DTA), Mikrohärte und Röntgen-Aufnahmen stellt die Bildung von vier Verbindungen bei peritektischen Reaktionen fest: Nb_3Sb (1750 ± 25 °C), „ Nb_3Sb_2 “ (aufgedruckt bei 1140 ± 20 °C, aber gezeigt bei 1340 ± 20 °C auf dem Diagramm), „ NbSb “ (1020 ± 20 °C), und „ Nb_4Sb_5 “ (760 ± 10 °C) [45]. Nur die Kristallstrukturen von Nb_3Sb und „ NbSb “ wurden in [45] veröffentlicht. Der polytherme Schnitt des Zustandsdiagramms ist in Abbildung 8.6 dargestellt.

Die kristallographischen Daten der binären Verbindungen in den Systemen {Ti,Zr,Nb}-Sb sind in der Tabelle 1.2 zusammengefasst.

Tabelle 1.2. Kristallographische Daten von Verbindungen in binären Systemen {Ti,Zr,Nb}-Sb.

Verbindung	ST	RG	Gitterkonstanten, Å			Sb-Gehalt, At. %	Ref.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
Ti ₄ Sb	Ni ₃ Sn	<i>P6₃/mmc</i>	5.958	-	4.808	20	[35]
Ti ₃ Sb	Cr ₃ Si	<i>Pm$\bar{3}n$</i>	5.2134	-	-	Ti-reich	[46]
			5.2186	-	-	25	[46]
			5.2211	-	-	25	[47]
			5.2196	-	-	Sb-reich	[46]
	W ₅ Si ₃	<i>I4/mcm</i>	10.465	-	5.2639	25	[36]
Ti ₅ Sb ₃	Yb ₅ Sb ₃	<i>Pnma</i>	10.2173	8.3281	7.1459	37.5	[48]
Ti ₆ Sb ₅	...	tetr.	14.55	16.34	5.31	45.5	[36]
TiSb	NiAs	<i>P6₃/mmc</i>	4.115	-	6.264	50	[36]
TiSb ₂	CuAl ₂	<i>I4/mcm</i>	6.6531	-	5.8092	66.7	[37]
			6.654	-	5.806	66.7	[49]
Zr ₃ Sb	Ni ₃ P	<i>I$\bar{4}$</i>	11.32	-	5.66	25	[50]
			11.351	-	5.671	25	[38]
Zr ₂ Sb (h)	...	orthoromb.	14.652	9.058	7.756	33.3	[38]
Zr ₂ Sb (l)	La ₂ Sb	<i>I4/mmm</i>	4.1154	-	15.786	33.3	[38]
Zr ₅ Sb ₃ (h)	Yb ₅ Sb ₃	<i>Pnma</i>	10.865	8.801	7.465	37.5	[51]
			10.865	8.787	7.468	37.5	[38]
Zr ₅ Sb ₃ (l)	Mn ₅ Si ₃	<i>P6₃/mcm</i>	8.573	-	5.872	37.5	[38]
			8.53	-	5.85	37.5	[50]
			8.53	-	5.84	37.5	[52]
			8.465	-	5.806	37.5	[53]
	Ti ₅ Ga ₄	<i>P6₃/mcm</i>	8.43	-	5.77	37.5	[51]
			8.4267	-	5.7856	38.7	[51]
			8.56	-	5.87	40.5	[50]
ZrSb	FeSi	<i>P2₁3</i>	5.6358	-	-	50	[38]
	ZrSb	<i>Cmcm</i>	3.827	10.426	14.007	50	[54]
Zr ₂ Sb ₃	...	tetr.	9.567	-	5.294	60	[38]
ZrSb ₂	Co ₂ Si	<i>Pnma</i>	7.393	3.987	9.581	66.2	[54]
	ZrSb ₂	<i>Pnnm</i>	14.98	9.94	3.86	66.7	[50]
			14.9684	9.9672	3.3813	66.7	[55]
			14.963	9.963	3.8779	66.7	[38]
Nb ₃ Sb	Cr ₃ Si	<i>Pm$\bar{3}n$</i>	5.263	-	-	25	[43]
			5.2643	-	-	25	[42]
Nb ₅ Sb ₄	Ti ₅ Te ₄	<i>I4/m</i>	10.315	-	3.572	36.4	[44]
			10.314	-	3.556	36.4	[56]
Nb ₃ Sb ₂	40	[45]
Nb ₄ Sb ₅	55.6	[45]
NbSb	NiAs	<i>P6₃/mmc</i>	4.270	-	5.447	50	[45]
NbSb ₂	NbSb ₂	<i>C2</i>	10.239	3.6319	8.333	66.7	[57]

$$\beta = 120.07^\circ$$

1.3. System Fe-Sb

Das Zustandsdiagramm des Systems Fe-Sb wurde im vollen Konzentrationsintervall untersucht [58, 59] (Abbildung 8.7). In [60] wurde festgestellt, dass sich Eisen bei 996 °C bis 5 At. % Antimon löst. Die Löslichkeit von Eisen im Antimon ist sehr gering [15]. Im System bilden sich zwei intermetallische Phasen: FeSb (ϵ -Phase), die kongruent schmilzt, und FeSb₂, die sich nach einer peritektischen Reaktion bildet. Die erste Verbindung hat eine von der stöchiometrisch idealen abweichende Zusammensetzung. In der Literatur findet man unterschiedliche Angaben zur Homogenität. Bei 600 °C werden 43.2 bis 46.2 At. % Sb in [61] oder 44.5 bis 47.7 At. % Sb in [62] angegeben, bei 1025 °C verbreitet sich der Homogenitätsbereich auf 40.1 bis 48 At. % Sb [63].

Die kristallographischen Daten der binären Verbindungen im System Fe-Sb sind in der Tabelle 1.3 zusammengestellt.

Tabelle 1.3. Kristallographische Daten von Verbindungen im binären System Fe-Sb.

Verbindung	ST	RG	Gitterkonstanten, Å			Sb-Gehalt, At. %	Ref.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
FeSb _{1+x}	NiAs	<i>P6₃/mmc</i>	4.13	-	5.18	42.6	[64]
			4.07	-	5.13	46.7	[64]
			4.124	-	5.173	44.1	[27]
			4.060	-	5.136	46.9	[61]
			4.140	-	5.181	41.0	[61]
FeSb ₂	FeS ₂	<i>Pnn2</i>	5.8328	6.5373	3.1975	66.7	[65]

1.4. Systeme {Me^{IV}, Me^V}-{Fe, Co, Ni}-Sb

Im Gegensatz zu ternären Systemen {Me^{IV}, Me^V}-{Fe, Co, Ni}-Sn sind entsprechende Systeme mit Antimon sehr wenig untersucht. Vollständige isotherme Schnitte für Ti-Co-Sn [66], Ti-Ni-Sn [67], Hf-Co-Sn [68], Hf-Ni-Sn [69], Nb-Co-Sn und Nb-Ni-Sn [70] wurden aufgebaut. Von Systemen mit Antimon wurde bisher nur das System Ti-Co-Sb vollständig untersucht und der isotherme Schnitt bei 600 und 800 °C aufgebaut [66]. Im System entstehen zwei vorher bekannte ternäre Verbindungen – das thermodynamisch stabilste TiCoSb mit AlLiSi-Strukturtyp (Raumgruppe $F\bar{4}3m$) [71] und Ti₅Co_{0.46}Sb_{2.54} mit

dem W_5Si_3 -Strukturtyp (Raumgruppe $I4/mcm$) [72, 73]. Es wurde keine Löslichkeit von einer dritten Komponente in binären Phasen festgestellt.

Tabelle 1.4. Kristallographische Daten von Verbindungen in ternären Systemen $\{Me^{IV}, Me^V\}$ - $\{Fe, Co, Ni\}$ -Sb.

Verbindung	Gitterkonstanten, Å			Ref.
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
AlliSi-Strukturtyp, Raumgruppe $F\bar{4}3m$				
TiFeSb	5.957	-	-	[74]
VFeSb	5.826	-	-	[75]
NbFeSb	5.952	-	-	[76]
TiCoSb	5.979	-	-	[71]
ZrCoSb	6.068	-	-	[77]
HfCoSb	6.040	-	-	[77]
VCoSb	5.802	-	-	[78]
NbCoSb	5.896	-	-	[76]
TaCoSb	5.883	-	-	[76]
TiNiSb	5.878	-	-	[71]
VNiSb	5.785	-	-	[75]
Ni ₂ In-Strukturtyp, Raumgruppe $P6_3/mcm$				
VFeSb	4.233	-	5.398	[78]
VCoSb	4.200	-	5.398	[78]
VNiSb	4.217	-	5.398	[76]
TiNiSi-Strukturtyp, Raumgruppe $Pnma$				
ZrNiSb	6.727	4.164	7.538	[79]
HfNiSb	6.623	4.133	7.468	[79]
MnCu ₂ Al-Strukturtyp, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$				
TiNi ₂ Sb	6.032	-	-	[77]
ZrNi ₂ Sb	6.224	-	-	[80]
YPt ₂ In-Strukturtyp, Raumgruppe $P6_3/mcm$				
ZrNi ₂ Sb	4.211	-	8.307	[81]
HfNi ₂ Sb	4.190	-	8.232	[81]
Ti ₅ Ga ₄ -Strukturtyp, Raumgruppe $P6_3/mcm$				
Zr ₅ FeSb ₃	8.551	-	5.853	[82]
Zr ₅ CoSb ₃	8.613	-	5.852	[82]
Zr ₅ NiSb ₃	8.600	-	5.828	[82]
Hf ₅ NiSb ₃	8.469	-	5.715	[83]
W ₅ Si ₃ -Strukturtyp, Raumgruppe $I4/mcm$				
Ti ₅ Co _{0.46} Sb _{2.54}	10.4742		5.2415	[72]
Fe ₂ P- Strukturtyp, Raumgruppe $P\bar{6}2m$				
Hf ₆ NiSb ₂	7.605		3.724	[84]

Einzelne intermetallische Phasen aus der Reihe $\{\text{Me}^{\text{IV}}, \text{Me}^{\text{V}}\}-\{\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}\}-\text{Sb}$ finden in wissenschaftlichen Veröffentlichungen mehr Platz, vor allem aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften. Die wichtigsten ternären Phasen, die oft in den Systemen mit Zinn und Antimon vorkommen, kristallisieren in folgenden Strukturtypen:

- AlLiSi , Ni_2In , TiNiSi (Zusammensetzung 1:1:1),
- MnCu_2Al , YPt_2In (Zusammensetzung 1:2:1),
- Ti_5Ga_4 (Zusammensetzung 5:1:3),
- W_5Si_3 (Zusammensetzung 5:0.46:2.54),
- Fe_2P (Zusammensetzung 6:1:2),
- MgCu_2 , MgZn_2 , MgNi_2 (feste Lösungen auf der Basis von binären Phasen).

Alle Besonderheiten dieser Verbindungen, sowie ihre Eigenschaften und Entstehungsmechanismen werden im Folgenden diskutiert.

Die kristallographischen Daten von Verbindungen in ternären Systemen $\{\text{Me}^{\text{IV}}, \text{Me}^{\text{V}}\}-\{\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}\}-\text{Sb}$ mit Literaturangaben sind in der Tabelle 1.4 zusammengestellt.

2. Phasengleichgewichte und Kristallstruktur der Verbindungen im System Ti-Fe-Sb

2.1. Einleitung

Das System Ti-Fe-Sb steht in der Reihe von bereits früher untersuchten und beschriebenen ternären Systemen mit Übergangsmetallen und Antimon. Motivation für die Untersuchung solcher Systeme sind nicht nur das Erarbeiten theoretischer, fundamentaler Kenntnisse, sondern auch praktisches Interesse, da die ternären Verbindungen als Startzusammensetzungen für die Herstellung von Thermoelektrogeneratoren verwendet werden können.

Im System Ti-Fe-Sb wurde bisher nur eine ternäre Verbindung TiFeSb beschrieben [75]. Die Aufgabe des folgenden Abschnitts ist es, den isothermen Schnitt zu untersuchen und entstehende neue Verbindungen kristallographisch zu charakterisieren.

2.2. Experimenteller Teil

Binäre und ternäre Proben für den Phasendiagrammaufbau wurden aus stöchiometrischen Mengen von entsprechenden Komponenten in der Kompaktform im Lichtbogenofen hergestellt. Die Masse der Proben vor und nach dem Schmelzvorgang wurde kontrolliert, und die Proben mit dem Massenverlust über 2 % aussortiert. Die Proben wurden bei 600 °C und 800 °C im Laufe von zwei Wochen in evakuierten Quarzglasampullen getempert und anschließend in kaltem Wasser abgeschreckt.

Präzise Gitterkonstanten der Phasen wurden aus den Röntgen-Aufnahmen am Pulverdiffraktometer D5000 (Cu K_{α}) berechnet. Rietveld-Verfeinerungen von kristallographischen Daten ternärer Verbindungen wurden mit Hilfe des Programms DBWS [85] durchgeführt.

2.3. Ergebnisse und Diskussion

2.3.1. Phasendiagramm

Für die Untersuchung von Phasengleichgewichten in dem System Ti-Fe-Sb wurden 138 Proben hergestellt. Der isotherme Schnitt des Systems wurde bei 800 °C außer Bereich Sb-FeSb-TiSb₂ gebaut. Phasenfelder innerhalb dieses Bereichs wurden bei 600 °C untersucht. Der resultierende isotherme Schnitt ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

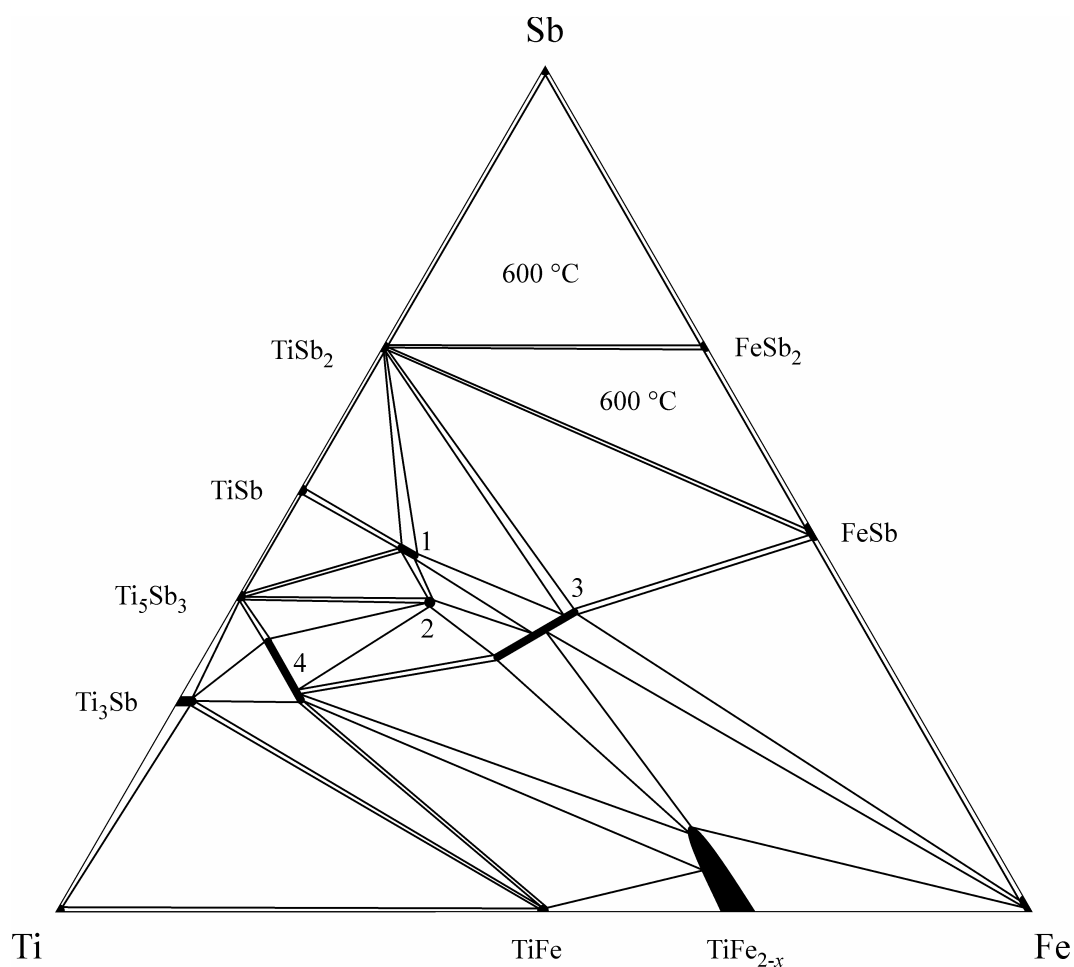


Abbildung 2.1. Das ternäre Phasendiagramm Ti-Fe-Sb.

Der isotherme Schnitt bei 600 °C und 800 °C. Ternäre Verbindungen:

$\text{TiFe}_{1-x}\text{Sb}$ (1), $\text{Ti}_{1.18}\text{Fe}_{0.57}\text{Sb}$ (2), $\text{Ti}_{1+x}\text{FeSb}$ (3), $\text{Ti}_5\text{Fe}_x\text{Sb}_{3-x}$ (4).

Die binären Randsysteme Ti-Fe, Ti-Sb und Fe-Sb wurden in den Abschnitten 1.1 – 1.3 beschrieben. Die Bildung der Verbindungen Ti_4Sb und Ti_6Sb_5 , deren Existenz in [35] angenommen wurde, wurde nicht bestätigt. Wie in [86] gezeigt wurde, sind diese

Verbindungen mit Sauerstoff stabilisiert. Die Verbindung Ti_3Sb , die mit dem W_5Si_3 -Strukturtyp in [36] beschrieben wurde, wurde in binären und ternären Legierungen nur mit dem Cr_3Si -Strukturtyp beobachtet. Das ist offensichtlich eine durch Verunreinigungen stabilisierte Phase, die im Fall [36] durch das Schmelzen im Al_2O_3 -Tiegel entstanden ist.

Im System Ti-Fe-Sb entstehen eine bekannte ternäre Verbindung $TiFe_{1-x}Sb$ [75] und drei neue Verbindungen: $Ti_{1.18}Fe_{0.57}Sb$, $Ti_{1+x}FeSb$ und $Ti_5Fe_xSb_{3-x}$. Die erste Verbindung ist die thermodynamisch stabilste Phase, die die größte Anzahl von Gleichgewichten mit anderen Phasen bildet. Aus den Änderungen der Gitterkonstanten lässt sich schließen, dass die Verbindung $Ti_{1.18}Fe_{0.57}Sb$ und die meisten binären Verbindungen keine Löslichkeit aufweisen. $TiFe_{1-x}Sb$ ($0.64 \leq x \leq 0.7$) zeigt einen kleinen Homogenitätsbereich bei konstantem Ti/Sb-Verhältnis. Die Verbindung $Ti_{1+x}FeSb$ ($-0.20 \leq x \leq 0.25$) weist einen Homogenitätsbereich bei konstantem Fe/Sb-Verhältnis auf, der die „ideale“ Zusammensetzung mit dem Strukturtyp $AlLiSi$ enthält. Die Erhöhung des Ti-Gehalts führt zur Füllung von Lücken in der Struktur und Transformation in den teilweise gefüllten $MnCu_2Al$ -Strukturtyp. Die Senkung des Ti-Gehalts in der entgegengesetzten Richtung führt zur Defektbildung an der Ti-Position $4d$ ($3/4$ $3/4$ $3/4$). Die Verbindung $Ti_5Fe_xSb_{3-x}$ ($0.45 \leq x \leq 1.00$) kristallisiert im geordneten W_5Si_3 -Strukturtyp und hat einen breiteren Homogenitätsbereich bei konstantem Ti-Gehalt mit ebenso „idealer“ Zusammensetzung.

Die gegenseitige Löslichkeit von Eisen- und Titan-Antimoniden ist eher klein außer der Löslichkeit von Eisen in Ti_3Sb (bis 1.4 At. % Fe). Die binäre Verbindung $TiFe_{2+x}$ weist große Löslichkeit von Antimon (bis 10 At. % Sb) auf. Kristallographische Daten von ternären Phasen sind in Tabelle 2.1 aufgelistet, Änderungen der Volumina der Elementarzellen sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

Verbindungen mit einer Defektstruktur wie $TiNiSi$, $AlLiSi$, $MnCu_2Al$ oder W_5Si_3 sind für ternäre Systeme mit Übergangsmetallen und Antimon charakteristisch. In Abschnitt 6.3.1 sind die Verbindungen $MM'_{1-x}Sb$ ($M = Zr, Hf$; $M' = Fe, Ni$) mit der $TiNiSi$ -Defektstruktur beschrieben, aber der Homogenitätsbereich ist in diesem Fall breiter und der M' -Gehalt ist höher ($0.3 \leq x \leq 0.5$) als im System Ti-Fe-Sb. Es sind mehrere ternäre Verbindungen mit dem $AlLiSi$ -Strukturtyp bekannt (s. Abschnitt 1.4). Verbindungen mit der $MnCu_2Al$ -Struktur sind oft in Systemen mit Sn zu finden [87]. Viele von diesen Verbindungen wie $HfCo_{2-x}Sn$ besitzen einen Homogenitätsbereich [68]. Das kann offensichtlich sowohl mit der Größe der f-Komponente als auch mit der Fähigkeit

einer Atomposition zur Aufnahme des Überschusses an Ladung zusammenhängen. Ein breiter Homogenitätsbereich von $\text{Ti}_{1+x}\text{FeSb}$ wurde zum ersten Mal beobachtet. Verbindungen mit teilweise geordneter W_5Si_3 -Struktur wurden in ternären Systemen mit Früh-/Spätübergangsmetallen und Antimon wie $\text{M}_5\text{Cu}_x\text{Sb}_{3-x}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) [88], $\text{Zr}_5\text{M}_x\text{Sb}_{3-x}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) mit schmalere Homogenitätsbereich [89] gefunden. In Ref. [89] wurde bemerkt, dass die Anordnung von Atomen in diesen Verbindungen einen komplexeren Charakter, als nur die statistische Besetzung von Atompositionen, haben kann.

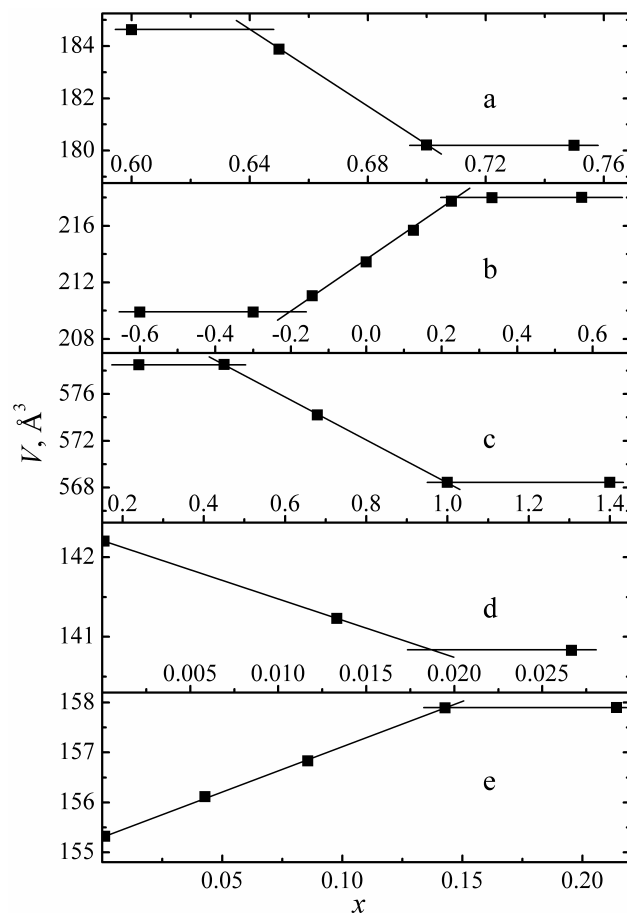


Abbildung 2.2. Volumina der Elementarzellen von ternären Verbindungen im System Ti-Fe-Sb: $\text{TiFe}_{1-x}\text{Sb}$ (a), $\text{Ti}_{1+x}\text{FeSb}$ (b), $\text{Ti}_5\text{Fe}_x\text{Sb}_{3-x}$ (c), $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Sb}$ (d), $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x)_{2+y}$ (e).

Tabelle 2.1. Kristallographische Daten von ternären Phasen im System Ti-Fe-Sb.

Zusammen- setzung	ST	RG	Gitterkonstanten, Å			Anmer- kungen	Ref.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
TiFe _{1-x} Sb	TiNiSi	<i>Pnma</i>	6.4272(6)	4.0501(3)	7.0918(9)	<i>x</i> =0.64	
			6.3758(5)	4.0258(4)	7.0209(7)	<i>x</i> =0.70	
Ti _{1.18} Fe _{0.57} Sb	Ni ₂ In	<i>P6₃/mmc</i>	4.1653(2)	...	6.2594(3)		[74]
Ti _{1+x} FeSb	AlLiSi	<i>F43m</i>	5.957	<i>x</i> = 0	
Ti ₅ Fe _x Sb _{3-x}	W ₅ Si ₃	<i>I4/mcm</i>	5.9429(2)	<i>x</i> = -0.20	
			6.0182(3)	<i>x</i> = 0.25	
			10.4638(8)	...	5.2836(2)	<i>x</i> = 0.45	
(Ti _{1-x} Fe _x) ₃ Sb	Cr ₃ Si	<i>Pm3n</i>	10.4423(9)	...	5.2131(3)	<i>x</i> = 1.00	[48]
			5.1917	2 At. % Fe	
Ti(Fe _{1-x} Sb _x) _{2+y}	MgZn ₂	<i>P6₃/mmc</i>	5.2028(9)	1.4 At. % Fe	
			4.8213(2)	...	7.8432(3)	10 At. % Sb, <i>y</i> = 0.33	

2.3.2. Kristallstruktur der Verbindungen

2.3.2.1. TiFe_{1-x}Sb

Die ternäre Phase TiFe_{1-x}Sb kristallisiert im Strukturtyp TiNiSi, wobei die kristallographische 4*c*-Position von Fe-Atomen unterbesetzt ist. Für eine Probe mit der Zusammensetzung TiFe_{0,3}Sb und weiter beschriebene ternäre Proben wurde eine Vollmatrix-, Vollprofil-Rietveld-Verfeinerung der Strukturparameter durchgeführt. Das Röntgendiffraktogramm, die kristallographischen Daten aus der Verfeinerung und die Atomabstände in TiFe_{0,3}Sb sind in Abbildung 2.4 und Tabelle 2.3 dargestellt.

Die Struktur von TiFe_{1-x}Sb und die Koordinationspolyeder der Atome sind in Abbildung 2.3 dargestellt. In der Struktur bilden sich hexagonale Ti-zentrierte Netze aus Fe- und Sb-Atomen, die senkrecht zur *Y*-Achse ausgerichtet sind und auf zwei hintereinander folgenden spiegelsymmetrischen Ebenen liegen.

Aufgrund der Unterbesetzung der 4*c*-Position von Fe sind die Atomabstände Fe-Sb stark verkürzt. Die höchste Abweichung der Abstände im Vergleich zur Radiensumme der Atome beträgt -10.8 %. Dies zeigt den starken Defektcharakter, möglicherweise mit mehreren Lokalverzerrungen, der Kristallstruktur. Die Atomabstände Ti-Fe und Ti-Sb sind weniger verkürzt. Die höchste Abweichung in diesen Fällen beträgt -3.0 % und -3.8 %.

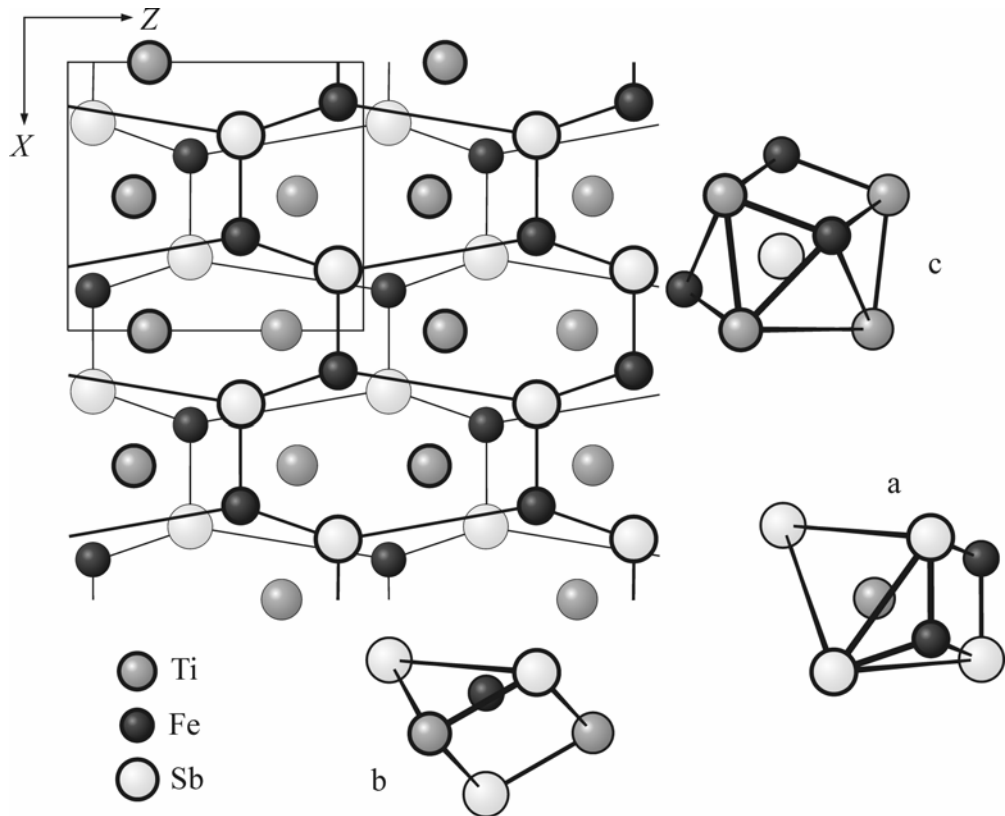


Abbildung 2.3. Projektion der Kristallstruktur von $\text{TiFe}_{1-x}\text{Sb}$ auf die XZ-Ebene und Koordinationpolyeder von Ti (a), Fe (b) und Sb (c).

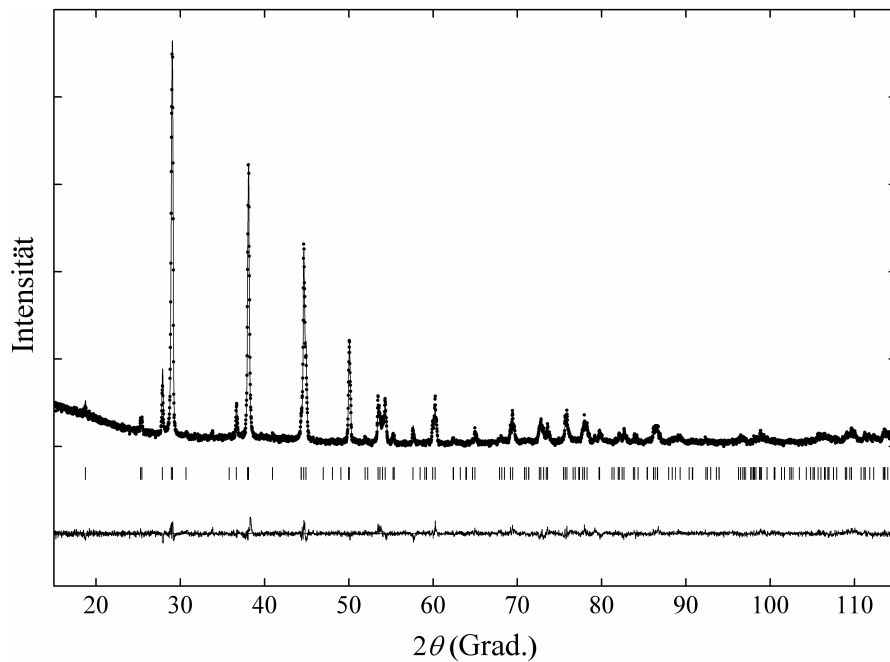


Abbildung 2.4. Das experimentelle und theoretische Röntgendiffraktogramm von $\text{TiFe}_{0.3}\text{Sb}$ sowie deren Differenz.

Tabelle 2.2. Kristallographische Daten von $\text{TiFe}_{0.3}\text{Sb}$.

Strukturtyp	TiNiSi				
Raumgruppe	<i>Pnma</i>				
a , Å	6.3923(3)				
b , Å	4.0334(2)				
c , Å	7.0370(3)				
V , Å ³	181.43(2)				
ρ_x , g/cm ³	6.8277(8)				
2θ - Bereich, Grad.	20-120				
Anzahl der Reflexe	147				
Anzahl der Variablen	30				
R_1	0.089				
R_p	0.119				
Atomparameter					
Ti in $4c$ (x , $1/4$, z)					
x	0.999(1)				
z	0.7235(7)				
B_{iso} , Å ²	0.7(1)				
Besetzung	1.000				
Fe in $4c$ (x , $1/4$, z)					
x	0.350(2)				
z	0.415(3)				
B_{iso} , Å ²	0.6(2)				
Besetzung	0.302(7)				
Sb in $4c$ (x , $1/4$, z)					
x	0.7271(3)				
z	0.4141(4)				
B_{iso} , Å ²	1.0(1)				
Besetzung	1.000				
Atomabstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre in Å					
Ti.....	2Fe 2.61(1)	Fe.....	2Sb 2.40(1)	Sb.....	2Fe 2.40(1)
	Fe 2.72(2)		Sb 2.42(1)		Fe 2.42(1)
	Sb 2.788(7)		Sb 2.44(2)		Fe 2.44(2)
	2Sb 2.820(5)		2Ti 2.61(1)		Ti 2.788(7)
	2Sb 2.840(5)		Ti 2.72(2)		2Ti 2.820(5)
	Sb 2.938(6)				2Ti 2.840(5)
					Ti 2.938(6)

2.3.2.2. $\text{Ti}_{1.18}\text{Fe}_{0.57}\text{Sb}$

Das Röntgendiffraktogramm von $\text{Ti}_{1.18}\text{Fe}_{0.57}\text{Sb}$ wurde in hexagonaler Aufstellung indiziert (Abbildung 2.5). Unter Berücksichtigung der Gitterkonstanten wurde angenommen, dass diese Verbindung im BeZrSi-Strukturtyp, einer geordneten „Variante“

der Ni₂In-Struktur, kristallisiert. Die Verfeinerung der Strukturparameter führte zu einem hohen R-Faktor. Es wurde angenommen, dass die Fe-Atome die kristallographische Position 4*f* anstelle der 2*d*-Atomlage besetzen. Aufgrund der höheren Multiplizität bildet eine solche Position Paare, die insgesamt nicht höher als zur Hälfte besetzt werden dürfen. Somit befindet sich nur ein Atom in der gepaarten Position. Die Projektion der Kristallstruktur auf senkrechte zur YZ-Ebene sowie die Koordinationspolyeder sind in Abbildung 2.6 dargestellt. Die Ti-Atome bilden hexagonale Netze auf Höhen $z = 0$ und $z = 1/2$, dazwischen liegen Netze aus Sb-Atomen und Fe-Paaren.

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Strukturparameter und die Atomabstände in Ti_{1.18}Fe_{0.57}Sb sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Tabelle 2.3. Kristallographische Daten von Ti_{1.18}Fe_{0.57}Sb.

Strukturtyp	Ni ₂ In, modifiziert							
Raumgruppe	<i>P6₃/mmc</i>							
<i>a</i> , Å	4.1649(2)							
<i>c</i> , Å	6.2589(4)							
<i>V</i> , Å ³	94.14(2)							
ρ_x , g/cm ³	4.903(1)							
2 θ - Bereich, Grad.	20-115							
Anzahl der Reflexe	32							
Anzahl der Variablen	26							
<i>R</i> _I	0.071							
<i>R</i> _p	0.107							
Atomparameter								
Ti in 2 <i>a</i> (0, 0, 0)								
<i>B</i> _{iso} , Å ²	2.0(1)							
Besetzung	0.78(8) Ti + 0.22(8) Fe							
Sb in 2 <i>c</i> (1/3, 2/3, 1/4)								
<i>B</i> _{iso} , Å ²	1.2(1)							
Besetzung	0.66(1)							
Fe in 4 <i>f</i> (1/3, 2/3, <i>z</i>)								
<i>z</i>	0.624(5)							
<i>B</i> _{iso} , Å ²	1.1(1)							
Besetzung	0.08(1)							
Atomabstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre in Å								
Ti	6Fe	2.53(2)	Sb	2Fe	2.36(6)	Fe	Fe	1.55(9)
	6Sb	2.8699(3)		6Fe	2.53(2)		Sb	2.36(6)
				6Ti	2.8699(3)		3Sb	2.53(2)
							3Ti	2.53(2)

Die Analyse der Atomabstände zeigt, dass die Atomabstände Ti-Sb praktisch der Radiensumme der Atome entsprechen, Ti-Fe und Fe-Sb sind dagegen stark verkürzt (-6 %). Das kommt durch die gepaarte Position von Fe-Atomen zustande.

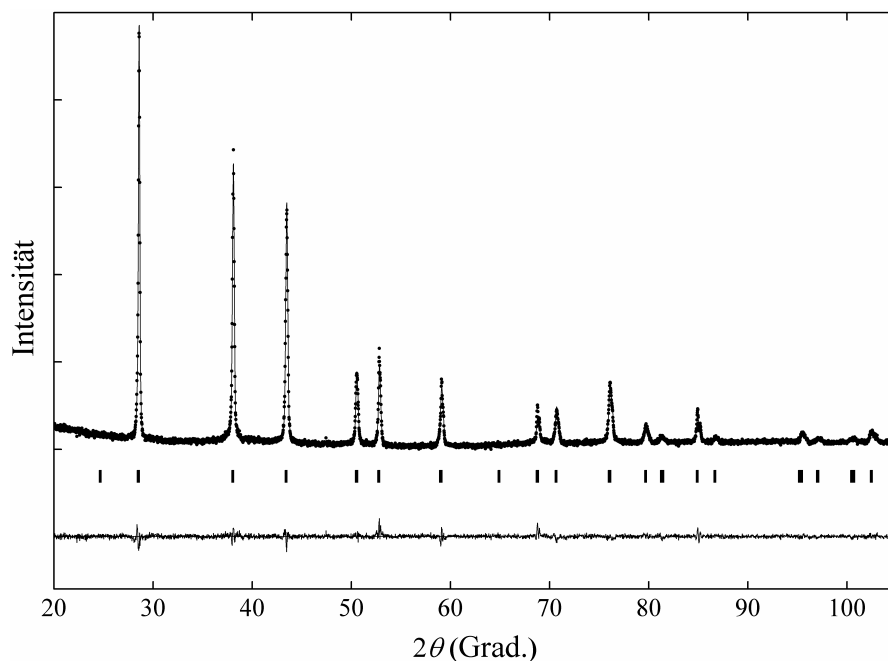


Abbildung 2.5. Das experimentelle und theoretische Röntgendiffraktogramm von $\text{Ti}_{1.18}\text{Fe}_{0.57}\text{Sb}$ sowie deren Differenz.

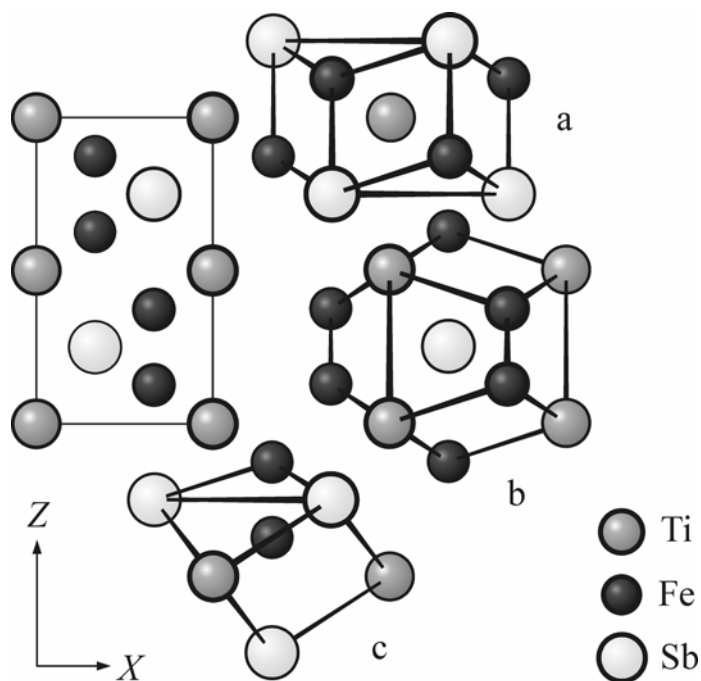


Abbildung 2.6. Projektion der Kristallstruktur von $\text{Ti}_{1.18}\text{Fe}_{0.57}\text{Sb}$ auf die senkrechte zur YZ-Ebene und Koordinationspolyeder von Ti (a), Sb (b) und Fe (c).

2.3.2.3. $\text{Ti}_{1+x}\text{FeSb}$

Die ternäre Phase $\text{Ti}_{1+x}\text{FeSb}$ beinhaltet die Zusammensetzung 1:1:1, das entspricht der Halb-Heusler-Verbindung. Die Unterbesetzung der Fe-Position führt zur Erweiterung des Homogenitätsbereiches in der zur Heusler-Verbindung gegengesetzten Richtung. In der anderen Richtung besetzen die Fe-Atome die neue kristallographische Position $4d$. Bei voller Besetzung dieser Position würde die Struktur der Heusler-Verbindung entsprechen.

Der Zusammenhang zwischen Heusler- und Halb-Heusler-Strukturen sowie mit anderen Strukturtypen ist in Abbildung 2.7 und Tabelle 2.4 dargestellt.

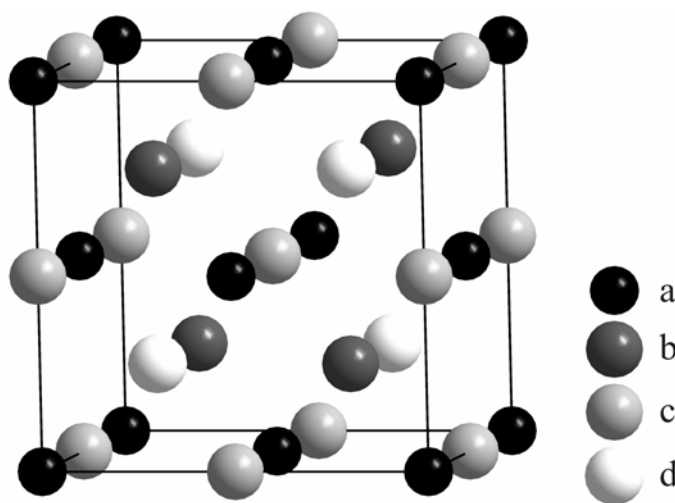


Abbildung 2.7. Der Zusammenhang zwischen Strukturtypen AlLiSi , MnCu_2Al und anderen Strukturtypen (s. Tabelle 2.4).

Tabelle 2.4. Besetzung der Atompositionen in zu den Heusler- und Halb-Heusler-
verwandten Strukturtypen.

Strukturtyp	Atomposition			
	a 0, 0, 0	b 1/2, 1/2, 1/2	c 1/4, 1/4, 1/4	d 3/4, 3/4, 3/4
AlLiSi	Si		Li	Al
MnCu_2Al	Al	Mn	Cu	Cu
$\alpha\text{-Fe}$	Fe	Fe	Fe	Fe
NaCl	Na	Cl	-	-
CsCl	Cs	Cs	Cl	Cl
NaTl	Na	Tl	Na	Tl
Fe_3Si	Si	Fe	Fe	Fe
CaF_2	Ca	-	F	F

Die Elementarzelle von $\text{Ti}_{1+x}\text{FeSb}$ mit der Zusammensetzung 1:1:1 sowie Koordinationspolyeder von Ti (a), Sb (b) und Fe (c) sind in Abbildung 2.8 dargestellt.

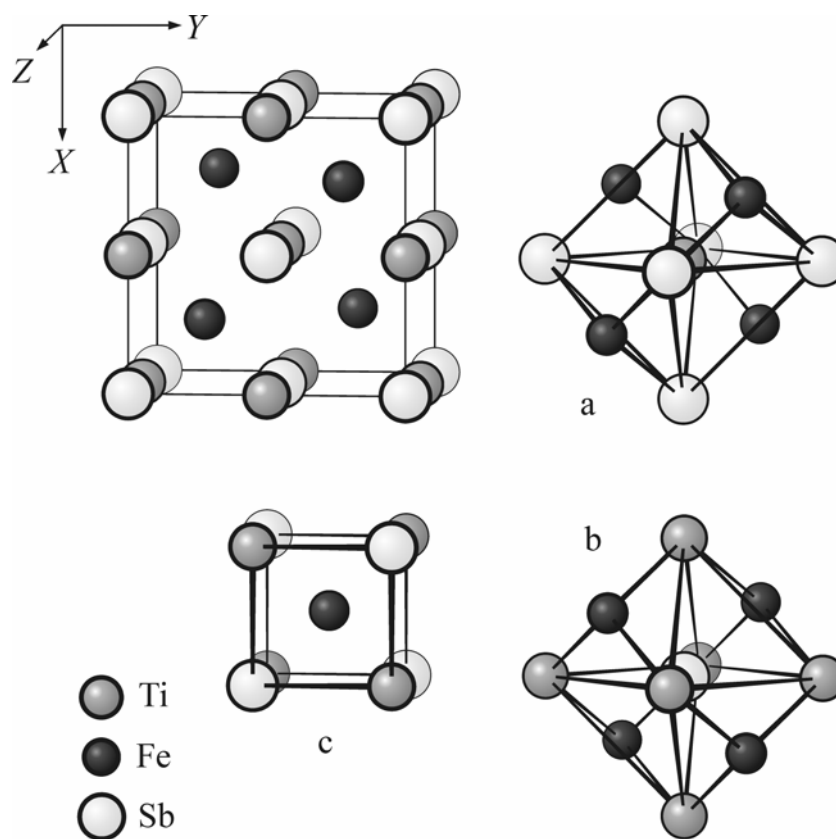


Abbildung 2.8. Elementarzelle von $\text{Ti}_{1+x}\text{FeSb}$ und Koordinationspolyeder von Ti (a), Sb (b) und Fe (c).

Für die Phasen an den Endpunkten des Homogenitätsbereichs von $\text{Ti}_{1+x}\text{FeSb}$ wurden Rietveld-Verfeinerungen der Strukturparameter durchgeführt und in der Tabelle 2.5 zusammengefasst. Das experimentelle und theoretische Röntgendiffraktogramm von der Probe mit der Zusammensetzung $\text{Ti}_{40}\text{Fe}_{30}\text{Sb}_{30}$ sowie die Differenz sind in der Abbildung 2.9 dargestellt.

Die Kristallstruktur der Halb-Heusler-Verbindung besteht aus zwei unterschiedlichen quadratischen Schichten, die nur aus Fe-Atomen oder aus Ti- und Sb-Atomen bestehen. So befinden sich die Ti- und Sb-Atome in einer tetraedrischen, und die Fe-Atome – in einer oktaedrischen Umgebung. Die Tetraeder sind über Ecken miteinander verknüpft.

Tabelle 2.5. Kristallographische Daten von $\text{Ti}_{0.8}\text{FeSb}$ und $\text{Ti}_{1.25}\text{FeSb}$.

	$\text{Ti}_{0.8}\text{FeSb}$	$\text{Ti}_{1.25}\text{FeSb}$	
Strukturtyp	AlliSi	AlliSi	
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$	
a , Å	5.9429(2)	6.0182(3)	
V , Å ³	209.89(2)	217.97(3)	
ρ_x , g/cm ³	7.1355(7)	8.311(1)	
2θ - Bereich, Grad.	22-110	20-110	
Anzahl der Reflexe	16	16	
Anzahl der Variablen	22	24	
R_1	0.057	0.067	
R_p	0.072	0.091	
Atomparameter			
Fe in $4a$ (0, 0, 0)			
B_{iso} , Å ²	0.68(3)	0.53(1)	
Besetzung	1.00	1.00	
Sb in $4b$ (1/2, 1/2, 1/2)			
B_{iso} , Å ²	0.83(5)	0.72(5)	
Besetzung	1.00	1.00	
Ti1 in $4c$ (1/4, 1/4, 1/4)			
B_{iso} , Å ²	0.74(2)	0.60(3)	
Besetzung	0.80	1.00	
Ti2 in $4d$ (3/4, 3/4, 3/4)			
B_{iso} , Å ²	-	0.62(4)	
Besetzung	-	0.25	
Atomabstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre, Standardabweichung < 0.0003 Å			
Fe	Ti2	-	2.6060
	4 Ti1	2.5734	2.6060
	3 Ti2	-	2.6060
	6 Sb	2.9714	3.0091
Sb	Ti2	-	2.6060
	4 Ti1	2.5734	2.6060
	6 Fe	2.9714	2.6060
Ti1	4 Fe	2.5734	2.6060
	6 Sb	2.5734	2.6060
	6 Ti2	-	3.0091
Ti2	4 Fe	-	2.6060
	4 Sb	-	2.6060
	6 Ti1	-	3.0091

Die am stärksten verkürzten Atomabstände entsprechen den Atomen in Ti1 und Sb-Atompositionen (-11.2 % für $\text{Ti}_{0.8}\text{FeSb}$ und -10.1 % für $\text{Ti}_{1.25}\text{FeSb}$). Kontinuierliche Steigerung der Besetzung der Ti1 und bei deren voller Besetzung der Ti2-Position führt wie erwartet zu einer Verlängerung der Abstände. Das weist auf eine Steigerung des metallischen Anteils in der Atombindung hin.

Die Phase $\text{Ti}_{1+x}\text{FeSb}$ ist eine der sehr wenigen Verbindungen mit der Heusler-Halb-Heusler-Struktur und breitem Homogenitätsbereich. Es stellt sich eine der grundsätzlichen Fragen zur Stabilität von intermetallischen Verbindungen und deren Existenzbereichs. Bemerkenswert ist, dass die Zahl der Elektronen pro Formeleinheit für die Zusammensetzungen der Eckpunkte und für die equiatome Zusammensetzung 6.2, 8 bzw. 7 Elektronen beträgt. Der Homogenitätsbereich dieser Verbindung liegt also außerhalb der für Halb-Heusler-Verbindungen üblichen „acht Elektronen“-Regel. Es ist offensichtlich, dass noch andere Faktoren zur Stabilität dieser Phase beitragen. Der geringe Unterschied zwischen den Atomradien von Ti und Fe ermöglicht die Bildung der Homogenitätsbereichs.

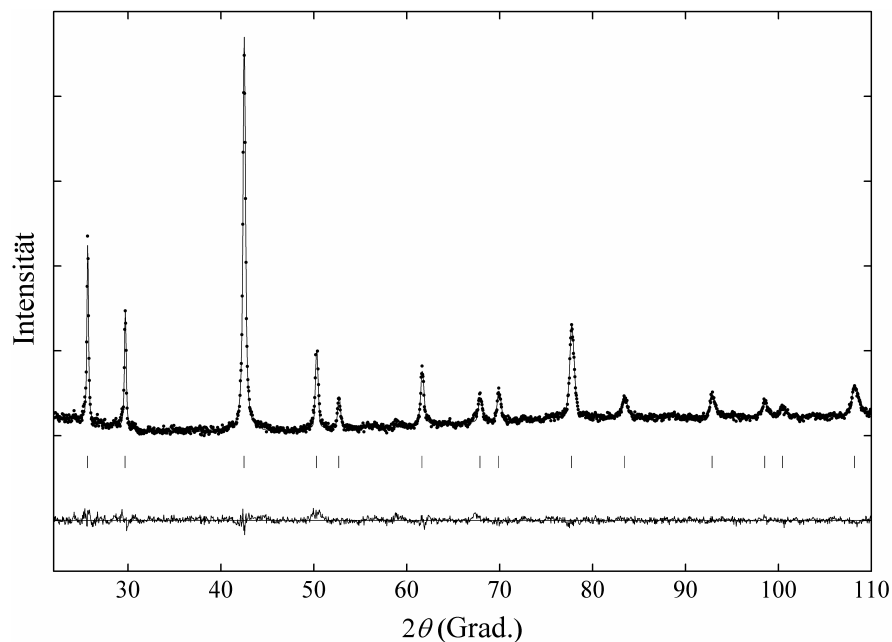


Abbildung 2.9. Das experimentelle und theoretische Röntgendiffraktogramm von $\text{Ti}_{1.25}\text{FeSb}$ sowie deren Differenz.

2.3.2.4. $\text{Ti}_5\text{Fe}_x\text{Sb}_{3-x}$

Für die Untersuchung der Kristallstruktur von $\text{Ti}_5\text{Fe}_x\text{Sb}_{3-x}$ wurden Vollmatrix-, Vollprofil-Rietveld-Verfeinerungen von Strukturparameter an zwei Proben, die den Eckpunkten des Homogenitätsbereichs entsprechen, durchgeführt. Das Röntgendiffraktogramm der Probe mit stöchiometrischer Zusammensetzung ist in Abbildung 2.10 dargestellt, kristallographische Daten aus der Verfeinerung sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

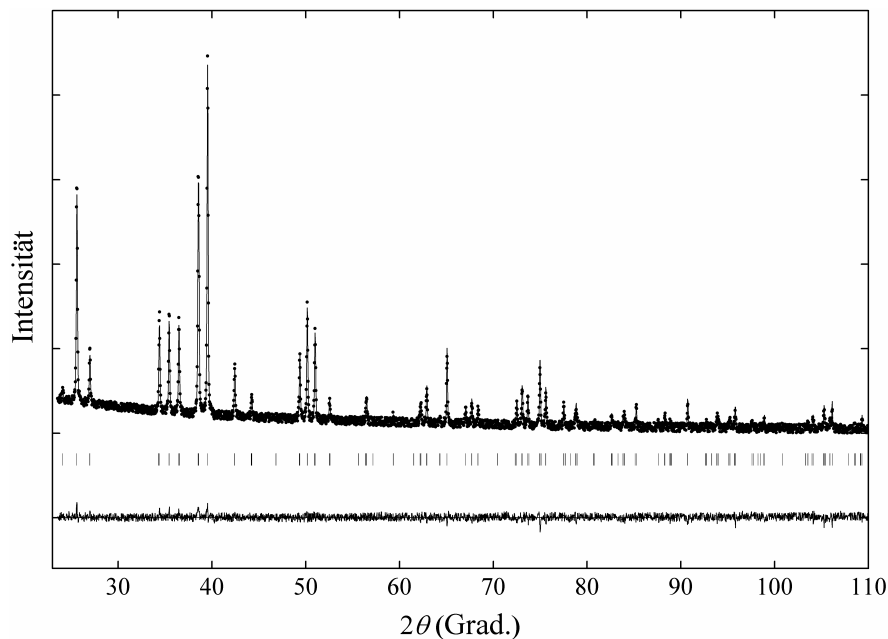


Abbildung 2.10. Das experimentelle und theoretische Röntgendiffraktogramm von Ti_5FeSb_3 sowie deren Differenz.

Die neue ternäre Verbindung Ti_5FeSb_2 besitzt eine Überstruktur, die eine geordnete Variante des W_5Si_3 -Strukturtyps darstellt. Abbildung 2.11 zeigt die Projektion der Kristallstruktur auf die XY -Ebene sowie Koordinationspolyeder von vier kristallographisch unabhängigen Atomen. Die Struktur von Ti_5FeSb_2 kann als eine Anordnung zweier unterschiedlicher Arten von Säulen dargestellt werden (Abbildung 2.12). Die Kette aus Fe-Atomen ist mit Ti-Atomen umgeben und bildet eine Säule aus quadratischen Antiprismen entlang der Richtung $0, 0, z$; die andere Säule wird von einer linearen Kette aus Ti-Atomen, die tetraedrisch Sb-koordinierte Ti2-Atome entlang $1/2, 0, z$ enthält, gebildet. Die Fe-Ketten befinden sich in Kanälen aus Ti-Atomen, die ihrerseits mit Sb-Atomen umgeben sind. Überraschenderweise befinden sich die kleineren Fe-Atome in Positionen mit höherer Koordinationszahl, als die größeren Ti-Atome in tetraedrischer Sb-Koordination.

Tabelle 2.6. Kristallographische Daten von $\text{Ti}_5\text{Fe}_{0.45}\text{Sb}_{2.55}$ und Ti_5FeSb_2 .

	$\text{Ti}_5\text{Fe}_{0.45}\text{Sb}_{2.55}$	Ti_5FeSb_2	
Strukturtyp	W_5Si_3	W_5Si_3	
Raumgruppe	$I4/mcm$	$I4/mcm$	
a , Å	10.4638(8)	10.4423(9)	
c , Å	5.2836(2)	5.2131(3)	
V , Å ³	578.5(1)	568.4(1)	
ρ_x , g/cm ³	6.602(1)	6.719(2)	
2θ - Bereich, Grad.	20-120	20-120	
Anzahl der Reflexe	240	234	
Anzahl der Variablen	27	27	
R_1	0.078	0.083	
R_p	0.092	0.097	
Atomparameter			
Fe in $4a$ (0, 0, 1/4)			
B_{iso} , Å ²	1.05(4)	0.89(6)	
Besetzung	0.45 Fe + 0.55 Sb	1.00	
Ti1 in $4b$ (0, 1/2, 1/4)			
B_{iso} , Å ²	0.91(3)	0.96(5)	
Besetzung	1.00	1.00	
Sb in $8h$ (x , y , 0)			
x	0.1647(3)	0.1608(5)	
y	0.6647(3)	0.6608(5)	
B_{iso} , Å ²	0.99(5)	1.02(7)	
Besetzung	1.00	1.00	
Ti2 in $16k$ (x , y , 0)			
x	0.0783(3)	0.0745(4)	
y	0.2162(4)	0.2204(6)	
B_{iso} , Å ²	1.03(4)	1.06(7)	
Besetzung	1.00	1.00	
Atomabstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre, Standardabweichung < 0.001 Å			
Fe	2Fe	2.642	2.607
	8Ti2	2.745	2.757
Ti1	2Ti1	2.642	2.607
	4Sb	2.772	2.709
Sb	2Ti2	2.743	2.752
	2Ti1	2.772	2.709
	2Ti2	2.832	2.833
	4Ti2	3.058	3.024
Ti2	1Sb	2.743	2.752
	2Fe	2.745	2.757
	1Sb	2.832	2.833
	1Ti2	3.041	3.029
	2Sb	3.058	3.024
	2Ti2	3.109	3.036

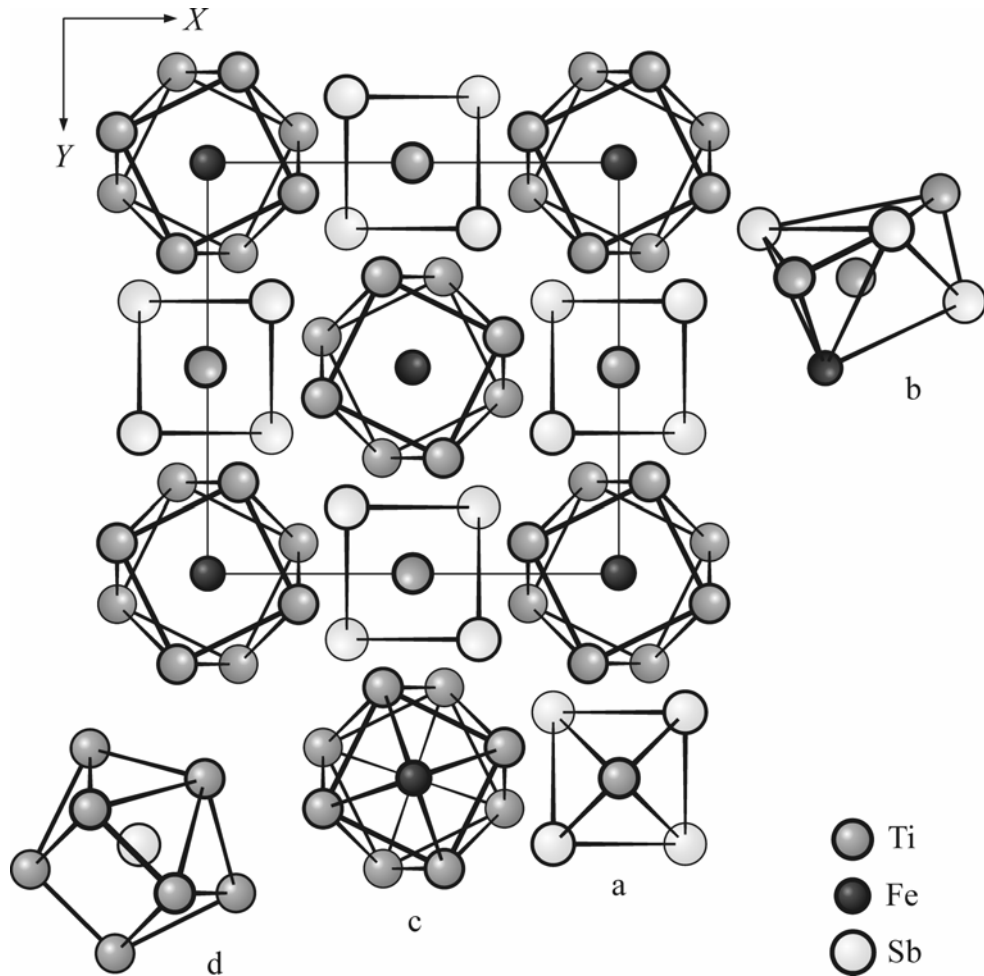


Abbildung 2.11. Projektion der Kristallstruktur von Ti_5FeSb_2 auf die XY -Ebene und Koordinationpolyeder von Ti1 (a), Ti2 (b) Fe (c) und Sb (d).

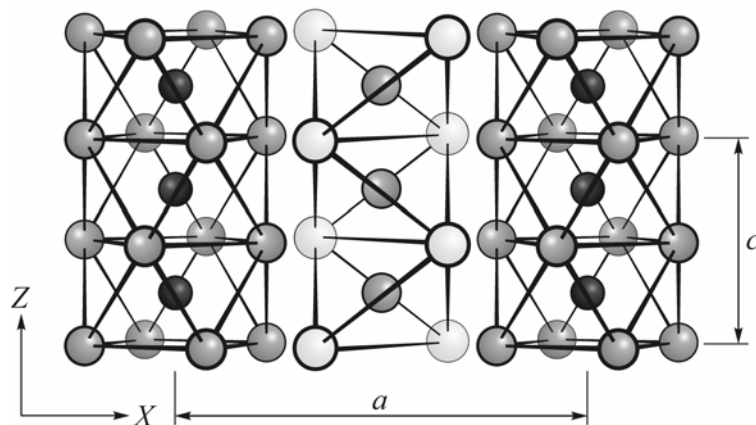


Abbildung 2.12. Anordnung der Säulen aus Fe-zentrierten quadratischen Ti_8 -Antiprismen und Ti-zentrierten Sb_4 -Tetraeder in der Kristallstruktur von Ti_5FeSb_2 .

Die Bildung des W_5Si_3 -Strukturtyps kann folgendermaßen erklärt werden. Die Besetzung der $4a$ -Positionen mit Fe-Atomen maximiert die Zahl von Wechselwirkungen zwischen Früh- und Spätübergangsmetallen nach den Brewer-Engelschen Regeln [90]. Jedes Fe-Atom ist mit acht Ti-Atomen im Abstand von 2.757 \AA und zwei zusätzlichen Fe-Atomen im Abstand von 2.642 \AA umgeben. Somit enthält die Struktur Ketten aus $FeTi_8$ -Clustern. Basierend auf Metall-Metall-Abständen zeigen sich die Wechselwirkungen zwischen Ti und Fe in den Clustern sehr stark. Solche quadratisch-antiprismatische Metallcluster sind als strukturelle Baueinheiten in metallreichen Verbindungen von elektronenarmen Übergangsmetallen wie Ta_4MTe_4 ($M = Si, Fe, Co$) bekannt [91, 92]. Während die Ketten in Ta_4MTe_4 isoliert auftreten, sind die Ketten in Ti_5FeSb_2 über Ti-Atome verbunden. Jedes dieser Ti-Atome nimmt nicht nur an der Bindung Ti-Sb, sondern auch an der Bindung zwischen Ti-Atomen mit sehr kurzen Ti-Ti-Abständen von 2.607 \AA teil. Bei der Senkung des Sb-Gehalts und damit des Volumens der Elementarzelle verkürzen sich diese Abstände im Vergleich zu der Summe der Atomradien von -8.8% für $Ti_5Fe_{0.45}Sb_{2.55}$ auf bis zu -10.0% für Ti_5FeSb_2 .

Durch Analyse der Elektronenstruktur von quasiaendimensionalen Telluriden Ta_4MTe_4 [93] kann man die Bindung innerhalb der Clusterketten qualitativ erklären. Leere Clusterketten sind äußerst elektronenarm. Dieses Elektronendefizit kann durch das Einfügen elektronenreicher Atome ins Zentrum der Ti_8 -Cluster teilweise kompensiert werden. So lässt sich auch die Existenz des Homogenitätsbereiches innerhalb $Ti_5Fe_{0.45}Sb_{2.55}$ und Ti_5FeSb_2 erklären. Die Anwesenheit der Fe-Atome stabilisiert diese ternäre Phase, aber erst ab 6 At. %.

2.3.2.5. $Ti(Fe_{1-x}Sb_x)_{2-y}$

Die Struktur von $Ti(Fe_{1-x}Sb_x)_{2-y}$ gehört zu den Laves-Phasen. Der Aufbau dieser Strukturen und die Stabilität der Phasen sowie deren festen Lösungen in Systemen {Ti, Zr}-Fe-Sb werden im Folgenden im Zusammenhang mit anderen Verbindungen dieser Klasse diskutiert.

Für die Probe mit der Zusammensetzung $Ti_{27}Fe_{64}Sb_9$ wurde eine Rietveld-Verfeinerung der Strukturparameter durchgeführt und die Ergebnisse in Tabelle 2.7 zusammengefasst.

Tabelle 2.7. Kristallographische Daten von $\text{Ti}_3\text{Fe}_7\text{Sb}$.

Strukturtyp	MgZn_2				
Raumgruppe	$P6_3/mmc$				
a , Å	4.8213(2)				
c , Å	7.8432(3)				
V , Å ³	157.89(2)				
ρ_x , g/cm ³	6.9029(8)				
2θ - Bereich, Grad.	20-120				
Anzahl der Reflexe	122				
Anzahl der Variablen	27				
R_I	0.084				
R_p	0.106				
Atomparameter					
Fe1 in $2a$ (0, 0, 0)					
B_{iso} , Å ²	1.77(6)				
Besetzung	0.45(3) Fe + 0.55(3) Sb				
Ti in $4f$ (1/3, 2/3, z)					
z	0.5670(3)				
B_{iso} , Å ²	1.21(7)				
Besetzung	0.82(2) Ti + 0.18(2) Fe				
Fe2 in $6h$ (x , y , 1/4)					
x					
y					
B_{iso} , Å ²	1.7(3)				
Besetzung	1.000				
Atomabstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre, Standardabweichung < 0.005 Å					
Fe1	6Fe2 2.424	Ti	6Fe2 2.806	Fe2	2Fe2 2.352
	6Ti 2.833		3Fe1 2.833		2Fe1 2.424
			3Fe2 2.833		2Fe2 2.469
			Ti 2.871		4Ti 2.806
			3Ti 2.975		2Ti 2.833

3. Phasengleichgewichte und Kristallstruktur der Verbindungen im System Zr-Fe-Sb

3.1. Einleitung

Aufgrund technologisch interessanter Eigenschaften zur thermoelektrischen Stromgewinnung ziehen Antimonide und Arsenide von Übergangsmetallen auf sich große Aufmerksamkeit [94]. Trotz der Vielfalt der Systeme [76, 84, 89, 95, 96, 97] existiert ein Mangel an vollständigen Daten zu Phasengleichgewichten, Details der Kristallstrukturen und Homogenitätsbereichen sowie an Informationen über die physikalischen Eigenschaften in Zusammenhang mit der Phasenzusammensetzung. Verbindungen im System Zr-Fe-Sb können physikalische Eigenschaften wie magnetische Ordnung, niedrige thermische Leitfähigkeit und hohen Seebeck-Koeffizient besitzen. Bis jetzt wurden nur Umgebungsbereiche von $Zr_5Fe_xSb_{3+x}$ ($Zr_5Fe_{0.45}Sb_{2.55}$ mit dem Strukturtyp W_5Si_3) und $Zr_6Fe_{0.7}Sb_{2.3}$ (Strukturtyp Zr_6Al_2Co) untersucht [84, 95, 89]. Zr_5FeSb_3 wurde in der Literatur als magnetisch geordnete Verbindung beschrieben [82]. Folgende Untersuchungen sollen die bislang fehlenden Informationen zu Phasengleichgewichten, kristallographischen Daten und Homogenitätsbereichen von Verbindungen liefern.

3.2. Experimenteller Teil

Binäre und ternäre Proben für die Erstellung des Phasendiagramms, jede mit der Masse 1 g, wurden aus stöchiometrischen Mengen von entsprechenden kompakten Komponenten im Lichtbogenofen geschmolzen. Die Masse der hergestellten Proben wurde kontrolliert, und die Proben mit einem Massenverlust über 2 % verworfen. Die Proben wurden 1400 Stunden bei 600 °C bzw. 800 °C in evakuierten Quarzglasampullen getempert. Anschließend wurden die Proben in kaltem Wasser abgeschreckt. Proben für die Durchführung der Mikroanalyse wurden mit Hilfe einer Diamantsäge zugeschnitten und metallographisch poliert. Quantitative Analyse der Probenzusammensetzung wurde an der Mikrosonde Cameca CAMEBAX SX50 durch Vergleich von $K\alpha$ -, $L\alpha$ -Emission von drei Elementen in der Legierung mit solchen von Zr-, Fe- und Sb-Standards verglichen und anschließend eine ZAF-Korrektur (Atomnummer Absorption Fluoreszenz) nach [98]

vorgenommen. Experimentelle Parameter bei der Mikroanalyse waren: Beschleunigungsspannung 15 kV, Probenstrom 15 nA, Polyethylenterephthalat-Spektrometer-Kristalle für Zr-L α und Sb-L α und LiF für Fe-K α .

Präzise Gitterkonstanten der Phasen wurden aus den Röntgen-Aufnahmen am Pulverdiffraktometer D5000 (Cu K α) berechnet. Rietveld-Verfeinerungen von kristallographischen Daten ternärer Verbindungen wurden mit Hilfe des Programms FullProf [99] durchgeführt.

3.3. Ergebnisse und Diskussion

3.3.1. Phasendiagramm

Die Phasengleichgewichte im System Zr-Fe-Sb wurden im Bereich oberhalb 60 At. % Sb bei 600 °C, unterhalb dieses Sb-Gehalts – bei 800°C untersucht. Bei diesen Bedingungen wurde die Existenz von drei ternären Verbindungen (ZrFe $_{1-x}$ Sb, Zr $_6$ Fe $_{1-x}$ Sb $_{2+x}$ und Zr $_5$ Fe $_{0.44}$ Sb $_{2.56}$) festgestellt. Die Phasengleichgewichte wurden im System Zr-Fe-Sb auf einem isothermen Schnitt bei 600°C und 800°C charakterisiert und in Abbildung 3.1 dargestellt.

Gitterkonstanten und Element-Zusammensetzungen der einzelnen Phasen (s. Tabelle 8.1) führen zu der Schlussfolgerung, dass bei 800°C die Verbindung Zr $_5$ Fe $_{0.44}$ Sb $_{2.56}$ (W $_5$ Si $_3$ -Strukturtyp) keinen Löslichkeitsbereich aufweist, die Verbindungen ZrFe $_{1-x}$ Sb ($0.3 \leq x \leq 0.5$; defekter TiNiSi-Strukturtyp) und Zr $_6$ Fe $_{1-x}$ Sb $_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0.24$; geordneter Fe $_2$ P-Strukturtyp) zeigen kleine Homogenitätsbereiche bei konstantem Zr/Sb-Verhältnis und Zr-Gehalt. Die gegenseitige Löslichkeit in festem Zustand von Eisen- und Zr-Antimoniden ist klein, außer einer großen Löslichkeit von Fe in (Zr $_{1-x}$ Fe $_x$) $_3$ Sb ($0 \leq x \leq 0.06$; Ni $_3$ P-Strukturtyp) und Zr $_5$ Fe $_x$ Sb $_{3+y}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.4$; Ti $_5$ Ga $_4$ -Strukturtyp). Die Zahl der Phasengleichgewichte von ZrFe $_{1-x}$ Sb zeigt die hohe Stabilität dieser Phase im System.

Die binäre Verbindung ZrFe $_{2-y}$ wurde bei 1100°C in zwei Modifikationen beschrieben: dem kubischen MgCu $_2$ -Strukturtyp für die Zr-reiche Zusammensetzung ($-0.03 \leq y \leq 0.06$) und dem hexagonalen MgNi $_2$ -Strukturtyp auf der Zr-armen Seite ($-0.57 \leq y \leq -0.13$) [28]. Bei der Untersuchungen dieser Phase bei 800 °C wurde im binäre Bereich nur der MgCu $_2$ -Strukturtyp beobachtet ($-0.39 \leq y \leq 0.04$). Die Löslichkeit von

Tabelle 3.1. Kristallographische Daten von ternären Verbindungen im System Zr-Fe-Sb aus den Verfeinerungen und der Vergleich mit den Literaturdaten.

Zusammen- setzung	ST	RG	Gitterkonstanten, Å			Anmer- kungen	Ref.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
ZrFe _{1-x} Sb	TiNiSi	Pnma	6.810(2)	4.1772(6)	7.393(2)	<i>x</i> = 0.3	
			6.815(2)	4.1866(9)	7.417(4)	<i>x</i> = 0.5	
Zr ₅ Fe _x Sb _{3+y}	Ti ₅ Ga ₄	P6 ₃ /mcm	8.382(1)	...	5.748(2)	<i>x</i> = 0, <i>y</i> = 0.47	
			8.445(2)	...	5.779(3)	<i>x</i> = 0.06, <i>y</i> = 0	
			8.533(2)	...	5.826(1)	<i>x</i> = 1, <i>y</i> = 0	
			8.551(1)	...	5.853(1)	<i>x</i> = 1, <i>y</i> = 0	[82]
Zr ₅ Fe _{0.44} Sb _{2.56}	W ₅ Si ₃	I4/mcm	11.088(2)	...	5.546(3)	<i>x</i> = 0.44	
			11.066(1)	...	5.535(1)	<i>x</i> = 0.45	[89]
Zr ₆ Fe _{1-x} Sb _{2+x}	Fe ₂ P	P6̄2m	7.814(3)	...	3.590(2)	<i>x</i> = 0	
			7.699(5)	...	3.832(3)	<i>x</i> = 0.24	
			7.706(1)	...	3.773(1)	<i>x</i> = 0.3	[89]

3.3.2. Kristallstruktur der Verbindungen

3.3.2.1. ZrFe_{1-x}Sb

Die ternäre Phase ZrFe_{1-x}Sb hat die gleiche Struktur wie TiFe_{1-x}Sb (s. Abbildung 2.3), weist aber einen höheren Fe-Gehalt auf. Aufgrund des größeren Durchmessers von Zr-Atomen sind die Atompositionen von Fe-Atomen stärker besetzt. Im Gegensatz zur Verbindung mit Ti sind die Fe-Sb-Atomabstände weniger verkürzt, die Verkürzung beträgt trotzdem 7.4 % im Vergleich zur Summe der Atomradien.

3.3.2.2. Zr₅Fe_xSb_{3+y}

Die Struktur von Zr₅Fe_xSb_{3+y} des Ti₅Ga₄-Strukturtyps stellt eine gefüllte Variante des Mn₅Si₃-Strukturtyps dar. Die Projektion der Kristallstruktur und die Koordinationspolyeder der Atome auf YZ-Ebene sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Fe-Atome befinden sich in oktaedrischer Umgebung von Zr-Atomen. Aufgrund solcher hochsymmetrischen Koordination kann die Position von Fe auch mit anderen metallischen und nichtmetallischen Elementen besetzt werden. Eine solche Clusterbildung von Fe-Zr-Atomen verursacht eine Verkürzung der Atomabstände Fe-Zr um 6.2 %. Die Koordinationspolyeder von Zr1 sind verzerrte Dodekaeder aus zwei Zr1- und 10 Sb-Atomen. Interessant ist, dass die Sb-Atome eine komplizierte Umgebung haben, die nur

aus Zr-Atomen besteht, Die Fe-Atome sind also von der direkten Wechselwirkung mit Sb ausgeschlossen. Die Zr1-Zr1-Abstände sind um 8.4 % im Vergleich zur Radiensumme verkürzt. Das experimentelle und das theoretische Röntgendiffraktogramm der Phase mit der Zusammensetzung $Zr_5Fe_{0.63}Sb_{3.21}$ sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

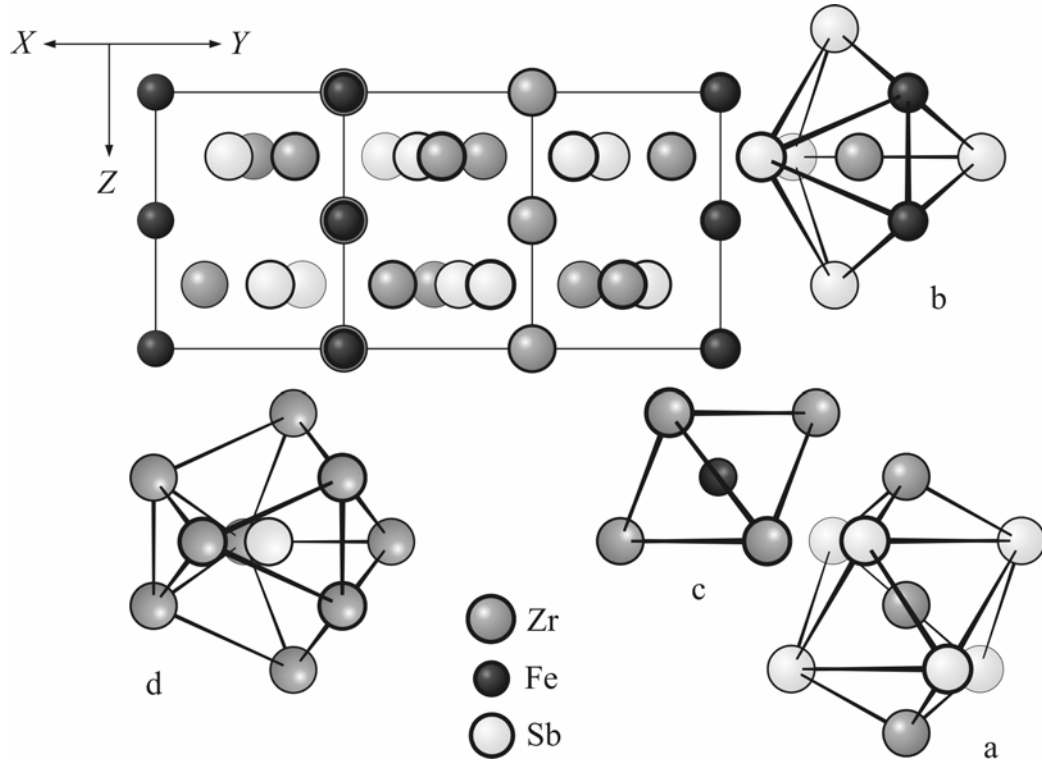


Abbildung 3.2. Projektion der Elementarzelle von $Zr_5Fe_xSb_{3+y}$ und Koordinationspolyeder von Zr1 (a), Zr2 (b), Fe (c) und Sb (d).

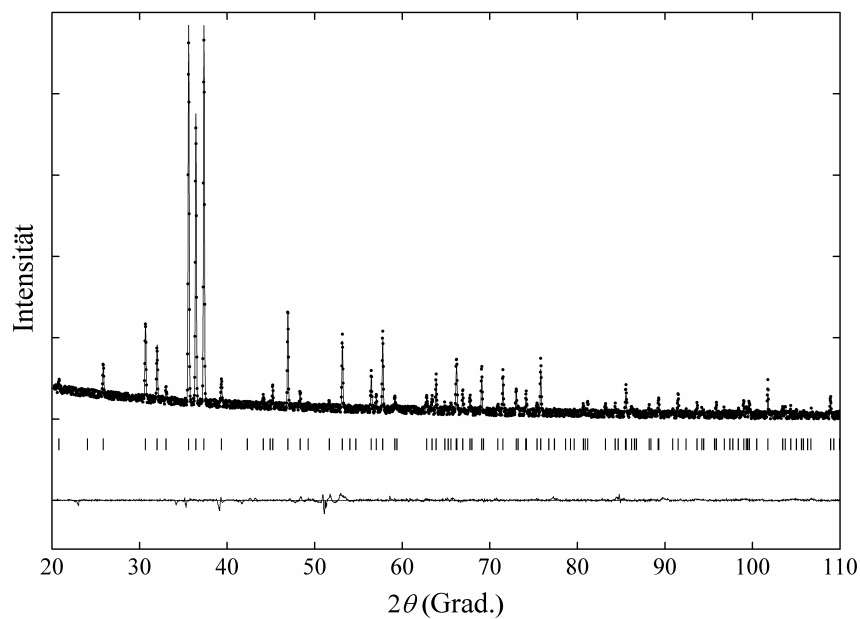


Abbildung 3.3. Das experimentelle und theoretische Röntgendiffraktogramm von $Zr_5Fe_{0.63}Sb_{3.21}$ sowie deren Differenz.

3.3.2.3. $\text{Zr}_5\text{Fe}_{0.44}\text{Sb}_{2.56}$

Die Phase $\text{Zr}_5\text{Fe}_{0.44}\text{Sb}_{2.56}$ kristallisiert im W_5Si_3 -Strukturtyp (s. Abbildung 2.11, 2.12). Im Unterschied zu $\text{Ti}_5\text{Fe}_x\text{Sb}_{3-x}$ hat diese Phase keinen Homogenitätsbereich. Solche Verbindungen wurden auch in der Literatur [73] beschrieben. Die Verbindung weist stark verkürzte Atomabstände auf. Die stärkste Abweichung von der Summe der Atomradien beträgt -12.8 % und gehört zum Abstand zwischen den Zr1-Positionen. Diese Atome befinden sich in den Zentren von den kantenverknüpften Sb-Tetraedern. Aufgrund des kleinen Volumens der Tetraederlücke sind auch die Abstände zu den Sb-Atomen um 3.5 % verkürzt. Insgesamt zeigt diese Verbindung größere Verkürzungen der Atomabstände im Vergleich zur isotypen Verbindung mit Ti.

3.3.2.4. $\text{Zr}_6\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_{2+x}$

Die Kristallstruktur von $\text{Zr}_6\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_{2+x}$ ist eine geordnete Variante des Fe_2P -Strukturtyps und besteht aus Säulen aufeinander gestapelter Sb- und Fe-basiszentrierten trigonalen Prismen (Abbildung 3.4). Durch diese Platzierung der Fe-Atome weisen die Fe-Zr-Abstände eine Verkürzung von 7.2 % im Vergleich zur Radiensumme der Atome auf.

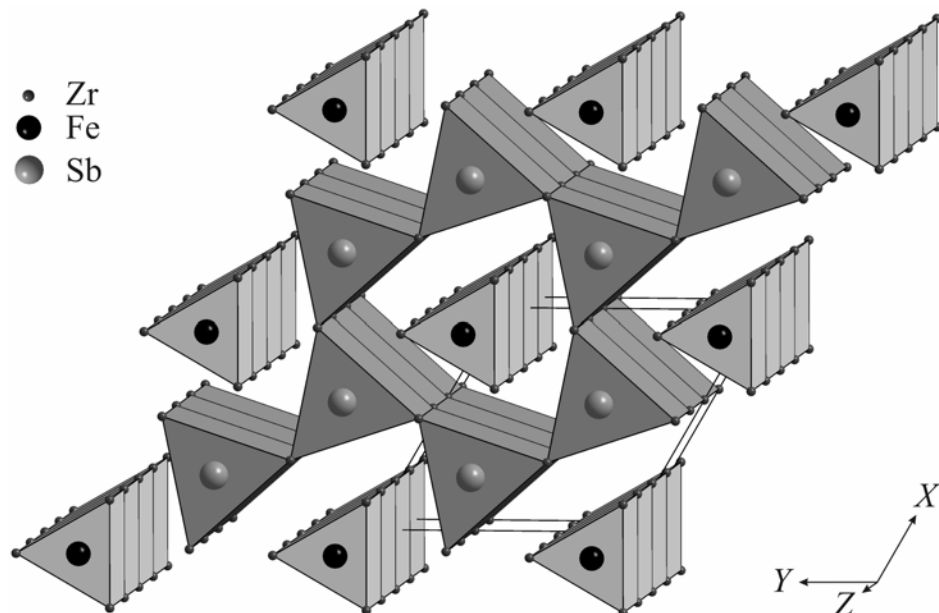


Abbildung 3.4. Anordnung von Säulen aus Sb- und Fe-basiszentrierten trigonalen Prismen in der Struktur von Zr_6FeSb_2 .

Die Projektion der Elementarzelle auf die XY -Ebene und die Koordinationspolyeder von Zr_6FeSb_2 sind in Abbildung 3.5, das experimentelle und theoretische Röntgendiffraktogramm – in Abbildung 3.6 dargestellt. Ergebnisse der Vollmatrix-, Vollprofil-Rietveld-Verfeinerung von Strukturparameter der Phasen im System Zr-Fe-Sb sind in der Tabelle 3.2, Atomabstände – in der Tabelle 3.2 aufgelistet.

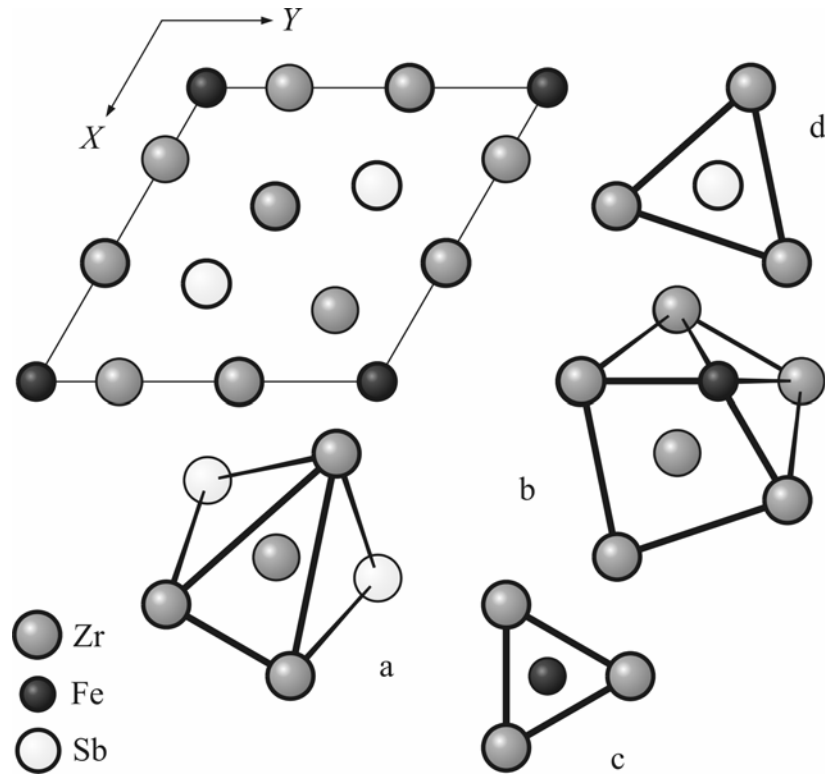


Abbildung 3.5. Projektion der Elementarzelle von Zr_6FeSb_2 und Koordinationspolyeder von Zr1 (a), Zr2 (b), Fe (c) und Sb (d).

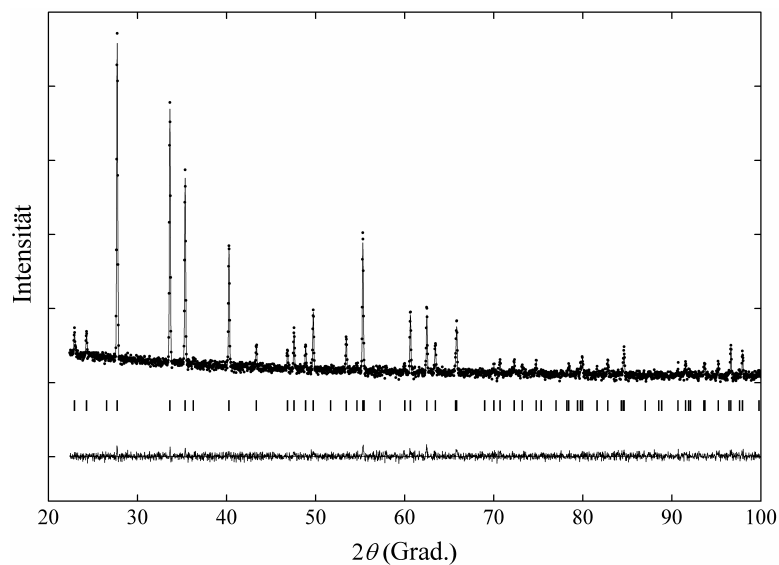


Abbildung 3.6. Das experimentelle und theoretische Röntgendiffraktogramm von Zr_6FeSb_2 sowie deren Differenz.

Phasen mit der Zusammensetzung T_6MX_2 bilden sich mit einer großen Gruppe von Kombinationen der elektropositiven Elemente M (Zr, Hf, Nb) mit Metallen der Fe-Gruppe (Fe, Co, Ni) und $X = \text{Sn, Sb, Bi}$. Die Bildung dieser Phasen und ihre elektrischen Eigenschaften werden im Weiteren diskutiert.

Tabelle 3.2. Kristallographische Daten von Verbindungen im System Zr-Fe-Sb.

Parameter/Verbindung	ZrFe _{0,7} Sb	Zr ₅ Fe _{0,63} Sb _{3,21}	Zr ₅ Fe _{0,44} Sb _{2,56}	Zr ₆ FeSb ₂
Strukturtyp	TiNiSi	Ti ₅ Ga ₄	W ₅ Si ₃	Fe ₂ P
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P6₃/mcm</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>P6̄2m</i>
<i>a</i> , Å	6.80784(6)	8.53642(7)	11.08752(4)	7.75150(4)
<i>b</i> , Å	4.19117(3)	-	-	-
<i>c</i> , Å	7.41008(6)	5.82482(3)	5.54765(2)	3.66335(2)
<i>V</i> , Å ³	211.430(5)	367.591(8)	681.979(7)	190.625(3)
ρ_x , g/cm ³	7.9063(2)	7.8268(1)	7.7101(1)	7.3747(1)
2θ - Bereich, Grad.	20-110	15-120	15-120	15-110
Anzahl der Reflexe	307	197	314	66
Anzahl der Variablen	28	26	24	22
R_I	0.052	0.066	0.078	0.048
R_P	0.077	0.096	0.092	0.065
Atomparameter				
Atomtyp, Wyckoff-Bez.	Zr in 4 <i>c</i>	Zr1 in 4 <i>d</i>	Zr1 in 4 <i>b</i>	Zr1 in 3 <i>f</i>
<i>x</i>	-0.0034(7)	1/3	0	0.5961(4)
<i>y</i>	1/4	2/3	1/2	0
<i>z</i>	0.7942(4)	0	1/4	1/2
B_{iso} , Å ²	1.3(1)	1.0(1)	0.89(3)	1.75(6)
Besetzung	1.00	1.00	1.00	1.00
Atomtyp, Wyckoff-Bez.		Zr2 in 6 <i>g</i>	Zr2 in 16 <i>k</i>	Zr2 in 3 <i>g</i>
<i>x</i>		0.2598(4)	0.0790(6)	0.2432(3)
<i>y</i>		0	0.2159(6)	0
<i>z</i>		1/4	0	0
B_{iso} , Å ²		1.3(1)	1.07(2)	2.11(7)
Besetzung		1.00	1.00	1.00
Atomtyp, Wyckoff-Bez.	Fe in 4 <i>c</i>	Fe in 2 <i>b</i>	Sb1 in 4 <i>a</i>	Fe in 1 <i>b</i>
<i>x</i>	0.1485(8)	0	0	0
<i>y</i>	1/4	0	0	0
<i>z</i>	0.4247(1)	0	1/4	1/2
B_{iso} , Å ²	0.5(3)	0.9(1)	1.0(1)	1.7(2)
Besetzung	0.702(6)	0.61(2)Fe + 0.09(1) Sb	0.44(2) Fe + 0.56(2) Sb	1.00
Atomtyp, Wyckoff-Bez.	Sb in 4 <i>c</i>	Sb in 6 <i>g</i>	Sb2 in 8 <i>h</i>	Sb in 2 <i>c</i>
<i>x</i>	0.7768(4)	0.6100(3)	0.1650(4)	1/3
<i>y</i>	1/4	0	0.6650(4)	2/3
<i>z</i>	0.4066(4)	1/4	0	0
B_{iso} , Å ²	1.25(9)	0.6(1)	0.97(5)	1.88(9)
Besetzung	0.996(8)	1.00	1.00	1.00

Tabelle 3.3. Atomabstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre in Verbindungen des Zr-Fe-Sb-Systems in Å, Standardabweichung < 0.005 Å.

ZrFe _{0.7} Sb			Zr ₅ Fe _{0.63} Sb _{3.21}			Zr ₅ Fe _{0.44} Sb _{2.56}			Zr ₆ FeSb ₂		
Zr	2Fe	2.828	Zr1	2Zr1	2.912	Zr1	2Zr1	2.774	Zr1	4Sb	2.986
	2Sb	2.924		6Sb	3.012		4Sb2	2.935		4Zr2	3.288
	1Sb	2.925								2Zr2	3.292
	1Fe	2.927									
	2Sb	2.998									
	1Sb	3.239									
Fe	2Sb	2.493	Zr2	2Fe	2.653	Zr2	1Sb2	2.894	Zr2	2Fe	2.628
	1Sb	2.534		2Sb	2.936		2Sb1	2.902		2Sb	2.995
	1Sb	2.606		1Sb	2.989		1Sb2	3.011		2Zr2	3.265
	2Zr	2.828		2Sb	3.117		1Zr2	3.216		4Zr1	3.288
	1Zr	2.927					2Sb2	3.217		2Zr1	3.292
							2Zr2	3.281			
Sb	2Fe	2.493	Fe	6Zr2	2.653	Sb1	2Sb1	2.774	Fe	6Zr2	2.628
	1Fe	2.534					8Zr2	2.902			
	1Fe	2.606									
	2Zr	2.924									
	1Zr	2.925									
	2Zr	2.998									
	1Zr	3.239									
			Sb	2Zr2	2.936	Sb2	2Zr2	2.894	Sb	6Zr1	2.986
				1Zr2	2.989		2Zr1	2.935		3Zr2	2.995
				4Zr1	3.012		2Zr2	3.011			
				2Zr2	3.117		4Zr2	3.217			

Während stöchiometrische Zusammensetzungen für die Phasen Zr₆Fe_{1-x}Sb_{2+x} ($0 \leq x \leq 0.24$) und Zr₅Fe_xSb_{3-y} ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.4$) zu den Homogenitätsbereichen gehören, bestätigt die Rietveld-Verfeinerung für die Phasen ZrFe_{1-x}Sb (TiNiSi-Strukturtyp) und Zr₅Fe_{0.44}Sb_{2.56} (W₅Si₃-Strukturtyp) ihren Defektcharakter, wobei die stöchiometrischen Zusammensetzungen außerhalb der Homogenitätsbereiche liegen.

3.3.2.5. Zr(Fe_{1-x}Sb_x)_{2-y}

Die Bildung einer festen Lösung auf Basis der binären Verbindung ZrFe₂ (MgCu₂-Strukturtyp) ähnelt der ternären Phase Ti(Fe_{1-x}Sb_x)₂ auf Basis von TiFe₂ des MgZn₂-Strukturtyps. Im Fall von Zr(Fe_{1-x}Sb_x)₂ wurde ein Übergang zum MgNi₂-Strukturtyp bei höherem Sb-Gehalt (ab 4 At. % Sb) beobachtet. Im System Ti-Fe-Sb bleibt der MgZn₂-Strukturtyp bis 10 At. % Sb erhalten.

Alle drei Strukturtypen (MgZn_2 im System Ti-Fe-Sb, MgCu_2 und MgNi_2 in Zr-Fe-Sb), die in festen Lösungen $\text{M}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x)_{2-y}$ vorkommen, gehören zu den Laves-Phasen. Unter Laves-Phasen werden drei wichtige und häufige Strukturtypen von intermetallischen Phasen mit der Zusammensetzung AB_2 zusammengefasst. Das Prinzip der drei Strukturtypen (MgCu_2 , MgZn_2 und MgNi_2) ist eine extrem dichte Packung, die dadurch ermöglicht wird, dass die beiden Atomsorten unterschiedliche Radien (mit einem idealen Radienverhältnis zwischen A und B von 1.228) aufweisen. Da die Tetraederlücken in dichten Packungen deutlich kleiner sind als die Oktaederlücken, sind folglich Packungen, die nur (verzerrte) Tetraederlücken zeigen, entsprechend dichter. Betrachtet man umgekehrt die Koordinationspolyeder um die einzelnen Atomsorten, dann haben diese keine Vierecksflächen als Begrenzungsflächen. Polyeder, die nur Dreiecksflächen aufweisen, sind die sog. Frank-Kasper-Polyeder. Das kleinste Polyeder dieser Art ist das Ikosaeder (Koordinationszahl 12, 12 Ecken, 20 Dreiecksflächen als Begrenzungsflächen). Verzerrte Ikosaeder (Koordinationszahl $6A + 6B$) sind die Koordinationspolyeder der kleineren B-Atome Cu/Zn/Ni. Das zweite Frank-Kasper-Polyeder in den Laves-Phasen hat die Koordinationszahl 16: Die größeren A-(Mg)Atome sind von 12B- und 4A-Atomen koordiniert. Es lässt sich als 4-fach überkapptes gekapptes Tetraeder beschreiben. Abbildung 3.7c zeigt die Anordnung von Fe_4 -Tetraedern in der kubischen Elementarzelle. Die Tetraederanordnung entspricht der im Cristobalit. Die großen Lücken in diesem Verband sind mit Mg(Zr)-Atomen besetzt. Sie bilden untereinander eine Diamant-Struktur. Beide Teilverbände zusammen bilden die Gesamtstruktur von MgCu_2 (ZrFe_2). Die Koordinationspolyeder um die Atome sind die oben beschriebenen Frank-Kasper-Polyeder. Die Cu-Atome sind von 6 weiteren Cu- und sechs Mg-Atomen umgeben. Die Mg-Atome sind die Zentren von 4-fach überkappten gekappten Tetraedern (12 Cu-Atome und 4 weiteren Mg-Atomen).

Die MgZn_2 -Struktur unterscheidet sich vom MgCu_2 -Typ lediglich durch die Stapelfolge der Kagome-Netze. Durch die Stapelfolge ..ABAB.. sind die $\text{Zn}_4(\text{Fe})$ -Tetraeder über gemeinsame Flächen verknüpft. Die Mg(Ti)-Atome bilden untereinander einen Wurtzit-analogen Teilverband. Sie sind, wie in MgCu_2 , Zentren von 16-er Frank-Kasper-Polyedern (CN 12+4).

Im MgNi_2 -Strukturtyp sind die Kagome-Netze nach ...ABAC... gestapelt, so dass die gesamte Struktur als Stapelvariante von MgCu_2 und MgZn_2 betrachtet werden kann.

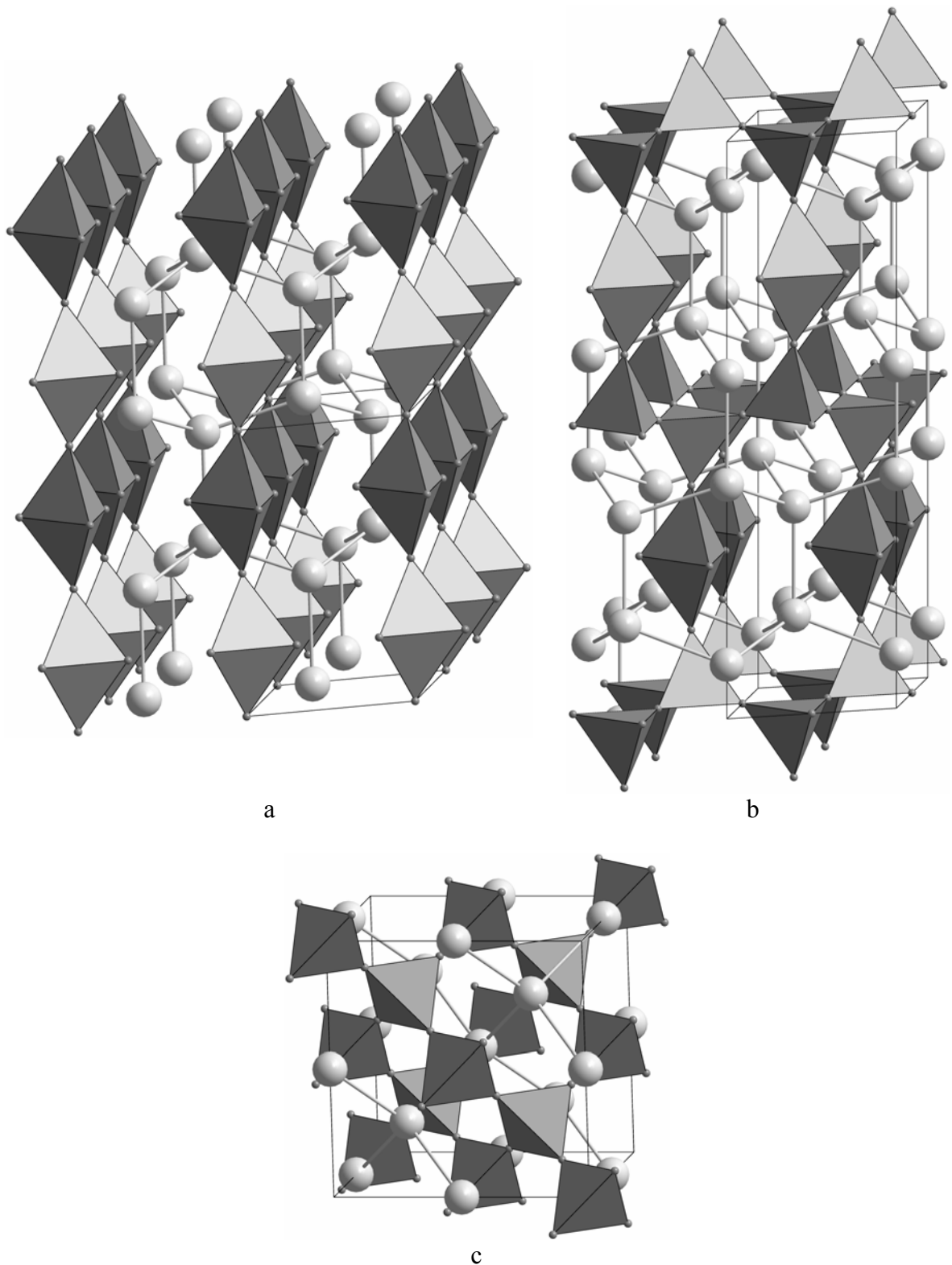


Abbildung 3.7. Kristallstruktur von TiFe_2 (a), ZrFe_2 (b) und (c) mit den Strukturtypen MgZn_2 , MgNi_2 bzw. MgCu_2 .

Für die Stabilität der einzelnen Strukturtypen sind ähnliche Effekte wie bei Hume-Rothery-Phasen zu beobachten. Die Phasenfolge wird von der Valenzelektronen-

konzentration beeinflusst. Betrachten wir in diesem Fall nicht nur den reinen Elektronenbeitrag von jedem Element, sondern die Elektronegativität e^2Z/r^2 nach Allred und Rochow [101], die Information über den Atomradius beinhaltet. So kann man erklären, warum $ZrFe_2$ und $TiFe_2$ in unterschiedlichen Strukturtypen kristallisieren. Ti und Zr befinden sich in der vierten Hauptgruppe, aber Ti hat aufgrund des kleineren Atomradius eine größere Elektronegativität. Beim Ersetzen von Fe-Atomen in $Zr(Fe_{1-x}Sb_x)_{2-y}$ durch Sb mit höherer Elektronegativität wird die Elektronenkonzentration abgesenkt, somit erfolgt der Übergang von der $MgCu_2$ - zur $MgNi_2$ -Struktur, die nach dem Aufbauprinzip zwischen den $MgCu_2$ - und $MgZn_2$ -Strukturen liegt. Theoretisch gesehen, kann ein Übergang zum $MgZn_2$ -Strukturtyp bei einem Element mit höherer Elektronegativität (z.B. As) stattfinden.

4. Phasengleichgewichte und Kristallstruktur der Verbindungen im System Nb-Fe-Sb

4.1. Einleitung

Im System Nb-Fe-Sb wurde bisher nur eine Verbindung entdeckt – NbFeSb mit dem Strukturtyp $AlLiSi$ (s. Abbildung 2.8) [76]. Es gibt keine weiteren Untersuchungen von Phasengleichgewichten und Bildungsmechanismen von anderen Verbindungen in diesem System.

Antimonide der Übergangsmetalle sind aufgrund bemerkenswerter thermoelektrischer Eigenschaften technologisch sehr interessant. Skutterudite RFe_4Sb_{12} ($R = La, Ce, Pr, Nd, Eu$) zeigen als thermoelektrische Materialien hohe Werte des Gütefaktors [94]. Das Phasendiagramm, besonders im Nb-reichem Bereich, Kenntnisse über Phasengleichgewichte, Homogenitätsbereiche der Verbindungen und deren Kristallstrukturen, sowie physikalische Eigenschaften wurden sehr wenig untersucht. Dieser Mangel kann bei der Zusammenstellung von binären [15] und ternären [102] Phasen festgestellt werden.

Um die Nichtübereinstimmungen in den Daten (s. Abschnitt 1.2) zu beheben, wurden weitere Untersuchungen an diesem System vorgenommen.

4.2. Experimenteller Teil

Binäre und ternäre Proben für den Phasendiagrammaufbau wurden im Lichtbogenofen hergestellt, dann 1400 Stunden bei 600 °C in evakuierten Quarzglasampullen getempert. Anschließend wurden die Proben in kaltem Wasser abgeschreckt. Proben für die Durchführung der Mikroanalyse wurden mit Hilfe einer Diamantsäge vorbereitet und metallographisch poliert. Die quantitative Analyse der Probenzusammensetzung wurde an der Mikrosonde Cameca CAMEBAX SX50 durch Vergleich von $K\alpha$ -, $L\alpha$ -Emission von drei Elementen in der Legierung mit solchen von Nb-, Fe- und Sb-Standards verglichen und anschließend eine ZAF-Korrektur nach [98] vorgenommen. Experimentelle Parameter bei der Mikroanalyse waren: Beschleunigungs-

Aus der Variation der Gitterkonstanten und den Mikroanalyse-Daten kann man schließen, dass die Verbindungen im Bereich bis 600°C stöchiometrisch sind. Die Bildung der Verbindung NbSb wurde nicht bestätigt. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Verbindung NbSb₂ bei 1090 °C peritektisch bildet.

Alle Verbindungen bilden sich nach peritektischen Reaktionen: $L + Nb \leftrightarrow Nb_3Sb$ (1750°C, L = 55 At. % Sb, aus [15]; $L + Nb_3Sb \leftrightarrow Nb_5Sb_4$ (1320 ± 10 °C, L = 71 At. % Sb) und $L + Nb_5Sb_4 \leftrightarrow NbSb_2$ (1180 ± 10 °C, L = 88 At. % Sb). Da keine andere Verbindung in diesem Bereich beobachtet wurde, kann man behaupten, dass die Verbindung „Nb₃Sb₂“ der Verbindung Nb₅Sb₄ entspricht.

Wegen des ziemlich steilen Anstiegs der Liquidus-Kurve wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen Aufheizungs- und Abkühlungskurve festgestellt.

4.3.2. Isothermer Schnitt des Systems Nb-Fe-Sb

Phasengleichgewichte im System Nb-Fe-Sb wurden auf einem isothermen Schnitt bei 600°C charakterisiert und die Bildung einer ternären Verbindung NbFeSb bestätigt. Aufgrund der geringen Schwankungen der Gitterkonstanten und Phasenzusammensetzungen lässt sich die Löslichkeit der ternären Verbindung NbFeSb bei 600 °C ausschließen. Die Röntgenintensitäten und Gitterkonstanten von dieser Verbindung stehen in guter Übereinstimmung mit früher veröffentlichten Daten [76] ($a = 5.952(2)$ Å). Aufgrund des kleineren Atomradius von Nb im Vergleich zu Zr kristallisiert NbFe₂ wie TiFe₂ im MgZn₂-Strukturtyp (s. Abbildung 3.7 a).

Die gegenseitige Löslichkeit in festem Zustand von Fe-Antimoniden und Nb-Antimoniden sind klein (< 1 At. % Fe in binären Nb-Antimoniden und < 1 At. % Nb in binären Fe-Antimoniden) außer dem großen Löslichkeitsbereich von Nb(Fe_{1-x}Sb_x)_{2-y} (-1.125 < y < 0.297 bei x = 0 und 0 < x < 0.108 bei y = 0.143). Die Löslichkeit von Sb in NbFe_{2-y} reicht bis zu 7 At. % Sb bei 600 °C und 35 At. % Nb (y = 0.143). Der isotherme Schnitt des Systems Nb-Fe-Sb bei 600 °C ist in Abbildung 4.2 dargestellt, die kristallographischen Daten der hergestellten Proben sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

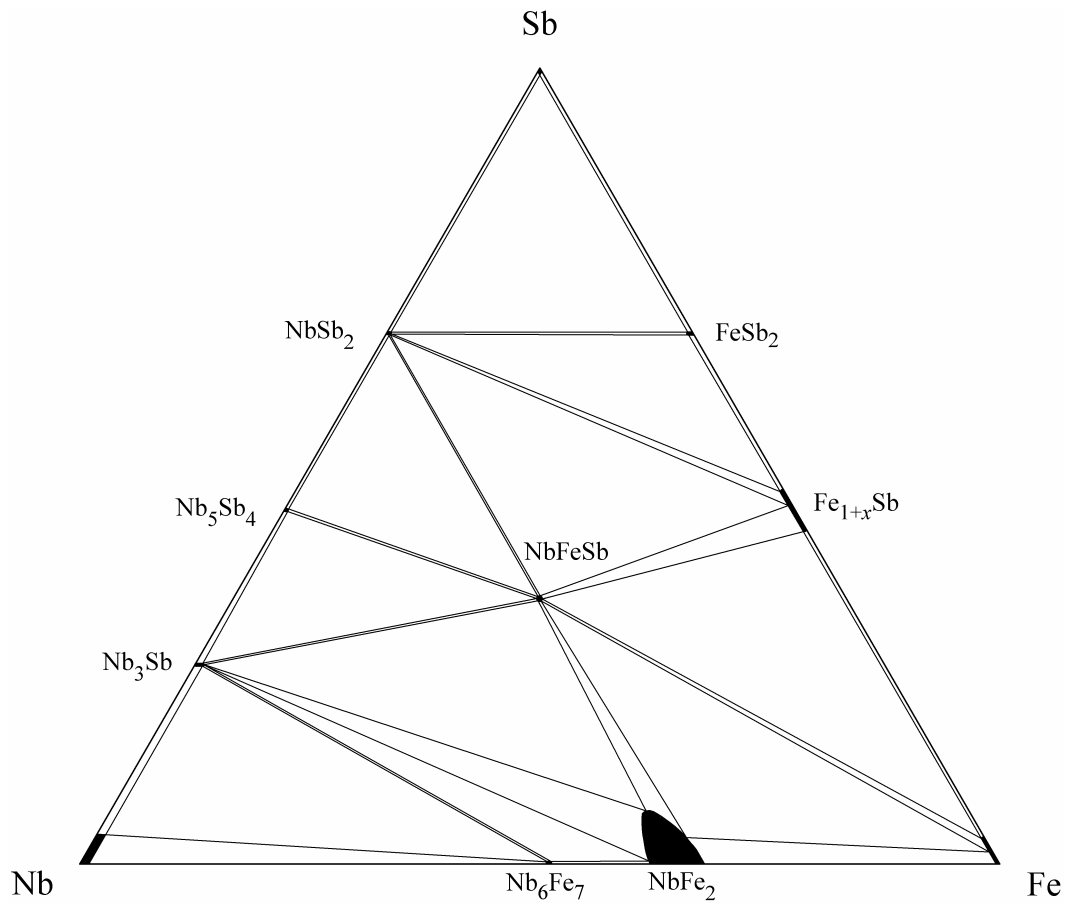


Abbildung 4.2. Das ternäre Phasendiagramm Nb-Fe-Sb.
Isothermer Schnitt bei 600°C.

5. Kristallstruktur von CoMnSb

5.1. Einleitung

Die intermetallische Verbindung CoMnSb wird oft als ein halbmetallischer Ferromagnet bezeichnet [103, 104]. Es gibt einige Unstimmigkeiten hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften und der Kristallstruktur. Unter der Voraussetzung, dass CoMnSb isostrukturell zur Halb-Heusler-Verbindung NiMnSb ist, wurde in [104] der theoretische Wert des magnetischen Momentes von $3 \mu_B$ pro Formeleinheit angegeben. Das stimmt mit dem experimentell gefundenen Wert der Magnetisierung $\sim 4 \mu_B$ [105] nicht überein. Als eine der Ursachen wird eine komplizierte Überstruktur mit Verdoppelung der Gitterkonstante, Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ und unterschiedlichen Besetzungen der Atomlagen diskutiert [105, 106]. Genauere Analyse der in [106] vorgeschlagenen Anordnung von Atomen zeigt, dass der inkorrekte Wert der Koordinate $x = 0.2563$ für Sb-Atome in vollbesetzter $32e$ Atomlage zur vierfachen Überlappung miteinander und mit Co-Atomen in der Atomlage $8a$ führt.

Um unter anderem die magnetischen Eigenschaften zu erklären, wurden weitere Untersuchungen der Kristallstruktur der Verbindung CoMnSb durchgeführt.

5.2. Experimenteller Teil

Zur Synthese von CoMnSb wurden die Elemente mit der Reinheit nicht niedriger als 99.9 % in Kompaktform verwendet. Stöchiometrische Mengen an Co und Mn, sowie Sb im Überschuss von bis zu 3 % wurden zusammengeschmolzen. Danach wurde der Prozess zwecks Homogenisierung zweimal wiederholt. Die besten Proben wiesen Massenverluste von weniger als 0.5 % auf. Anschließend wurden die Proben bei 800 °C zwei Wochen getempert.

Das Röntgendiffraktogramm wurde im 2θ -Bereich von 10 bis 120 Grad mit Hilfe eines Bruker D8 Diffraktometers (Cu $K\alpha$ -Strahlung, 25 s pro Schritt) im Reflexionsmodus aufgenommen.

5.3. Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Schritt der Strukturanalyse wurden alle Positionen und Intensitäten von Diffraktionsreflexen mit der Linear-Profil-Methode [107] bestimmt. Die gewonnenen Daten wurden für die Indizierung der Reflexe und die Verfeinerung von Gitterparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate verwendet. Im zweiten Schritt wurde die Konstruktion der dreidimensionalen Patterson-Karte für die Bestimmung der Atompositionen durchgeführt. Im dritten Schritt wurden alle strukturellen Daten einschließlich der Atomkoordinaten und thermischen Parameter nach der Rietveld-Methode verfeinert. In Abbildung 5.1 ist das experimentelle und berechnete Diffraktogramm mit Differenzkurve dargestellt. Kristallographische Daten von CoMnSb, Atomkoordinaten, thermische Parameter und Atomabstände sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Da die Mn- und Co-Atome röntgenografisch schwer unterscheidbar sind, wurden die Besetzungen der Atompositionen nicht verfeinert.

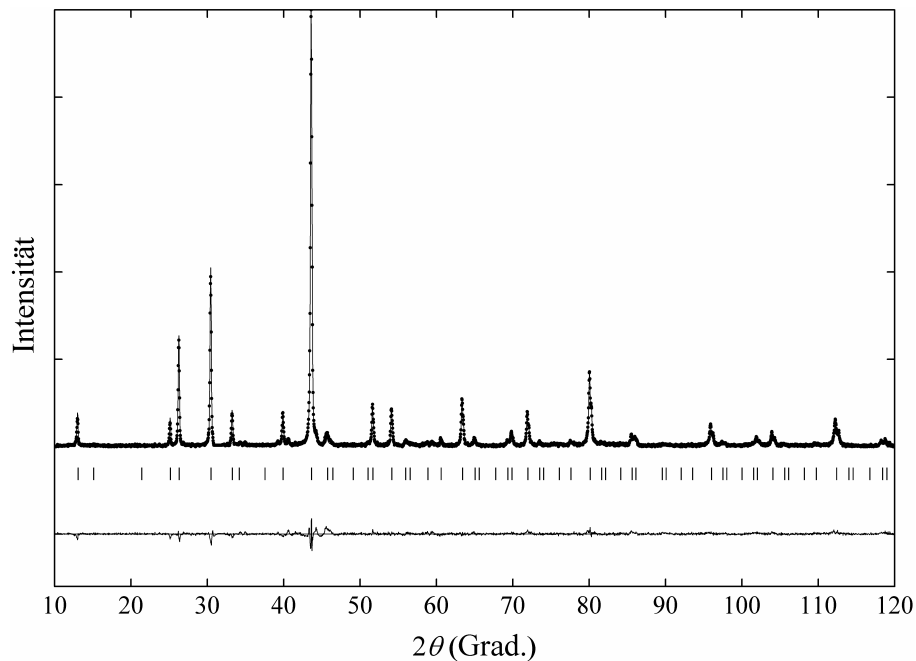


Abbildung 5.1. Das experimentelle und theoretische Röntgendiffraktogramm von CoMnSb sowie deren Differenz.

CoMnSb kristallisiert in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ und weist eine Überstruktur mit verdoppelter Gitterkonstante bezogen auf die Halb-Heusler-Struktur auf (Abbildung 5.2). Nur die Co-Koordinationspolyeder entsprechen den Metallpolyedern in der Halb-Heusler-Struktur, sie sind aber im Gegensatz zu den Polyedern der Stammstruktur verzerrt. Die

Struktur ist, wie die Halb-Heusler-Struktur, aus zwei Arten von Atomschichten aufgebaut – einer reinen Co-Schicht und der Schicht aus Mn- und Sb-Atomen. Der Unterschied zwischen diesen beiden Strukturen liegt nur in der Anordnung der Co-Atome innerhalb der Schicht (Abbildung 5.3) und der Schichten zueinander. In der Halb-Heusler-Struktur ist jede zweite Metallschicht um eine halbe Gittertranslation bezüglich der benachbarten Metallschicht in der Schichtebene verschoben. In CoMnSb bilden die Metallschichten Paare, die auf gleiche Weise verschoben sind. Die Kristallstruktur von CoMnSb ist abwechselnd aus Co-Polyedern und Lücken aufgebaut, die in diesem Fall achtmal größer als in der Halb-Heusler-Struktur und mit Mn₂-Atomen zentriert sind.

Tabelle 5.1. Kristallographische Daten von CoMnSb.

Strukturtyp	CoMnSb							
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$							
a (Å)	11.7345(3)							
V (Å ³)	1615.8(1)							
ρ_x , g/cm ³	7.7479(6)							
2θ - Bereich, Grad.	10-120							
Anzahl der Reflexe	89							
Zahl der Variablen	21							
R_I	0.0678							
R_P	0.1372							
Atomparameter								
Atomtyp	Wyckoff-Bez.	Atomkoordinaten			B_{iso} , Å ²	Besetzung		
Mn1	4a	0	0	0	0.70	1.00		
Mn2	4b	1/2	1/2	1/2	1.10	1.00		
Mn3	24d	0	1/4	1/4	0.91	1.00		
Sb1	8c	1/4	1/4	1/4	0.98	1.00		
Sb2	24e	0.7394(2)	0	0	0.71	1.00		
Co	32f	0.1221(3)	x	x	0.53	1.00		
Atomabstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre in Å								
Mn1	8Co	2.481(4)	Sb1	4Co	2.601(4)	6Mn3	2.9336(3)	
	6Sb2	3.058(3)						
Mn2	6Sb2	2.809(3)	Sb2	4Co	2.597(4)	1Mn2	2.809(3)	
				1Mn2	2.809(3)		4Mn3	2.9362(3)
				4Mn3	2.9362(3)			1Mn1
				1Mn1	3.058(3)			
Mn3	4Co	2.561(4)	Co	1Mn1	2.481(4)	3Mn3	2.561(4)	
	6Sb2	2.9336(3)		3Sb2	2.597(4)		1Sb1	2.601(4)

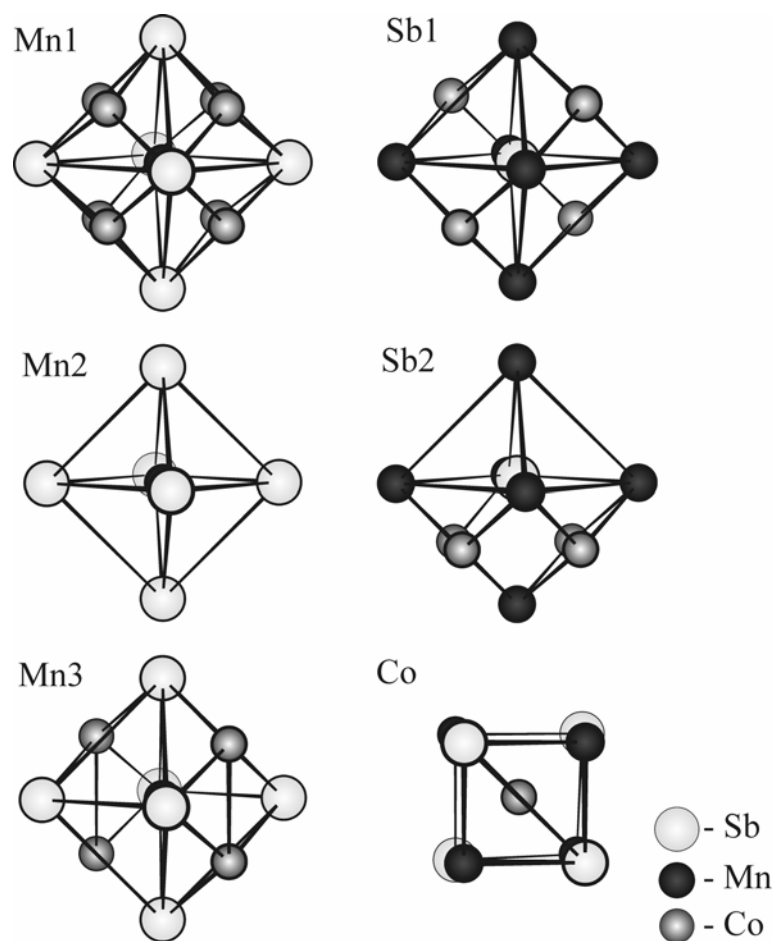
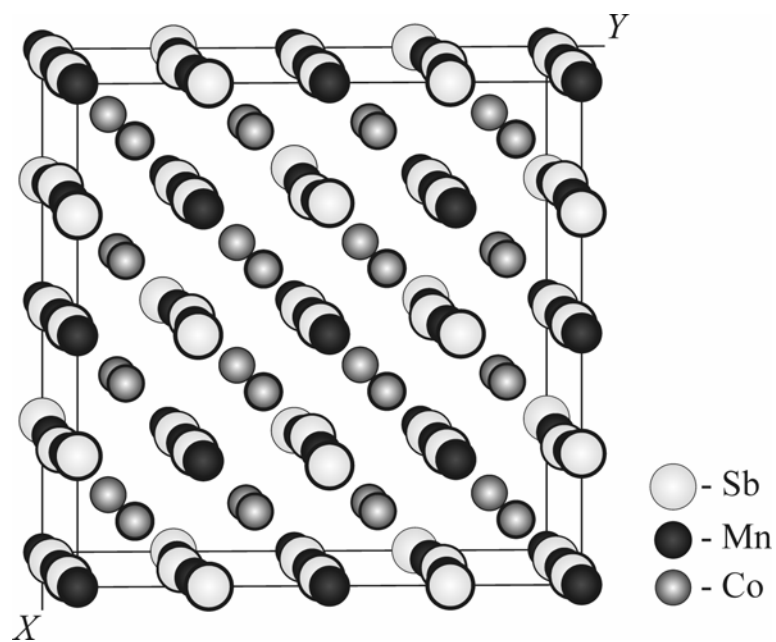


Abbildung 5.2. Elementarzelle und Koordinationspolyeder in der Struktur von CoMnSb.

In Abbildung 5.4 sind die Anordnungen der verzerrten Co-Koordinationspolyeder in der Struktur von CoMnSb und der entsprechenden Metallpolyeder in der Halb-Heusler-Struktur dargestellt.

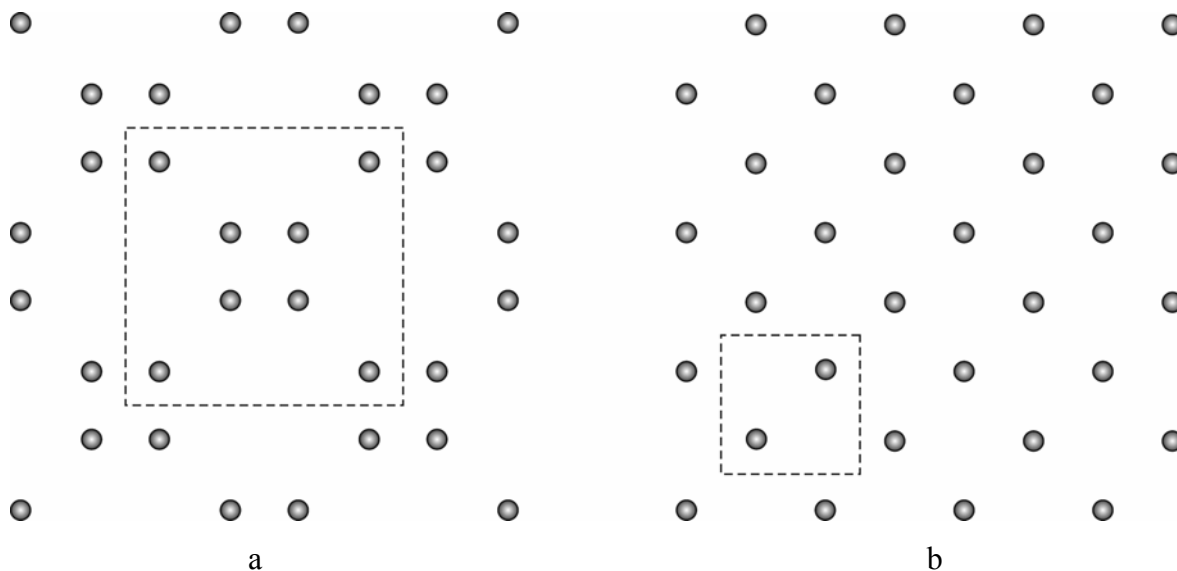


Abbildung 5.3. Anordnungen der Co-Atome in CoMnSb auf der Höhe $1/8a$ (a) und der entsprechenden Metallatome in der Halb-Heusler-Struktur auf der Höhe $1/4a$ (b).

Gezeigt sind die Elementarzellen in den Strukturen.

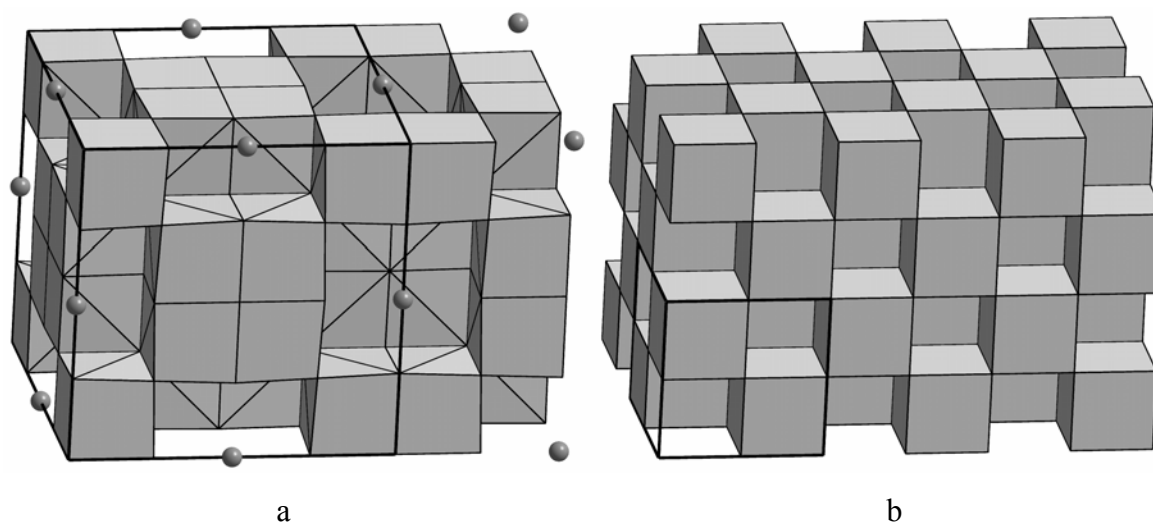


Abbildung 5.4. Anordnungen der Co-Polyeder in CoMnSb (a) und der entsprechenden Metallpolyeder in der Halb-Heusler-Struktur (b).

Gezeigt sind die Mn₂-Atome und die Elementarzellen in den Strukturen.

Die vorgeschlagene Kristallstruktur für CoMnSb erklärt die zusätzlichen Reflexe im Pulverdiffraktogramm. Die durchgeführte Rietveld-Verfeinerung von Kristallstruktur-

Parameter ohne statistische Verteilung von Atomsorten und mit der Annahme der Vollbesetzung der Atompositionen mit niedrigen R-Werten beweist die Richtigkeit bei der Auswahl des Strukturmodells.

6. Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften der isotypen Verbindungen

6.1. Einleitung

Arsenide und Antimonide der Übergangsmetalle, die im Strukturtyp AlLiSi (Halb-Heusler-Struktur), TiNiSi oder im gefüllten Skutterudit-Typ ($\square_1\text{Co}_4\text{As}_{12}$) kristallisieren, rufen ein großes Interesse im Bezug auf ihre viel versprechenden Eigenschaften für die thermoelektrische Energieerzeugung hervor [94]. Obwohl viele Untersuchungen der ternären Systeme mit Antimon auf die Phasengleichgewichte, Bildung der Verbindungen und ihre Kristallstrukturen konzentriert sind [76, 84, 89, 95, 96, 97, 108], gibt es dennoch einen großen Mangel an Grundkenntnissen vor allem über die Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Zusammensetzung der Phasenzusammensetzung. Noch weniger sind die entsprechenden Bi-Systeme untersucht.

Eine entscheidende Rolle spielt bei der Bildung eines bestimmten Strukturtyps der $\text{MM}'\text{X}$ -Verbindungen die Anzahl der Valenzelektronen. Bei der Elektronenkonzentration von 32 Valenzelektronen pro Elementarzelle entstehen oft Verbindungen mit Halbleitereigenschaften. Ein Beispiel dafür ist TiCoSb mit einem Seebeck-Koeffizienten von $300 \mu\text{V/K}$ [109]. Andere Werte der Elektronenkonzentration oder große Unterschiede der Atomradien der Komponenten führen zur Bildung anderer Strukturtypen wie dem LiGaGe -Strukturtyp (Überstruktur zum CaIn_2 -Strukturtyp) bei ZrCoSn und HfCoSn [110] und sind metallisch. Um den Einfluss der Elektronenkonzentration auf die Bildung der Verbindungen und deren Strukturtypen zu zeigen, wurden quaternäre Phasen untersucht, die durch Ersetzung einer der Komponenten in den Verbindungen $\text{MM}'\text{X}$ entstehen.

Intermetallische Verbindungen mit den Zusammensetzungen $\text{MM}'\text{X}$ und $\text{M}_6\text{M}'\text{X}_2$ bilden sich mit einer großen Gruppe der Kombinationen verschiedener Elemente M , M' und X , wo M ein elektropositives Metall (Zr , Hf , Nb), M' ein Metall der Fe-Gruppe (Fe , Co , Ni) und X – Sb oder Bi sind. Während die $\text{MM}'\text{X}$ -Verbindungen unterschiedliche Strukturtypen, oft mit Defekten in M -Positionen, aufweisen, zeigen $\text{M}_6\text{M}'\text{X}_2$ -Verbindungen nur kleine Defekte in M -Positionen oder gegenseitigen Austausch von M' - und X -Metallen bei konstanter Besetzung der M -Position und weisen eine geordnete Variante des Fe_2P -Strukturtyps auf. Verbindungen Zr_6CoAs_2 [95], $\text{Hf}_6(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_{1-x}\text{Sb}_{2+x}$

[84] und oben beschriebene Verbindung Zr_6FeSb_2 sind isotyp. Aus den Debye-Hückel-Berechnungen an Hf_6NiSb_2 [84] und Zr_6CoAs_2 [95] ergab sich der Metallcharakter dieser Verbindungen.

Frühere Untersuchungen des Systems Zr-Co-Sn [111] haben gezeigt, dass in diesem System eine Verbindung mit dem Strukturtyp Fe_2P existiert. Die Verbindung verfügt über einen kleinen Homogenitätsbereich, dessen genaue Größe nicht bestimmt wurde. Die Untersuchungen wurden an einem Einkristall durchgeführt. In der Elementarzelle besetzen die Zr-Atome die Punktgruppen $3f(x, 0, 0)$ und $3g(x, 0, 1/2)$ mit x -Werten 0.2456 bzw. 0.6034. Die Co-Atome sind über zwei Atomlagen verteilt: volle Besetzung in $1b(0, 0, 1/2)$ und statistische Besetzung der Atomlage $2c(2/3, 1/3, 0)$ zusammen mit den Sn-Atomen (33 At.% Co und 67 At.% Sn). Diese Verteilung führt zu einer Gesamtformel $Zr_6Co_{1.65}Sn_{1.35}$. Dementsprechend wurden die Proben mit Zinn mit der Zusammensetzung $M_6M'_{1.5}Sn_{1.5}$ innerhalb des voraussichtlichen Homogenitätsbereich hergestellt.

Die in [84] mit der Einkristallmethode untersuchte Verbindung $Hf_6Ni_{0.76}Sb_{2.24}$ zeigt einen höheren Sb-Gehalt, als die analogen Verbindungen mit Zinn. Wie bei $Zr_6Co_{1.65}Sn_{1.35}$, sind die Atomlagen $3f$ und $3g$ mit den Hf-Atomen mit x -Werten 0.4027(2) und 0.7567(3) voll besetzt. Die Atomposition wurde mit einem freien Parameter $z = 0.545(3)$ eingeführt. Statistische Besetzung der restlichen Atompositionen wurde im Gegensatz zu $Zr_6Co_{1.65}Sn_{1.35}$ in $1b(0, 0, 0)$ festgestellt (76 At.% Ni und 24 At.% Sb). Die Gitterkonstanten für die Verbindungen $Hf_6M'_{1-x}Sb_{2+x}$ sind $a = 7.672(2) \text{ \AA}$ und $b = 3.6376(6) \text{ \AA}$ für Hf_6FeSb_2 , $a = 7.675(2) \text{ \AA}$ und $b = 3.6116(7) \text{ \AA}$ für Hf_6CoSb_2 , $a = 7.605(1) \text{ \AA}$ und $b = 3.7240(7) \text{ \AA}$ für $Hf_6Ni_{0.76}Sb_{2.24}$.

In diesem Kapitel werden Grundinformationen über die Bildung der neuen Stannide $(Zr, Hf)_6(Fe, Co, Ni)Sn_2$, Bismutide $(Zr, Hf)_6(Fe, Co, Ni)Bi_2$, Antimonide $(Zr, Hf)_6(Fe, Co, Ni)Sb_2$, sowie die thermoelektrischen Eigenschaften der Verbindungen $Ti_{1+x}FeSb$, $MM'_{1-x}X$ und $(Zr, Hf)_6(Fe, Co, Ni)_{1-x}(Sb, Bi)_{2+x}$ dargestellt.

6.2. Experimenteller Teil

Die Proben für die Röntgen-Analyse und späteren Leitfähigkeits- und Thermokraft-Messungen wurden aus stöchiometrischen Mengen der kompakten Komponenten im Lichtbogenofen hergestellt. Die Masse der Proben betrug zwei bis drei Gramm und wurde vor und nach dem Schmelzvorgang kontrolliert, die Proben mit einem Massenverlust über

1 % verworfen. Die Dauer und die Temperatur des Temperns wurden bei unterschiedlichen Proben entsprechend der geschätzten Schmelztemperatur und abhängig von dem Dampfdruck der Komponenten zwischen 600 bis 800 °C und von zwei Wochen bis zwei Monaten gewählt. Die getemperten in evakuierten Quarzglasampullen Proben wurden anschließend in kaltem Wasser abgeschreckt.

Zuerst wurde eine Phasenkontrolle der Proben durchgeführt. Präzise Gitterkonstanten der Phasen wurden aus den Röntgen-Aufnahmen am Pulverdiffraktometer D5000 (Cu K α) berechnet. Rietveld-Verfeinerungen von kristallographischen Daten ternärer Verbindungen wurden mit Hilfe des Programms DBWS [85] durchgeführt. Aus einphasiger Proben wurden Parallelogramme mit den Abmessungen von ca. 1.5×1.5×8 mm ausgeschnitten und die Leitfähigkeits- und Thermokraft-Messungen durchgeführt. Die Verbindungen der Strukturtypen AlLiSi und TiNiSi sind als Hochtemperaturhalbleiter interessant, deshalb wurden die Messungen an diesen Proben nur ab ca. 80 K mit Hilfe der Zweispitzen-Methode, für alle anderen Proben – ab 4 K mit Hilfe der linearen Vierpunktmethode durchgeführt.

6.3. Ergebnisse und Diskussion

6.3.1. Verbindungen der Strukturtypen AlLiSi, LiGaGe und TiNiSi

Als Ausgangsverbindungen für die neuen quaternären Phasen wurden TiNiSn des AlLiSi-Strukturtyps, ZrNiSn und HfNiSn des Strukturtyps LiGaGe ausgewählt. Die Verbindungen wurden in [112] beschrieben. Jede der drei Komponenten wurde in diesen Verbindungen durch die Kombination aus zwei Elementen der nebenstehenden Gruppen ersetzt, so dass die resultierende Elektronenkonzentration der Ausgangskomponente gleich ist. Die resultierenden Probenzusammensetzungen sind Sc_{0.5}Nb_{0.5}NiSn, ZrNiIn_{0.5}Sb_{0.5}, HfNiIn_{0.5}Sb_{0.5}, ZrCo_{0.5}Cu_{0.5}Sn und HfCo_{0.5}Cu_{0.5}Sn. Bei der Betrachtung dieser Kompositionen als Teil der entsprechenden festen Lösung stellt man fest, dass die Verbindung ScNiSn im Strukturtyp TiNiSi mit den Gitterkonstanten $a = 6.625 \text{ \AA}$, $b = 4.333 \text{ \AA}$ und $c = 7.536 \text{ \AA}$ kristallisiert [113], während ZrCoSn und HfCoSn den Strukturtyp Fe₂P mit den Gitterkonstanten $a = 7.133 \text{ \AA}$, $b = 3.571 \text{ \AA}$ bzw. $a = 7.140 \text{ \AA}$, $b = 3.527 \text{ \AA}$ aufweisen [112]. Andere ternäre Verbindungen, die als Endpunkte der hypothetischen festen Lösungen betrachtet werden können, sind bisher unbekannt. Aus diesem Grund wurden die Proben mit der Zusammensetzungen NbNiSn, ZrNiIn, ZrNiSb,

HfNiIn, HfNiSb, ZrCuSn und HfCuSn hergestellt, um die Existenz dieser Verbindungen zu prüfen. Nur für die zwei letzten Kompositionen wurde die Existenz neuer Verbindungen mit den Strukturtypen LiGaGe bzw. TiNiSi festgestellt. Die kristallographischen Daten der neuen ternären und quaternären Verbindungen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Verbindungen $\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{NiSn}$, $\text{ZrCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}$ und $\text{HfCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}$ weisen den gleichen zu den Prototypen Strukturtyp auf, $\text{ZrNiIn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ und $\text{HfNiIn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ kristallisieren im anderen Strukturtyp.

Tabelle 6.1. Kristallographische Daten von ternären und quaternären Verbindungen der Strukturtypen AlLiSi, LiGaGe und TiNiSi.

Verbindung	ST	RG	Gitterkonstanten, Å			Ref.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{NiSn}$	AlLiSi	$F\bar{4}3m$	6.0420(2)	
$\text{ZrNiIn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$	AlLiSi	$F\bar{4}3m$	6.0909(8)	
$\text{HfNiIn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$	AlLiSi	$F\bar{4}3m$	6.042(2)	
$\text{ZrCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}$	LiGaGe	$P6_3mc$	4.3562(2)	...	6.7557(4)	
$\text{HfCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}$	LiGaGe	$P6_3mc$	4.342(3)	...	6.624(9)	
ZrCuSn	TiNiSi	$Pnma$	6.6279(1)	4.3679(9)	7.6791(2)	
HfCuSn	LiGaGe	$P6_3mc$	4.4406(1)	...	6.3836(2)	
NbFeSb	AlLiSi	$F\bar{4}3m$	5.95500(7)	
			5.952(2)	[76]
ZrCoSb	AlLiSi	$F\bar{4}3m$	6.0677(3)	
		$F\bar{4}3m$	6.068	[77]
HfCoSb	AlLiSi	$F\bar{4}3m$	6.0381(4)	
		$F\bar{4}3m$	6.040	[77]
ZrFe _{0.7} Sb	TiNiSi	$Pnma$	6.80784(6)	4.19117(3)	7.41008(6)	
HfFe _{0.5} Sb	TiNiSi	$Pnma$	6.7379(4)	4.1447(1)	7.3754(2)	
HfFe _{0.6} Sb	TiNiSi	$Pnma$	6.7346(1)	4.1425(1)	7.3662(2)	
HfFe _{0.7} Sb	TiNiSi	$Pnma$	6.7410(3)	4.1380(1)	7.3624(4)	
VFeSb	AlLiSi	$F\bar{4}3m$	5.824(1)	
			5.826	[75]
$\text{V}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{FeSb}$	AlLiSi	$F\bar{4}3m$	5.832(3)	
$\text{V}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{FeSb}$	AlLiSi	$F\bar{4}3m$	5.848(1)	
$\text{V}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{FeSb}$	AlLiSi	$F\bar{4}3m$	5.870(1)	
$\text{V}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{FeSb}$	AlLiSi	$F\bar{4}3m$	5.915(2)	
$\text{V}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{FeSb}$	AlLiSi	$F\bar{4}3m$	5.944(2)	
$\text{V}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{FeSb}$	AlLiSi	$F\bar{4}3m$	5.960(2)	
$\text{V}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{FeSb}$	AlLiSi	$F\bar{4}3m$	5.968(3)	
TiFeSb	AlLiSi	$F\bar{4}3m$	5.976(1)	
			5.957	[74]

Für die neuen ternären und quaternären Verbindungen wurden der spezifische elektrische Widerstand und der Seebeck-Koeffizient im Temperaturbereich 80-380 °C untersucht. Die Temperaturabhängigkeit dieser Parameter ist in Abbildung 6.1. dargestellt.

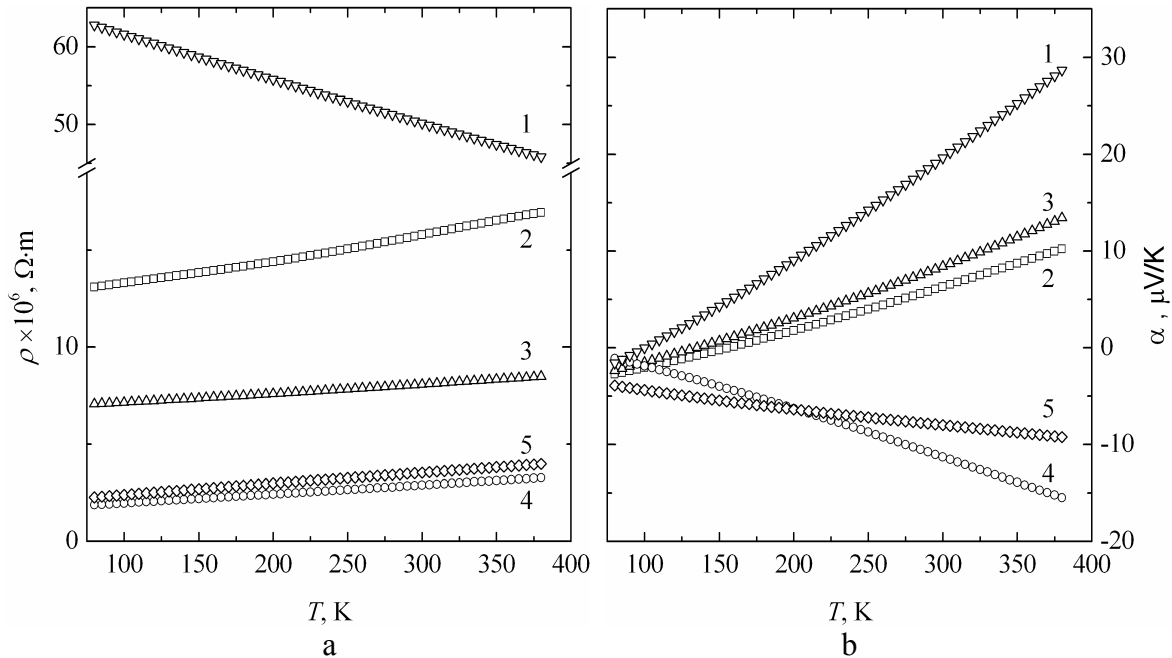


Abbildung 6.1. Der spezifische elektrische Widerstand (a) und der Seebeck-Koeffizient (b) für: $\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{NiSn}$ (1), $\text{ZrCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}$ (2), $\text{HfCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}$ (3), $\text{ZrNiIn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ (4), $\text{HfNiIn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ (5).

Der spezifische elektrische Widerstand der Verbindung $\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{NiSn}$ liegt im Bereich $63\text{-}46 \mu\Omega \cdot m$ und weist den für Halbleiter üblichen Anstieg auf. Die $\text{MCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}$ -Verbindungen zeigen einen höheren elektrischen Widerstand als $\text{MNiIn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ und sind metallisch. Der Seebeck-Koeffizient von $\text{ZrNiIn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ und $\text{HfNiIn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ ist negativ und hat relativ hohen für Metalle Wert (10 bzw. $13 \mu\text{V/K}$ bei Raumtemperatur), für $\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{NiSn}$ ist der höchste Wert $29 \mu\text{V/K}$.

Der Einfluss der Elektronenkonzentration und der Strukturtyp AlLiSi führen dazu, dass nur die Komposition TiFeSb innerhalb der oben beschriebenen festen Lösung $\text{Ti}_{1+x}\text{FeSb}$ Halbleitereigenschaften aufweist (Abbildung 6.2). Der spezifische elektrische Widerstand sinkt mit der Steigerung des Ti-Gehalts von $92 \mu\Omega \cdot m$ für $\text{Ti}_{0.8}\text{FeSb}$ auf bis zu $19 \mu\Omega \cdot m$ bei Raumtemperatur für $\text{Ti}_{1.25}\text{FeSb}$. Der Seebeck-Koeffizient steigt in der Reihe $x = -0.2, -0.1, 1$ und erreicht den höchsten Wert von $60 \mu\text{V/K}$ für TiFeSb , dann sinkt bei dem Übergang zu den Ti-reicheren Kompositionen auf bis zu $-10 \mu\text{V/K}$ für $\text{Ti}_{1.25}\text{FeSb}$. Es

ist offensichtlich, dass die unverzerrte AlLiSi-Struktur bei der Bildung eines Halbleiters in diesem Fall eine größere Rolle als die Elektronenkonzentration spielt.

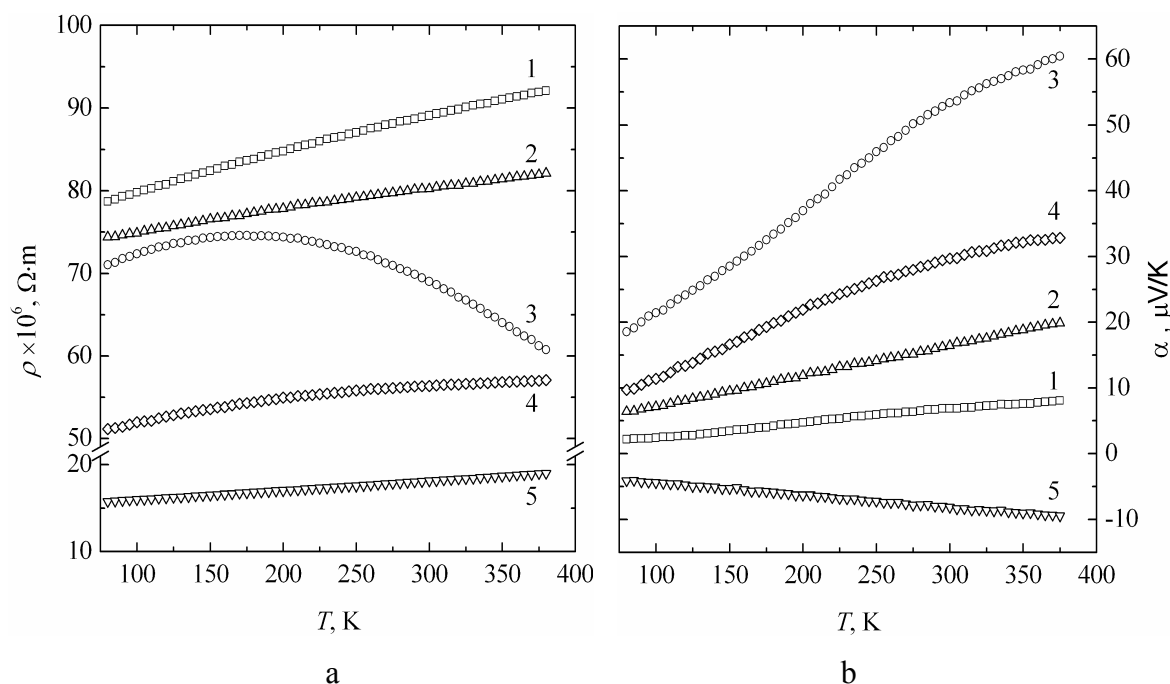


Abbildung 6.2. Der spezifische elektrische Widerstand (a) und der Seebeck-Koeffizient (b) für: $Ti_{0,8}FeSb$ (1), $Ti_{0,9}FeSb$ (2), $TiFeSb$ (3), $Ti_{1,1}FeSb$ (4), $Ti_{1,25}FeSb$ (5).

Im Gegensatz zu den Verbindungen des AlLiSi-Strukturtyps weisen alle Verbindungen $MM'_{1-x}Sb$ des TiNiSi-Strukturtyps große Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung aufgrund der Defektposition von M' auf. Eine neue zu $ZrFe_{1-x}Sb$ isotype Verbindung $HfFe_{1-x}Sb$ (s. Tabelle 6.1) wurde hergestellt, der Homogenitätsbereich liegt wie bei $ZrFe_{1-x}Sb$ innerhalb von $x = 0.3$ bis 0.5.

Die Transporteigenschaften der neuen Verbindung $ZrFe_{1-x}Sb$ und der in der Literatur beschriebener Verbindungen $NbFeSb$, $ZrCoSb$ und $HfCoSb$ des Strukturtyps AlLiSi wurden im Temperaturbereich von 4 K bis Raumtemperatur untersucht und in Abbildung 6.3 dargestellt. $HfCoSb$ und $ZrFe_{0,7}Sb$ weisen den metallischen Charakter der Widerstandskurven mit dem hohen spezifischen Widerstand für $HfCoSb$ ($170 \mu\Omega \cdot m$ bei Raumtemperatur). Der spezifische elektrische Widerstand von $ZrCoSb$ ist sehr hoch und erreicht bei 4 K den Wert von $11800 \mu\Omega \cdot m$. Unterhalb dieser Temperatur ist ein rasches Abfallen der Widerstandskurve zu beobachten. Das deutet auf den Supraleitereffekt hin. $ZrCoSb$ und $NbFeSb$ zeigen den für Halbleiter charakteristischen Verlauf der

Widerstandskurven. Für die Beschreibung der $\rho(T)$ -Kurven von ZrCoSb und NbFeSb ist

die Formel des einfachen Aktivierungsverhaltens in Form von $\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_{\text{gap}}}{2k_B T}\right)$ nicht

anwendbar. In beiden Fällen ist die Anpassung des Modells sehr ungenau. Es ist bekannt, dass der hohe spezifische Widerstand durch die lokalen Effekte - Störungen an thermisch erregten Phononen - verursacht werden kann [114, 115]. Die spezifische Leitfähigkeit

kann in diesem Fall durch die Formel $\sigma = \sigma_0 \exp\left\{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right\}$ ausgedrückt und besser an

die experimentellen Daten angepasst werden. Die Bestimmung von E_{gap} ist allerdings problematisch. Die Verbindungen NbFeSb und ZrCoSb weisen hohe Seebeck-Koeffizienten ($-80 \mu\text{V/K}$ bzw. $-65 \mu\text{V/K}$ bei Raumtemperatur) auf. Das Zeichen spricht für die überwiegend Elektronen-Leitfähigkeit in den Verbindungen.

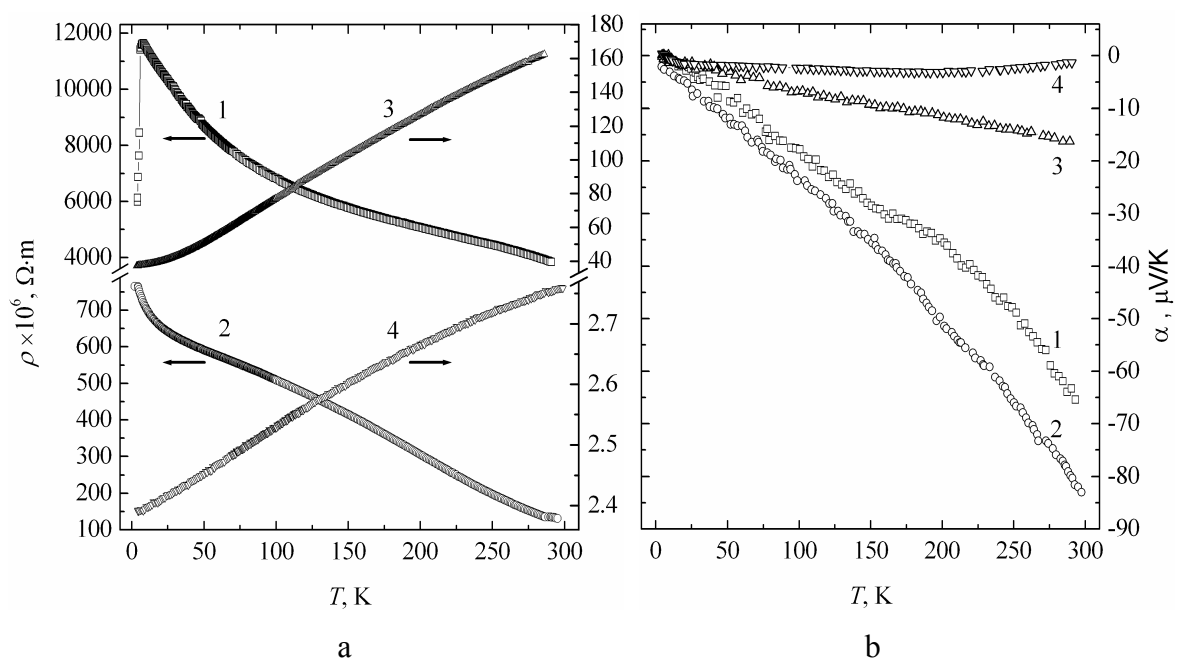


Abbildung 6.3. Der spezifische elektrische Widerstand (a) und der Seebeck-Koeffizient (b) für: ZrCoSb (1), NbFeSb (2), HfCoSb (3), ZrFe_{0.7}Sb (4).

Die Verbesserung der Halbleitereigenschaften ternärer Verbindungen kann durch das Legieren mit einer vierten Komponente erreicht werden. Die höchsten Werte des Seebeck-Koeffizienten sind bei niedrigen Konzentrationen der Legierungskomponente wie im Fall von ZrNi_{1-x}Cr_xSn ($-192 \mu\text{V/K}$ für $x = 0.05$ bei Raumtemperatur) und ZrNi_{1-x}Mn_xSn

($-230 \mu\text{V/K}$ für $x = 0.05$ bei Raumtemperatur) erreichbar [116]. Zu diesem Zweck wurde die quaternäre feste Lösung $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ untersucht. Zwischen den Endpunkten VFeSb und TiFeSb existiert ein ununterbrochener Homogenitätsbereich. Aus der für einzelne Punkte ausgerechneten Gitterkonstanten (Tabelle 6.1, Abbildung 6.4) lässt sich die lineare Abhängigkeit der Gitterkonstante a von x feststellen.

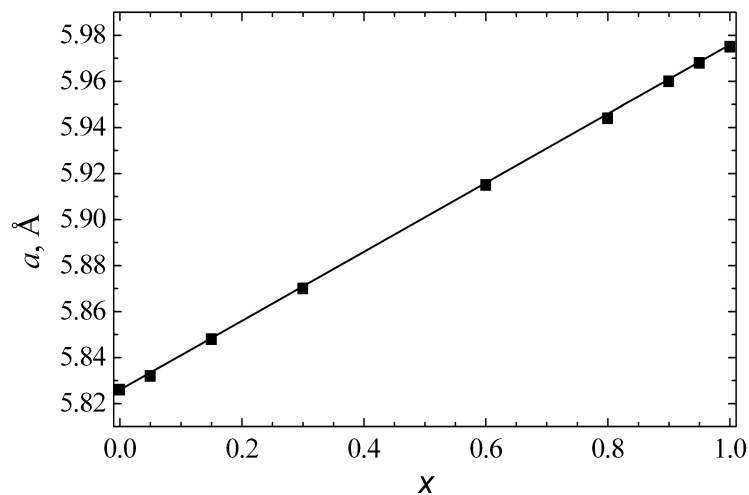


Abbildung 6.4. Abhängigkeit der Gitterkonstante a von x in der festen Lösung $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$.

Der spezifische elektrische Widerstand und der Seebeck-Koeffizient der Proben wurden im Temperaturbereich $80 - 380 \text{ K}$ gemessen (Abbildung 6.5). Die ternären Verbindungen VFeSb und TiFeSb (ab ca. 170 K) und die Proben mit den Zusammensetzungen $\text{V}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{FeSb}$, $\text{V}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{FeSb}$, $\text{V}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{FeSb}$ und $\text{V}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{FeSb}$ weisen den für Halbleiter charakteristischen Verlauf der Widerstandskurven auf. Die Probe mit $x = 0.05$ zeigt einen höheren elektrischen Widerstand als VFeSb und erreicht den Wert von $450 \mu\Omega\cdot\text{m}$. Mit der Steigerung des Ti-Gehalts sinkt der elektrische Widerstand bis zu $10 \mu\Omega\cdot\text{m}$ und $16 \mu\Omega\cdot\text{m}$ für die Proben mit der Zusammensetzungen $\text{V}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{FeSb}$ und $\text{V}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{FeSb}$ und weist den metallischen Charakter dieser Proben auf.

Der Seebeck-Koeffizient von VFeSb ist negativ und erreicht den Wert von $-210 \mu\text{V/K}$ bei 380 K . Alle anderen Proben zeigen einen positiven Seebeck-Koeffizienten. Den höchsten Wert von $370 \mu\text{V/K}$ bei 380 K erreicht die Probe mit der Zusammensetzung $\text{V}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{FeSb}$. Mit der Steigerung des Ti-Gehalts sinkt der Wert des Seebeck-Koeffizienten bis zu $43 \mu\text{V/K}$ und $52 \mu\text{V/K}$ für die Proben $\text{V}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{FeSb}$ und $\text{V}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{FeSb}$, was für Metalle ungewöhnlich hoch ist.

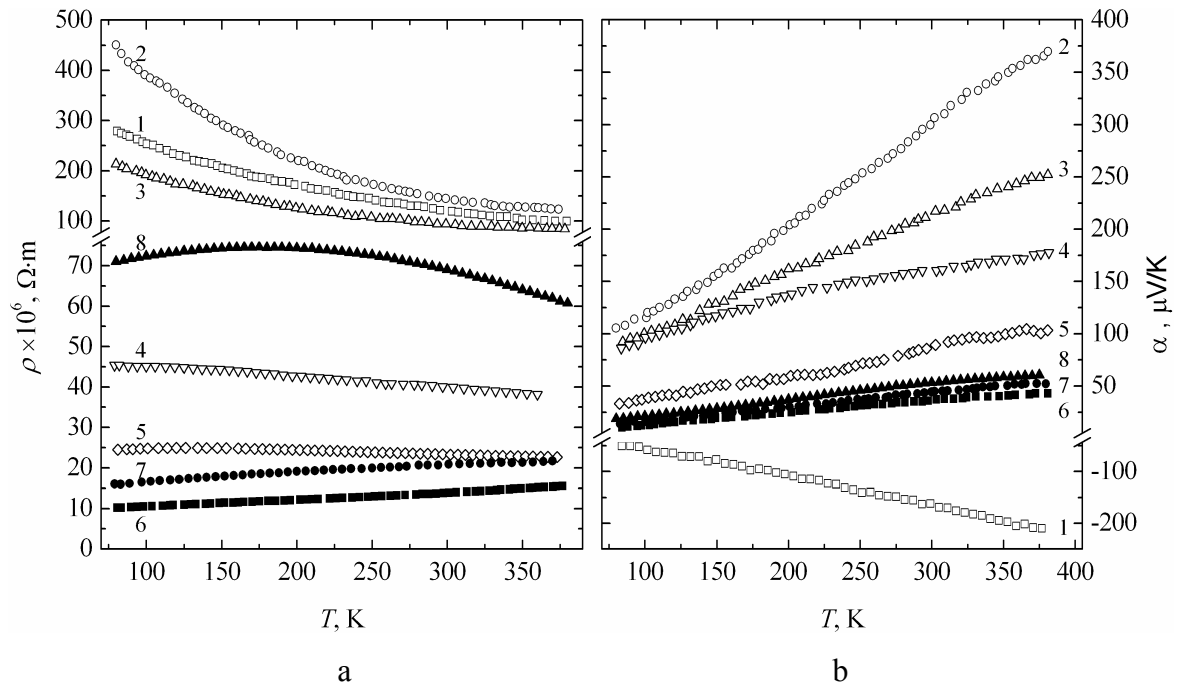


Abbildung 6.5. Der spezifische elektrische Widerstand (a) und der Seebeck-Koeffizient (b) für $V_{1-x}Ti_xFeSb$: $x = 0$ (1), $x = 0.05$ (2), $x = 0.15$ (3), $x = 0.30$ (4), $x = 0.60$ (5), $x = 0.80$ (6), $x = 0.90$ (7), $x = 1$ (8).

Die schnellste Änderung der Transporteigenschaften in quaternären festen Lösungen erfolgt in der Nähe der ternären Halbleiterverbindung mit unverzerrter $AlLiSi$ -Struktur. Durch die kleinen Legierungen bildet sich eine schmale Zustandszone innerhalb der Bandlücke. Ohne große Änderung der Struktur von Elektronenzustände wird der kürzere Abstand zum Leitungsband erreicht, was der schmalen Bandlücke ähnlich ist.

6.3.2. Verbindungen des Strukturtyps Fe_2P

Für die Untersuchungen der Reihen isotyper Verbindungen $M_6M'_{1-x}X_{2+x}$ wurden Proben mit den Zusammensetzungen $M_6M'_{1.5}Sn_{1.5}$, $M_6M'Sb_2$ und $M_6M'Bi_2$ ($M = Zr, Hf$; $M' = Fe, Co, Ni$) hergestellt, die Kristallstruktur der Verbindungen bestimmt und der spezifische elektrische Widerstand an den antimonhaltigen Proben gemessen.

Alle Proben weisen die Existenz der Verbindungen des geordneten Fe_2P -Strukturtyps auf. Die kristallographischen Daten der Verbindungen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2. Gitterkonstanten von Verbindungen in den Systemen {Zr, Hf}-{Fe, Co, Ni}-{Sn, Sb, Bi} aus der Rietveld-Verfeinerung.

Verbindung	Gitterkonstanten, Å		Elektrische Eigenschaften	
	<i>a</i>	<i>c</i>	Θ_D , K	R , $\mu\Omega\cdot\text{cm}\cdot\text{K}^{-1}$
Zr ₆ Fe _{1.5} Sn _{1.5}	7.993(3)	3.467(2)		
Hf ₆ Fe _{1.5} Sn _{1.5}	7.909(2)	3.424(1)		
Zr ₆ Co _{1.5} Sn _{1.5}	7.971(2)	3.453(1)		
Hf ₆ Co _{1.5} Sn _{1.5}	7.906(3)	3.415(1)		
Zr ₆ Ni _{1.5} Sn _{1.5}	7.896(3)	3.559(2)		
Hf ₆ Ni _{1.5} Sn _{1.5}	7.854(1)	3.445(1)		
Zr ₆ FeSb ₂	7.75150(4)	3.66335(2)	88.5	96.2
Hf ₆ FeSb ₂	7.6707(7)	3.6204(8)	95	71
Zr ₆ CoSb ₂	7.75187(6)	3.65814(1)	199	195.6
Hf ₆ CoSb ₂	7.66825(4)	3.61482(2)	105.6	200
Zr ₆ NiSb ₂	7.73314(3)	3.68035(2)	192.7	75.5
Hf ₆ NiSb ₂	7.63951(6)	3.64096(3)	142	207
Zr ₆ FeBi ₂	7.8562(8)	3.6914(7)		
Hf ₆ FeBi ₂	7.7808(2)	3.6465(2)		
Zr ₆ CoBi ₂	7.84965(4)	3.70001(2)		
Hf ₆ CoBi ₂	7.7773(8)	3.6225(8)		
Zr ₆ NiBi ₂	7.8281(4)	3.7287(7)		
Hf ₆ NiBi ₂	7.5707(1)	3.6543(6)		

An den Proben mit den Zusammensetzungen Zr₆M'Sb₂, Hf₆M'Sb₂, Zr₆M'Bi₂ (M' = Fe, Co, Ni) und Hf₆CoBi₂ wurden Verfeinerungen der kristallographischen Parameter vorgenommen. Die Proben mit den Zusammensetzungen Hf₆M'Bi₂ mit M' = Fe und Ni wiesen zusätzliche unbekannte Phasen auf, das machte eine Durchführung von Vollprofil-Verfeinerungen problematisch. Die Bestimmung der Homogenitätsbereiche der Verbindungen wurde nicht durchgeführt, und die Besetzung der Positionen als vollbesetzt angenommen. Dadurch ist die genaue Zusammensetzung der Proben bis die Genauigkeit des Experiments festgelegt. Durch Analyse der Volumina der Elementarzellen der Verbindungen lässt sich die Existenz der Homogenitätsbereiche der Verbindungen veranschaulichen. Trotz des kleineren Radius des Ni-Atoms ist das Volumen der Elementarzelle von Zr₆NiSb₂ größer als das von Zr₆CoSb₂, für andere Verbindungen findet die Gesetzmäßigkeit statt, wobei das Volumen der Elementarzelle in der Reihe Fe-Co-Ni abnimmt. Wie oben beschrieben, sind alle Verbindungen dieser Serie durch die Verkürzung der Atomabstände M-M' gekennzeichnet. Der Wert der Verkürzung beträgt 7 bis 8 % der entsprechenden Atomradiensumme für alle Verbindungen. Bei dem Übergang von Fe zu Co bzw. Ni und von Zr zu Hf vergrößert sich der Wert der Verkürzung

geringfügig. Das spricht für die Erhöhung des Kovalentanteils in der Atombindung. Die verfeinerten kristallographischen Daten sind in Tabellen 6.3 – 6.5 zusammengestellt.

Tabelle 6.3. Kristallographische Daten von Verbindungen $Zr_6M'Sb_2$.

Parameter/Verbindung	Zr_6FeSb_2	Zr_6CoSb_2	Zr_6NiSb_2	
Strukturtyp	Fe_2P	Fe_2P	Fe_2P	
Raumgruppe	$P\bar{6}2m$	$P\bar{6}2m$	$P\bar{6}2m$	
a , Å	7.75150(4)	7.75187(6)	7.73314(3)	
c , Å	3.66335(2)	3.65814(1)	3.68035(2)	
V , Å ³	190.625(3)	190.372(3)	190.604(3)	
ρ_x , g/cm ³	7.3747(1)	7.4114(1)	7.4005(1)	
2θ - Bereich, Grad.	15-100	15-100	20-100	
Anzahl der Reflexe	66	66	66	
Anzahl der Variablen	22	22	22	
R_I	0.065	0.069	0.080	
R_p	0.125	0.118	0.084	
Atomparameter				
Zr1 in $3f(x, 0, 1/2)$				
x	0.5961(4)	0.5962(5)	0.5962(3)	
B_{iso} , Å ²	1.75(9)	1.9(1)	1.03(7)	
Besetzung	1.00	1.00	1.00	
Zr2 in $3g(x, 0, 0)$				
x	0.2432(3)	0.2428(5)	0.2427(3)	
B_{iso} , Å ²	1.9(1)	2.2(1)	1.03(7)	
Besetzung	1.00	1.00	1.00	
M' in $1b(0, 0, 1/2)$				
	Fe	Co	Ni	
B_{iso} , Å ²	1.7(2)	2.1(2)	1.0(2)	
Besetzung	1.00	1.00	1.00	
Sb in $2c(1/3, 2/3, 0)$				
B_{iso} , Å ²	1.88(9)	2.2(1)	1.03(7)	
Besetzung	1.00	1.00	1.00	
Atomabstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre, Standardabweichung < 0.005 Å.				
Zr1	4 Sb	2.986	2.985	2.987
	4 Zr2	3.288	3.286	3.286
	2 Zr2	3.292	3.294	3.295
Zr2	2 M'	2.628	2.625	2.628
	2 Sb	2.995	2.997	2.990
	2 Zr2	3.265	3.260	3.251
	4 Zr1	3.288	3.286	3.286
	2 Zr1	3.292	3.294	3.295
M'	6 Zr2	2.628	2.625	2.628
Sb	6 Zr1	2.986	2.985	2.987
	3 Zr2	2.995	2.997	2.990

Tabelle 6.4. Kristallographische Daten von Verbindungen $\text{Hf}_6\text{M}'\text{Sb}_2$.

Parameter/Verbindung	Hf_6FeSb_2	Hf_6CoSb_2	Hf_6NiSb_2	
Strukturtyp	Fe_2P	Fe_2P	Fe_2P	
Raumgruppe	$P\bar{6}2m$	$P\bar{6}2m$	$P\bar{6}2m$	
a , Å	7.67203(5)	7.66825(4)	7.63951(6)	
c , Å	3.61382(3)	3.61486(2)	3.64096(3)	
V , Å ³	184.212(4)	184.083(3)	184.025(4)	
ρ_x , g/cm ³	12.3512(4)	12.3876(2)	12.3895(3)	
2θ - Bereich, Grad.	15-110	15-110	15-110	
Anzahl der Reflexe	65	65	65	
Anzahl der Variablen	22	22	17	
R_I	0.074	0.067	0.067	
R_P	0.092	0.103	0.080	
Atomparameter				
Hf1 in $3f(x, 0, 1/2)$				
x	0.6002(4)	0.6011(3)	0.5999(4)	
B_{iso} , Å ²	1.88(5)	1.54(6)	1.77(6)	
Besetzung	1.00	1.00	1.00	
Hf2 in $3g(x, 0, 0)$				
x	0.2432(3)	0.2422(3)	0.2434(3)	
B_{iso} , Å ²	1.91(4)	1.23(6)	2.11(7)	
Besetzung	1.00	1.00	1.00	
M' in $1b(0, 0, 1/2)$				
	Fe	Co	Ni	
B_{iso} , Å ²	1.67(3)	2.6(3)	1.7(3)	
Besetzung	1.00	1.00	1.00	
Sb in $2c(1/3, 2/3, 0)$				
B_{iso} , Å ²	1.73(4)	1.48(9)	2.0(1)	
Besetzung	1.00	1.00	1.00	
Atomabstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre, Standardabweichung < 0.005 Å.				
Hf1	4 Sb	2.960	2.961	2.960
	4 Hf2	3.230	3.224	3.230
	2 Hf2	3.281	3.293	3.276
Hf2	2 M'	2.597	2.592	2.602
	2 Sb	2.964	2.968	2.951
	2 Hf2	3.232	3.217	3.221
	4 Hf1	3.230	3.224	3.230
	2 Hf1	3.281	3.293	3.276
M'	6 Hf2	2.597	2.592	2.602
Sb	6 Hf1	2.960	2.961	2.951
	3 Hf2	2.964	2.968	2.960

Tabelle 6.5. Kristallographische Daten von Verbindungen $M_6M'Bi_2$.

Parameter/Verbindung	Zr ₆ FeBi ₂	Zr ₆ CoBi ₂	Hf ₆ CoBi ₂	Zr ₆ NiBi ₂	
Strukturtyp	Fe ₂ P	Fe ₂ P	Fe ₂ P	Fe ₂ P	
Raumgruppe	$P\bar{6}2m$	$P\bar{6}2m$	$P\bar{6}2m$	$P\bar{6}2m$	
a , Å	7.85672(3)	7.84965(4)	7.77823(3)	7.82687(4)	
c , Å	3.69637(1)	3.70001(2)	3.62562(2)	3.72053(3)	
V , Å ³	197.601(2)	197.440(1)	189.965(3)	197.384(4)	
ρ_x , g/cm ³	8.5804(1)	8.6133(1)	13.5289(2)	8.6138(2)	
2θ - Bereich, Grad.	15-110	15-110	15-110	15-110	
Anzahl der Reflexe	69	69	66	68	
Anzahl der Variablen	22	22	22	22	
R_I	0.052	0.088	0.085	0.091	
R_P	0.116	0.135	0.132	0.156	
Atomparameter					
M1 in $3f(x, 0, 1/2)$	Zr1	Zr1	Hf1	Zr1	
x	0.6049(4)	0.5964(5)	0.6083(3)	0.6026(6)	
B_{iso} , Å ²	1.07(7)	1.54(9)	0.96(8)	1.07(8)	
Besetzung	1.00	1.00	1.00	1.00	
M2 in $3g(x, 0, 0)$	Zr2	Zr2	Hf2	Zr2	
x	0.2390(4)	0.2425(4)	0.2362(6)	0.2399(7)	
B_{iso} , Å ²	1.08(7)	1.23(6)	0.92(7)	1.26(7)	
Besetzung	1.00	1.00	1.00	1.00	
M' in $1b(0, 0, 1/2)$	Fe	Co	Co	Ni	
B_{iso} , Å ²	1.01(5)	0.98(9)	1.06(5)	0.87(6)	
Besetzung	1.00	1.00	1.00	1.00	
Bi in $2c(1/3, 2/3, 0)$					
B_{iso} , Å ²	1.03(4)	1.36(6)	1.11(8)	0.98(7)	
Besetzung	1.00	1.00	1.00	1.00	
Atomabstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre, Standardabweichung < 0.005 Å.					
M1	4 Bi	3.040	3.022	3.006	3.035
	4 M2	3.279	3.324	3.216	3.289
	2 M2	3.312	3.338	3.242	3.394
M2	2 M'	2.635	2.654	2.581	2.643
	2 Bi	3.058	3.036	3.042	3.041
	2 M2	3.252	3.297	3.182	3.252
	4 M1	3.279	3.324	3.216	3.289
	2 M1	3.312	3.338	3.242	3.394
M'	6 M2	2.635	2.654	2.581	2.643
Bi	6 M1	3.040	3.022	3.006	3.035
	3 M2	3.058	3.036	3.042	3.041

Die Verbindungen $M_6M'Sb_2$ sind durch das metallische Verhalten mit einem elektrischen Restwiderstand von $0.4 - 4.8 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ charakterisiert und klassifizieren diese Gruppe der intermetallischen Verbindungen als reine Metalle (Abbildung 6.6). Bei hohen Temperaturen zeigen die $\rho(T)$ -Kurven aller Verbindungen nahezu lineares Verhalten. Die Verbindungen mit Zr weisen den niedrigen Restwiderstand von $0.4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ für alle drei Proben, die Verbindungen mit Hf zeigen höheren elektrischen Widerstand mit der Steigerung des Restwiderstands von $2.4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ bis zu $4.8 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ bei 4 K. In der Reihe der Verbindungen $M_6M'Sb_2$ bei dem Übergang von Zr zu Hf und von Fe zu Co und Ni nimmt der spezifische elektrische Widerstand zu. Das deutet auf eine Absenkung der Ladungsträgerkonzentration in diesen Reihen hin. Dies befindet sich in Übereinstimmung zur Annahme über die Steigerung des Kovalentanteils der Atombindungen. Für diese Verbindungen ist die Bloch-Grüneisen-Formel (s. Abschnitt 8.8.1) anwendbar. Die nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Experimentaldaten ausgerechneten materialspezifischen Konstanten R_D und Θ_D sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. In oben genannten Reihen nimmt die Debye-Temperatur sowie der elektrische Widerstand zu.

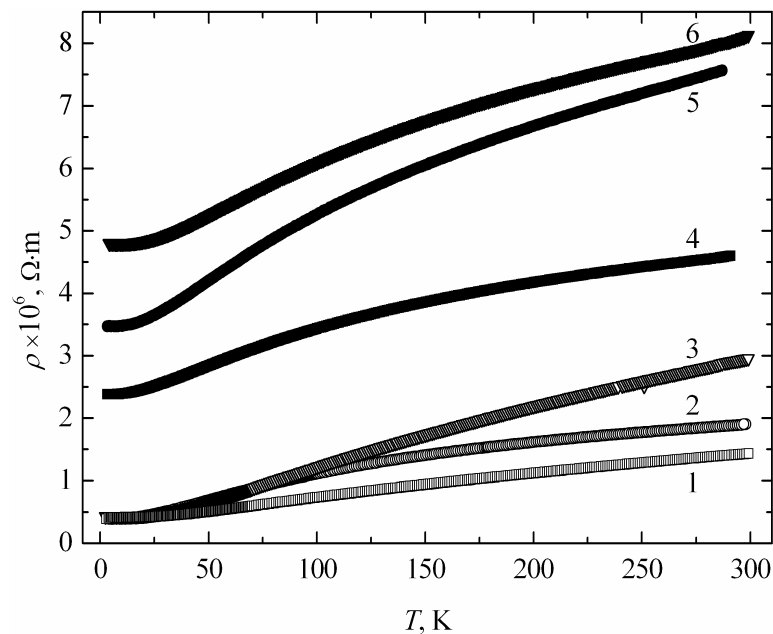


Abbildung 6.6. Der spezifische elektrische Widerstand (a) und der Seebeck-Koeffizient (b) für: Zr_6FeSb_2 (1), Zr_6CoSb_2 (2), Zr_6NiSb_2 (3), Hf_6FeSb_2 (4), Hf_6CoSb_2 (5), Hf_6NiSb_2 (6).

Metalle mit einem niedrigen spezifischen Widerstand weisen oft hohe Werte des Seebeck-Koeffizienten auf. In erster Näherung geschieht das durch die niedrige Zahl der Ladungsträger. Jedoch liegen die Werte des Seebeck-Koeffizienten $\alpha(T)$ der Verbindungen $M_6M'X_2$ unter der Genauigkeitsgrenze des Experiments und wurden deshalb nicht untersucht.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die drei ternären Systeme Ti-Fe-Sb, Zr-Fe-Sb und Nb-Fe-Sb untersucht. Isotherme Schnitte dieser Systeme zeigen die Bildung von vier von den Binärbereichen getrennten ternären Verbindungen im System Ti-Fe-Sb, drei im System Zr-Fe-Sb und einer Verbindung im System Nb-Fe-Sb. In den ersten zwei Systemen ist die Bildung von festen Lösungen auf der Basis von binären sowie ternären Phasen stark ausgeprägt. Die Ähnlichkeit der Systeme liegt in der Bildung von festen Lösungen auf der Basis der Laves-Phasen, isotypen Verbindungen $\text{TiFe}_{1-x}\text{Sb}$ und $\text{ZrFe}_{1-x}\text{Sb}$ (Strukturtyp TiNiSi), $\text{Ti}_5\text{Fe}_x\text{Sb}_{3-x}$ und $\text{Zr}_5\text{Fe}_{0.44}\text{Sb}_{2.56}$ (Strukturtyp W_5Si_3). Es wurde gezeigt, dass der Strukturtyp der Laves-Phasen in den Systemen von der Elektronenkonzentration und den Atomradien der Komponenten abhängig ist. Eine neue, zu $\text{TiFe}_{1-x}\text{Sb}$ und $\text{ZrFe}_{1-x}\text{Sb}$ isotype Verbindung wurde auch im System Hf-Fe-Sb synthetisiert.

In den Systemen Ti-Fe-Sb und Nb-Fe-Sb bilden sich Verbindungen des Strukturtyps AlLiSi mit einem breiten Homogenitätsbereich im Fall des ersten Systems. Beide Verbindungen weisen Halbleitereigenschaften auf. Nur im System mit Zr bildet sich die Verbindung des geordneten Fe_2P -Strukturtyps. Insgesamt 18 andere Vertreter dieser Verbindungsgruppe existieren in den Systemen $\text{M-M}'\text{-X}$ ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$; $\text{M}' = \text{Fe, Co, Ni}$; $\text{X} = \text{Sn, Sb, Bi}$). Aufgrund der Untersuchungen des Phasendiagramms Zr-Fe-Sb und Daten aus der Literatur lässt sich die Existenz eines Homogenitätsbereichs bei allen Verbindungen dieser Reihe annehmen. Die Untersuchungen der Transporteigenschaften dieser Verbindungen belegen deren metallischen Charakter.

Zur Verbesserung der Halbleitereigenschaften (Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten) von TiFeSb wurde eine Reihe von Proben innerhalb der festen Lösung $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ synthetisiert und die Transporteigenschaften gemessen. Es wurde gezeigt, dass die größte Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten bei der kleinen Konzentration der vierten Komponenten erreicht wird. Einer der höchsten aus der Literatur bekannten Werten für die Halb-Heusler-Verbindungen wurde für die Phase mit der Zusammensetzung $\text{V}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{FeSb}$ festgestellt. Der Seebeck-Koeffizient beträgt $370 \mu\text{V/K}$ bei 380 K.

Es wurde gezeigt, dass die Elektronenkonzentration eine entscheidende Rolle bei der Bildung der Verbindungen mit equiatomer Zusammensetzung spielt und einen großen Einfluss auf den Strukturtyp solcher Verbindungen ausübt. Die Serie der quaternären Phasen zeigt die Möglichkeit der Phasenbildung der Strukturtypen AlLiSi und LiGaGe

auch im Fall der Abwesenheit einer oder beider ternärer Randverbindungen. Für eine solche Verbindung $\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{NiSn}$ wurden Halbleitereigenschaften festgestellt.

Es wurden zwei neue equiatome Verbindungen in den Systemen Zr-Cu-Sn und Hf-Cu-Sn entdeckt und die Kristallstruktur bestimmt. ZrCuSn weist den TiNiSi-, HfCuSn - den LiGaGe-Strukturtyp auf.

Insgesamt wurde die Kristallstruktur der 25 neuen, zum ersten Mal synthetisierten ternären und quaternären Verbindungen bestimmt und bei allen in den ternären Systemen vorkommenden Verbindungen bestätigt. Kristallographische Parameter der Verbindungen wurden nach der Rietveld-Methode verfeinert.

Die Kenntnisse über die Phasen und ihre Phasengleichgewichte können beim Herstellungsprozess neuer Materialien berücksichtigt werden. Sowohl in der Metallurgie als auch bei der Herstellung von Materialien mit Halbleitereigenschaften spielen die Phasenbeziehungen eine wichtige Rolle. Die in der Industrie hergestellten Materialien sind nicht auf ternäre Kompositionen begrenzt, oft zeigt sich der Bedarf an Mehrkomponentensystemen. Bei den Untersuchungen solcher Systeme wächst die Anzahl der Proben, Röntgenaufnahmen und die Komplexität der Daten sehr schnell. Ein Weg bei der Lösung dieses Problems ist die Durchführung des Experiments im Rahmen der kombinatorischen Herstellung und Untersuchung der Proben. Für die Herstellung der Proben kann nicht die Einzelsynthese, sondern eine unter Einsatz von speziell angefertigten Masken Magnetron-Bedampfung benutzt werden. Dadurch ist je nach Bedarf eine Reihe von bestimmten oder kontinuierlich veränderlichen Zusammensetzungen möglich. Die Röntgenanalyse sollte auch auf entsprechende Weise erfolgen, nämlich durch den Einsatz eines Dünnschicht-Röntgengeräts, im Idealfall mit einem GADDS-System. Die Datensammlung wird auf Bildung einzelner Phasen überprüft und statistisch mit anderen Herstellungsparametern in Verbindung gebracht.

Die Hochtemperatur-Halbleiter sind eine wichtige Materialienklasse für den Einsatz in Thermogeneratoren. Überall, wo eine Temperaturdifferenz existiert, können solche Geräte zur Nutzung der Wärmeenergie beitragen. Die wichtigsten Anforderungen an die Halbleitermaterialien sind hohe Effizienz, Billigkeit, hohe mechanische Stabilität und Stabilität der Transporteigenschaften und Umweltfreundlichkeit. Allen diesen Anforderungen entsprechen die Phasen auf der Basis von AlLiSi-Verbindungen.

Für die hohen Werte des Gütefaktors Z ($Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda}$), der die Effizienz der thermoelektrischen Materialien ausdrückt, sind hohe Werte des Seebeck-Koeffizienten α

und der Leitfähigkeit σ , sowie niedrige thermische Leitfähigkeit λ erforderlich. Es ist also problematisch, die Effizienz eines Halbleiters bei dem Vorliegen nur der spezifischen Leitfähigkeit (oder des Widerstands) und des Seebeck-Koeffizienten einzuschätzen. Dies bedarf auch der Bestimmung der spezifischen Wärmeleitfähigkeit λ .

Da bereits kleine Mengen an einer Legierungskomponente große Änderung der Transporteigenschaften verursachen, müssen auch hier spezielle Methoden zur Herstellung der Proben entwickelt werden. Die gleichzeitige Auftragung der Komponenten mit Hilfe einer Bedampfungsanlage kann auch hier das Schmelzverfahren ersetzen. Die Messungen der Transporteigenschaften einschließlich der Wärmeleitfähigkeit mehrerer Proben können in diesem Fall aufgrund der mechanischer Stabilität und höherer Genauigkeit der Probengeometrie genauer erfolgen.

Der Einsatz einer Bedampfungstechnologie öffnet einen anderen Einsatzbereich der Thermogeneratoren. Ähnlich, wie bei den Solarzellen, könnten auch Thermogeneratoren in Flächenform gebaut und dadurch wesentlich höhere Leistung erzielt werden.

8. Anhang

8.1. Binäre Phasendiagramme

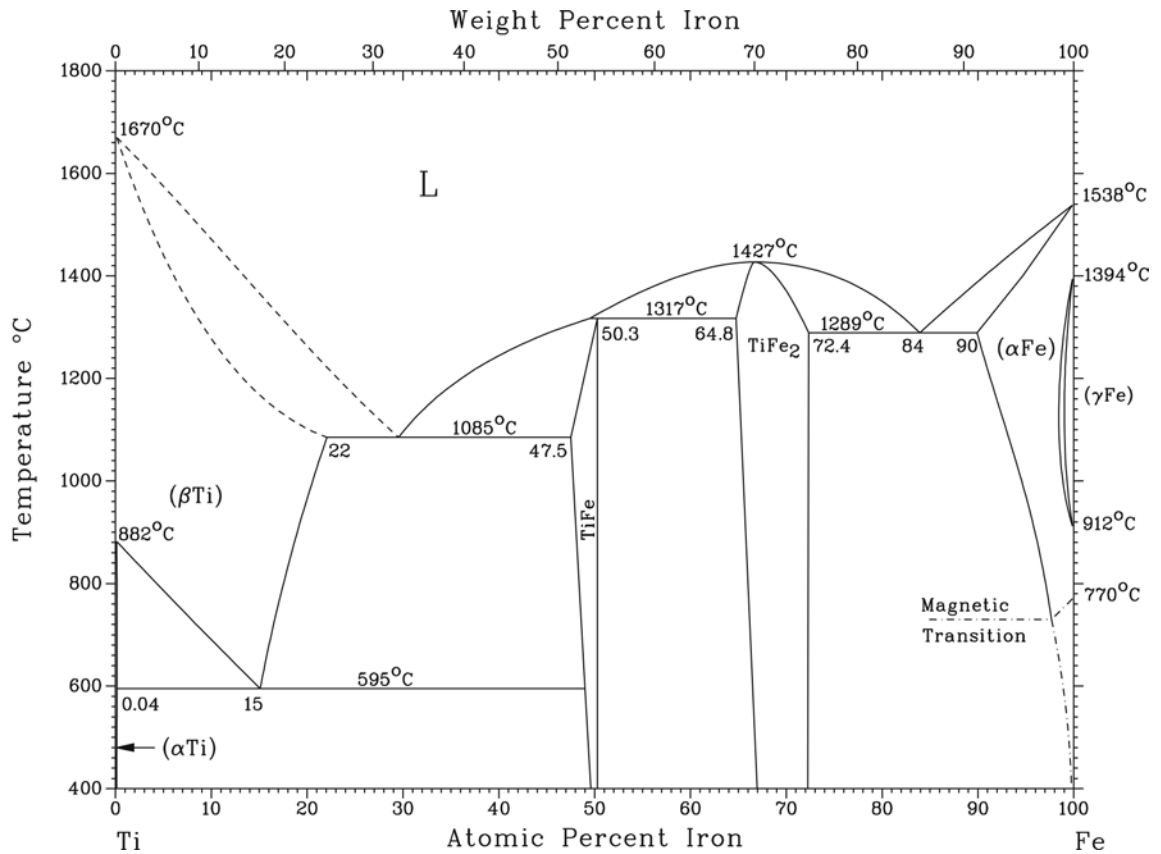


Abbildung 8.1. Das binäre Phasendiagramm Ti-Fe.

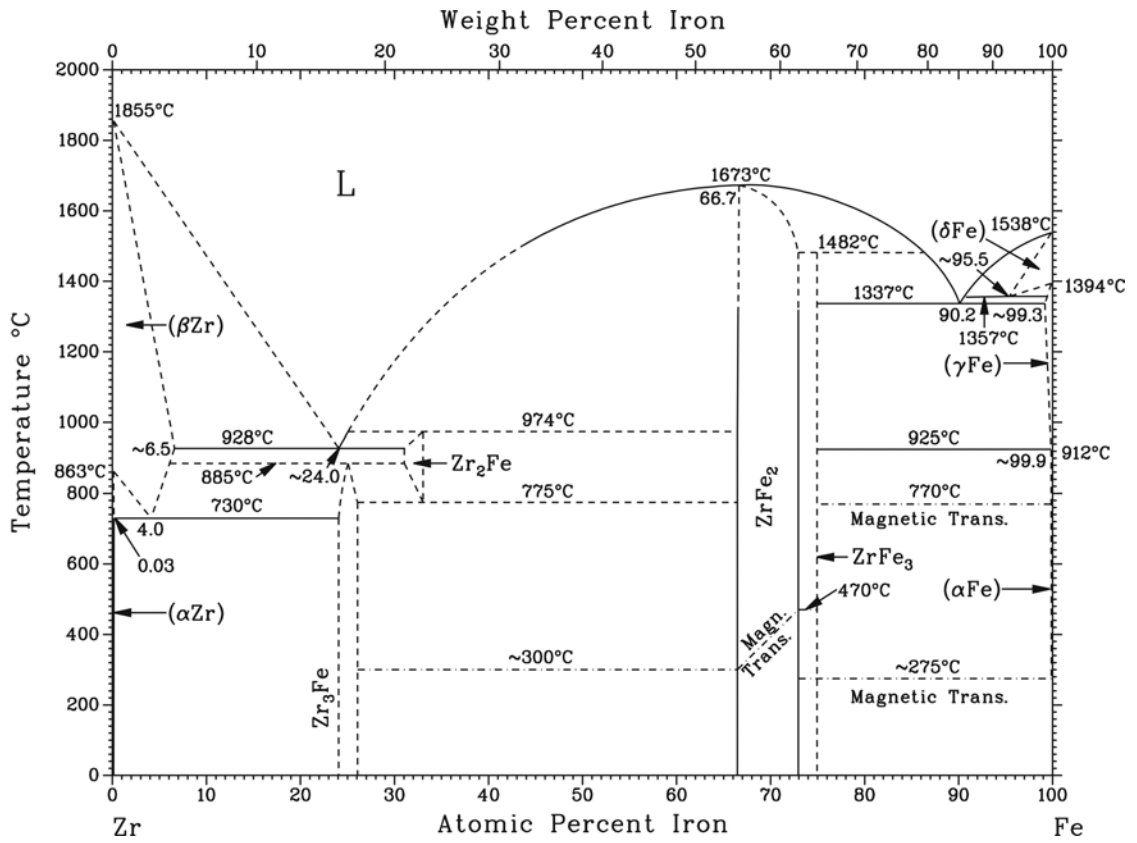


Abbildung 8.2. Das binäre Phasendiagramm Zr-Fe.

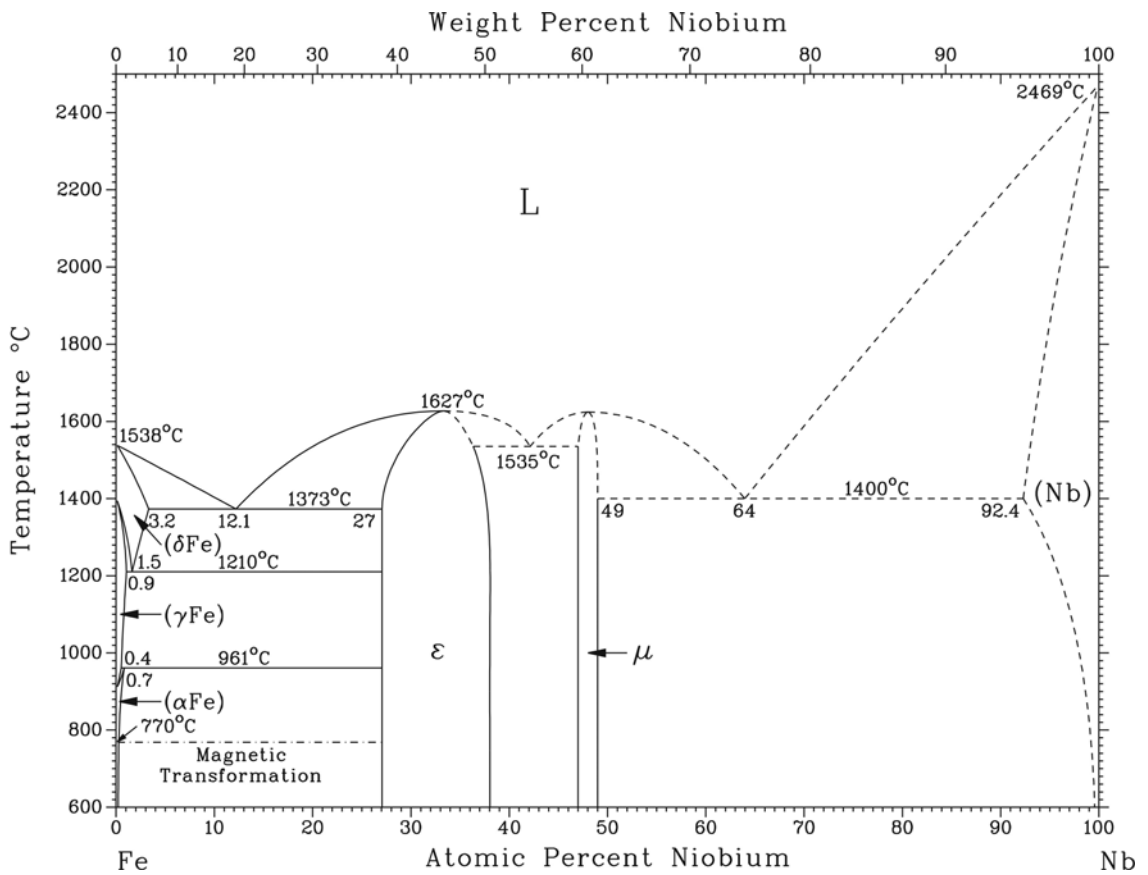


Abbildung 8.3. Das binäre Phasendiagramm Nb-Fe.

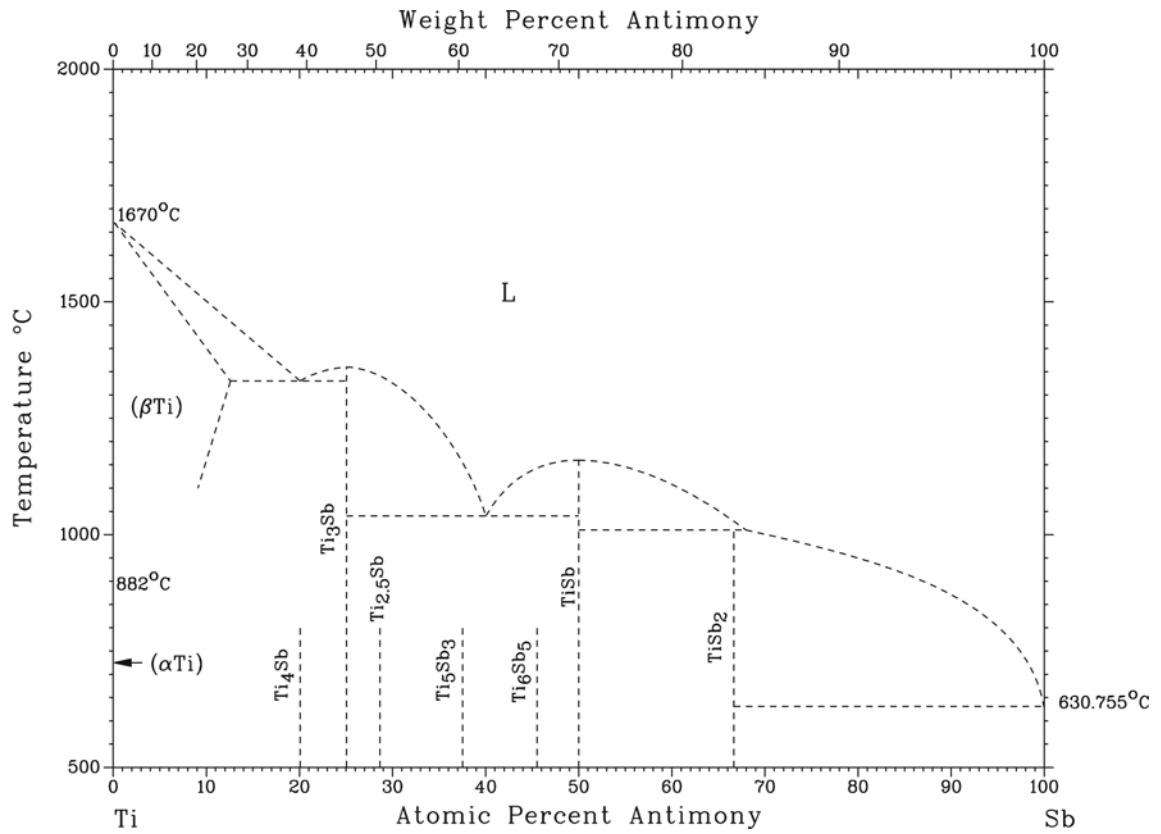


Abbildung 8.4. Das binäre Phasendiagramm Ti-Sb.

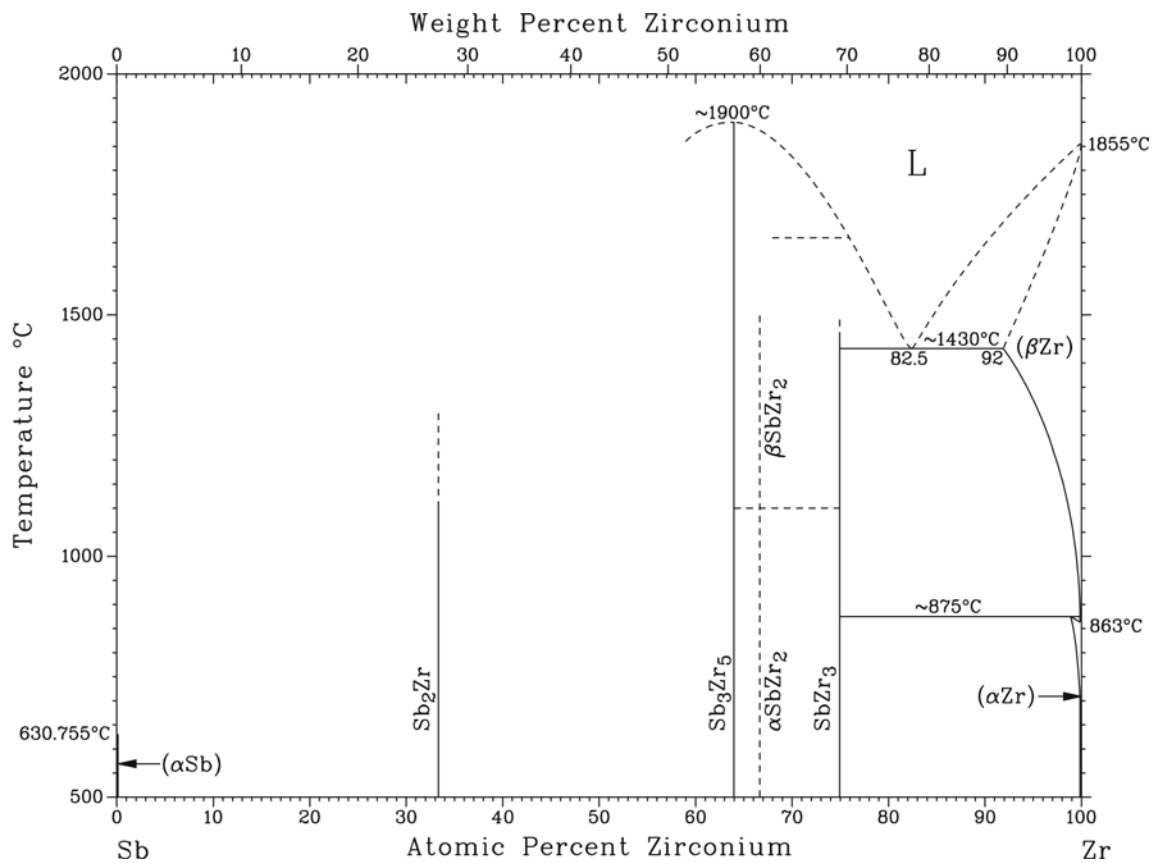


Abbildung 8.5. Das binäre Diagramm Zr-Sb.

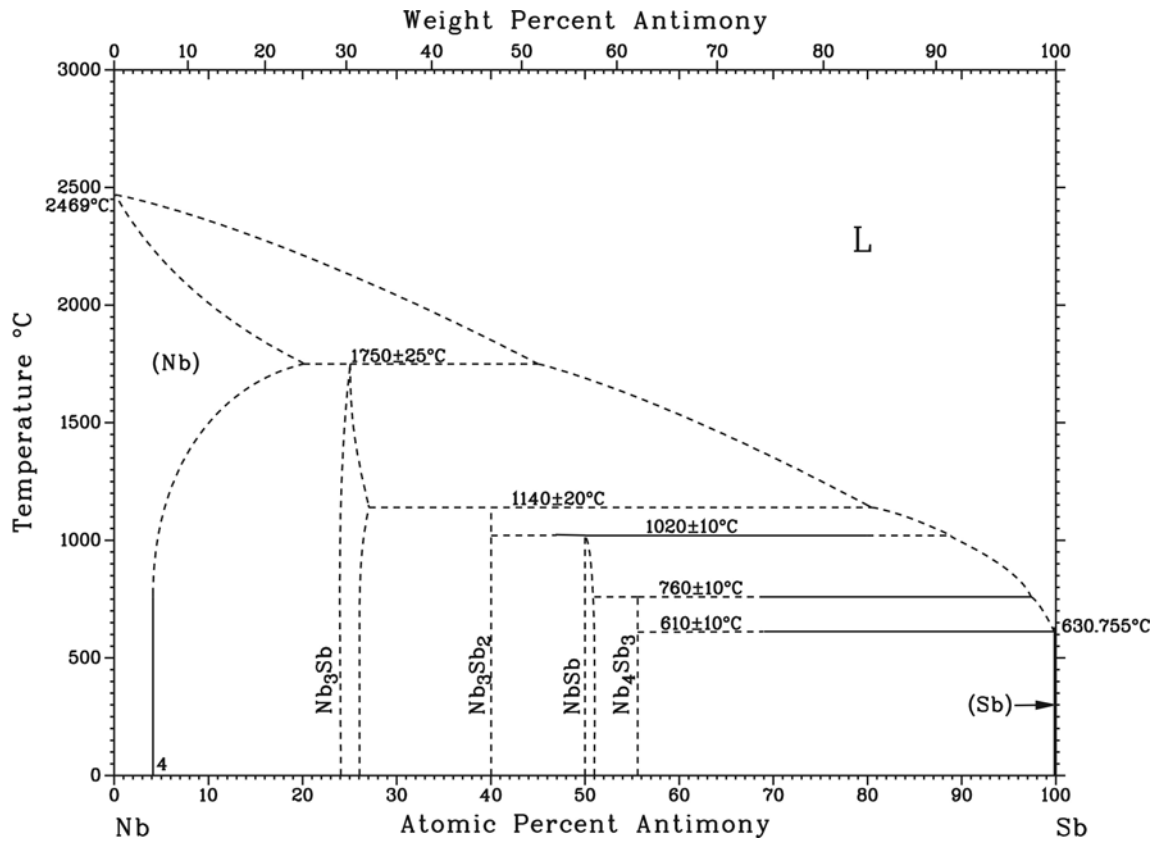


Abbildung 8.6. Das binäre Phasendiagramm Nb-Sb.

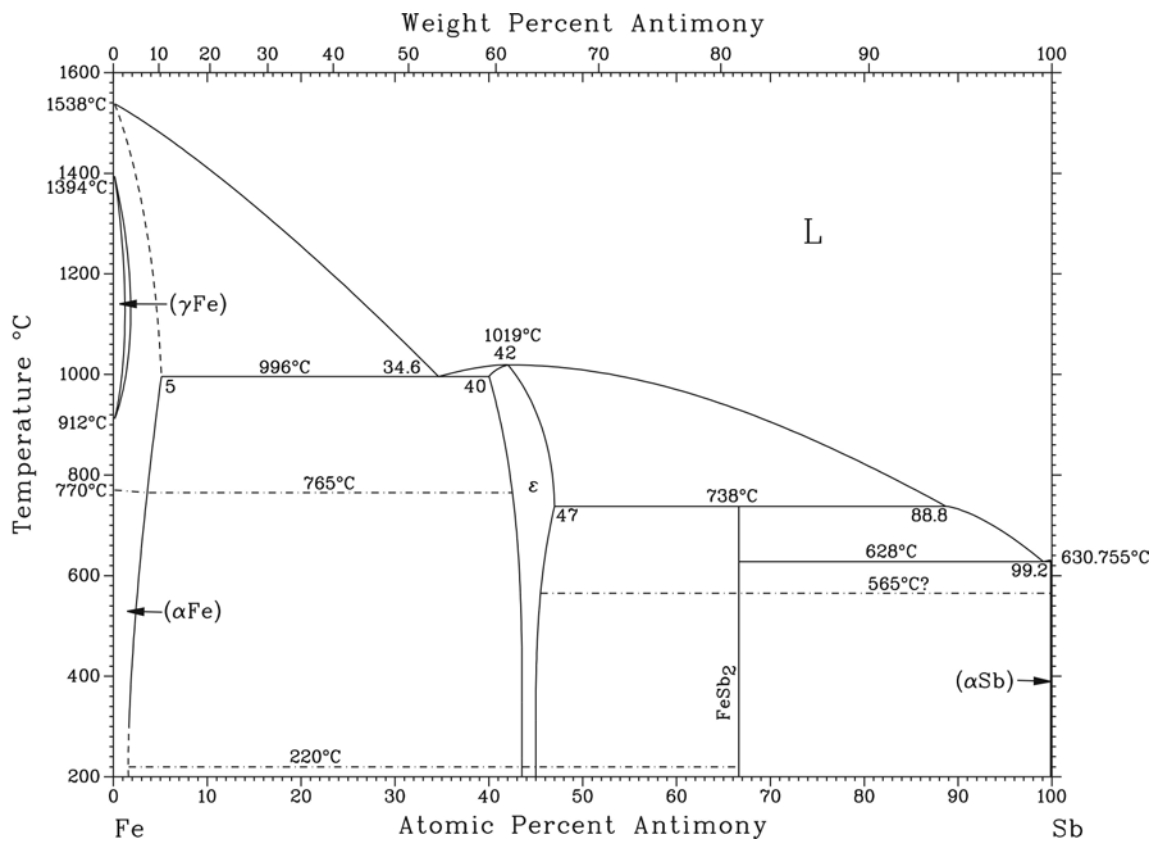


Abbildung 8.7. Das binäre Diagramm Fe-Sb.

8.2. Hergestellte Proben

Tabelle 8.1. Kristallographische Informationen und Zusammensetzungen der Phasen in den Proben (Zr-Fe-Sb).

Zusammen- setzung inAt.% Zr-Fe-Sb	Thermische Behandlung	Röntgenogra- phische Phasenanalyse	Strukturtyp	Raum- gruppe	Gitterkonstanten,			Mikroanalyse inAt.% Zr-Fe-Sb
					a	b	c	
Binäre Legierungen								
33-0-67	600 °C/700 Std.	(Sb)	As	$R\bar{3}m$	4.3082(10)	...	11.2845(41)	
		ZrSb ₂	ZrSb ₂	$Pnmm$	14.9574(85)	9.9735(54)	3.8830(10)	
40-0-60	800 °C/250 Std.	ZrSb ₂	ZrSb ₂	$Pnmm$	14.9677(82)	9.9662(57)	3.8810(06)	
		ZrSb _{1-x}	FeSi	$P2_13$	5.6344(21)	
50-0-50	800 °C/250 Std.	ZrSb _{1-x}	FeSi	$P2_13$	5.6340(02)	50.4-0.0-49.6
		Zr ₅ Sb _{3+y}	Ti ₅ Ga ₄	$P6_3/mcm$	8.3822(06)	...	5.7479(16)	59.0-0.0-41.0
62.5-0-37.5	800 °C/250 Std.	Zr ₅ Sb ₃	Yb ₅ Sb ₃	$Pnma$	10.8682(84)	8.7934(29)	7.4748(65)	
		Zr ₂ Sb	La ₂ Sb	$I4/mmm$	4.1180(14)	...	15.7858(81)	
67-0-33	800 °C/250 Std.	Zr ₂ Sb	La ₂ Sb	$I4/mmm$	4.1173(14)	...	15.7823(58)	66.8-0.0-33.2
		Zr ₃ Sb	Ni ₃ P	$I\bar{4}$	11.3552(32)	...	5.6729(19)	75.1-0.0-24.9
90-0-10	800 °C/250 Std.	(GZr)	Mg	$P6_3/mmc$	3.2401(02)	...	5.1653(10)	
		Zr ₃ Sb	Ni ₃ P	$I\bar{4}$	11.3776(17)	...	5.6731(07)	
25-75-0	800 °C/250 Std.	ZrFe _{2-y}	MgCu ₂	$Fd\bar{3}m$	7.0365(12)	29.5-70.5-0.0
		(Fe)	W	$Im\bar{3}m$	0.5-99.5-0.0
40-60-0	800 °C/250 Std.	ZrFe _{2-y}	MgCu ₂	$Fd\bar{3}m$	7.0855(08)	33.8-66.2-0.0
		Zr ₃ Fe	Re ₃ B	$Cmcm$	Spuren	74.1-25.9-0.0
Ternäre Legierungen								
6-23-71	600 °C/250 Std.	(Sb)	As	$R\bar{3}m$	4.3169(01)	...	11.2715(01)	
		FeSb _{2-x}	FeS ₂	$Pnmm$	5.8301(09)	6.5359(09)	3.1985(02)	
		ZrSb ₂	ZrSb ₂	$Pnmm$	14.9638(33)	9.9669(40)	3.8819(04)	
16-17-67	600 °C/700 Std.	FeSb _{2-x}	FeS ₂	$Pnmm$	5.8329(89)	6.5411(59)	3.1924(09)	0.1-33.0-66.9
		ZrSb ₂	ZrSb ₂	$Pnmm$	14.9925(87)	9.9712(95)	3.8800(17)	33.6-0.0-66.4

10-30-60	600 °C/700 Std.	FeSb _{2-x} ZrSb ₂ Fe _{1+x} Sb	FeS ₂ ZrSb ₂ NiAs	<i>Pnmm</i> <i>Pnmm</i> <i>P6₃/mmc</i>	5.8314(48) 14.9672(49) 4.0667(15)	6.5370(37) 9.9642(52) ...	3.1968(12) 3.8794(12) 5.1517(33)
40-10-50	800 °C/1700 Std.	ZrFe _{1-x} Sb ZrSb ₂ Zr ₃ Fe _x Sb _{3+y}	TiNiSi ZrSb ₂ Ti ₅ Ga ₄	<i>Pnma</i> <i>Pnmm</i> <i>P6₃/mcm</i>	6.8235(13) 14.9583(66) 8.5416(38)	4.1638(03) 9.9658(35) ...	7.3525(19) 3.8821(14) 5.8546(23)
50-2-48	800 °C/250 Std.	ZrSb Zr ₃ Fe _x Sb _{3+y}	ZrSb Ti ₅ Ga ₄	<i>Cmcm</i> <i>P6₃/mcm</i>	3.8403(06) 8.5816(21)	10.4208(45) ...	14.0260(36) 5.8613(21)
5-55-40	800 °C/250 Std.	Fe _{1+x} Sb ZrSb ₂ (Fe)	NiAs ZrSb ₂ W	<i>P6₃/mmc</i> <i>Pnmm</i> <i>Im$\bar{3}$m</i>	4.1271(05)	...	0.1-56.4-43.5 34.0-0.7-65.3 0.1-96.5-3.5
49-11-40	800 °C/1700 Std.	ZrFe _{1-x} Sb Zr ₃ Fe _x Sb _{3+y}	TiNiSi Ti ₅ Ga ₄	<i>Pnma</i> <i>P6₃/mcm</i>	6.8198(19) 8.6100(07)	4.1772(06) ...	7.3929(15) 5.8551(19)
27-35-38	800 °C/250Std.	ZrFe _{1-x} Sb ZrSb ₂ (Fe)	TiNiSi ZrSb ₂ W	<i>Pnma</i> <i>Pnmm</i> <i>Im$\bar{3}$m</i>	6.8147(15) 14.9654(23) Spuren	4.1866(09) 9.9564(15) ...	7.4165(43) 3.8863(11) 0.8-93.4-5.8
57-7-36	800 °C/250 Std.	Zr ₃ Fe _x Sb _{3+y}	Ti ₅ Ga ₄	<i>P6₃/mcm</i>	8.5318(26)	...	5.8237(28)
62-4-34	800 °C/250 Std.	Zr ₃ Fe _x Sb _{3+y} Zr ₃ Fe _{0.44} Sb _{2.56}	Ti ₅ Ga ₄ W ₅ Si ₃	<i>P6₃/mcm</i> <i>I4/mcm</i>	8.4446(16) 11.0924(14)	...	62.0-0.8-37.2 62.8-5.1-32.1
64-2-34	800 °C/250 Std.	Zr ₃ Fe _{0.44} Sb _{2.56} Zr ₅ Sb ₃	W ₅ Si ₃ Yb ₅ Sb ₃	<i>I4/mcm</i> <i>Pnma</i>	11.1011(13) 10.8765(25)	...	62.9-4.5-32.6 7.4681(36)
62-5-33	600 °C/700 Std.	Zr ₃ Fe _{0.44} Sb _{2.56} Zr ₆ Fe _{1-x} Sb _{2+x}	W ₅ Si ₃ Fe ₂ P	<i>I4/mcm</i> <i>P$\bar{6}$2m</i>	11.0961(23) 7.7239(10)	...	5.5481(37) 3.7211(10)
10-60-30	600 °C/700 Std.	ZrSb ₂ Fe _{1+x} Sb (Fe)	ZrSb ₂ NiAs W	<i>Pnmm</i> <i>P6₃/mmc</i> <i>Im$\bar{3}$m</i>	14.7376(69) 4.1301(06) 2.8867(-)	9.7474(13) ...	33.3-1.9-64.8 7.7-48.0-44.3 0.0-97.0-3.0

40-30-30	800 °C/250 Std.	ZrFe _{1-x} Sb	TiNiSi	<i>Pnma</i>	6.8149(30)	4.1812(10)	7.4167(51)	feinkörnig
		Zr ₃ Fe _x Sb _{3+y}	Ti ₅ Ga ₄	<i>P6₃/mcm</i>	8.5544(23)	...	5.8456(40)	57.1-4.8-38.1
		Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd$\bar{3}$m</i>	7.1275(02)	feinkörnig
60-10-30	800 °C/250 Std.	Zr ₃ Fe _{0.44} Sb _{2.56}	W ₅ Si ₃	<i>I4/mcm</i>	11.0942(21)	...	5.5469(31)	62.4-5.9-31.7
		Zr ₃ Fe _x Sb _{3+y}	Ti ₅ Ga ₄	<i>P6₃/mcm</i>	8.5784(29)	...	5.8657(15)	59.5-4.9-35.8
65-5-30	800 °C/250 Std.	Zr ₃ Fe _{0.44} Sb _{2.56}	W ₅ Si ₃	<i>I4/mcm</i>	11.0996(20)	...	5.5512(20)	62.9-5.2-31.9
		Zr ₆ Fe _{1-x} Sb _{2+y}	Fe ₂ P	<i>P$\bar{6}$2m</i>	7.6993(50)	...	3.8320(33)	
		Zr ₃ Sb ₃	Yb ₅ Sb ₃	<i>Pnma</i>	Spuren	62.8-0.3-36.9
68-2-30	800 °C/250 Std.	Zr ₃ Fe _{0.44} Sb _{2.56}	W ₅ Si ₃	<i>I4/mcm</i>	11.0989(11)	...	5.5558(10)	63.6-4.4-32.0
		Zr ₃ Sb	Ni ₃ P	<i>I$\bar{4}$</i>	11.3680(84)	...	5.6749(56)	75.1-0.2-24.7
		Zr ₆ Fe _{1-x} Sb _{2+y}	Fe ₂ P	<i>P$\bar{6}$2m</i>	7.6419(11)	...	3.7976(07)	
		Zr ₃ Sb ₃	Yb ₅ Sb ₃		Spuren	62.8-0.0-37.2
58-15-27	800 °C/250 Std.	Zr ₃ Fe _{0.44} Sb _{2.56}	W ₅ Si ₃	<i>I4/mcm</i>	11.0888(19)	...	5.5410(11)	62.9-6.1-31.0
		Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd$\bar{3}$m</i>	7.0915(04)	
25-50-25	600 °C/700 Std.	ZrFe _{1-x} Sb	TiNiSi	<i>Pnma</i>	6.8216(28)	4.1852(12)	7.4034(91)	37.2-25.4-37.4
		(Fe)	W	<i>Im$\bar{3}$m</i>	2.8670(-)	feinkörnig
54-21-25	800 °C/250 Std.	Zr ₃ Fe _x Sb _{3+y}	Ti ₅ Ga ₄	<i>P6₃/mcm</i>	8.5334(17)	...	5.8257(11)	
		Zr ₃ Fe _{0.44} Sb _{2.56}	W ₅ Si ₃	<i>I4/mcm</i>	11.0923(14)	...	5.5487(10)	
		Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd$\bar{3}$m</i>	7.1172(09)	
65-10-25	800 °C/250 Std.	Zr ₃ Fe _{0.44} Sb _{2.56}	W ₅ Si ₃	<i>I4/mcm</i>	11.0880(28)	...	5.5379(34)	62.7-7.7-29.6
		Zr ₆ Fe _{1-x} Sb _{2+y}	Fe ₂ P	<i>P$\bar{6}$2m</i>	7.7440(33)	...	3.6795(24)	65.9-10.6-23.5
70-5-25	800 °C/1700 Std.	Zr ₃ Fe _{0.44} Sb _{2.56}	W ₅ Si ₃	<i>I4/mcm</i>	11.0899(18)	...	5.5515(25)	62.7-5.6-32.0
		Zr ₃ Sb	Ni ₃ P	<i>I$\bar{4}$</i>	11.0864(53)	...	5.5491(28)	71.7-4.7-23.6
		Zr ₆ Fe _{1-x} Sb _{2+y}	Fe ₂ P	<i>P$\bar{6}$2m</i>	7.6976(15)	...	3.8043(10)	
71.5-3.5-25	800 °C/250 Std.	Zr ₃ Sb	Ni ₃ P	<i>I$\bar{4}$</i>	11.3634(15)	...	5.6742(16)	71.2-3.5-25.3
		Zr ₃ Fe _{0.44} Sb _{2.56}	W ₅ Si ₃	<i>I4/mcm</i>	11.0917(28)	...	5.5508(19)	64.2-4.9-30.9
		Zr ₆ Fe _{1-x} Sb _{2+y}	Fe ₂ P	<i>P$\bar{6}$2m</i>	7.6951(18)	...	3.8107(20)	

30-50-20	800 °C/250 Std.	ZrFe _{1-x} Sb	TiNiSi	<i>Pnma</i>	6.8111(52)	4.1819(14)	7.4154(74)	37.4-25.9-36.7
		Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgNi ₂	<i>P6₃/mmc</i>	5.0919(11)	...	16.6250(60)	32.2-58.4-9.3
60-20-20	800 °C/250 Std.	Zr ₅ Fe _{0.44} Sb _{2.56}	W ₅ Si ₃	<i>I4/mcm</i>	11.0875(59)	...	5.5413(37)	(66.4-8.5-25.1)
		Zr ₆ Fe _{1-x} Sb _{2+x}	Fe ₂ P	<i>P6₂m</i>	7.8140(30)	...	3.5997(18)	65.7-11.4-22.8
		Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd3m</i>	7.0951(09)	35.1-64.8-0.1
70-10-20	800 °C/250 Std.	Zr ₃ Sb	Ni ₃ P	<i>I4</i>	11.2936(83)	...	5.7346(62)	75.8-0.2-24.0
		Zr ₆ Fe _{1-x} Sb _{2+x}	Fe ₂ P	<i>P6₂m</i>	7.7591(38)	...	3.6525(21)	66.5-11.1-22.4
75-10-13	800 °C/250 Std.	(QZr)	Mg	<i>P6₃/mmc</i>	3.2367(04)	...	5.1660(18)	
		Zr ₆ Fe _{1-x} Sb _{2+x}	Fe ₂ P	<i>P6₂m</i>	7.7331(35)	...	3.7271(36)	
40-50-10	800 °C/250 Std.	Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd3m</i>	7.1037(15)	33.4-64.7-1.9
		Zr ₃ Fe _{0.44} Sb _{2.56}	W ₅ Si ₃	<i>I4/mcm</i>	11.0961(14)	...	5.5703(32)	feinkörnig
55-35-10	800 °C/250 Std.	Zr ₆ Fe _{1-x} Sb _{2+x}	Fe ₂ P	<i>P6₂m</i>	7.7540(38)	...	3.6602(23)	66.7-11.2-22.1
		Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd3m</i>	7.0849(18)	34.9-65.1-0.1
65-25-10	800 °C/250 Std.	Zr ₂ Fe	CuAl ₂	<i>Fd3m</i>	6.3702(12)	...	5.6022(09)	
		Zr ₆ Fe _{1-x} Sb _{2+x}	Fe ₂ P	<i>P6₂m</i>	7.7616(12)	...	3.6482(08)	
27-64-9	800 °C/250 Std.	Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd3m</i>	7.1090(15)	31.5-64.3-4.2
		Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgNi ₂	<i>P6₃/mmc</i>	5.0921(09)	...	16.6089(49)	30.3-60.7-9.3
		ZrFe _{1-x} Sb	TiNiSi	<i>Pnma</i>	Spuren	...	37.3-26.8-35.9	
30-61-9	800 °C/250 Std.	Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd3m</i>	7.1099(23)	31.4-64.6-4.0
		Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgNi ₂	<i>P6₃/mmc</i>	5.0915(06)	...	16.6147(70)	31.8-58.8-9.4
		ZrFe _{1-x} Sb	TiNiSi	<i>Pnma</i>	36.6-27.4-35.9	
33-58-9	800 °C/250 Std.	Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd3m</i>	7.1087(22)	33.1-62.1-4.8
		Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgNi ₂	<i>P6₃/mmc</i>	5.0946(09)	...	16.6403(63)	
36-55-9	800 °C/250 Std.	Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd3m</i>	7.1212(10)	33.0-64.4-2.6
		Zr ₃ Fe _x Sb _{3-y}	Ti ₅ Ga ₄	<i>P6₃/mmc</i>	53.8-12.5-33.7	

25-68-7	800 °C/250 Std.	Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	7.1107(28)	30.5-65.2-4.3
		Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgNi ₂	<i>P6</i> ₃ / <i>mnc</i>	5.0958(01)	...	16.5805(06)	29.4-61.4-9.2
		(Fe)	W	<i>Im</i> $\bar{3}m$				feinkörnig
27-67-6	800 °C/250 Std.	Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	7.0904(06)	30.7-65.1-4.2
		Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgNi ₂	<i>P6</i> ₃ / <i>mnc</i>				30.8-59.9-9.4
		(Fe)	W	<i>Im</i> $\bar{3}m$				-
30-64-6	800 °C/250 Std.	Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	7.0910(06)	30.4-63.8-5.6
		Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgNi ₂	<i>P6</i> ₃ / <i>mnc</i>	5.0847(01)	...	16.6596(01)	
36-58-6	800 °C/250 Std.	Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	7.0968(10)	32.9-65.5-1.6
30-65-5	800 °C/250 Std.	Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	7.0961(41)	
72-23-5	800 °C/250 Std.	Zr ₆ Fe _{1-x} Sb _{2+x}	Fe ₂ P	<i>P</i> $\bar{6}2m$	7.7519(14)	...	3.6285(07)	
		Zr ₃ Fe	Re ₃ B	<i>Cmcm</i>	Spuren			
27-70-3	800 °C/250 Std.	Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	7.0706(03)	
30-67-3	800 °C/250 Std.	Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	7.0791(10)	
33-64-3	800 °C/250 Std.	Zr(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgCu ₂	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	7.0825(06)	

30-20-50	600 °C/700 Std.	NbFeSb NbSb ₂	MgAgAs NbSb ₂	$F\bar{4}3m$ C2	5.9510(13) 10.2422(55)	33.1-33.4-33.5 32.9-0.3-66.8
12-40-48	800 °C/300 Std. 600 °C/1400 Std.	NbFeSb Fe _{1+x} Sb NbSb ₂	MgAgAs NiAs NbSb ₂	$F\bar{4}3m$ $P6_3/mmc$ C2	5.9496(11) 4.0853(05) 10.2401(83)	5.1448(08) 8.3286(23)	120.00(05)° 120.05(02)°
46-6-48	600 °C/250 Std.	NbFeSb	MgAgAs	$F\bar{4}3m$	5.9448(04)
10-45-45	600 °C/700 Std.	NbSb ₂ Nb ₅ Sb ₄ Fe _{1+x} Sb NbFeSb	NbSb ₂ Ti ₅ Te ₄ NiAs MgAgAs	C2 I4/m $P6_3/mmc$ $F\bar{4}3m$	10.2362(52) 10.3133(37) 4.1287(18) 5.9406(29)	8.3295(27) 3.5563(12) 5.1539(44)	120.04(02)° 120.05(02)° <2.5-54.6-42.7 31.4-35.0-34.0
40-20-40	600 °C/700 Std.	NbFeSb Nb ₅ Sb ₄	MgAgAs Ti ₅ Te ₄	$F\bar{4}3m$ I4/m	5.9496(12) 10.2938(58)	32.9-33.7-33.4 55.4-0.4-44.2
12-50-38	800 °C/300 Std.+ 600 °C/1400 Std.	NbFeSb Fe _{1+x} Sb	MgAgAs NiAs	$F\bar{4}3m$ $P6_3/mmc$	5.9486(05) 4.1140(05)	5.1625(07)
28-36-36	600 °C/700 Std.	NbFeSb Fe _{1+x} Sb NbSb ₂	MgAgAs NiAs NbSb ₂	$F\bar{4}3m$ $P6_3/mmc$ C2	5.9487(08) 4.0883(14) Spuren	5.1525(21)
50-15-35	600 °C/700 Std.	NbFeSb Nb ₅ Sb ₄ NbSb ₂	MgAgAs Ti ₅ Te ₄ NbSb ₂	$F\bar{4}3m$ I4/m C2	5.9528(14) 10.3038(17) 10.2353(38)	33.5-33.0-33.5 55.5-0.4-44.1 33.0-1.0-65.9
55-11-34	600 °C/300 Std.	NbFeSb Nb ₅ Sb ₄ Nb ₃ Sb	MgAgAs Ti ₅ Te ₄ Cr ₃ Si	$F\bar{4}3m$ I4/m $Pm\bar{3}n$	5.9503(08) 10.3038(19) 5.2587(05)	33.7-33.2-33.1 54.9-0.5-44.4 74.7-0.6-24.7
33.3-33.3-33.4	600 °C/700 Std.	NbFeSb Nb ₅ Sb ₄	MgAgAs Ti ₅ Te ₄	$F\bar{4}3m$ I4/m	5.9500(07) 10.3231(54)	33.8-32.6-33.6 54.4-0.7-44.9
10-60-30	600 °C/700 Std.	NbFeSb Fe _{1+x} Sb (Fe)	MgAgAs NiAs W	$F\bar{4}3m$ $P6_3/mmc$ $Im\bar{3}m$	5.9485(12) 4.1257(12) 2.8880(-)	33.2-34.6-32.2 0.1-57.2-42.7 1.1-94.1-4.8

25-50-25	600 °C/700 Std.	NbFeSb Nb(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y} (Fe)	MgAgAs MgZn ₂ W	$F\bar{4}3m$ $P6_3/mmc$ $Im\bar{3}m$	5.9489(13) 4.9615(13) Spuren	32.9-33.6-33.5 32.5-58.9-8.6
50-25-25	600 °C/700 Std.	NbFeSb Nb ₃ Sb Nb(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y} Nb ₃ Sb	MgAgAs Cr ₃ Si MgZn ₂ Cr ₃ Si	$F\bar{4}3m$ $Pm\bar{3}n$ $P6_3/mmc$ $Pm\bar{3}n$	5.9520(20) 5.2552(07) 4.8621(14) 5.2585(03)	74.8-1.0-24.1
65-10-25	600 °C/700 Std.	Nb ₅ Sb ₄ NbFeSb	Ti ₅ Te ₄ MgAgAs	$I4/m$ $F\bar{4}3m$	10.3068(70) 5.9488(04)	3.5558(32)
22-54-24	600 °C/300 Std.	NbFeSb Fe _{x+1} Sb (Fe)	MgAgAs NiAs W	$F\bar{4}3m$ $P6_3/mmc$ $Im\bar{3}m$	5.9503(08) Spuren 2.8981(-)	33.7-33.3-33.0 0.2-55.3-44.6 0.3-95.8-3.8
35-45-20	600 °C/700 Std.	NbFeSb Nb(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgAgAs MgZn ₂	$F\bar{4}3m$ $P6_3/mmc$	5.9485(14) 4.9583(16)	33.1-34.0-32.9 32.3-59.6-8.0
45-35-20	600 °C/250 Std.	NbFeSb Nb ₃ Sb Nb(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgAgAs Cr ₃ Si MgZn ₂	$F\bar{4}3m$ $Pm\bar{3}n$ $P6_3/mmc$	5.9488(04) 5.2574(03) 4.9469(32)	32.9-33.2-33.9 74.3-1.2-24.6 35.2-57.8-6.9
27-61-12	600 °C/250 Std.	Nb(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y} NbFeSb (Fe)	MgZn ₂ MgAgAs W	$P6_3/mmc$ $F\bar{4}3m$ $Im\bar{3}m$	4.8490(08) 5.9499(06)	30.3-65.7-4.9 feinkörnig 0.1-98.8-0.7
30-58-12	600 °C/250 Std.	Nb(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y} NbFeSb (Fe)	MgZn ₂ MgAgAs W	$P6_3/mmc$ $F\bar{4}3m$ $Im\bar{3}m$	4.8436(20) 5.9500(01)	31.1-64.8-4.2 33.5-33.6-32.9 0.1-99.1-0.7
33-55-12	600 °C/250 Std.	Nb(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y} NbFeSb	MgZn ₂ MgAgAs	$P6_3/mmc$ $F\bar{4}3m$	4.8489(07) 5.9492(05)	32.8-62.5-4.7 32.7-33.7-33.6
36-52-12	600 °C/250 Std.	Nb(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y} NbFeSb Nb ₃ Sb	MgZn ₂ MgAgAs Cr ₃ Si	$P6_3/mmc$ $F\bar{4}3m$ $Pm\bar{3}n$	4.9240(01) 5.9501(08) 5.2618(07)	33.5-61.0-5.4 31.9-34.6-33.5

39-49-12	600 °C/300 Std.	Nb(Fe _{1-x} Sb _x) _{2-y}	MgZn ₂	<i>P6₃/mmc</i>	4.9774(01)	...	8.1187(05)	34.0-59.5-6.5
		NbFeSb	MgAgAs	<i>F4̄3m</i>	5.9519(22)	32.9-33.7-33.4
		Nb ₃ Sb	Cr ₃ Si	<i>Pm3̄n</i>	5.2559(16)	feinkörnig
80-10-10	600 °C/250 Std.	Nb ₃ Sb	Cr ₃ Si	<i>Pm3̄n</i>	5.2543(03)	81.6-2.2-16.2
		(Nb)	W	<i>Im3̄m</i>	3.2996(08)	91.6-2.6-5.8
		Nb ₆ Fe ₇	W ₆ Fe ₇	<i>R3̄m</i>	4.9159(01)	...	26.5132(03)	
70-20-10	600 °C/250 Std.	Nb ₆ Fe ₇	W ₆ Fe ₇	<i>R3̄m</i>	4.9456(04)	...	26.8613(61)	
		Nb ₃ Sb	Cr ₃ Si	<i>Pm3̄n</i>	5.2535(03)	
		(Nb)	W	<i>Im3̄m</i>	3.2975(-)	

8.3. Experimentelle Methoden

8.4. Probenherstellung und Zusammensetzungskontrolle

Alle Proben in dieser Arbeit wurden durch Aufschmelzen in einem Lichtbogenofen hergestellt. Der Lichtbogenofen besteht aus einem wassergekühlten Kupferboden, der mit Vertiefungen für die Proben versehen wird. Die zu schmelzenden Komponenten wurden in diesen Vertiefungen platziert und anschließend im Lichtbogen geschmolzen. Als Gegenelektrode dient ein Kupferrohr mit einer am Ende befestigten und zugespitzten Wolframelektrode. Der ganze Reaktionsaufbau befindet sich in einer evakuierbaren Quarzglaskammer, die zuerst evakuiert und mit Argon (99.999%) gespült und anschließend bis zu einem bestimmten Druck (0.6 Atm.) geflutet wird. Die Stromversorgung erfolgt über einen Transformator (ESS Schweißtechnik, Bad Waldsee) mit $U = 20 \text{ V}$ und $I = 20\text{-}110 \text{ A}$ (Abbildung 8.8).

Bei ausreichend sauerstoff- und wasserfreier Atmosphäre, kann sich zwischen beiden Elektroden ein leitendes Argonplasma ausbilden. Geringe Restmengen an Sauerstoff und Wasser werden vor Reaktionsbeginn durch Aufschmelzen von Titanschwamm beseitigt. Bei ausreichender Leitfähigkeit der Proben beträgt die Reaktionstemperatur etwa 2800 °C . Die Komponenten für die Reaktion wurden immer als kompakte Teile verwendet. Die Proben werden jeweils 20 Sekunden aufgeschmolzen. Danach wird die Stromzufuhr unterbrochen und durch den guten thermischen Kontakt der Probe zum wassergekühlten Kupferblock, wird die Probe innerhalb von wenigen Sekunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur besseren Homogenisierung werden die Proben gewendet und erneut aufgeschmolzen.

Die Kontrolle der dabei auftretenden Massenverluste ist wichtig. Proben mit hohem Dampfdruck können Massenverluste über 5 % erleiden. Wenn sich die Masse der fertigen Probe mehr als 1-2 % von der erwarteten Masse unterscheidet, wird die Probe verworfen.

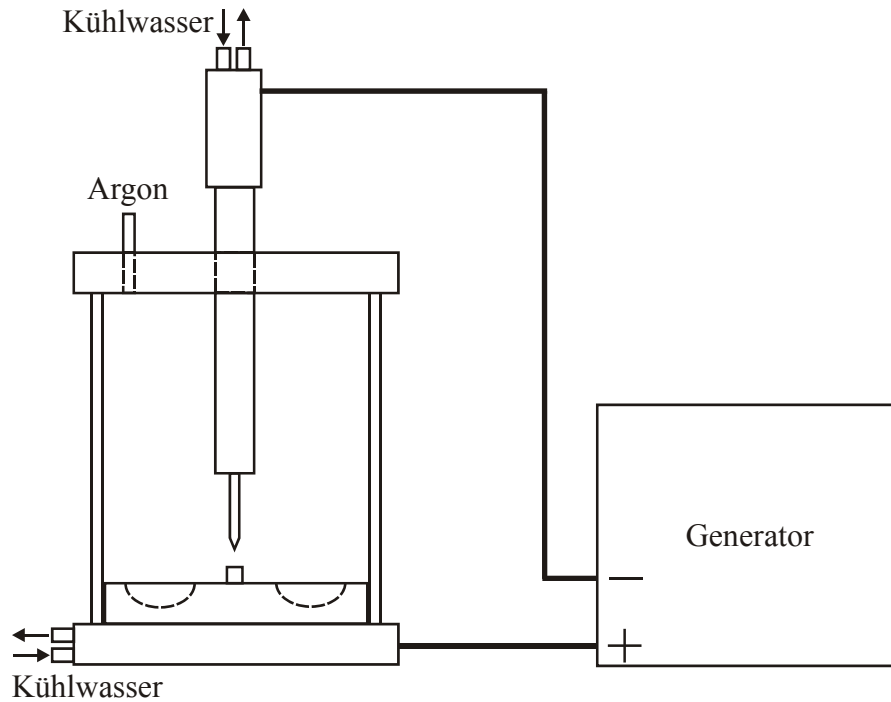


Abbildung 8.8. Aufbau des Lichtbogenofens.

Bei Bedarf an einer höheren Genauigkeit der Zusammensetzung (bis 0.1 At.%) bei der Probenherstellung wurde folgende Methode verwendet. Es wird angenommen, dass der Massenverlust durch die Komponente mit dem höchsten Dampfdruck verursacht wird. Die entsprechende Menge dieser Komponente wird bei einer zweiten Probe zusätzlich eingeführt und der Schmelzvorgang unter den selben Bedingungen wiederholt. Die Masse und die Zusammensetzung der zweiten Probe sollten in diesem Fall den berechneten Werten entsprechen.

Um Schwierigkeiten bei der konventionellen Probenherstellung zu umgehen, wird auch nach anderen Reaktionsmöglichkeiten gesucht. Die Vorreaktion in Quarzampullen ist eine mögliche Alternative. Eine andere Möglichkeit, die Schmelztemperatur von zwei hochschmelzenden Komponenten zu senken, ist die Vorbereitung von einer Vorlegierung, wobei die Zusammensetzung solcher Vorlegierungen genau dem Eutektikum im Phasendiagramm entspricht. Dadurch lässt sich die Schmelztemperatur solcher Legierungen oft um einige Hundert Grad erniedrigen. Eine unproblematische Herstellung von Proben, die leichtschmelzende Komponenten enthalten, ist in diesem Fall möglich. Eine sorgfältige Einstellung des Lichtbogens erwies sich auch als nützlich, um Verdampfungsverluste zu minimieren.

8.5. Thermische Behandlung

Aufgrund der schnellen Abkühlung bei dem Schmelzverfahren befinden sich die Proben am Ende der Synthese nicht im Gleichgewicht. Um eine temperaturbezogene Phasenanalyse durchzuführen, ist es notwendig, die Proben genau bei dieser ausgewählten Temperatur zu stabilisieren. Dazu wird ein Muffel- oder Rohrofen verwendet. Die Proben müssen in einem Zeitraum von einigen Wochen in evakuierten Quarzglasampullen getempert werden. Durch dieses Verfahren erreichen die Proben das Phasengleichgewicht, danach wird dieses durch Abschrecken in kaltem Wasser fixiert.

Eine der wichtigsten Voraussetzungen für eine erfolgreiche Strukturanalyse einer Verbindung ist die gute Kristallinität der Probe sowie eine defektfreie Atomanordnung in der Kristallstruktur der Verbindung. Das lässt sich ebenfalls durch das Tempern der Proben erreichen. Der Unterschied liegt nur darin, dass hier die höchstmögliche Temperatur unter dem Schmelzpunkt der Verbindung gewählt wird, um die Diffusionsprozesse zu beschleunigen. Dadurch verkürzt sich die Zeit des Tempervorgangs bis zu einigen Tagen oder in einigen Fällen – Stunden.

8.6. Röntgenbeugung

Die strukturellen Eigenschaften kristalliner Materialien lassen sich in folgende vier Bereiche aufgliedern:

- Kristallstruktur (Atomanordnung in der Elementarzelle des idealen Kristallgitters);
- Defektstruktur (Art, Anordnung und Häufigkeit aller Arten von Gitterdefekten);
- Kornstruktur (Größe, Form, Orientierung und räumliche Verteilung der Kristallite);
- Phasenstruktur (Größe, Form, Orientierung und räumliche Verteilung verschiedener Phasen eines Materials).

Eine der wichtigsten und grundlegenden Methoden für die Untersuchung von Phasenzusammensetzung und der Kristallstrukturen ist die Röntgenbeugungsmethode. Für Untersuchungen von Defekten und der Kornstruktur ist diese Methode ebenfalls anwendbar, die Analyse der Mikrostruktur spielt dabei eine wesentlich größere Rolle.

8.6.1. Qualitative Phasenanalyse

Eine polykristalline Probe enthält häufig eine Vielzahl kleiner Kristallite mit einer mehr oder weniger zufälligen Orientierung. Ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Beugungsdiagramm) liefert einen Satz von Bragg-Reflexen, die eine Art Fingerabdruck der kristallographischen Phase darstellen. Besteht eine solche Probe aus mehreren kristallographischen Phasen, so überlagern sich deren „Fingerabdrücke“ im Beugungsdiagramm. In der PDF (Power Diffraction File) Datenbank ist die kristallographische Information (u.a. die d-Werte und Intensitäten der Bragg-Reflexe) für ca.100.000 anorganische sowie über 20.000 metallische und über 20.000 organische Phasen enthalten. Durch einen rechnergestützten Vergleich der Messdaten mit der PDF-Datenbank können die bekannten kristallographischen Phasen einer Probe eindeutig identifiziert werden. Dies stellt eine der häufigsten Anwendungen der Röntgenpulver-Diffraktometrie dar.

Da nicht alle, insbesondere neue, Phasen in der PDF-Datenbank enthalten sind, wurde in dieser Arbeit häufig andere Methode eingesetzt, wobei bei bekannten Strukturdaten einer Phase (Verbindung) das theoretische Beugungsdiagramm ausgerechnet, und dann mit dem experimentellen Beugungsprofil verglichen wird. Hier wurde das Paket STRUKTUR von W. Wacha [117] benutzt, um theoretische Beugungsdiagramme zu berechnen, Korrekturen nach einem Standard durchzuführen und schließlich Gitterkonstanten mit Standardabweichung zu ermitteln. Da solche Auswertungen von Pulverdiagrammen sehr zeitaufwendig sein können, wurde für diese Zwecke das Programm XPA entwickelt, das die Zentraldatei von STRUKTUR benutzt. Das Programm hat folgende Möglichkeiten:

- GUI mit Zoom- und Netz-Möglichkeiten. (s. Abbildung 8.9)
- Gleichzeitige Arbeit in mehreren Fenstern.
- Indizieren von experimentell gemessenen Reflexen nach dem theoretischen Diffraktogramm oder nach einem bereits indiziertem Muster.
- Anpassung von Gitterkonstanten des theoretischen Musters an die indizierten Reflexe der Probe. Das ermöglicht fehlerfreies Indizieren von Reflexen.
- Automatisches Indizieren von gemessenen Reflexen nach dem Muster.
- Sicherung der durchgeführten Indizierung in der Zentraldatei von STRUKTUR.

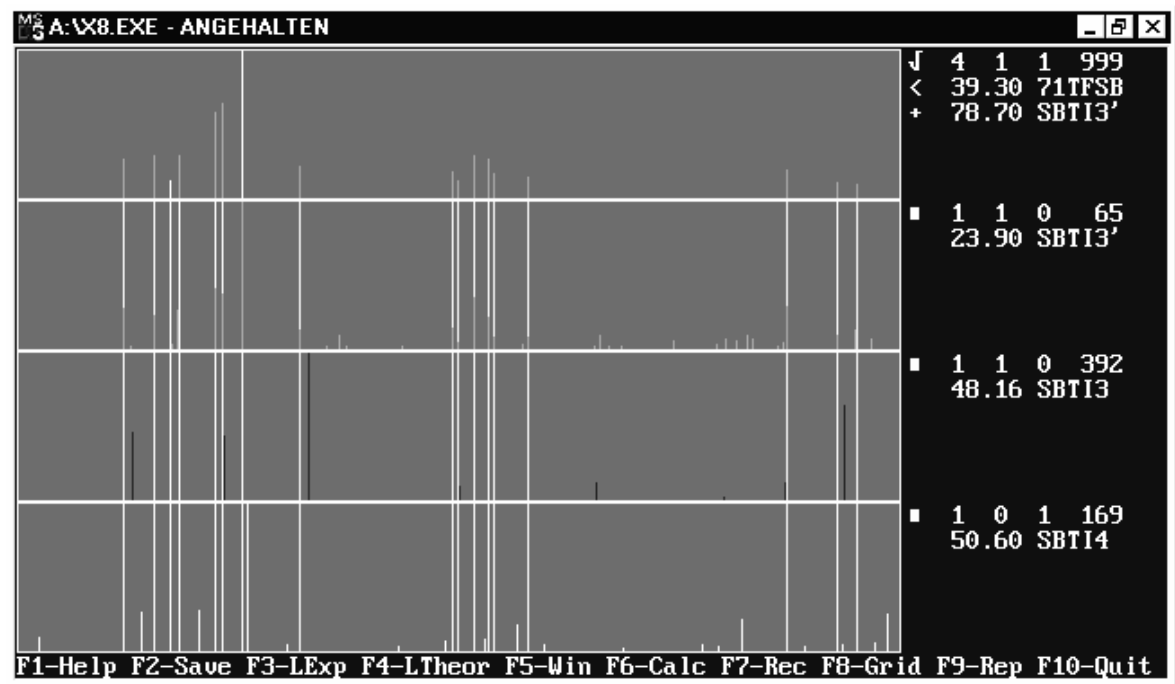


Abbildung 8.9. Fenster des XPA-Programms.

Diese Optionen sind bei mehrphasigen Proben, die Hunderte von Reflexe aufweisen können, sehr hilfreich und ermöglichen das Ermitteln von Gitterkonstanten jeder auftretender Phase.

8.6.2. Quantitative Phasenanalyse

Eine weitergehende quantitative Phasenanalyse kann ebenfalls mit Beugungsverfahren durchgeführt werden. Hierzu müssen die gemessenen Intensitäten der Braggreflexe berücksichtigt werden. In den letzten Jahren hat sich als ein standardfreies Verfahren das Rietveld-Verfahren durchgesetzt, bei dem das gesamte Beugungsdiagramm durch ein Modell in einem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren angepasst wird; verfeinerte Parameter sind u. a. die Profildfunktion der Braggreflexe, die Strukturparameter der einzelnen Phasen sowie insbesondere die Anteile der beteiligten Phasen. Da auch amorphe Materialien einen charakteristischen Streubeitrag liefern, lassen sich auch die relativen Anteile von amorphen und kristallinen Phasen bestimmen.

Quantitative Phasenanalyse wurde im Fall der unbekanntten Verbindungen angewendet, um die genaue Zusammensetzung zu bestimmen.

8.6.3. Kristallstrukturbestimmung

Die besten Ergebnisse bei einer Kristallstrukturbestimmung erzielt man bei der Verwendung von Einkristallen. Die Kristallstruktur einer Substanz kann auch mit Hilfe einer Pulveraufnahme bestimmt werden

In dieser Arbeit wurden für die Strukturbestimmung keine Einkristalle verwendet, da die untersuchten Systeme keine brauchbaren Einkristalle bilden. Daher wurden alle Strukturen nur aus Pulveraufnahmen aufgeklärt.

Bei bekannten Strukturtypen wurden zunächst alle Reflexe indiziert, und anschließend entweder nur Gitterkonstanten ermittelt, oder weitgehend eine Rietveld-Verfeinerung aller freien Parameter durchgeführt.

Wenn das Pulverdiagramm keinem bekannten Muster zugeordnet werden konnte, wurde im ersten Schritt eine so genannte „blinde Indizierung“ durchgeführt, d.h. mit Hilfe von speziellen Computerprogrammen (TREOR90 [118]) werden alle möglichen Indizierungsvarianten betrachtet. Jede Indizierung ergibt dann die Gitterkonstanten der unbekanntes Verbindung und ermöglicht, entsprechende Schlüsse über die Raumgruppe zu ziehen. Aus der Liste von Reflexen werden dazu die Auslöschungsbedingungen abgeleitet. Mit Hilfe der „International Tables“ [119] werden dann die Raumgruppen herausgesucht, die die Auslöschungsgesetze erfüllen. In günstigen Fällen findet man nur eine mögliche Raumgruppe. Im allgemeinen Fall müssen alle in Frage kommenden Raumgruppen geprüft werden.

Im nächsten Schritt wird die Struktur unter Benutzung der in der Raumgruppe möglichen Punktlagen aufgebaut. Die Struktur muss so aufgebaut werden, dass die Abstände unmittelbar benachbarter Atomen die Summe ihrer Radien nicht wesentlich unterschreiten.

Zum Abschluss berechnet man die Intensitäten aller Reflexe und vergleicht mit den experimentell ermittelten Daten. Bei ausreichend guter Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Intensitäten ist die Aufgabe gelöst.

Eine wertvolle Hilfe bei der Strukturbestimmung ist das Patterson-Verfahren:

$$\begin{aligned}
 P(u, v, w) &= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl}^2 e^{-2\pi i(hu + kv + lw)} = \\
 &= \int_{x=0}^1 \int_{y=0}^1 \int_{z=0}^1 \rho(x, y, z) \rho(x + u, y + v, z + w) V dx dy dz
 \end{aligned}
 \tag{8.1}$$

$P(u, v, w)$ – Patterson-Funktion,

u, v, w – Vektor-Koordinaten,

h, k, l – Indizes einer Netzebene,

V – Volumen der Elementarzelle,

F – Strukturfaktor,

ρ – Elektronendichte,

x, y, z – Koordinaten eines Zielpunktes.

Im Raum erhält man eine Verteilung von Maxima, die mit Hilfe von verschiedenen Rechenmethoden in die Atompositionen umgewandelt werden kann. Computerprogramme, die dieses Verfahren für Pulverdaten unterstützen, sind zum Beispiel CSD und Koalarie [107, 120].

8.6.4. Rietveld-Verfeinerung

Wenn keine geeigneten Einkristalle für eine Strukturbestimmung vorhanden sind, kann mit einer guten Röntgenpulveraufnahme eine Struktur auch aus Pulverdaten gelöst werden. Dazu wird ein gutes Strukturmodell für die untersuchte Verbindung benötigt. Während die Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Röntgenpulverdaten eine Standardmethode darstellt, ist die sog. *ab initio*-Strukturlösung weniger verbreitet. Maximal 100 neue Kristallstrukturen werden pro Jahr publiziert [121]. Die Strukturverfeinerung nach Rietveld [122, 123] wird anders als bei der Einkristallmethode gelöst. Bei der Aufteilung der Intensitäten werden für das Startmodell jedem Reflex keine individuellen Strukturformfaktoren berechnet, werden die zusammenfallenden Reflexbeiträge sondern vielmehr punktweise als Beugungsprofil in kleinen Beugungswinkelschritten gemeinsam gemittelt [124]. Die Reflexe beinhalten eine dreidimensionale Information. Da eine eindimensionale Auftragung gewählt werden muss, gehen Informationen verloren. So kann dann die Indizierung Probleme bereiten oder sogar scheitern. Ohne zusätzliche Informationen über die Zusammensetzung der Probe, Strukturelemente *etc.* sind daher Strukturlösungen mittels Rietveldverfahren nicht möglich.

Rietveld-Anpassung beruht auf der Gleichung:

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_1^p}^{k_n^p} G_{ik}^p I_k, \quad (8.2)$$

y_{ic} – berechnete Intensität,

y_{ib} – Hintergrundintensität,

G_{ik} – normalisierte Reflexprofil-Funktion,

I_k – Intensität von k -ten Bragg-Reflex,

$k_1 \dots k_n$ – Reflexe, die zur Intensität im Punkt i beitragen,

p – Anzahl der Phasen.

Die Intensität von einem Bragg-Reflex:

$$I_k = S M_k L_k |F_k|^2 P_k A_k E_k, \quad (8.3)$$

S – Skalenfaktor,

M_k – Multiplizierungsfaktor,

L_k – Lorentz-Polarisationsfaktor,

F_k – Strukturfaktor,

P_k – bevorzugte Orientierung,

A_k – Absorptionskorrektur,

E_k – Extinktionskorrektur.

Normalisierte Reflexprofil-Funktionen (ohne Gleichungen):

- Lorentz-Funktion,
- Gauss-Funktion,
- Pseudo-Voigt-Funktion,
- Pearson IIV-Funktion u.a.

Nach dem Verfeinerungszyklus und am Ende des Vorgangs braucht man bestimmte Kriterien, um die Anpassung des berechneten Profils an das experimentelle Profil zu bewerten:

Profil-R-Faktor:

$$R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{\sum y_{io}}, \quad (8.4)$$

Gewichtprofil-R-Faktor:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2} \right]^{1/2}, \quad (8.5)$$

Bragg-R-Faktor:

$$R_B = \frac{\sum |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum I_{ko}}, \quad (8.6)$$

Erwarteter R-Faktor:

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_{io}^2} \right]^{1/2}, \quad (8.7)$$

N – Zahl der Messpunkte,

P – Zahl der zu verfeinerten Parameter,

w_i – Gewicht des Messpunktes.

Fitting-R-Faktor:

$$\chi^2 = \frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P} = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]. \quad (8.8)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Geräte der Firma Bruker (Siemens) D8 (Cu K_{α} -Strahlung, Göbelspiegel, OSD- oder Scintillationsdetektor in Reflektionsgeometrie) und D5000 (Cu K_{α} -Strahlung, Primärmonochromator, Scintillationsdetektor in Reflektionsgeometrie) mit den dazugehörigen Softwarepaketen verwendet.

8.7. Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) lassen sich sehr detailliert Probenoberflächen und deren Topologie darstellen. Außerdem ist es möglich, mittels Mikrobereichsanalyse elementare Zusammensetzung eines ausgewählten Bereichs der Probe qualitativ und quantitativ zu bestimmen.

Ein Elektronenstrahl wird dabei auf einen kleinen Bereich (~ 10 nm) der Probenoberfläche fokussiert. Wenn der Elektronenstrahl die Probe trifft, treten verschiedene Prozesse auf: Elektronen treten aus inneren Schalen der Atome aus. Die damit freigewordenen inneren Schalen werden mit Elektronen aus höheren Energieniveaus besetzt. Dabei entsteht ein für jedes Atom charakteristisches Röntgenemissionsspektrum. Einige Elektronen werden mit unterschiedlicher Energie reflektiert. Die inelastische

Rückstreuung wird durch Plasmonenanregung verursacht. Auger-Elektronen entstehen, wenn die Energie eines Röntgenphotons der charakteristischen Röntgenstrahlung strahlungslos an eine andere Elektronenschale übergeht und dann mit zweifacher Energie emittiert werden. Die elastische Rückstreuung entsteht, weil viele Elektronen ohne Energieverlust von der Probe reflektieren.

Je nach Fragestellung werden verschiedene Detektoren verwendet. Der Sekundärelektronendetektor registriert die Elektronen, die beim Auftreffen des Elektronenstrahls aus der Probe herausgeschleudert werden. Außerdem gibt es noch Rückstreuelektronendetektoren und EDAX-Detektoren (Energy Dispersive Analysis of X-Rays). Die Rückstreudetektoren liefern Information über die Element-Zusammensetzung, die Phasenzusammensetzung lässt sich durch EDX bestimmen.

8.8. Transporteigenschaften

Alle Festkörper lassen sich generell nach ihrer Bandstruktur in vier Gruppen aufteilen:

- Metalle
- Halbmetalle
- Halbleiter
- Nichtleiter (Isolatoren)

Eine schematische Darstellung der Bändermodelle für diese Gruppen von Festkörper ist in Abbildung 8.10 dargestellt. Die Bänderstruktur und Besetzung bestimmen das Verhalten eines Festkörpers zum Beispiel im elektrischen Feld. Die Frage, ob ein Festkörper ein Leiter oder Nichtleiter ist, hängt von der Besetzung der Energiebänder mit Elektronen ab. Ein vollbesetztes Band kann am Stromtransport nicht teilnehmen, da alle Zustände in diesem Band besetzt sind.

Metalle haben immer ein teilweise besetztes Leitungsband, leiten den Strom auch bei tiefen Temperaturen und zeigen mit steigender Temperatur einen steigenden Widerstand, d.h. einen positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. Der Seebeck-Koeffizient ist bei Metallen negativ.

Einige Metalle (z.B. die Erdalkalimetalle) können zwar ein voll besetztes oberes Energieband aufweisen und dennoch eine gute elektrische Leitfähigkeit zeigen, da durch Überlappung dieses Bandes mit einem darüber liegenden leeren Leitungsband letztlich ein

teilweise gefülltes Band entsteht. Halbmetalle können von der elektrischen Leitfähigkeit und vom Aussehen her weder den Metallen noch den Nichtmetallen zugeordnet werden. Zu den Halbmetallen werden diejenigen Elemente gezählt, die den elektrischen Strom nur unter bestimmten Bedingungen oder in bestimmten Modifikationen leiten. Alle Halbmetalle sind bei Normalbedingungen Feststoffe. Zu den elementaren Halbmetallen zählen B, Si, Ge, As, Se, Sb, Te, Po und At.

Bei Halbleitern und Isolatoren ist das leere Leitungsband vom vollen Valenzband durch eine „verbotene“ Zone getrennt, wobei die Breite der verbotenen Zone maßgeblich zur Einteilung beiträgt. Substanzen mit einer Breite der Zone von ≤ 3 eV werden als Halbleiter bezeichnet und solche mit breiterer Zone als Isolatoren. Halbleiter haben einen mit der Temperatur abnehmenden elektrischen Widerstand. Man unterscheidet zwischen intrinsischen und dotierten Halbleiter. Das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten entspricht in diesem Fall dem Typ des Ladungsträgers. Semimagnetische Halbleiter stellen noch eine weitere wichtige Gruppe der Verbindungshalbleiter dar. Semimagnetische Halbleiter sind Stoffe, die eine Bandlücke im eV-Bereich besitzen. Ihre elektrische Leitfähigkeit ist stark temperaturabhängig. Bei 0 Kelvin ist die elektrische Leitfähigkeit gleich Null. Es handelt sich um Verbindungen aus Elementen der II und VI bzw. III-IV Hauptgruppe des Periodensystems, bei denen ein Ion durch z. B. Mangan ersetzt wurde.

Isolatoren zeigen eine sehr niedrige Leitfähigkeit und niedrige Seebeck-Koeffizienten.

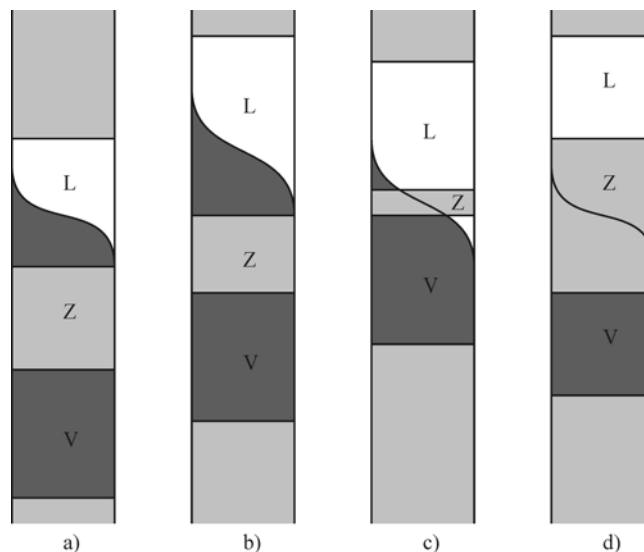


Abbildung 8.10. Schematische Bändermodelle für Metall (a), Halbmetall (b), Halbleiter (c) und Isolator (d); L – Leitungsband, Z – verbotene Zone, V – Valenzband.

8.8.1. Elektrischer Widerstand

Der elektrische Widerstand hat seinen Grund in der Streuung der Leitungselektronen an verschiedenen Streuzentren. Die einzelnen Streuprozesse kann man als von einander unabhängig annehmen, daher ergibt sich der Widerstand ρ eines Metalls als Summe der einzelnen Beiträge (Matthiesen-Regel). Im Wesentlichen sind das der temperaturunabhängige Restwiderstand ρ_0 und der durch die Streuung an Phononen gegebene Widerstand ρ_{Ph} . Bei tiefen Temperaturen ist die erste Komponente konstant, während die zweite Komponente mit der Temperatur zunimmt. Ein magnetischer Anteil ρ_{mag} kommt dazu, wenn zusätzlich magnetische Momente im Festkörper als Streuzentren wirken:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{\text{Ph}}(T) + \rho_{\text{mag}}(T) \quad (8.9)$$

Der Restwiderstand ρ_0 kommt durch Streuung der Leitungselektronen an Gitterfehlstellen und Verunreinigungen durch Fremdatome zustande. Die durch Blochzustände charakterisierten Leitungselektronen werden an diesen Störungen der idealen Symmetrie gestreut und ändern ihren Impuls und ihre kinetische Energie. Das Auftreten von Kristallfehlern hängt nicht von der Temperatur ab. Als Kristallfehler können Versetzungen, Fehlstellen und Grenzflächen in polykristallinen Materialien, also Korngrenzen angesehen werden. Bei Verunreinigungen durch Fremdatome, die im Kristallverbund eingebaut werden, ist der Restwiderstand gemäß der Linde-Regel proportional zum Quadrat der Ordnungszahl des Fremdatoms ($\rho \propto T$).

Bei Raumtemperatur liefert der Anteil der Streuung von Elektronen an quantisierten Gitterschwingungen oder Phononen den größten Beitrag zum gesamten Widerstand. Durch die Auslenkung der Atome wird die Periodizität des Gitters gestört, was zur Streuung der Leitungselektronen führt. Im Allgemeinen wird der Beitrag der Phononen durch die Bloch-Grüneisen-Formel dargestellt:

$$\rho_{\text{Ph}}(T) = 4R_{\text{D}} \left(\frac{T}{\theta_{\text{D}}} \right)^5 \int_0^{\frac{\theta_{\text{D}}}{T}} \frac{\omega^5}{(e^{\omega} - 1)(1 - e^{-\omega})} d\omega, \quad (8.10)$$

θ_{D} – Debye-Temperatur,

R_{D} – Konstante.

In der Debye-Theorie ist die Debye-Temperatur eine Temperatur des höchsten normalen Schwingungsmodus des Kristalls, d.h. die höchste Temperatur, die durch das Schwingen aller Schwingungszentren in einer Frequenz und Phase erreichbar ist.

In den Grenzfällen hoher bzw. niedriger Temperatur gilt:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \rho(T) = \frac{CT}{4\theta^2}, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \rho(T) = 120\zeta(5)C \frac{T^5}{\theta^6} \quad (8.11)$$

In Abbildung 8.11 ist die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands eines Metalls dargestellt.

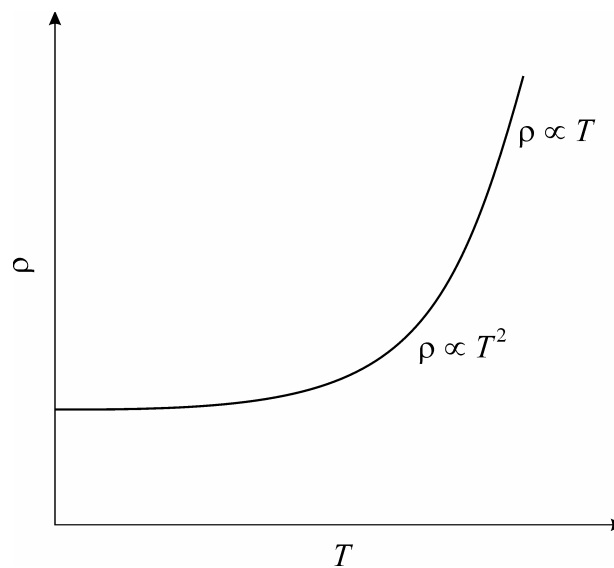


Abbildung 8.11. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes eines Metalls.

In Halbleitern tragen Elektronen und Löcher zum Ladungstransport bei. Zusätzlich entstehen Ladungsträger durch thermische Aktivierung, d.h. ihre Konzentration ist im Gegensatz zum Metall temperaturabhängig. Gemäß

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p \quad (8.12)$$

setzt sich die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit aus der Beweglichkeit μ und der Ladungsdichtekonzentration n (Elektronen) und p (Löcher) zusammen.

Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsdichtekonzentration eines dotierten Halbleiters setzt sich aus drei Bereichen zusammen (Abbildung 8.12): Störstellenreserve (a), Störstellenschöpfung (b) und Eigenleitung (c). In der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit von Ladungsträgern unterscheidet man zwei Bereiche: Streuung an ionisierten Störstellen bei niedrigen Temperaturen und Streuung an Phononen bei hohen

Temperaturen. Die Beweglichkeit von Ladungsträger hat nur im Bereich der Störstellenschöpfung Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ .

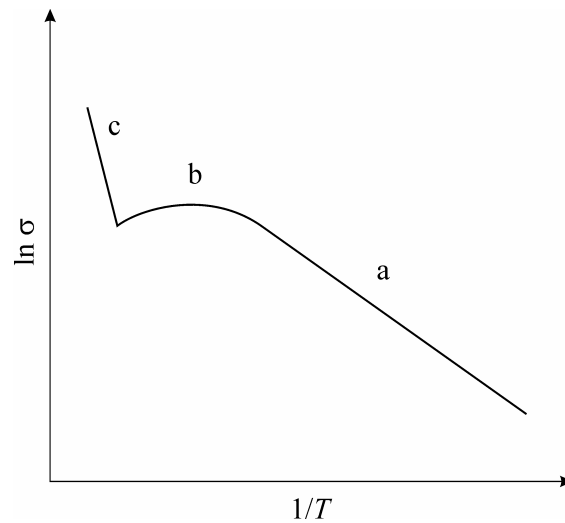


Abbildung 8.12. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit eines dotierten Halbleiters.

Die wichtigsten Messanordnungen für Leitfähigkeitsmessungen an kompakten Metallen und Halbleitern sind:

- die Zweipunkt-Methode,
- die klassische Vierpunkt-Methode,
- die lineare Vierpunkt-Methode,
- die van der Pauw-Methode.

Die Zweipunkt-Methode ist die einfachste Messanordnung und ist nur bei hochohmigen Proben anwendbar (meistens Halbleiter). Eine solche Messanordnung und das Widerstandsbild sind in Abbildung 8.13 dargestellt.

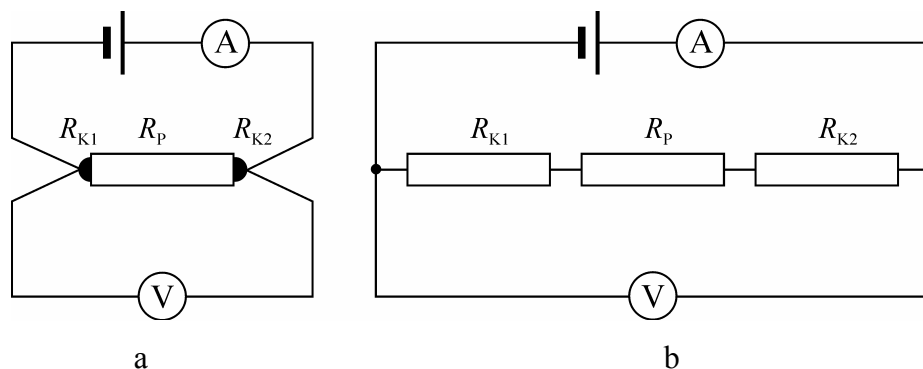


Abbildung 8.13. Messanordnung (a) und Widerstandsbild (b) bei der Zweipunkt-Methode.

Bei dieser Methode gilt:

$$U = I(R_{K1} + R_P + R_{K2}) \quad (8.13)$$

Wenn R_P gegenüber den R_{K1} und R_{K2} groß ist, liefert diese Methode gute Ergebnisse.

Solange der Innenwiderstand des Voltmeters groß gegenüber dem Probenwiderstand und den Kontakt- und Zuleitungswiderständen ist, misst man bei der klassischen Vierpunkt-Methode die tatsächlich an der Probe abfallende Spannung:

$$U = I \cdot R_P \quad (8.14)$$

Die Messanordnung und das Widerstandsbild ist in Abbildung 8.14 dargestellt.

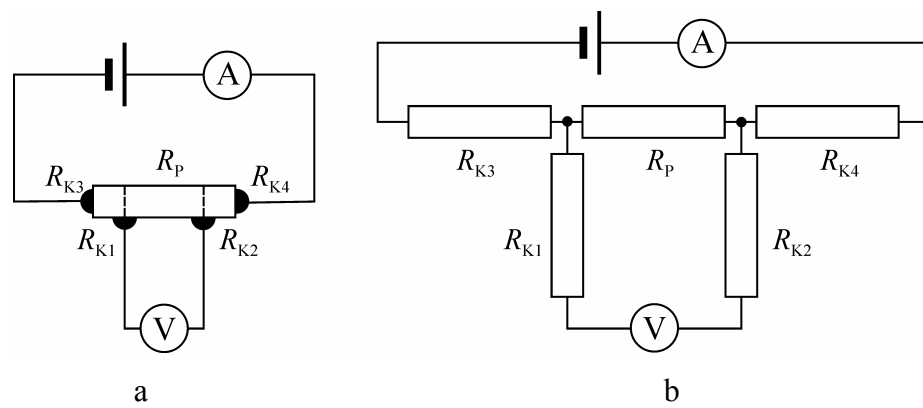


Abbildung 8.14. Messanordnung (a) und Widerstandsbild (b) bei der klassischen Vierpunkt-Methode.

Die lineare Vierpunkt-Methode unterscheidet sich von den ersten zwei beschriebenen Messmethoden dadurch, dass die Kontakte in einer Linie ausgerichtet sind, und keine rechteckige Probe notwendig ist (Abbildung 8.15). Die Berechnungen brauchen aber einen viel größeren Zeitaufwand und die Ergebnisse können systematische Fehler enthält.

Unter der Annahme, dass die Abmessungen d , l und b unendlich groß sind, erhält man den spezifischen elektrischen Widerstand aus:

$$\rho = \frac{2\pi U}{I} \cdot \frac{1}{\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_2 + s_3} + \frac{1}{s_3}}, \quad (8.15)$$

ρ – spezifischer elektrischer Widerstand,

U – Spannungsabfall an den inneren Spitzen,

I – Strom durch die äußeren Spitzen,

s_1, s_2, s_3 – Abstände zwischen den Spitzen 1 und 2, 2 und 3, 3 und 4.

Wenn der Spitzenabstand gleich ist, vereinfacht sich die Gleichung (8.15) wie folgt:

$$\rho = \frac{2\pi U}{I} \cdot s \quad (8.16)$$

Bei vergleichbarer Größe von Probenabmessungen und Spitzenabständen werden Korrekturen benötigt [125, 126]. Für $l \geq 13s$ sind die Abweichungen des tatsächlichen Widerstandes nicht größer als 3 %, für $d = 0.5b$ und $l = 3s + 0.5a$ sind das 1.6 %.

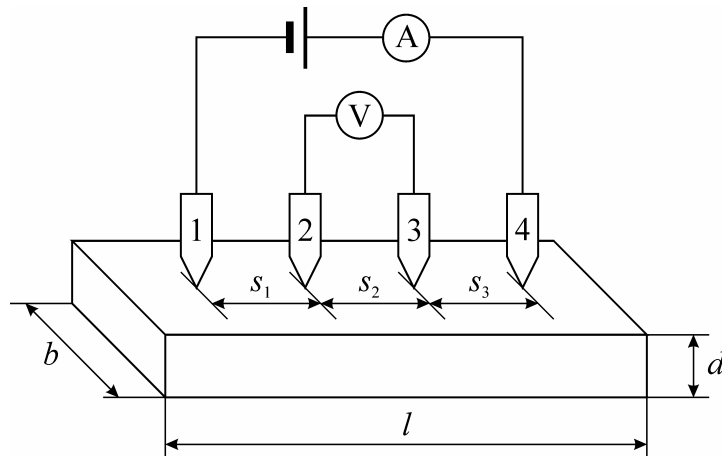


Abbildung 8.15. Messanordnung bei der linearen Vierpunkt-Methode.

Die van der Pauw-Methode ermöglicht die Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes an unregelmäßig geformten Proben [127]. Vier Kontakte werden an die Probe angebracht, Spannungs- und Stromkontakte werden zyklisch gewechselt und der elektrische Widerstand ermittelt (s. Abbildung 8.16).

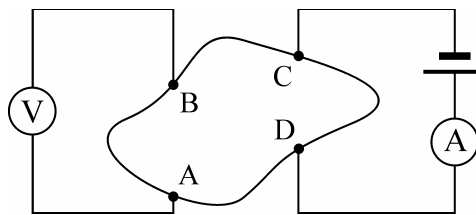


Abbildung 8.16. Messanordnung bei der van der Pauw-Methode.

Der spezifische elektrische Widerstand wird wie folgt berechnet:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right), \quad (8.17)$$

d – Dicke der Probe.

Die Funktion f ist nur von dem Verhältnis $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ abhängig und erfüllt die Bedingung:

$$\frac{(R_{AB,CD} - R_{BC,DA})}{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})} = f \operatorname{arccosh} \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2}. \quad (8.18)$$

Diese Methode ist auch mit großem Rechenaufwand und mehreren Fehlern gebunden [128]. Bei gut geformten rechteckigen Proben bleiben also die ersten zwei Methoden die beste Wahl.

8.8.2. Seebeck-Effekt

In einem geschlossenen Zweileiterkreis, bestehend aus den Leitern A und B wird bei unterschiedlichen Temperaturen T_1 und T_2 ($T_1 < T_2$) eine Spannungsdifferenz registriert (s. Abbildung 8.17.). Diese so genannte Thermospannung ist proportional zur Temperaturdifferenz zwischen den Kontaktstellen:

$$U = (\alpha_A - \alpha_B)(T_2 - T_1) = \alpha(T_2 - T_1), \quad (8.19)$$

α_A und α_B – absolute Seebeck-Koeffizienten der Metalle A und B.

Der gemessene Seebeck-Koeffizient α wird also bezüglich des zweiten Leiters (meistens Cu) bestimmt. Definitionsgemäß ist α positiv, wenn im geschlossenen Kreis der Thermostrom an der kälteren Kontaktstelle vom Leiter A zum Leiter B fließt.

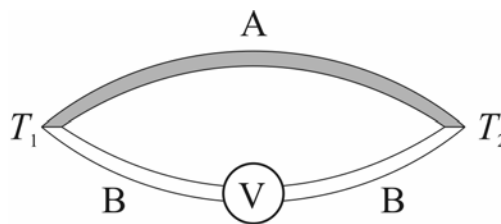


Abbildung 8.17. Thermoelement aus den Leitern A und B mit Lötstellentemperaturen T_1 und T_2 .

Eine Messanordnung für die Thermokraft-Bestimmung ist in Abbildung 8.18 dargestellt. Die Probe wird zwischen zwei Heizelementen bei Temperaturen T_1 und T_2 befestigt, Voltmeter V_1 , V_2 und V dienen zur Temperaturkontrolle und Thermokraftmessung.

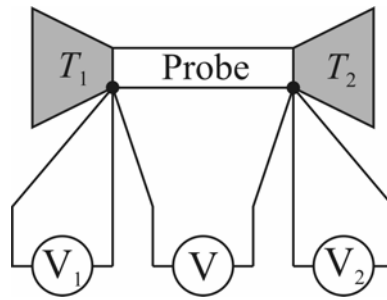


Abbildung 8.18. Messanordnung für die Thermokraft-Bestimmung.

8.9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1. Das ternäre Phasendiagramm Ti-Fe-Sb. Der isotherme Schnitt bei 600 °C und 800 °C. Ternäre Verbindungen: $\text{TiFe}_{1-x}\text{Sb}$ (1), $\text{Ti}_{1.18}\text{Fe}_{0.57}\text{Sb}$ (2), $\text{Ti}_{1+x}\text{FeSb}$ (3), $\text{Ti}_5\text{Fe}_x\text{Sb}_{3-x}$ (4).	16
Abbildung 2.2. Volumina der Elementarzellen von ternären Verbindungen im System Ti-Fe-Sb: $\text{TiFe}_{1-x}\text{Sb}$ (a), $\text{Ti}_{1+x}\text{FeSb}$ (b), $\text{Ti}_5\text{Fe}_x\text{Sb}_{3-x}$ (c), $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Sb}$ (d), $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_x)_{2+y}$ (e).	18
Abbildung 2.3. Projektion dber Kristallstruktur von $\text{TiFe}_{1-x}\text{Sb}$ auf die XZ-Ebene und Koordinationspolyeder von Ti (a), Fe (b) und Sb (c).....	20
Abbildung 2.4. Das experimentelle und theoretische Röntgendiffraktogramm von $\text{TiFe}_{0.3}\text{Sb}$ sowie deren Differenz.	20
Abbildung 2.5. Das experimentelle und theoretische Röntgendiffraktogramm von $\text{Ti}_{1.18}\text{Fe}_{0.57}\text{Sb}$ sowie deren Differenz.	23
Abbildung 2.6. Projektion der Kristallstruktur von $\text{Ti}_{1.18}\text{Fe}_{0.57}\text{Sb}$ auf die senkrechte zur YZ-Ebene und Koordinationspolyeder von Ti (a), Sb (b) und Fe (c).....	23
Abbildung 2.7. Der Zusammenhang zwischen Strukturtypen AlLiSi , MnCu_2Al und anderen Strukturtypen (s. Tabelle 2.4).	24
Abbildung 2.8. Elementarzelle von $\text{Ti}_{1+x}\text{FeSb}$ und Koordinationspolyeder von Ti (a), Sb (b) und Fe (c).....	25
Abbildung 2.9. Das experimentelle und theoretische Röntgendiffraktogramm von $\text{Ti}_{1.25}\text{FeSb}$ sowie deren Differenz.	27
Abbildung 2.10. Das experimentelle und theoretische Röntgendiffraktogramm von Ti_5FeSb_3 sowie deren Differenz.	28
Abbildung 2.11. Projektion der Kristallstruktur von Ti_5FeSb_2 auf die XY-Ebene und Koordinationspolyeder von Ti1 (a), Ti2 (b) Fe (c) und Sb (d).	30
Abbildung 2.12. Anordnung der Säulen aus Fe-zentrierten quadratischen Ti_8 -Antiprismen und Ti-zentrierten Sb_4 -Tetraeder in der Kristallstruktur von Ti_5FeSb_2	30
Abbildung 3.1. Das ternäre Phasendiagramm Zr-Fe-Sb. Isothermer Schnitt bei 600°C und 800°C. Ternäre Verbindungen: $\text{ZrFe}_{1-x}\text{Sb}$ (1), $\text{Zr}_5\text{Fe}_x\text{Sb}_{3+y}$ (2), $\text{Zr}_5\text{Fe}_{0.44}\text{Sb}_{2.56}$ (3), $\text{Zr}_6\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_{2+x}$ (4).	35
Abbildung 3.2. Projektion der Elementarzelle von $\text{Zr}_5\text{Fe}_x\text{Sb}_{3+y}$ und Koordinationspolyeder von Zr1 (a), Zr2 (b), Fe (c) und Sb (d).	37

Abbildung 3.3. Das experimentelle und theoretische Röntgendiffraktogramm von $Zr_5Fe_{0.63}Sb_{3.21}$ sowie deren Differenz.....	37
Abbildung 3.4. Anordnung von Säulen aus Sb- und Fe-basisentrierten trigonalen Prismen in der Struktur von Zr_6FeSb_2	38
Abbildung 3.5. Projektion der Elementarzelle von Zr_6FeSb_2 und Koordinationspolyeder von Zr1 (a), Zr2 (b), Fe (c) und Sb (c).	39
Abbildung 3.6. Das experimentelle und theoretische Röntgendiffraktogramm von Zr_6FeSb_2 sowie deren Differenz.....	39
Abbildung 3.7. Kristallstruktur von $TiFe_2$ (a), $ZrFe_2$ (b) und (c) mit den Strukturtypen $MgZn_2$, $MgNi_2$ bzw. $MgCu_2$	43
Abbildung 4.1. Das binäre Phasendiagramm Nb-Sb.	46
Abbildung 4.2. Das ternäre Phasendiagramm Nb-Fe-Sb. Isothermer Schnitt bei 600°C....	48
Abbildung 5.1. Das experimentelle und theoretische Röntgendiffraktogramm von $CoMnSb$ sowie deren Differenz.....	50
Abbildung 5.2. Elementarzelle und Koordinationspolyeder in der Struktur von $CoMnSb$.	52
Abbildung 5.3. Anordnungen der Co-Atome in $CoMnSb$ auf der Höhe $1/8a$ (a) und der entsprechenden Metallatome in der Halb-Heusler-Struktur auf der Höhe $1/4a$ (b). Gezeigt sind die Elementarzellen in den Strukturen.	53
Abbildung 5.4. Anordnungen der Co-Polyeder in $CoMnSb$ (a) und der entsprechenden Metallpolyeder in der Halb-Heusler-Struktur (b). Gezeigt sind die Mn2-Atome und die Elementarzellen in den Strukturen.	53
Abbildung 6.1. Der spezifische elektrische Widerstand (a) und der Seebeck-Koeffizient (b) für: $Sc_{0.5}Nb_{0.5}NiSn$ (1), $ZrCo_{0.5}Cu_{0.5}Sn$ (2), $HfCo_{0.5}Cu_{0.5}Sn$ (3), $ZrNiIn_{0.5}Sb_{0.5}$ (4), $HfNiIn_{0.5}Sb_{0.5}$ (5).	59
Abbildung 6.2. Der spezifische elektrische Widerstand (a) und der Seebeck-Koeffizient (b) für: $Ti_{0.8}FeSb$ (1), $Ti_{0.9}FeSb$ (2), $TiFeSb$ (3), $Ti_{1.1}FeSb$ (4), $Ti_{1.25}FeSb$ (5).	60
Abbildung 6.3. Der spezifische elektrische Widerstand (a) und der Seebeck-Koeffizient (b) für: $ZrCoSb$ (1), $NbFeSb$ (2), $HfCoSb$ (3), $ZrFe_{0.7}Sb$ (4).	61
Abbildung 6.4. Abhängigkeit der Gitterkonstante a von x in der festen Lösung $V_{1-x}Ti_xFeSb$	62

Abbildung 6.5. Der spezifische elektrische Widerstand (a) und der Seebeck-Koeffizient (b) für $V_{1-x}Ti_xFeSb$: $x = 0$ (1), $x = 0.05$ (2), $x = 0.15$ (3), $x = 0.30$ (4), $x = 0.60$ (5), $x = 0.80$ (6), $x = 0.90$ (7), $x = 1$ (8).....	63
Abbildung 6.6. Der spezifische elektrische Widerstand (a) und der Seebeck-Koeffizient (b) für: Zr_6FeSb_2 (1), Zr_6CoSb_2 (2), Zr_6NiSb_2 (3), Hf_6FeSb_2 (4), Hf_6CoSb_2 (5), Hf_6NiSb_2 (6).....	68
Abbildung 8.1. Das binäre Phasendiagramm Ti-Fe.....	73
Abbildung 8.2. Das binäre Phasendiagramm Zr-Fe.	74
Abbildung 8.3. Das binäre Phasendiagramm Nb-Fe.	74
Abbildung 8.4. Das binäre Phasendiagramm Ti-Sb.	75
Abbildung 8.5. Das binäre Diagramm Zr-Sb.....	75
Abbildung 8.6. Das binäre Phasendiagramm Nb-Sb.....	76
Abbildung 8.7. Das binäre Diagramm Fe-Sb.	76
Abbildung 8.8. Aufbau des Lichtbogenofens.	87
Abbildung 8.9. Fenster des XPA-Programs.....	90
Abbildung 8.10. Schematische Bändermodelle für Metall (a), Halbmetall (b), Halbleiter (c) und Isolator (d); L – Leitungsband, Z – verbotene Zone, V – Valenzband.....	96
Abbildung 8.11. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes eines Metalls...	98
Abbildung 8.12. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit eines dotierten Halbleiters.....	99
Abbildung 8.13. Messanordnung (a) und Widerstandsbild (b) bei der Zweipunkt-Methode.....	99
Abbildung 8.14. Messanordnung (a) und Widerstandsbild (b) bei der klassischen Vierpunkt-Methode.....	100
Abbildung 8.15. Messanordnung bei der linearen Vierpunkt-Methode.....	101
Abbildung 8.16. Messanordnung bei der van der Pauw-Methode.	101
Abbildung 8.17. Thermoelement aus den Leitern A und B mit Lötstellentemperaturen T_1 und T_2	102
Abbildung 8.18. Messanordnung für die Thermokraft-Bestimmung.	103

8.10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1. Kristallographische Daten von Verbindungen in den binären Systemen {Ti, Zr, Nb}-Fe.	9
Tabelle 1.2. Kristallographische Daten von Verbindungen in binären Systemen {Ti,Zr,Nb}-Sb.	11
Tabelle 1.3. Kristallographische Daten von Verbindungen im binären System Fe-Sb.	12
Tabelle 1.4. Kristallographische Daten von Verbindungen in ternären Systemen {Me ^{IV} , Me ^V }-{Fe, Co, Ni}-Sb.	13
Tabelle 2.1. Kristallographische Daten von ternären Phasen im System Ti-Fe-Sb.	19
Tabelle 2.2. Kristallographische Daten von TiFe _{0,3} Sb.	21
Tabelle 2.3. Kristallographische Daten von Ti _{1,18} Fe _{0,57} Sb.	22
Tabelle 2.4. Besetzung der Atompositionen in zu den Heusler- und Halb-Heusler- verwandten Strukturtypen.	24
Tabelle 2.5. Kristallographische Daten von Ti _{0,8} FeSb und Ti _{1,25} FeSb.	26
Tabelle 2.6. Kristallographische Daten von Ti ₅ Fe _{0,45} Sb _{2,55} und Ti ₅ FeSb ₂	29
Tabelle 2.7. Kristallographische Daten von Ti ₃ Fe ₇ Sb.	32
Tabelle 3.1. Kristallographische Daten von ternären Verbindungen im System Zr-Fe-Sb aus den Verfeinerungen und der Vergleich mit den Literaturdaten.	36
Tabelle 3.2. Kristallographische Daten von Verbindungen im System Zr-Fe-Sb.	40
Tabelle 3.3. Atomabstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre in Verbindungen des Zr-Fe-Sb-Systems in Å, Standardabweichung < 0.005 Å.	41
Tabelle 5.1. Kristallographische Daten von CoMnSb.	51
Tabelle 6.1. Kristallographische Daten von ternären und quaternären Verbindungen der Strukturtypen AlLiSi, LiGaGe und TiNiSi.	58
Tabelle 6.2. Gitterkonstanten von Verbindungen in den Systemen {Zr, Hf}-{Fe, Co, Ni}-{Sn, Sb, Bi} aus der Rietveld-Verfeinerung.	64
Tabelle 6.3. Kristallographische Daten von Verbindungen Zr ₆ M'Sb ₂	65
Tabelle 6.4. Kristallographische Daten von Verbindungen Hf ₆ M'Sb ₂	66
Tabelle 6.5. Kristallographische Daten von Verbindungen M ₆ M'Bi ₂	67
Tabelle 8.1. Kristallographische Informationen und Zusammensetzungen der Phasen in den Proben (Zr-Fe-Sb).	77

Tabelle 8.1. Kristallographische Informationen und Zusammensetzungen der Phasen in den Proben (Nb-Fe-Sb).	82
--	----

Literaturverzeichnis

- [1] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R.V. Skolozdra, M.A. Kouacou, *J. Phys.-Condens. Mat.* 10 (5) (1998) 1013.
- [2] B.A. Cook, J.L. Harringa, *J. Mater. Sci.* 34 (2) (1999) 323.
- [3] K. Mastronardi, D. Young, C.C. Wang, P. Khalifah, R.J. Cava, A.P. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.* 74 (10) (1999) 1415.
- [4] P. Larson, S.D. Mahanti, S. Sportouch, M.G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* 59 (24) (1999) 15660.
- [5] J. Pierre, R. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M.A. Kouacou, I. Karla, R. Currat, E. Lelievre-Berna, *J. Alloys Compd* 262 (1997) 101.
- [6] R.O. Zaitsev, N.V. Terekhina, *J. Exp. Theor. Phys.* 94 (2) (2002) 367.
- [7] A.S. Ishida, S. Kashiwagi, S. Fujii, S. Asano, *Physica B* 210 (2) (1995) 140.
- [8] B.R.K. Nanda, I. Dasgupta, *J. Phys.-Condens. Mat.* 15 (43) (2003) 7307.
- [9] *Welt im Wandel: Energiewende zur Nachhaltigkeit*, WBGU, Berlin (2003).
- [10] *Welt im Wandel: Herausforderung für die deutsche Wissenschaft*, WBGU, Berlin (2003).
- [11] R. Ray, B.C. Giessen, N.J. Grant, *Metall. Trans.* 3 (1972) 627.
- [12] E.P. Abrahamson, S.L. Lopata, *Trans. Met. Soc. AIME* 236 (1966) 76.
- [13] M. Ko, T. Nishizawa, *J. Jpn. Inst. Met.* 43 (2) (1979) 118.
- [14] R.R. Olenych, Ya.P. Yarmolyuk, R.V. Skolozdra, *Ukrains'kii Fizichnii Zhurnal* 32 (4) (1987) 615.
- [15] T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Ed., ASM International (1990).
- [16] P. Duwes, J.L. Taylor, *Trans. AIME* 188 (1950) 1173.
- [17] F. Aubertin, U. Gonser, S.J. Campbell, H.-G. Wagner, *Z. Metallkd.* 76 (4) (1985) 237.
- [18] T.O. Malakhova, A.N. Kobylkin, *Izv. AN SSSR Metally* (2) (1982) 187.
- [19] V.N. Svechnikov, V.M. Pan, A.T. Spektor, *Russ. J. Inorg. Chem.* 8 (9) (1963) 1106.
- [20] H. Okamoto, *J. Phase Equilibria* 14 (5) (1993) 652.
- [21] K.H.J. Buschow, *J. Less-Common Met.* 79 (1981) 243.
- [22] H.-P. Stüwe, Y. Shimomura *Z. Metallkd.* 51 (1960) 180.

-
- [23] P. Thompson, J.J. Reilly, J.M. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* 22 (1989) 256.
- [24] W. Brückner, K. Kleinstück, G.E.R. Schulze, *Phys. Stat. Solidi* 23 (1967) 475.
- [25] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongenbreur, *J. Magn. Magn. Mater.* 38 (1983) 1.
- [26] H. Boller, *Monatsh. Chem.* 104 (1973) 545.
- [27] A.M. van der Kraan, K.H.J. Buschow, *Physica C* 138 (2) (1986) 55.
- [28] K. Kai, T. Nakamichi, M. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 25 (1968) 1192.
- [29] P.I. Kripyakevich, R.I. Gladyshevskij, R.V. Skolozdra, *Sov. Phys. Crystallogr.* 12 (4) (1967) 525.
- [30] K.V. Varli, T.I. Druzhinina, N.P. D'jakonova, S.E. Pirosova, A.M. Rutman, *Izv. V.U.Z., Chernaya Metall.* 24 (9) (1981) 116.
- [31] H.J. Goldschmidt, *J. Iron Steel Inst. London* 198 (1960) 169.
- [32] A.W. Smith, J.A. Rogers, R.D. Rawlings, *Phys. Status Solidi A* 15 (1973) K119.
- [33] B.H. Drobyshev, T.N. Resuchina, *Izv. AN SSSR Metally* (2) 1966 85.
- [34] M. Khansen, K. Anderko. *Struktury dvoynykh splavov*, Metallurgizdat, Moskva (1962).
- [35] H. Nowotny, R. Funk, J. Pesl, *Monatsh. Chem.* 82 (1951) 513.
- [36] A. Kjekshus, F. Gronvold, J. Thorbjornsen, *Acta Chem. Scand* 16 (1962) 1493.
- [37] J.D. Donaldson, A. Kjekshus, D.G. Nicholson, T. Rakke, *Journal of the Less-Common Met.* 41 (1975) 255.
- [38] E. Garcia, J.D. Corbett, *J. Solid State Chem.* 73 (1988) 440.
- [39] E.A. Wood, V.B. Compton, B.T. Matthias, E. Corenzwit, *Acta Crystallogr.* 2 (9) (1958) 604.
- [40] M.V. Nevitt, *Trans. AIME* 212 (1958) 350.
- [41] H. Boller, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 830.
- [42] S. Furuseh, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 18 (1964) 1180.
- [43] F.J. Bachner, J.B. Goodenough, H.C. Gatos, *J. Phys. Chem. Solids* 28 (1967) 889.
- [44] H. Boller, H. Nowotny, *Monatsh. Chemie* 95 (1964) 1272.
- [45] L.F. Myzenkova, V.V. Baron, Y.M. Savitsky, *Russian Metallurgy, Translated from Izv. Akad. Nauk SSSR Metally* (2) (1966) 89.
- [46] S. Ramakrishnan, G. Chandra, *Phys. Lett. A* 100 (8) (1984) 441.
- [47] S. Ramakrishnan, G. Chandra, M.C. Saxena, *Physica C* 141 (1986) 185.
- [48] R. Berger, *Acta Chem. Scand. A* 31 (10) (1977) 889.

- [49] E.E. Havigna, H. Damsma, P. Hokkeling, *J. Less-Common Met.* 27 (1972) 169
- [50] W. Rossteutscher, K. Schubert, *Z. Metallkd.* 56 (1965) 813.
- [51] E. Garcia, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2353.
- [52] K. Schubert, H.G. Meissner, M. Pötzschke, W. Rossteutscher, E. Stolz, *Naturwissenschaften* 49 (3) (1962) 57.
- [53] H. Boller, E. Parthé, *Monatsh. Chem.* 94 (1963) 225.
- [54] E. Garcia, J.D. Corbett, *J. Solid State Chem.* 73 (1988) 452.
- [55] A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 1633.
- [56] S. Furuseh, A. Kjekshus, *Nature* 203 (1964) 512.
- [57] S. Furuseh, A. Kjekshus, *Acta Cryst.* 18 (1985) 320.
- [58] W. Geller, *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 13 (1939) 263.
- [59] J. Maier, E. Wachtel, *Z. Metallkd.* 63 (1972) 411.
- [60] M. Nageswarao, C.J. McMahon, H. Herman, *Metal. Trans.* 5 (1974) 1061.
- [61] A. Kjekshus, K.P. Walseth, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 2621.
- [62] P. Feschotte, D. Lorin, *J. Less-Common Met.* 155 (1989) 255.
- [63] K.W. Richter, H. Ipser, *J. Alloys Compd.* 247 (1997) 247.
- [64] R. Kumar, K.S. Harchand, Vishwamittar, K. Chandra, P. Jernberg, T. Ericsson, P. Wäppling, *Phys. Rev. B* 32 (1) (1985) 69.
- [65] H. Holseth, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 3043.
- [66] Y. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, A. Tkachuk, Y. Gorelenko, P. Rogl, *J. Alloys Compd.* 387 (2005) 251.
- [67] Yu.V. Stadnyk, R.V. Skolozdra, *Izv. AN USSR, Neorgan. Materialy* 26 (1991) 2209.
- [68] L. Romaka, Yu.V. Stadnyk, O.I. Bodak, *J. Alloys Compd.* 317 (2001) 347.
- [69] Y.V. Stadnyk, L.P. Romaka, *J. Alloys Compd.* 316 (2001) 169.
- [70] R.V. Skolozdra, K.O. Ohrimovich, *Russ. Metall.* 6 (1971) 135.
- [71] A. Szytula, Z. Tomkowicz, M. Turowski, *Acta Phys. Pol. A* 44 (1) (1973) 147.
- [72] N. Koblyuk, A. Tkachuk, L. Romaka, *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 39 (2000) 142.
- [73] J.W. Kaiser, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chemie* 628 (2002) 337.
- [74] E.I. Gladyshevskii, V.Ya. Markiv, Yu.B. Kuz'ma, E.E. Cherkashyn, *Titanium Alloys* 10 (1966) 73.
- [75] P.I. Kripyakevich, V.Ya. Markiv, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR* 12 (1963) 1606.

- [76] C.B.H. Evers, C.G. Richter, K. Hartjes, W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* 252 (1997) 93.
- [77] R. Marazza, R. Ferro, G. Rambaldi, *J. Less-Common Met.* 39 (1975) 341.
- [78] Y. Noda, M. Shimada, M. Koizumi, *Inorg. Chem.* 18 (11) (1979) 3244.
- [79] H. Kleinke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 624 (1998) 1272.
- [80] J. Soltys, K. Turek, *Acta Phys. Pol. A* 47 (3) (1975) 335.
- [81] A.E. Dwight, *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 201.
- [82] E. Garcia, H.C. Ku, R.N. Shelton, J.D. Corbett, *Solid State Commun.* 65 (7) (1988) 757.
- [83] W. Rieger, E. Parthé, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 456.
- [84] H. Kleinke, *J. Alloys Compd.* 270 (1998) 136.
- [85] R.A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss, C.O. Paiva-Santos, *J. Appl. Crystallogr.* 28 (1995) 366.
- [86] H. Auer-Welsbach, H. Nowotny, A. Kohl, *Monatsh. Chem.* 89 (1958) 154.
- [87] R.V. Skolozdra, *Stannides of Rare Earths and Transition Metals*, Svit, Lviv, (1993).
- [88] N. Koblyuk, G. Melnyk, L. Romaka, Ya. Tatomyr, in: *Proceedings of the Seventh International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*, Lviv, Ukraine, September 1999, p. B10.
- [89] Y.U. Kwon, S.C. Sevov, J.D. Corbett, *Chem. Mater.* 2 (1990) 550.
- [90] L. Brewer, P.R. Wengert, *Metal Trans.* 4 (1973) 83.
- [91] J. Neuhausen, E.W. Finckh, W. Tremel, *Chem. Ber.* 127 (1994) 1621.
- [92] K. Ahn, T. Hughbanks, K.D.D. Rathnayaka, D.G. Naugle, *Chem. Mater.* 6 (1994) 418.
- [93] J. Li, R. Hoffmann, M.E. Badding, F.J. Disalvo, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 3943.
- [94] B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams, *Science* 272 (5266) (1996) 1325.
- [95] H. Kleinke, *J. Alloys Compd.* 252 (1997) L29.
- [96] O. Sologub, P. Rogl, O. Bodak, *J. Phase Equilibria* 17 (5) (1996) 399.
- [97] O. Sologub, P. Rogl, O. Bodak, *J. Phase Equilibria* 16 (1) (1995) 61.
- [98] L. Pouchon, F. Pichoir, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* 10 (1985) 279.
- [99] J. Rodriguez-Carvajal, *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress Int. Union of Crystallogr. (Talence, France) (1990)* 127.
- [100] C. Servant, C. Gueneau, I. Ansara, *J. Alloys Compd.* 220 (1995) 19.
- [101] A.L. Allred, E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 5 (1958) 264.

-
- [102] P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1-10, ASM International, (1995).
- [103] J. Kübler, *Physica B* 127 (1984) 257.
- [104] I. Galanakis, *J. Phys.-Condens. Mat.* 14 (25) (2002) 6329.
- [105] J. Toboła, J. Pierre, *J. Alloys Compd.* 296 (2000) 243.
- [106] J.P. Sénateur, A. Rouault, R. Fruchart, D. Fruchart, *J. Solid State Chem.* 5 (1972) 229.
- [107] L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, P.Y. Zavalii, V.K. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Wolfel, Use of the CSD program package for structure determination from powder data, in: Proceedings of the Second European Powder Diffraction Conference: Abstract of Papers, Enschede, The Netherlands, 1992, p. 41.
- [108] A. Leithe-Jasper, Diploma-Thesis, Univ. Vienna (1991).
- [109] M. Zhou, C.D. Feng, L.D. Chen, X.Y. Huang, *Rare Metal Mat. Eng.* 32 (2003) 488.
- [110] F.G. Aliev, N.B. Brandt, V.V. Kozyr'kov, *Pis'ma Zh. Exp. Teor. Fiz.* 45 (11) (1987) 535.
- [111] Y.V. Stadnyk, L.P. Romaka, V.K. Pecharskii, R.V. Skolozdra, *Inorg. Mater.* 31 (11) (1995) 1290.
- [112] R.V. Skolozdra, Yu.V. Stadnyk, E.E. Starodynova, *Ukr. Fiz. Zh.* 31 (8) (1986) 1258.
- [113] B.Ya. Kotur, I.P. Klyuchka, *Inorg. Mater.* 25 (4) (1989) 518.
- [114] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 109 (1958) 1492.
- [115] N.F. Mott, *Phil. Mag.* 19 (1969) 835.
- [116] Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Goryn, Yu.K. Gorelenko, J. Pierre, R.V. Skolozdra, *J. Alloys Compd.* 262-263 (1997) 476.
- [117] W. Wacha, Thesis, Vienna Institute of Technology (1989).
- [118] P.E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* 18 (1985) 367.
- [119] International Tables for Crystallography, Vol. A, Th. Hahn, ed., Dordrecht, Kluwer Academic Publishers (1996).
- [120] R.W. Cheary, A.A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* 25 (1992) 109.
- [121] H. Krischner, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg, Wiesbaden (2000).
- [122] H.M. Rietveld, *Acta Cryst.* 22 (1967) 151.
- [123] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65.

- [124] R.A. Young, The Rietveld method, Oxford University Press (1993).
- [125] H.Topsøe, Geometric factors in four point resistivity measurement, (1968).
<http://www.four-point-probes.com/haldor.html>
- [126] E.B. Hansen, Appl. Sci. Res. B 8 (1960) 93.
- [127] L.J. van der Pauw, Philips Res. Repts. 13 (1958) 1.
- [128] D.W. Koon, Rev. Sci. Instrum. 60 (2) (1989) 271.