
Unterschrift (Betreuer)



**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN**
Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Strukturelle und thermoelektrische Untersuchung von seltenerdhaltigen Clathraten

Ausgeführt am

**Institut für Festkörperphysik
der Technischen Universität Wien**

unter der Anleitung von

Associate Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Andrey Prokofiev

durch

Thomas Himmelbauer, BSc

Matrikelnummer: 0925360

Studienkennzahl: 066 461

Alszeile 11/43, 1170 Wien

Datum

Unterschrift (Student)

Kurzfassung

Diese Arbeit widmet sich der Untersuchung von Clathraten des Typs $Ba_{8-x}RE_xAu_ySi_{46-y}$ (RE – Selteneerdelemente). Durch Einbau von Selteneerdelementen konnten die thermoelektrischen Eigenschaften der Clathrate verbessert werden [1]. Während weitgehend die elektrischen Transporteigenschaften und die thermodynamischen Eigenschaften erforscht wurden, wurden die strukturellen Auswirkungen des Substitutionseffekts bisher noch nicht untersucht. Diese Informationen sind nicht nur für die Interpretation der thermodynamischen Eigenschaften wichtig, sondern ermöglichen auch einen tieferen Einblick zum Verständnis der Bindungen in Clathraten.

Für die Strukturaufklärung wurden von Clathraten mit verschiedenen Selteneerdelementen Rietveldverfeinerungen von Pulverdiffraktometrieuntersuchungen durchgeführt. Durch Vergleich der Ergebnisse konnte ein Zusammenhang zwischen dem Selteneerdegehalt, dem ionischen Radius der seltenen Erden und der Größe der Einheitszelle ermittelt werden. Es konnte des Weiteren ein Aufwärtstrend des mittleren freien Radius bezüglich steigender Massenzahl und sinkendem ionischem Radius festgestellt werden. Da die seltenen Erden in die kleineren (2a) Käfige eingebaut werden, finden hier die größten strukturellen Veränderungen statt. So konnten hier nicht nur ein Schrumpfen der Käfige sondern auch eine Deformation festgestellt werden. Auch durch das Element an der 6c Position wird die Clathrateinheitszelle beeinflusst. Diese Abhängigkeit wurde durch den Vergleich von Clathraten mit ähnlicher Zusammensetzung aber unterschiedlichen Elementen an dieser Position, genauer Silber und Gold, verdeutlicht.

Bei allen strukturellen Untersuchungen wies Europiumclathrat gegenüber den anderen Clathraten anormale Werte auf. Darum wurde ein Einkristall gezüchtet um thermoelektrische und andere Eigenschaften ermitteln zu können. Der erzeugte Einkristall wies über die Wachstumsrichtung eine stetige Veränderung der Zusammensetzung auf. Das Resultat daraus war ein Übergang von *n* zu *p*-Typ. Dies eröffnete die Möglichkeit der Untersuchung von zusammensetzungsabhängigen Eigenschaften. In dieser Arbeit wurden zwei Randstücke des Einkristalls mit unterschiedlichen Typen genauer untersucht.

Es wurde vermutet, dass durch gleichzeitiges Ersetzen von Barium mit Cer und Kalium, der Cergehalt auf Grund der Ladungskompensation gesteigert werden könnte. Es wurden verschiedene Herstellungsmethoden für die Erzeugung von Kaliumclathrat versucht. Die erzeugten Proben wurden mittels Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie analysiert, wobei jedoch keine Verbesserung des Cergehalts erzielt werden konnte.

Zusätzlich wurden in dieser Arbeit andere Clathrate ob ihrer Existenz zu überprüft. Die Existenz des publizierten Clathrats $\text{Dy}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$ konnte dabei widerlegt werden.

Abstract

This work focuses on the research of clathrates of $\text{Ba}_{8-x}\text{RE}_x\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$ type (RE- rare earth elements). Substituting clathrates with rare earth elements has proved to enhance their thermoelectric properties [1]. While the electrical transport and the thermodynamic properties received prior attention, the substitution effects on the crystal structure have not been investigated so far. This information is not only important for the interpretation of the thermoelectric properties but it provides a basis for a better understanding of the bonding situation in clathrates.

The structural analysis was done using powder X-ray diffraction (PXRD) and Rietveld refinement. Clathrates with various rare earths elements (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb) have been investigated and compared. A relation between the amounts of substitute elements, their ionic radii and the unit cell size was determined. The calculated mean free space of the smaller (2a) cage shows an upwards trend with increasing atomic number and shrinking ionic radii. As rare earths occupy the smaller cage in clathrates, it is subjected to the strongest change. Not only a shrinking but also a distortion was found and investigated. Another influencing effect in the cell is caused by the framework 6c position atoms. This correlation was made by comparing clathrates with similar composition but different transition metals, in particular silver and gold.

The structural research revealed anomalies of the europium-substituted clathrate with regard to all parameters. Therefore, a single crystal was grown in order to measure thermoelectric and other properties. The produced single crystal showed a monotonic compositional inhomogeneity in the growth direction and, as a consequence, a crossover from *n* to *p*-type over the crystal length. This offers the possibility for an investigation of the composition-dependent properties. Two margin samples were investigated in the present work.

Simultaneous substituting barium with cerium and potassium was expected to lead to an increased amount of cerium in the clathrate, to cope with the charge unbalance. Several ways of preparing potassium-containing clathrates have been tested. All samples were analyzed with PXRD and SEM. No improvement with regard to the Ce content was found.

In addition, some other clathrate phases have been examined concerning their existence. The existence of the published clathrate $\text{Dy}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$ has been disproved.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
1. Einleitung.....	1
1.1. Motivation.....	2
2. Physikalische Grundlagen.....	5
2.1. Aufbau von Clathraten	5
2.1.1. Strukturen	5
2.1.2. Clathrate.....	6
2.1.3. Zintl-Konzept	8
2.2. Röntgenstrukturbestimmung.....	9
2.2.1. Röntgenstrahlung.....	9
2.2.2. Röntgenröhren	10
2.2.3. Pulverdiffraktometrie.....	10
2.2.4. Auswertung der Pulverdiffraktogramme	11
2.3. Thermische Expansion.....	12
2.4. Thermoelektrizität.....	15
2.4.1. Elektrische Leitfähigkeit	16
2.4.2. Wärmeleitfähigkeit.....	17
2.4.3. Seebeck-Koeffizient.....	19
2.4.4. Figure of Merit.....	21
2.5. Hall-Effekt.....	21
3. Probenpräparation und Messung	23
3.1. Probenherstellung und Bearbeitung.....	23
3.1.1. Induktionsschmelzen.....	23
3.1.2. Tetra-Arc-Furnace	24
3.1.3. Spiegelofen.....	24
3.2. Messgeräte und Techniken	26
3.2.1. Röntgendiffraktometer	26
3.2.2. Elektronenmikroskop	27
3.2.3. Elektrische Transportmessungen	27
3.2.4. Hochtemperaturmessungen	28
4. Strukturelle Veränderungen in BAS-Clathraten durch Substitution mit seltenen Erden	29

4.1.	Gehalt an seltenen Erden	29
4.2.	Käfigradius und freier Raum der Gastatome im Käfig.....	32
4.3.	Atomabstände und Winkel.....	37
4.4.	Berechnung des Gitterparameters aus den Bindungslängen.....	41
4.5.	Vergleich von Clathraten.....	44
5.	Thermisches Verhalten von Clathraten.....	47
5.1.	Thermisches Verhalten von Sm-Clathrat $Ba_{8-x}Sm_xAu_ySi_{46-y}$	47
5.2.	Lanthan-Clathrat $Ba_{8-x}La_xAu_ySi_{46-y}$	49
5.3.	Vergleich der thermischen Ausdehnung von Clathraten	53
6.	Thermoelektrische Untersuchungen und Synthese von neuen Seltenerdclathraten	55
6.1.	Strukturelle und thermoelektrische Untersuchungen bei BAS-Clathrat mit Europium-Substitution	55
6.1.1.	Vorversuche und Einkristallherstellung.....	55
6.1.2.	Auswertung der Probenzusammensetzung	58
6.1.3.	Auswertung der thermoelektrischen und magnetischen Messungen.....	60
6.2.	Synthese von Cer-Clathrat des <i>n</i> -Typs.....	67
6.2.1.	Bestimmung des Ladungstyps	67
6.3.	Silber-Clathrat mit seltenen Erden $Ba_{8-x}RE_xAg_ySi_{46-y}$	70
6.3.1.	Vorversuche.....	70
6.3.2.	Spiegelofenversuch	72
6.4.	Versuche zur Förderung des Einbaus von seltenen Erden durch Kalium.....	73
6.4.1.	Erste Herstellungsversuche	74
6.4.2.	Versuche mit verschlossenem Tantaliegel.....	76
6.5.	Dysprosium-Clathrat $Dy_8Al_{16}Si_{30}$	80
7.	Fazit.....	85
	Literaturverzeichnis.....	89
	A Rietveldverfeinerungen.....	92
	B Spiegelofen Zugprotokolle	94
	Probenverzeichnis	97
	Abbildungsverzeichnis.....	99
	Tabellenverzeichnis	101

1. Einleitung

Bei vielen technischen Prozessen entsteht ungewollt Abwärme, die ungenützt an die Umgebung abgegeben wird. Eine Möglichkeit der Nutzung dieser an sonst verlorenen Energie bieten Thermoelektrika, die bei einem Temperaturgradienten einen elektrischen Strom erzeugen.

Dies geschieht auf Grund des 1821 gefundenen Seebeck-Effekts. Seebeck konnte beobachten, dass bei einem Temperaturunterschied bei zwei unterschiedliche Materialien, die in einem Stromkreis geschlossen sind, ein elektrischer Strom entsteht. Die Spannung liegt im Bereich von $\mu\text{V}/\text{K}$ und ist abhängig von dem materialeigenen Seebeck-Koeffizienten, welcher wiederum Temperaturabhängig sind.

Für den Vergleich von thermoelektrischen Materialien wird die thermoelektrische Vergleichszahl ZT verwendet, die vom Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit des Materials abhängig ist. Letztere sind eng miteinander Verknüpft, weshalb Verbesserungen von ZT nur schwer möglich sind. Ideal geeignet für eine positive Verschiebung des Verhältnisses der Gitteranteile der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, sind Materialien mit schlechter thermischen, aber guten elektrischen Leitfähigkeit. Dafür stellen „phonon glass-electron crystals“ (Phononenglas-Elektronen-Kristallen), zu denen auch Clathrate gehören, eine mögliche Materialgruppe. Bei thermoelektrischen Clathraten handelt es sich um intermetallischen Käfigverbindungen bei denen das eingeschlossene Gastatom große Auslenkungen erfahren kann (engl.: „rattling“; rasseln) wodurch die Wärmeleitung verschlechtert wird, die elektrische Leitfähigkeit aber beinahe ungestört bleibt. Die Stabilität der Clathrate ist am größten, wenn das Gastatom eine große Ausdehnung hat, wie zum Beispiel schwere Elemente der ersten beiden Hauptgruppen.

Durch teilweisen Austausch der üblichen Gastatome durch Elemente der seltenen Erden, können die thermoelektrischen Eigenschaften verbessert werden [1]. Der Einbau der, im Vergleich zu den üblichen Gastatomen, kleineren seltenen Erdelemente führt zu Veränderungen in der Struktur der Clathrate, wodurch auch die physikalischen Eigenschaften beeinflusst werden. Der Zusammenhang der strukturellen Änderungen durch Substitution unterschiedlicher seltener Erden wurde bisher nicht untersucht.

1.1. Motivation

Clathrate werden hauptsächlich auf Grund ihrer thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Dafür wurden verschiedene seltene Erden zur Verbesserung der Eigenschaften als Käfigatome verwendet. Auf strukturelle Veränderungen der Seltenenerdclathrate durch eben diese unterschiedlichen Lanthanide wurde bisher kaum eingegangen. Auch das thermische Verhalten der Einheitszelle dieser Clathrate bei verschiedenen Temperaturen wurde bisher nicht untersucht.

Beim Einbau von kleineren dreiwertigen Seltenenerdionen wie Lanthan oder Cer konnte, auf Grund der größeren ionischen Radien als bei jener Seltenenerdelementen, der höchste Anteil im Clathrat erreicht werden [2]. Da der ionische Radius des zweiwertig im Clathrat eingebauten Europiums dem von Cer und Lanthan ähnlich ist, soll nun versucht werden einen ähnlich hohen Gehalt zu erzielen.

Dafür soll zuerst die Existenz eines Clathrats mit vollständiger Ersetzung von Barium durch Europium untersucht und gegebenenfalls ein Einkristall erzeugt werden.

In einer vorausgegangenen Arbeit wurde ein Ce-Clathrat des *n*-Typs erzeugt, das einen verbesserten Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zu bisherigen Messdaten vergleichbarer Clathrate aufwies [1]. Nun sollte erneut ein Clathrat dieses Typs hergestellt werden. An Hand dieser Probe soll überprüft werden, ob dies ein Effekt einer günstigen Probenzusammensetzung, in Bezug auf die Ladungsträgerkonzentration, oder ein intrinsischer Effekt von Cer-haltigen Clathraten ist.

Da der Gehalt an seltenen Erden in den Proben bisher nur schwer zu steigern war, soll erforscht werden, ob durch Einbau eines Elements mit weniger Elektronen wie Kalium der Gehalt an seltenen Erden im Clathrat erhöht werden kann. Bisherige Versuche Clathrate mit Kalium, wie K_8Si_{46} -Clathrat, herzustellen, waren mit sehr großem technischem Aufwand verbunden [3; 4]. In dieser Arbeit soll nun versucht werden mit konventionellen Herstellungsmethoden ein BAS-Clathrat mit Kalium und seltener Erde zu erzeugen und deren Verhältnis darin zu bestimmen.

Zusätzlich wurde versucht mit dem Hinzufügen von seltenen Erden zu Barium-Silber-Silizium-Clathraten eine neue Reihe an, für die thermoelektrische Forschung, relevanten Proben zu erzeugen.

Ein Clathrat mit vollständiger Füllung aller Käfige mit seltenen Erde herzustellen gelang bisher nur bei $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. Es wurde kürzlich berichtet, dass das Clathrat $\text{Dy}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$ hergestellt wurde [5]. Es soll nun versucht werden ebenfalls ein solches Clathrat zu synthetisieren und eventuell die Eigenschaften genauer zu untersuchen oder die Existenz eines solchen Clathrats zu widerlegen.

2. Physikalische Grundlagen

2.1. Aufbau von Clathraten

2.1.1. Strukturen

Der Aufbau von Kristallen erfolgt durch periodisch aneinandergereihte Elementarzellen. Die Kristallographie befasst sich mit den Regeln der Strukturbildung fester Stoffe. Als Grundsatz gilt hier, dass die Reproduktion einer Basis in einem Gitter die Kristallstruktur formt. Die Bestandteile der Einheitszelle bilden dabei die Basis. Dies können verschiedene Atome, aber auch komplexere Formen wie Moleküle sein.

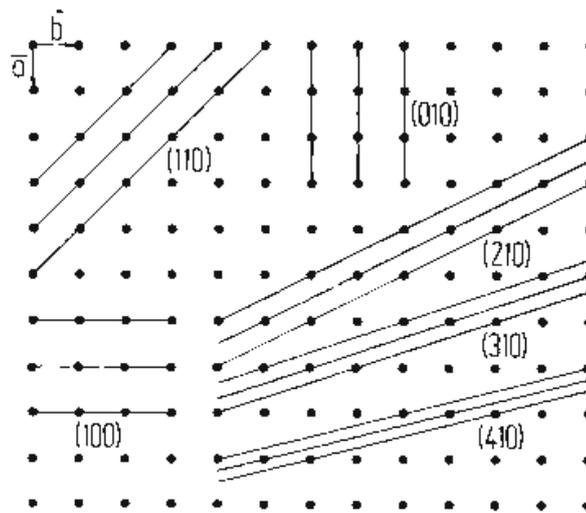


Abb. 1: Projektion von Gitterebenen in die ab -Ebene mit verschiedene Gitterebenscharen (aus Ref. [6])

Zur Identifizierung von Gitterebenscharen bei strukturellen Untersuchungen werden Miller-Indizes verwendet [Abb. 1].

Durch periodische Translation eines Punktes in alle Raumrichtungen können 7 Kristallsysteme erzeugt werden. Bei einigen dieser Systeme ist es möglich zusätzliche Gitterebenen einzuführen, die die Symmetrie des Systems jedoch nicht zerstören. So können 14 Bravaisgitter definiert werden. Wird eine Basis in einem Gitter berücksichtigt, so muss auch diese die gleichen Symmetrieeoperationen erfüllen. So können 32 verschiedene Punktgruppen festgelegt werden, die die Symmetrieanforderungen erfüllen. Insgesamt werden durch unterschiedliche Basen so 230 Kristalltypen möglich [6]. 1922 faste Ralph W.G. Wyckoff für jede Bravais-Punktgruppe alle möglichen Punktlagen, in Summe 1731, zusammen [7]. Er gab mit

einer Nummer die möglichen äquivalenten Koordinaten an und reichte sie mittels Buchstabe. So beschreibt zum Beispiel $2a$ im kubischen System die äquivalenten Positionen $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Da die Reihung nicht immer schlüssig war, wurden 1935 die International Tables for Crystallography von William H. Bragg, Max von Laue und Carl Hermann herausgegeben [8], auf dessen Nomenklatur sich heute für die Wyckoff-Positionen bezogen wird. Mit der Bezeichnung von Koordinaten mittels Wyckoff Nomenklatur ist es möglich gleiche Elemente innerhalb von Kristallen zu unterscheiden.

2.1.2. Clathrate

Clathrate sind Verbindungen mit kubischen Kristallstrukturen, die in neun verschiedenen Typen vorliegen können [9]. Es sind Strukturen, die im Gerüst K Gastatome G einschließen können. In dieser Arbeit werden ausschließlich auf Typ-I Clathrate G_8K_{46} , speziell der Zusammensetzung $G_8Au_xSi_{46-x}$, eingegangen. Da die meisten Clathrate in dieser Arbeit Barium als hauptsächliches Gastatom beinhalten, werden diese oft kurz als BAS-Clathrate (Ba-Au-Si) bezeichnet.

Typ-I Clathrate gehören der Raumgruppe $Pm-3n$ Nr.223 an. Diese beschreibt eine primitive kubische Einheitszelle. Ausgehend von allein den $2a$ Positionen wäre eine innenzentrierte und somit höher symmetrische Raumgruppe möglich. Die umgebenden Positionen wie zum Beispiel $6d$ sind aber in verschiedene andere Raumrichtungen verdreht, womit keine Translation entlang $\langle 111 \rangle$ möglich ist. Ohne diese Symmetrieoperation ist die Bildung eines innenzentrierten Gitters nicht möglich.

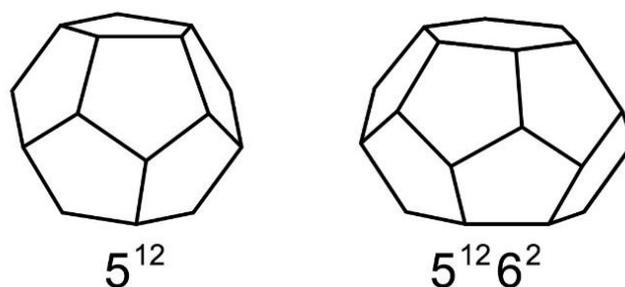


Abb. 2: Käfigformen in Typ I Clathraten (links: Dodekaeder; rechts: Tetrakaidekaeder)

In Typ-I Clathraten existieren zwei Typen von Käfigen deren Form mit 5^{12} und $5^{12}6^2$ bezeichnet werden [Abb. 2]. Die Hauptzahl steht dabei für die Anzahl der Ecken der

Oberflächenformen und die Hochzahl für deren Anzahl. So steht 5^{12} für einen Pentagon-Dodekaeder. Dieser Käfig umgibt den $2a$ Gitterplatz und wird nur von Siliziumatomen an den Wyckoff-Positionen $16i$ und $24k$ gebildet. Die Pentagonflächen des Körpers sind nicht regelmäßig, da neben den vier $16i-24k$ Bindungen auch eine $24k-24k$ Bindung vorliegt, die einen anderen Atomabstand als die anderen hat. Die Fachbezeichnung für diese irreguläre Form eines Dodekaeders ist Pyritoeder, wobei der Einfachheit halber in dieser Arbeit der Käfig nur als Dodekaeder bezeichnet wird. Die zweite Käfigform $5^{12}6^2$ wird als Tetrakaidekaeder bezeichnet und liegt in sechsfacher Form um die $6d$ Position vor. Aufgebaut wird der Käfig durch Goldatome oder Siliziumatome in $6c$ und Silizium in $16i$ und $24k$ Position.

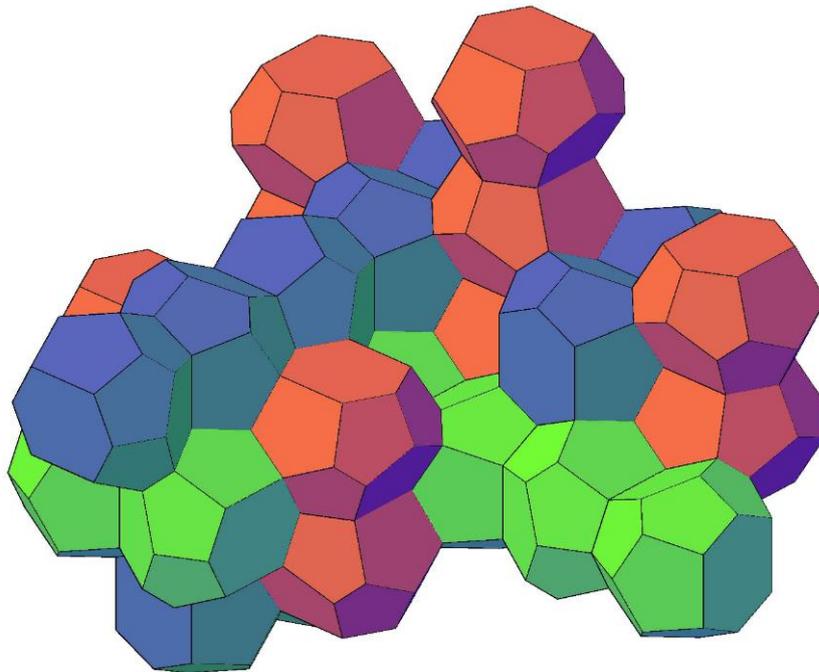


Abb. 3: Anordnung der Tetrakaidekaeder innerhalb des Clathrats farbig je nach Raumrichtung

Die durch diese beiden Körper gebildete Form wird auch als Phelan-Weaire-Struktur [Abb. 3] bezeichnet und ist eine Lösung der Kelvin-Vermutung [10]. Das Kelvin-Problem ist eine 1887 formulierte Fragestellung, die eine Kombination an Körpern gleichen Volumens aber kleinstmöglicher Oberfläche zwischen den Formen fordert. Ein Unterschied bei den untersuchten $G_8Au_xSi_{46-x}$ Clathraten zu einer Phelan-Weaire-Struktur ist, dass die Pentagonoberflächen hier nicht planar sind. Diese Deformationen sind Resultate der unterschiedlicher Bindungslängen zwischen Gold und Silizium im Käfig zu den an sonst reinen Siliziumbindungen eines BAS-

Clathrats. Durch Austausch von Barium mit seltenen Erdelementen werden die Käfige zusätzlich verändert. Auf diese strukturellen Unterschiede wird in dieser Arbeit genauer eingegangen.

2.1.3. Zintl-Konzept

Mit dem Zintl-Klemm-Konzept wird das Elektronenverhältnis in polaren intermetallischen Verbindungen bestimmt. Zintl-Phasen bilden sich speziell bei Strukturen mit Elementen der ersten beiden Hauptgruppen in Kombination mit schwach elektronegativen Elementen aus den Gruppen 11-16. Bei idealer Kristallbildung wäre die Bilanz zwischen den abgegebenen und aufgenommenen Elektronen exakt ausgeglichen. Durch Gitterdefekte oder Dotierungen mit anderen Elementen kann die Ladungsbilanz verschoben werden.

In Clathraten ist das kovalente gebundene Silizium des Gitters neutral, da vier Elektronen abgegeben aber auch aufgenommen werden können. Das Silizium wird bei Clathraten dieser Arbeit teilweise mit Gold ersetzt. Gold wird einwertig in das Clathrat eingebaut, womit drei weitere Elektronen für die vier kovalenten Bindungen von einem anderen Element geliefert werden muss. Als Quelle werden hauptsächlich die beiden abzugebenden 6s-Elektronen, von den in den Käfigen ionisch gebundenen acht Bariumatomen, genutzt. Als Elektronendonatoren können auch andere ein-, zwei oder dreiwertige Atome dienen, wie zum Beispiel Elemente aus der Gruppe der Lanthanide. Bei Gitterfehlstellen □ müssen vier ungesättigte Bindungen kompensiert werden. Die nach der Bilanz verbleibenden Elektronen sind frei beweglich und können am Ladungstransport teilnehmen. Die Berechnung der freien Ladungsträger ist somit bei bekanntem Atomgehalt der Verbindung $\text{Ba}_{8-x}\text{RE}_x\text{Au}_y\text{□}_z\text{Si}_{46-y-z}$ möglich [11].

$$n_e = 2 \cdot (8 - x) + n_{RE} \cdot x - 3 \cdot y - 4 \cdot z \quad (1)$$

n_{RE} beschreibt in (1) die Valenz der seltenen Erden (engl.: Rare Earth) im Clathrat ($n_{RE} = 2;3$). Ist $n_e < 0$ spricht man von einem Material des p -Typs, sonst von n -Typ. Diese Bezeichnung beschreibt ob ein halbleitender Kristall positiv oder negativ leitend ist.

2.2. Röntgenstrukturbestimmung

Die Nutzung von Röntgenstrahlung zur Untersuchung von Kristallen geht auf die Anfänge der modernen Physik zu Beginn des 20. Jahrhunderts zurück. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegt im Bereich der Gitterkonstanten von Kristallen, wodurch eine strukturelle Analyse möglich wird.

2.2.1. Röntgenstrahlung

Elektromagnetische Strahlungen mit Energien im Bereich von 100 eV bis 100 keV werden als Röntgenstrahlen bezeichnet. Photonen in diesem Energiebereich werden häufig bei Elektronwechselwirkungen erzeugt. Ein Elektron kann an dem elektrischen Feld eines Atoms gestreut und abgebremst werden. Der erlittene Energieverlust des Elektrons wird in Form eines Röntgenphotons frei. Bei solchen Stoßprozessen tritt auf Grund der verschiedenen Photonenenergien ein Spektrum der so genannten Bremsstrahlung auf.

Bei dem Stoßprozess kann zusätzlich ein Elektron aus einer der Elektronenhüllen des Atoms herausgeschlagen werden. Wird ein Elektron einer inneren Schale, welche energetisch auf einem niedrigen Niveau liegen, herausgerissen, so füllt ein Elektron eines höheren Energieniveaus dieses Loch auf. Dabei wird ein Röntgenphoton mit der Energiedifferenz der beiden Niveaus abgestrahlt. Da die Energiedifferenz für jedes Niveau und Atom bestimmt ist spricht man von charakteristischen Röntgenstrahlung. Bei der Erzeugung von Röntgenstrahlen entsteht deswegen immer eine Überlagerung des Bremsspektrums mit den Linien der charakteristischen Strahlung. Die Röntgenlinien werden mit dem Namen der Schale des Elektronenlochs, einem griechischem Buchstaben, der angibt aus der wieviel höheren Schale das nachrückende Elektron stammt, sowie einem Zahlenindex, der die Feinstrukturaufspaltung berücksichtigt, benannt. Die größten Energien und somit kleinsten Wellenlängen werden bei Übergängen zum niedrigsten Energieniveau, der so genannten K-Schale, frei. Die Schalen wird am häufigsten vom Elektronen des nächst höheren Niveaus aufgefüllt. Dieser Übergang wird K_{α} -Linie der charakteristischen Röntgenstrahlung genannt und wird am häufigsten für Röntgenuntersuchungen verwendet.

2.2.2. Röntgenröhren

In einer Röntgenröhre werden Elektronen an der Kathode herausgelöst und durch ein elektrisches Feld in Richtung der Anode beschleunigt. Durch Abbremsen der Elektronen in der Anode wird Bremsstrahlung, sowie charakteristische Röntgenstrahlung des Anodenmaterials frei. Der Kathodenstrom, sowie die Feldspannung werden an einem Versorgungsgenerator eingestellt. Die typische Feldspannung liegt bei 30 kV bei einem Kathodenstrom von 30 mA.

Als Anodenmaterial wird häufig Kupfer verwendet, da durch den großen Wärmeeintrag auf Grund des Elektronenstroms, die Anode laufen gekühlt werden muss und Kupfer eine gute thermische Leitfähigkeit hat.

2.2.3. Pulverdiffraktometrie

Bei der Diffraktion von Röntgenwellen an Kristallen können eindeutig strukturelle Parameter des Materials gewonnen werden. Liegen in einer Kristallprobe mehrere verschiedene Verbindungen vor, kann durch pulverisieren der Probe eine statistische Verteilung aller Verbindungen erreicht werden. Die Pulverdiffraktometrie liefert somit eine gleichmäßige Überlagerung der Strukturparameter aller Verbindungen der Pulverprobe.

Die Strukturinformationen werden durch an der Probe gebeugte konstruktiv interferierende Röntgenstrahlen ermittelt. Ein unter dem Winkel θ einfallender Strahl wird an den Gitterebenscharen der Kristallite im Pulver gebeugt. Ein detektierbarer Reflex der Gitterebenschar tritt nur bei konstruktiver Interferenz auf. Dafür muss das n Vielfache der Wellenlänge λ der Wegdifferenz $d \cdot \sin(\theta)$ entsprechen (d Gitterebenenabstand). Diese Bedingung wird Bragg-Gesetz genannt.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (2)$$

Um ein Diffraktogramm zu erhalten wird die Probe unter kontinuierlich variierenden Winkeln bestrahlt und die gebeugte Röntgenstrahlung detektiert. Bei einer Pulverprobe ist die Orientierung der Elementarzellen stochastisch, so dass viele verschiedene Gitterebenen des Kristalls bei zugehörigen Winkel detektiert werden können.

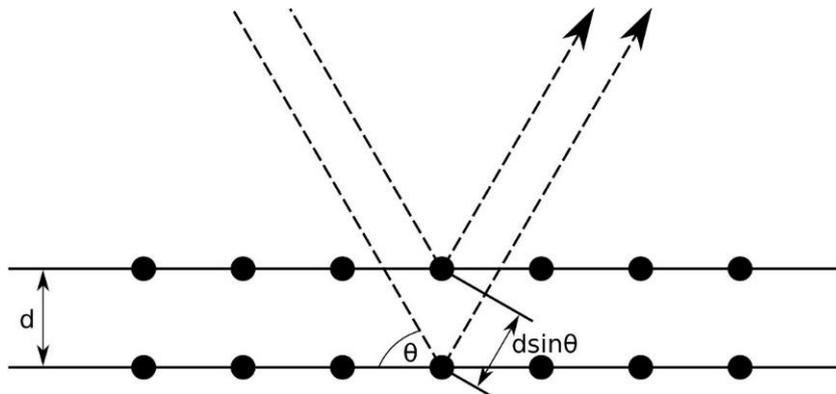


Abb. 4: Strahlengang der Röntgenbeugung unter Bragg-Bedingung (aus Ref. [12])

2.2.4. Auswertung der Pulverdiffraktogramme

In Pulverdiffraktogrammen sind viele Informationen über die Struktur der Probe enthalten. Um eine komplette Strukturanalyse aller Phasen zu erhalten kann die Rietveldmethode genutzt werden. Wird nur eine spezielle Information, wie zum Beispiel die Gitterkonstante, benötigt, kann eine schnellere direkte Fitmethode genutzt werden.

2.2.4.1. Pawley-Fit

Diese Fitmethode dient der Bestimmung der Gitterparameter einer bekannten Phase einer Probe. Aus einem Diffraktogramm werden die Intensität, Breite, Form, sowie die exakte Position der gemessenen Reflexe der Phase angenähert. Hierfür wird nur die Struktur und somit die Reflexrelationen der Phase benötigt. [13]

2.2.4.2. Rietveldverfeinerung

Die Rietveldmethode ist eine Annäherung eines berechneten theoretischen Modells an ein gemessenes Diffraktogramm für eine umfassende strukturelle Analyse aller Phasen einer Probe. Aus einer Rietveldverfeinerung können strukturelle Daten, wie zum Beispiel Gitterparameter, Atompositionen und Besetzungen, und Informationen über die Phasenzusammensetzung gewonnen werden.

Für das Modell müssen die Reflexposition, Intensität und Form an die Messung angepasst werden. Die Einzelreflexform wird dabei von vielen extrinsischen Parametern bestimmt. Neben gerätespezifischen Strahlcharakteristika gehen dort auch die Kristallitgröße und Form, sowie andere Probenpräparationsvariablen, ein.

Die Reflexintensitäten werden durch die Multiplizität des Reflexes, dem Lorentz-Polarisations-Faktor und dem Strukturfaktor, welcher wiederum die Atomlagen im Kristall und den Atomformfaktor berücksichtigt, angenähert. Der Atomformfaktor wird aus der Elektronendichteverteilung eines Atoms berechnet und ist abhängig von der Temperatur, sowie vom Einfallswinkel und der Wellenlänge des Röntgenstrahls. Da der Faktor stark abhängig von der Elektronenanzahl ist, ist es oft nicht möglich benachbarter Elemente zu differenzieren. So war es in einer vorausgegangenen Arbeit zum Beispiel nicht möglich Ba von der seltenen Erde Ce im Clathrat zu unterscheiden [14].

Da für ein genaues Ergebnis alle Phasen bekannt sein müssen, eignet sich die Methode nicht zur Phasenidentifizierung. Oft ist es allerdings ausreichend, optisch die gemessene Reflexposition mit den theoretischen Positionen der erwarteten Phase zu vergleichen, um deren Existenz in der Probe zu verifizieren. Wenn so keine eindeutige Bestimmung möglich ist, kann auf Grund des berechneten Phasenanteils eine Aussage getroffen werden.

Für die Qualität der Anpassung des Modells an die Messung können verschiedene Faktoren herangezogen werden. In dieser Arbeit wird für einen besseren Vergleich nur der gewichtete Profilwert R_{wp} verwendet, wobei bei Werten unter 10 eine aussagekräftige Verfeinerung erzielt wurde.

2.3. Thermische Expansion

Durch anharmonische Effekte steigt die mittlere Auslenkung der Atome von ihrem Gitterplatz mit der Temperatur. Wie in 2.2.4.2 bereits angemerkt, wird auch die Reflexintensität von Diffraktogrammen durch die Temperatur beeinflusst. Dabei wird der Atomformfaktor, der die Elektronenverteilung beschreibt, über den Debye-Waller-Faktor mit der mittleren Auslenkung verknüpft. Bei Annahme, dass die kinetische Energie der Atome durch eine Kombination aus harmonisch a und anharmonischen b Auslenkungen beeinflusst wird, kann die mittlere Auslenkung $\langle u \rangle$ in Abhängigkeit der Temperatur T mit

$$\langle u \rangle = \frac{3b}{4a^2} k_B T \quad (3)$$

berechnet werden. Die Wärmeausdehnung von Körpern wird mit dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizient α_L beschrieben.

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right) \Big|_p \quad (4)$$

Bei einem anharmonischen Potential im spannungsfreien Zustand kann dieser Ausdruck zu

$$\alpha_L = \frac{\gamma C_V}{3B} \quad (5)$$

Transformiert werden. Die Formel (5) beschreibt eine Ausdehnung des Körpers bei konstantem Druck p unter Veränderung der Temperatur T in Richtung L und gilt demnach formal nur für kubische Körper. Anders stellt dieser ein Verhältnis des Grüneisen-Parameters γ , der spezifischen Wärmekapazität C_V eines Körpers und des Kompressionsmodul B (en.: bulk-modulus) dar. Der Kompressionsmodul wird dabei mit

$$B = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T \quad (6)$$

definiert und beschreibt die relative Änderung des Volumens V unter Druckeinwirkung p bei konstanter Temperatur T . Da der Kompressionsmodul im Nenner der Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten steht, kann als grobe Abschätzung angenommen werden, dass starre feste Körper, mit demnach großem B , eine geringe Wärmeausdehnung besitzen.

Zur Beschreibung der thermischen Ausdehnung muss ein anharmonisches Potential verwendet werden. Bei harmonischen Potentialen besteht nur ein Zusammenhang zwischen Druck und Volumen, jedoch nicht mit der Temperatur. Für anharmonische Potentiale gilt

$$C_p - C_V = TVB\alpha_V^2 \quad (7)$$

Verwendet man ein solches Potential, sind auch die Phononenfrequenzen $\omega_{q,r}$ einer Mode q und der Polarisierung r vom Volumen abhängig. Die logarithmische relative Frequenzänderung der Gitterschwingung ist dabei proportional zu Logarithmus der relativen Volumensänderung. Dieser Zusammenhang wird durch den Grüneisen-Parameter γ beschrieben.

$$\gamma_{q,r} = \frac{\partial(\ln \omega_r(q))}{\partial(\ln V)} \quad (8)$$

Der Hauptfaktor für die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung ist allerdings die spezifische Wärmekapazität C_V . In der klassischen Betrachtung ergibt die Ableitung nach der Temperatur T der inneren Energie U für ein Mol das Dreifache der Avogadrozahl N_A und der Boltzmannkonstante k_B .

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = 3N_A k_B \quad (9)$$

Dieser Zusammenhang wird auch als Dulong-Petit-Gesetz bezeichnet. Verwendet man das anharmonische Potential um die Auslenkungen der Atome mit einzubeziehen, kann der gesamte Temperaturbereich berücksichtigt werden.

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \sum_{q,r} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_{q,r}}{e^{\frac{\hbar \omega_{q,r}}{k_B T}} - 1} \quad (10)$$

Für hohe Temperaturen, also $k_B T \gg \hbar \omega_{q,r}$ verhält sich das System klassisch nach dem Dulong-Petit. Für die Betrachtung bei niedrigen Temperaturen $k_B T \ll \hbar \omega_{q,r}$ müssen weitere Näherungen herangezogen werden. Es werden nur die akustischen Phononenzweige ($\omega_q = v_i q$, mit v_i als Schallgeschwindigkeit in Richtung i) herangezogen, da diese energetisch tiefer als die optischen Zweige liegen. Zusätzlich beschränkt sich die Berechnung nur auf die 1. Brillouin-Zone um große q -Werte und somit Periodizitäten zu verhindern. Mit diesen Einschränkungen ergibt sich der Zusammenhang:

$$C_V(k_B T \ll \hbar \omega_{q,r}) \propto T^3 \quad (11)$$

Die Betrachtung von C_V für extreme Temperaturbereiche spiegelt auch den Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten α_L wieder. Manche Materialien weichen jedoch vom klassischen Verlauf ab, da sie teilweise einen negativen Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Ein bekanntes Material für eine solche Anomalie ist Si. [15]

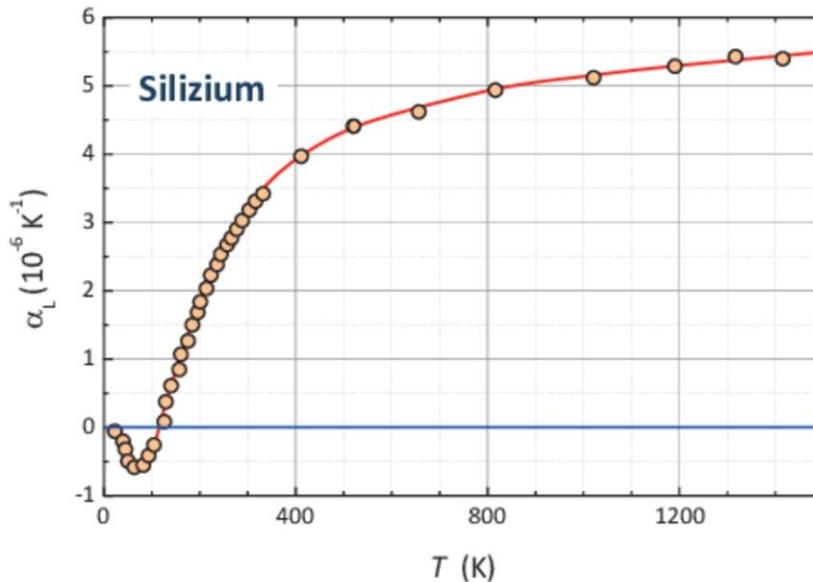


Abb. 5: Anomalie des thermischen Expansionskoeffizienten bei Silizium (aus Ref. [15])

2.4. Thermoelektrizität

Thermoelektrische Module sind physikalisch gesehen Wärmekraftmaschinen. Die Effizienz zur Stromproduktion wird daher mit dem Wirkungsgrad η angegeben. η ist dabei der durch die materialabhängige thermoelektrische Vergleichszahl ZT abgeminderte Carnot-Wirkungsgrad. Aus diesem Grund wird ZT für den Vergleich von Materialien in Bezug auf die thermoelektrische Leistung verwendet.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \cdot T \quad (12)$$

Der Nenner, bestehend aus dem Quadrat des Seebeck-Koeffizienten S und der elektrischen Leitfähigkeit σ , wird auch Power Faktor genannt. Der abmindernde Quotient der Vergleichszahl ist die thermische κ Leitfähigkeit.

2.4.1. Elektrische Leitfähigkeit

Die Bewegung von Elektronen im elektrischen Feld wird durch Stöße untereinander und mit den Atomrümpfen gestört. Die Bewegungsgleichung der Elektronen in einem elektrischen Feld E wird durch das Drude-Modell beschrieben.

$$m \frac{dv}{dt} = -eE - m \frac{v_D}{\tau} \quad (13)$$

Die durch das elektrische Feld E erzeugte Kraft auf die Elektronen der Masse m wird durch den Reibungsterm abgemindert. Dieser berücksichtigt die Stöße der sich mit Driftgeschwindigkeit v_D bewegendem Elektronen während der Relaxationszeit τ . Die Driftgeschwindigkeit ist auch in der Definition der elektrischen Stromdichte I_e enthalten.

$$I_e = -env_D \quad (14)$$

Unter Annahme eines zeitlich konstanten Stroms kann die stationäre Lösung der Drude-Gleichung (13) mit der Stromdichte in Verbindung gebracht werden.

$$I_e = \frac{e^2 n \tau}{m} E \quad (15)$$

Daraus kann ein Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit definiert werden.

$$\sigma \equiv \frac{I_e}{E} = \frac{e^2 n \tau}{m} \quad (16)$$

Dieser lässt sich durch einführen der Beweglichkeit $\mu = e\tau/m$ vereinfachen [15].

$$\sigma = ne\mu \quad (17)$$

Die bisherige Betrachtung bezieht sich auf das klassische Modell zur Beschreibung von Elektronen. In Festkörpern wird im Allgemeinen das Bändermodell genutzt. Gleichung (18) zeigt den Übergang vom klassischen zum semiklassischen Modell,

welches die Bandstruktur mit den Transporteigenschaften des Festkörpers verknüpft.

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \mathbf{v} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} \rightarrow v_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (18)$$

Auf Grund der Krümmung der Bänder muss zusätzlich die effektive Masse der Elektronen berücksichtigt werden.

$$m^*(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{\frac{d^2 \varepsilon_n(\mathbf{k})}{dk^2}} \quad (19)$$

2.4.2. Wärmeleitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit κ wird durch Beiträge der Elektronen κ_{el} und des Gitters κ_{ph} bestimmt.

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} \quad (20)$$

In Festkörpern ist die Wärmeleitfähigkeit durch die Verknüpfung von Wärmestromdichte I_h und Temperaturgradienten ∇T definiert.

$$I_h = -\kappa_{ca} \nabla T \quad (21)$$

In einem nicht leitenden Stoff wird der Wärmetransport durch Phononen erzielt, die für einen Impulsübertrag zwischen den Atomen sorgen. Ein Wärmestrom findet dann statt, wenn sich das System nicht im Gleichgewicht befindet. Dafür wird ein zeitlich konstanter Strom an Phononen $\langle n \rangle$, der durch die Boltzmann-Transportgleichung beschrieben werden kann, angenommen. So kann die Wärmestromdichte in eine Raumrichtung als Änderung der Temperatur der Phononenzahl bei Gleichgewicht $\langle n \rangle^0$ berechnet werden.

$$I_{h,x} = -\frac{1}{3V} \sum_{q,r} \hbar \omega \tau v^2 \frac{\partial \langle n \rangle^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (22)$$

Mittels des Ausdrucks für C_V (10) und der Definition der mittleren freien Weglänge $l = v\tau$ kann durch einsetzen in (21) ein Ausdruck für die Wärmeleitfähigkeit der Gitters gewonnen werden.

$$\kappa_{ca} = \frac{1}{3} C_V v l \quad (23)$$

Für die thermische Leitfähigkeit des Gitters sind die spezifische Wärme des Gitters und die Phononengruppengeschwindigkeit v die bestimmenden Faktoren. Die Wärmeleitfähigkeit ist dabei auch stark von der Temperatur abhängig. Sowohl die spezifische Wärmeleitfähigkeit als auch die mittlere freie Weglänge ändert sich mit der Temperatur.

Bei Clathraten treten auf Grund der Struktur mit den in Käfige eingeschlossene „Rasselatome“ spezielle Phänomene auf, die die Wärmeleitfähigkeit reduzieren. So sorgt die Kopplung der akustischen Phononen des Gitters mit den anharmonischen Schwingungen der Gastatome für eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit bei, die bei tiefen Temperaturen sogar die Wärmeleitfähigkeit dominiert [16]. Des Weiteren kommt es durch die schwach gebundenen Gastatome zu niederenergetischen „rattling modes“ (Rasselmoden) im Bereich akustischer Phononen. Es kommt hier zur Wirkung des „avoided crossings“ (Kreuzungsverhinderung) der Phononezweige, wodurch die akustischen Phononenzweige abgeflacht und dadurch die Gruppengeschwindigkeit der Phononen reduziert wird [17]. Zusätzlich kommt es hier zur Hybridisierung der „rattling modes“ mit den akustischen Phononenzweigen wobei die Gruppengeschwindigkeit der Phononen weiter gesenkt wird. Dieser Tiefpassfilter-Effekt funktioniert jedoch nur für höherenergetische Phononen [18].

Die Wärmeleitfähigkeit für Elektronen kann auf gleiche Weise berechnet werden wie für das Gitter, da auch hier die Gleichung (21) gilt.

$$\kappa_e = \frac{1}{3} c_V v^2 \tau \quad (24)$$

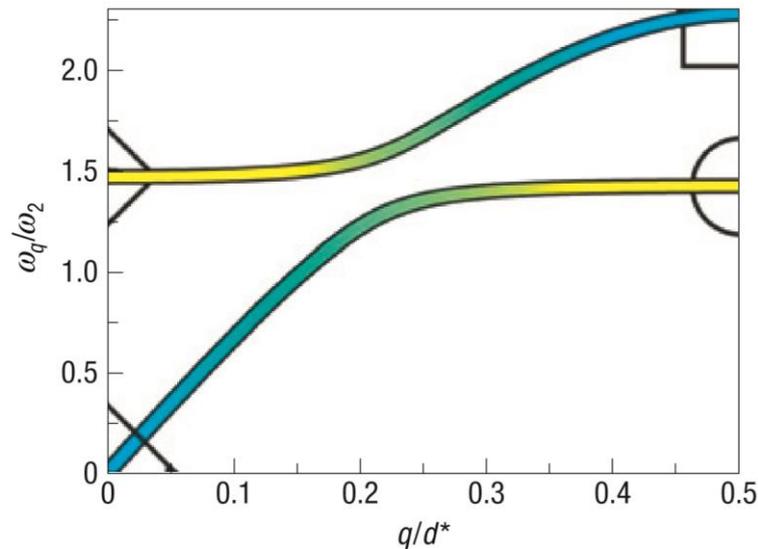


Abb. 6: „Avoided Crossing“ der „rattling Modes“ und des akustischen Phononenzweigs (aus Ref. [17])

Unter Ausnützung der spezifische Wärme für Elektronen

$$c_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{n k_B^2}{E_F} T \quad (25)$$

und der Definition

$$v^2 = v_F^2 = \frac{2E_F}{m} \quad (26)$$

kann der Ausdruck für die thermische Leitfähigkeit durch ein Elektron angegeben werden. [15]

$$\kappa_e = \frac{\pi^2}{3} \frac{n k_B^2 \tau}{m} T \quad (27)$$

2.4.3. Seebeck-Koeffizient

Durch einen Temperaturgradienten ∇T kommt es wegen einer Ladungsverschiebung innerhalb eines Körpers, zu einem elektrischen Feld E . Der

Seebeck-Koeffizient S beschreibt damit die thermoelektrische Spannung unter Temperaturänderung eines Materials.

$$E \equiv S \nabla T \quad (28)$$

Durch die unterschiedlichen Temperaturen im Körper sind auch die Driftgeschwindigkeiten der Elektronen nicht mehr mittelbar und es kommt zu einer Diffusionsgeschwindigkeit. Der entgegenwirkende Effekt dieser Ladungsverschiebung ist ein elektrisches Feld, das einen entgegenwirkenden Driftstrom aufbaut, der das System ins Gleichgewicht bringt.

$$\frac{1}{3} \frac{d}{dT} \left(\frac{mv^2}{2} \right) \nabla T + eE = 0 \quad (29)$$

Unter Verwendung der spezifischen Wärmekapazität pro Teilchen

$$\frac{C_V}{n} = \frac{d}{dT} \left(\frac{mv^2}{2} \right) \quad (30)$$

kann der Seebeck-Koeffizient nach (28) angegeben werden.

$$S = -\frac{1}{3ne} C_V = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{6 e E_F} \quad (31)$$

Mit der Fermi-Energie von Gasen von nicht wechselwirkenden Fermionen

$$E_F = \frac{h^2}{16m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \quad (32)$$

wird der Koeffizient in Verbindung mit der Ladungsträgerkonzentration n gebracht [15].

$$S = -\frac{8\pi^2 k_B^2}{3 e} mT \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (33)$$

2.4.4. Figure of Merit

Die Faktoren der thermoelektrischen Vergleichszahl ZT (12) sind alle unterschiedlich durch die Ladungsträgerkonzentration beeinflusst. So steigt die elektrische Leitfähigkeit σ stark mit der Anzahl der Träger, während die thermische Leitfähigkeit κ erst bei größeren Konzentrationen anzuwachsen beginnt. Der Seebeck-Koeffizient hingegen sinkt, da mit steigender Ladungsträgerkonzentration (carrier concentration) das zur Kompensation elektrische Feld sinkt. Die Vergleichszahl bildet so ein Maximum aus [Abb. 7].

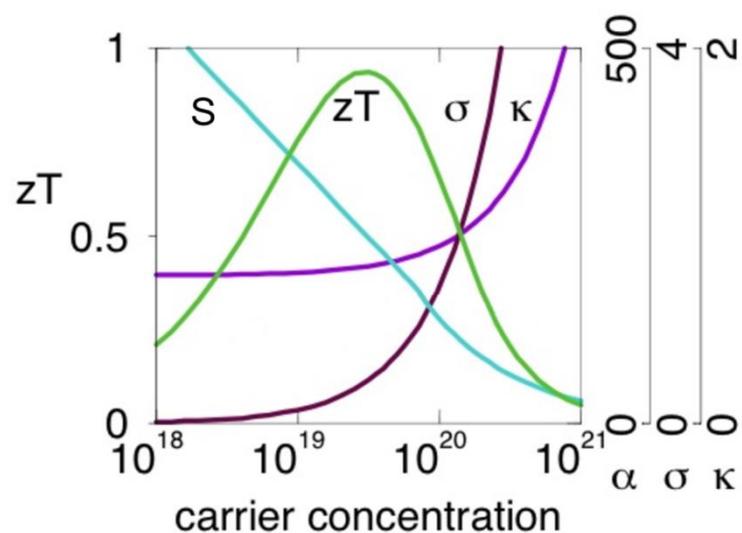


Abb. 7: Thermoelektrische Größen unter Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration (carrier concentration) (aus Ref. [19])

Das Maximum der Vergleichszahl ZT kann somit über die Optimierung der Ladungsträgerkonzentration erfolgen. Eine Möglichkeit diese in einer Probe zu messen bietet der Hall-Effekt.

2.5. Hall-Effekt

Die Bewegung v von Elektronen kann durch elektrische und magnetische Felder verändert werden. Die aus den Feldern auf das Elektron wirkende resultierende Kraft F wird als Lorentz-Kraft bezeichnet.

$$\vec{F} = q \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (34)$$

Stehen E- und B-Feld normal zueinander lässt sich der Hall-Effekt beobachten. Dieser beschreibt die Ablenkung eines elektrischen Stroms durch ein Magnetfeld. Durch diesen einseitigen Ladungsunterschied resultiert ein elektrisches Feld. Wird zum Beispiel ein E-Feld in x-Richtung und ein B-Feld in z-Richtung angelegt, so werden nach dem Kreuzprodukt in (34) die Ladungsträger je nach Ladung in positive oder negative y-Richtung abgelenkt.

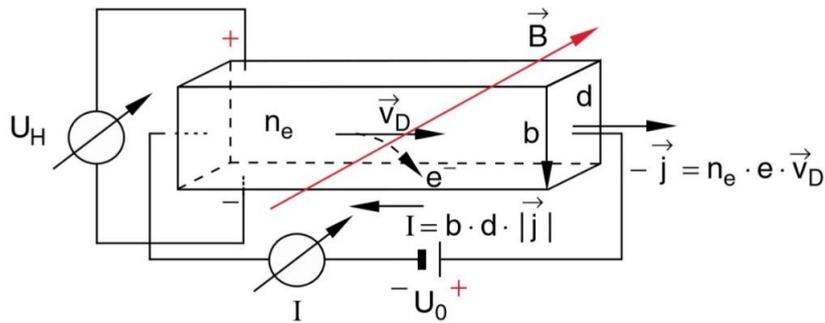


Abb. 8: Messung der Spannung des Hall-Effekts (aus Ref. [20])

Dies führt zu einer erhöhten Konzentration der Elektronen an einer Seite und somit zu einer Spannungsdifferenz. Ist das System stabilisiert, wirkt das entstandene E-Feld exakt der ablenkenden Kraft entgegen.

$$E_y = v_x B_z \quad (35)$$

Mit dem allgemeinen Ausdruck für die Stromdichte $\vec{j} = nq\vec{v}$ kann die Gleichgewichtsbedingung auf diese Weise beschrieben werden.

$$E_y = \frac{1}{nq} j_x B_z \rightarrow R_H j_x B_z \quad (36)$$

So kann auch die Hall-Konstante R_H definiert werden. Wird die Stromdichte mittels dem Strom I der auf einen bestimmten Leiter mit Abmessungen für Breite b und Dicke d , was dem Querschnitt in x-Richtung entspricht, ($\vec{j}_x = I/bd$) bezogen kann die Hall-Spannung U_H berechnet werden [15].

$$U_H = R_H \frac{IB_z}{d} \quad (37)$$

3. Probenpräparation und Messung

3.1. Probenherstellung und Bearbeitung

Vor der Probenherstellung werden die als Ausgangsstoffe dienenden Reinelemente, im passenden Mengenverhältnis zur gewünschten Stöchiometrie der fertigen Probe, eingewogen. Bei leicht oxidierenden Elementen geschieht dies unter einer Argon Schutzatmosphäre. Für die Einwaage werden kleinere Stücke abgesägt, gezwickt, oder gebrochen und mit einer Feile nachbearbeitet um die Oxidationsschicht zu entfernen und das exakt benötigte Gewicht zu erreichen.

3.1.1. Induktionsschmelzen

Dieses Verfahren bezeichnet das Schmelzen von Proben durch die Induktion von Wirbelströmen in einem im Hochfrequenzbereich alternierenden Magnetfeld. Es wird verwendet um verschiedene Reinelemente zu einer polykristallinen Probe zusammenzuführen.

Um einer intermetallischen Verbindung des Probenmaterials mit dem des Tiegels vorzubeugen, wird die Technik des kalten Tiegels angewandt. Durch laufende Kühlung des Tiegels wird ein Aufschmelzen an der Kontaktfläche mit der Probe und damit eine Reaktion verhindert. Die Ausgangsstoffe werden in Vertiefungen an der Außenseite eines, innen laufend gekühlten, Kupferrohres eingebracht. Diese Kupferrinne wird in ein Quarzrohr geschoben und das Rohr evakuiert. Vor dem Schmelzprozess wird das Quarzrohr mit Schutzgas gespült und anschließend gefüllt. Die gesamte Konstruktion wird durch eine um die Quarzröhre herumlaufende Spule geführt. Diese Spule wird durch einen Hochfrequenzgenerator mit Wechselstrom gespeist und erzeugt im Inneren ein Magnetfeld. Elektrisch leitfähige Komponenten werden dabei durch Wirbelstromverluste aufgeheizt und letztendlich zum Schmelzen gebracht. Durch Wärmeübertrag dieser Komponente können auch nichtleitende Bestandteile geschmolzen werden. Um eine Homogenität der zu schmelzenden Komponenten in der Probe sicherzustellen, wird die Probe in mehreren Wiederholungen zerbrochen und neu geschmolzen.

3.1.2. Tetra-Arc-Furnace

Im Tetra-Arc-Furnace können durch Lichtbogenschmelzen Proben behandelt oder erzeugt werden. Der Ofen besteht aus einem Probentiegel und vier justierbaren Wolframelektroden, die sich in einer mit Schutzgas gefüllten Kammer befinden. Die Probe wird in den Tiegel oder in eine in den Tiegel eingebrachte Halterung in die geöffnete Kammer eingebaut. Die Kammer wird anschließend evakuiert und mit Argon als Schutzgas gefüllt. Durch leichten Unterdruck des Schutzgases und Zuspitzen der Elektroden vor dem Schließen, wird die Bildung des Lichtbogens begünstigt. Die Plasmaentladung des Lichtbogens entsteht bei Einschalten der Stromversorgung der einzelnen Elektroden. Durch Vergrößern des individuellen Elektrodenstroms kann die Schmelzleistung erhöht werden. Um eine Reaktion der Probe mit dem Tiegel oder der Halterung zu verhindern, sind beide in Kupfer für eine gute thermische Leitfähigkeit ausgeführt und laufend mit Wasser gekühlt. Der Tiegel samt Halterung kann während des Schmelzprozesses gedreht werden, wobei hier auf eine eventuelle Exzentrizität zu achten ist.

3.1.3. Spiegelofen

In diesem Ofen wird das Zonenschmelzverfahren angewandt. Dabei wird Licht von Glühlampen durch Konkavspiegel auf einen schmalen Bereich einer polykristallinen Probe fokussiert, um das Material dort aufzuschmelzen. Diese Schmelzzone wird langsam über polykristallines Material geführt, um daraus einen Einkristall zu erzeugen.

Bei dieser Technik wird somit kein Tiegel benötigt. Die Schmelzzone wird allein durch die Oberflächenspannung der Schmelze stabilisiert. Das polykristalline Ausgangsmaterial wird in der Induktionsschmelzanlage in Stabform geschmolzen. Für die Versuchsdurchführung werden ein Basisstab und ein Zugstab benötigt. Die Separation in zwei Stäbe ist notwendig, da nur so das Material in den Ofen eingebracht werden kann. Das kürzere Basisstück wird in eine Halterung eingesetzt und mittels Rhodiumdrahtes befestigt. In dem Zugstab wird mittels Drahtsäge eine Nut gefräst, um das Anbringen einer Drahthalterung zu erleichtern. Diese Halterung wird benötigt, um den Zugstab mittels Bügel an einem Hacken im Ofen anbringen zu können. Mittels des Drahtbügels kann auch die Zentrierung des Stabs unter Rotation verändert werden. Während der Versuchsdurchführung ist also der Zugstab frei schwebend über dem Basisstab aufgehängt. Dieser Aufbau ist von

einer Quarzröhre umschlossen. Um die Quarzröhre sind vier Hohlspiegel mit Glühlampen im Zentrum angebracht. Mittels dieser Spiegel wird das Licht der Glühlampen durch die Quarzröhre auf die Probe gebracht. Durch Änderung des Lampenstroms kann die Schmelzleistung verändert werden. Das Innere der Röhre wird über mehrere Tage für die Erreichung eines Hoch-Vakuums evakuiert und mit Argon-6N-Schutzgas gefüllt. Bei der Versuchsdurchführung wird kein Vakuum sondern eine inerte Atmosphäre verwendet um den Innendruck in der Quarzröhre zu erhöhen. Dadurch wird vermieden, dass Verbindungen mit niedrigen Dampfdrucks plötzlich ausgasen und dadurch die Schmelze destabilisieren. Zudem wird auch der Wärmeabtransport durch Konvektion möglich.

Für die Versuchsdurchführung werden der Zugstab und die Basis auf Höhe des Filaments der Glühlampen in Berührung gebracht. Die Lampenleistung wird dann bis zum Schmelzen des Materials erhöht. Dabei muss darauf geachtet werden, dass der Stab vollständig durchgeschmolzen ist, ohne dass dabei die Schmelzzone zu breit wird. Wird die Zone zu breit, reicht die Oberflächenspannung nicht mehr aus um die Schmelze zu halten und läuft ab. Krustenbildung an der Oberfläche kann dabei die Breite der Schmelzzone größer wirken lassen, als sie wirklich ist. Zur Verbesserung der Durchmischung in der Schmelze und zur Überprüfung der Durchschmelzung, können Zug und Basisstab gedreht werden.

Die Schmelzzone wird dann mit geringer Geschwindigkeit den Zugstab entlang geführt, indem die Stabkonstruktion im Ofen nach unten gefahren wird. Die thermische Stabilisierung der Schmelzzone wird durch Wärmeleitung entlang der Stäbe, Konvektion des Schutzgases und Wärmeabstrahlung erzielt. Aus diesem Grund muss die Heizleistung mit Voranschreiten des Experiments gesenkt werden, da sich der Zugstab immer mehr verkürzt und somit weniger Material für Wärmeabfuhr vorhanden ist. Ist der Zugstab auf die Minimallänge geschrumpft, wird dieser bei gleichbleibender Leistung gestoppt, während er Kristall auf dem Basisstab weiter nach unten gefahren wird. Auf diese Weise der Kristall aus der Schmelze gezogen ohne ihn in thermischen Schock durch aufheizen oder plötzliches Abkühlen zu versetzen. Zudem ist die Trennung der Stäbe auf diese Weise durchgeführt, da für den Ausbau wieder zwei Teile benötigt werden.

Der gezüchtete Kristall wird nach dem Versuch vom Basisstab getrennt, geschnitten und weiter untersucht. Die Basis kann für weitere Versuche verwendet werden,

wohingegen der Rest des Zugstabs auf Grund der veränderten Zusammensetzung für weitere Versuche unbrauchbar wird.

3.2. Messgeräte und Techniken

3.2.1. Röntgendiffraktometer

Für die Pulverdiffraktometrie muss der Probenkristall zuerst mit einem Handmörser zu einem möglichst gleichmäßigen Pulver verrieben werden. Das Pulver wird dann auf einen geeigneten Probenträger gestreut und leicht angedrückt. Um die Haftung auf dem Probenträger zu verbessern, kann Vaseline oder eine leicht verdampfendes organischen Lösungsmittel verwendet werden.

In dieser Arbeit wurde mit verschiedenen Röntgendiffraktionsgeräten gearbeitet. Die verwendeten Geräte unterscheiden sich in ihrer technischen Ausführung, jedoch nicht im Aufbau und Methode. So nutzen alle Geräte die Cu-K α -Linie und verwenden einen Messaufbau in Bragg-Brentano-(θ - θ)-Geometrie [21]. Hierbei werden der einfallende Strahl und der Detektor symmetrisch in einem Halbkreis, mit der Probe im Zentrum, bewegt. Vorteil dieses Aufbaus ist neben hohen Intensitäten, dass die Probe ungestört und horizontal bleibt, womit Veränderungen der Probe während dem Messen verhindert werden.

In das am Institut für Festkörperphysik (IFP) stehende Siemens D5000 werden die Proben auf einer Glasplatte präpariert. Das Gerät ist mit einem Punktdetektor ausgestattet, welcher nur die Beugungsintensität bei gleichem Winkel θ misst. Die PANalytical Geräte X'Pert II und III des Röntgenzentrum der TU Wien nutzen Liniendetektoren, die zeitgleich mehrere Beugungswinkel erfassen können. Dadurch kann die Messzeit erheblich verkürzt werden. Diese Geräte verwenden auch eigene Probenhalter. Für das X'Pert II wird das Probenpulver auf ein Si-Plättchen aufgetragen und in einem Probenhalter befestigt. Dieser kann während der Messung rotiert werden um eine bessere Statistik zu erhalten. Beim X'Pert III Instrument können verschiedene Messkammern verwendet werden, so kommen hier jeweils unterschiedliche Probenhalter zur Anwendung. Zum Einsatz kam in dieser Arbeit die Oxford Cryosystems PheniX Kühlkammer. Der Probenhalter ist hier zwecks möglichst guter Wärmeleitung in Kupfer ausgeführt.

3.2.2. Elektronenmikroskop

Die Untersuchung von Proben mittels Elektronenstrahl ermöglicht eine Bildgebung verschiedener Phasen, sowie die Quantifizierung derer Bestandteile. Für die Darstellung des Kontrasts der Phasen wird ein Elektronenstrahl über einen möglichst ebenen Bereich der Proben geführt und die rückgestreuten Elektronen untersucht. Die Probe wird dabei sozusagen mit Elektronen gescannt (SEM, Scanning-Electron-Microscopy). Der Kontrast der Phasen kommt dadurch zu Stande, dass schwerere Elemente mit mehr Elektronen eher die Intensität des Primärstrahls rückstreuen als leichtere Atome. Die Auflösung der Aufnahmen hängen dabei nicht von den Bauteilen des Geräts sondern, von der Wellenlänge der verwendeten Elektronen und der Größe des Fokussierpunkts. Auch die Interaktion mit dem Probenmaterial verringert die Auflösung.

Eine qualitative Analyse der Proben wird durch die durch den Elektronenbeschuss erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung möglich. Die Quantifizierung der Elemente wird durch das Peakflächenverhältnis bestimmt. Das Ergebnis ist dabei von der Probenoberfläche und den beinhalteten Elemente abhängig.

Die für diese Arbeit gemachten Analysen wurden an einem Philips XL30 ESEM durch Mitarbeiter des Instituts für Festkörperphysik durchgeführt.

3.2.3. Elektrische Transportmessungen

3.2.3.1. Tieftemperaturmessungen

Die Messung im niederen Temperaturbereich des elektrischen Widerstands und des Hall-Widerstands und unter variabler Magnetfeldeinwirkung wurde mit dem PPMS (Physical Property Measurement System) der Firma QuantumDesign durchgeführt.

Für die Messung wird ein möglichst einphasiges Probenstück in Form eines Quaders geschnitten und mit der breitesten Fläche auf einen Messpuck geklebt. Das Messboard dient zum späteren Einsetzen in die Messvorrichtung und beinhaltet einen Anschlusspunkt für alle benötigten Kontaktpunkte von der Probe. Zur Verbindung der Probe mit dem Puck dient ein Platindraht, der mittels Kurzschlussweißens angebracht wird. Es werden in Längsrichtung vier Kontakte für die elektrische Widerstandsmessung und in der Mitte der Probe an gegenüberliegenden Seiten Kontakte für die Hall-Messung fixiert.

Das Messboard wird an dem sich in einem Rotator befindlichem Puck befestigt. Die gesamte Konstruktion ist an einem thermisch gut isolierten Messstab befestigt und wird so in den Kryostaten eingelassen.

Im Kryostaten kann die Probe von Raumtemperatur bis auf 2 K gekühlt werden, während der elektrische Widerstand gemessen wird. Durch zusätzliches Anlegen eines, bis zu 9 T starken, Magnetfeldes kann die Hallspannung gemessen werden. Eine eventuelle Ungleichheiten der Kontakte an beiden Seiten kann durch rotieren um 180° in Längsrichtung und abermaligem Messens ausgeglichen werden.

3.2.4. Hochtemperaturmessungen

Die Messungen des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 350°C wurden mit einem ULVAC Zem-3 durchgeführt. Dabei wird ein Probenstück in Längsrichtung zwischen zwei Metallkontakten eingeklemmt. Über diese Kontakte wird ein Strom durch die Probe geleitet und durch aufheizen eines Kontakts ein Temperaturgradient angelegt. An der Längsseite werden zusätzlich zwei Kontakte zur Messung des Spannungsabfalls und des Temperaturunterschieds entlang der Probe angebracht. Diese Konstruktion wird mit einem Hitzeschild geschützt in einen Ofen eingefahren, welcher nach evakuieren mit einer dünnen Heliumatmosphäre gefüllt wird. Die Messprozedur wird bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, welche durch den Ofen erreicht werden.

Bei verschiedenen Temperaturen an den Enden der Probe wird bei angelegtem Strom und gleichzeitiger Messung der Spannung der elektrische Widerstand bestimmt. Wird kein Strom angelegt, kann trotz allem ein Thermostrom gemessen werden, aus dem mit dem jeweiligen Widerstand die Thermospannung berechnet wird und schließlich der Seebeck-Koeffizient. Es werden mehrere Temperaturgradienten bei jeder mittleren Temperatur gemessen und gemittelt um eine genauere Messung zu erhalten.

4. Strukturelle Veränderungen in BAS-Clathraten durch Substitution mit seltenen Erden

In einer zu dieser Arbeit vorausgehenden Projektarbeit des Autors wurden bereits die Gitterkonstanten verschiedener BAS-Clathrate mit verschiedenen seltenen Erden analysiert [14]. Obwohl der Gehalt an seltenen Erden auf Grund ihrer mit Barium ähnlichen Elektronenzahl mit Röntgenmethoden nicht bestimmt werden konnte, war es möglich das Verhältnis von Gold und Silizium im Clathratgerüst zu bestimmen. Dabei konnte festgestellt werden, dass mit steigendem Goldanteil die Gitterkonstante abnimmt. Da Gold einen größeren ionischen Radius als Silizium hat, wäre bei einem größeren Goldgehalt jedoch eine größere Gitterkonstante zu erwarten. Dieser Zusammenhang wurde in einer anderen Arbeiten ermittelt [22; 23]. Die Begründung für diesen Widerspruch ist der Einbau der seltenen Erden in das Clathrat. Diese haben einen kleineren ionischen Radius als Barium und senken somit mit steigendem Gehalt die Gitterkonstante. Gleichzeitig mit dem Einbau von meist dreiwertigen seltenen Erden steigt auf Grund der Änderung der Ladungsbilanz der Goldgehalt im Clathrat [2], der jedoch den Schrumpfeffekt nicht zu korrigieren vermag.

Der Einfluss der Zusammensetzung der Seltenerdclathrate auf die Gitterkonstante ist somit bekannt [1]. Bisher wurde jedoch kaum auf die Verzerrungen der Einheitszelle eingegangen. In dieser Arbeit wurden nun die Atomkoordinaten mittels Rietveldmethode ermittelt und die Gesetzmäßigkeiten in Verbindung mit der Clathratzusammensetzung bestimmt.

4.1. Gehalt an seltenen Erden

Der Anteil der seltenen Erden im Clathrat hat nicht nur Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften sondern auch auf die Gitterkonstante und die restliche Zusammensetzung. Steigt der Gehalt der dreiwertigen seltenen Erden im Clathrat, so steigt auch im Verhältnis dazu der Anteil an Gold um die Ladungen zu kompensieren. Beide Atomanteile wirken sich auf die Gitterkonstante aus, da deren ionische Radien sich von den ersetzten Atomen unterscheiden. So ist der ionische Radius der seltenen Erden geringer als jener von Barium, und somit ist eine Verkleinerung der Gitterkonstante zu erwarten [Abb. 9] Gegengleich dazu steigt durch die Ladungskompensation der Anteil an Gold, welches größer als das

ersetzte Silizium ist. Der Einbau des größeren Golds wird durch die kleineren seltenen Erden somit kompensiert.

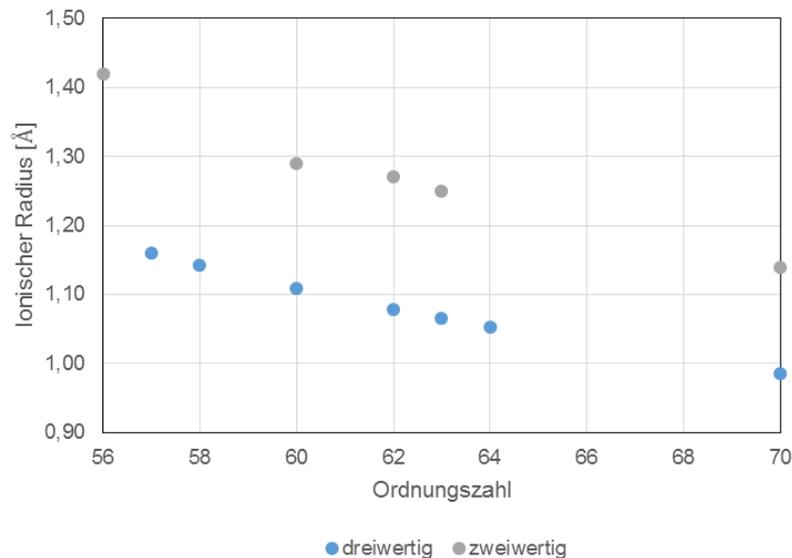


Abb. 9: Zwei und dreiwertige ionische Radien von seltenen Erden

Um die Trends der Clathrate innerhalb der Gruppe der seltenen Erden besser einschätzen zu können, wurden zur Untersuchung zusätzlich zu den Clathraten aus [14] auch Eu- und Gd-Clathrat gemessen und Rietveldverfeinerungen durchgeführt. Die genauen Ergebnisse sind in Anhang A Rietveldverfeinerungen aufgelistet. Da der Gehalt an seltenen Erden durch XRD-Untersuchungen nicht ermittelbar war, wurden von den gleichen Proben die Ergebnisse von EDX-Messungen herangezogen. Für die La-Clathrat Probe aus [14] wurde nie eine EDX-Untersuchung durchgeführt, weshalb für den Vergleich der seltenen Erdgehalte die EDX-Messungen aus [1] stellvertretend für La-Clathrat verwendet wurden.

Die Ergebnisse der beiden Untersuchungsmethoden XRD und EDX weichen je nach Probe bei Gold um $\pm 7\%$ und bei Silizium um $\pm 1,5\%$ ab. Dies ist Großteils der Messmethode geschuldet. Während bei XRD die Messung automatisch eine Mittelung über die Probe darstellt, muss bei EDX ein Mittelwert aus einzelnen Messpunkten berechnet werden, die nur die Oberfläche an diesen Punkten repräsentiert. Trotz der abweichenden Werte beider Methoden, war dies die einzige Möglichkeit den Gehalt an seltenen Erden zu bestimmen.

Seltene Erde	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb
Ordnungsz.	56	57	58	60	62	63	64	70
Ion. Radius [Å]	1,42	1,16	1,143	1,109	1,079	1,25	1,053	0,985
Probenname	Bcpas52+59	Bcpas40	Bcpas73	Bcpas75	Bcpas76	Bcpas99	Bcas05	Bcpas90
Gitterkons. [Å]	10,411	10,395	10,395	10,403	10,406	10,394	10,415	10,409
Atomanteil								
Ba	-	6,99	6,93	7,14	7,31	6,51	7,53	7,44
Seltene Erde	-	1,23	0,83	0,62	0,44	1,41	0,17	0,16
Au	-	5,92	5,3	5,13	5,08	5,35	5,37	4,8
Si	-	39,01	40,95	41,11	41,17	40,73	40,93	41,6

Tab. 1: Probenzusammensetzung gemessen mit EDX von verschiedenen Clathraten mit seltene Erden

Wichtiger Indikator für Veränderungen im kubischen Gitter ist der Gitterparameter a aus den Rietveldverfeinerungen. Bei dessen Vergleich mit dem Gehalt an seltenen Erden im jeweiligen Clathrat konnte eine Korrelation festgestellt werden.

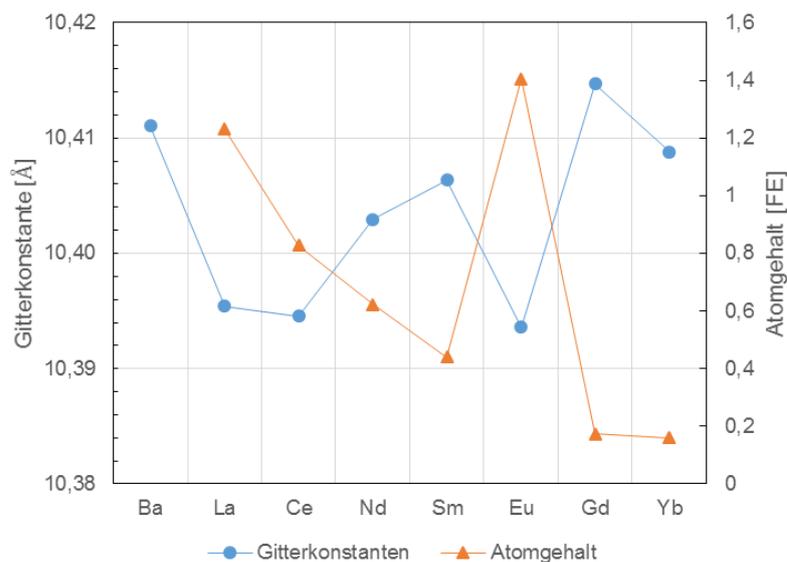


Abb. 10: Vergleich der Gitterkonstanten zu Gehalt an seltenen Erden

Der in Abb. 10 erkennbare Trend ist, dass mit steigendem Anteil an seltenen Erden und somit auch weniger Gold, die Clathrateinheitszellen kleiner werden. Dies wird durch das zweiwertige Europium verdeutlicht, das den Trend des sinkenden seltenen Erdgehalts durchbricht und damit auch eine geringere Gitterkonstante aufweist. Auf dieses zweiwertige Clathrat wird in Kapitel 6.1 genauer eingegangen. Die Proben mit Ce und Gd weichen bei der Gitterkonstanten vom Trend ab, was

jedoch durch die Herstellung bedingten Schwankungen des Goldgehalts erklärt werden kann.

Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Verhältnis des Goldgehalts zum Anteil an seltenen Erden und deren Wertigkeit im Clathrat ist somit bekannt. Mit unterschiedlichen Gitterkonstanten ist auch eine Veränderung der Atompositionen verbunden. So verkleinert sich der Käfig je nach ionischem Radius der seltenen Erde. In wie weit dieser Gastatomaustausch die jeweiligen Käfige verändert soll nun in Zusammenhang mit den jeweiligen seltenen Erden gesetzt werden.

4.2. Käfigradius und freier Raum der Gastatome im Käfig

Die Gastatome von Clathraten können große Auslenkungen um ihre Atomposition erfahren, da der Käfig im Vergleich zu den normalen Koordinationssphären sehr groß ist. Der theoretische freie Raum um die Gastatome kann dabei als Vergleichszahl verschiedener Clathrate dienen, um die Verzerrungen des Käfigs zu beschreiben.

Um die einzelnen Atompositionen besser unterscheiden zu können wird die Wyckoff-Notation verwendet. Die Wyckoff-Notation beschreibt mit einer Zahl die Multiplizität der Gitterposition und mit einem Buchstaben den definierte Koordinatensatz. Auf diese Weise kann jede Gitterposition eindeutig identifiziert und benannt werden.

Auf Grund der annähernden Kugelform des Käfigs werden oft nur die Radien und Bindungslängen verwendet anstatt des Volumens. In der Arbeit von Suekuni et al. [24] wird eine Formel zu Berechnung der Kugelschichtdicke des freien Raums d_{free} zwischen dem Gastatom und den Käfigatomen angegeben:

$$d_{free} = R_{cage} - r_{host} - r_{guest} \quad (38)$$

Diese Formel wurde für die Tetrakaidekaeder-Käfige gestaltet und definiert R_{cage} als Abstand des Zentrums des Gastatoms in $6d$ zur Position $24k$, r_{host} als den kovalenten Radius des Käfigatoms und r_{guest} als den ionischen Radius des Gastatoms.

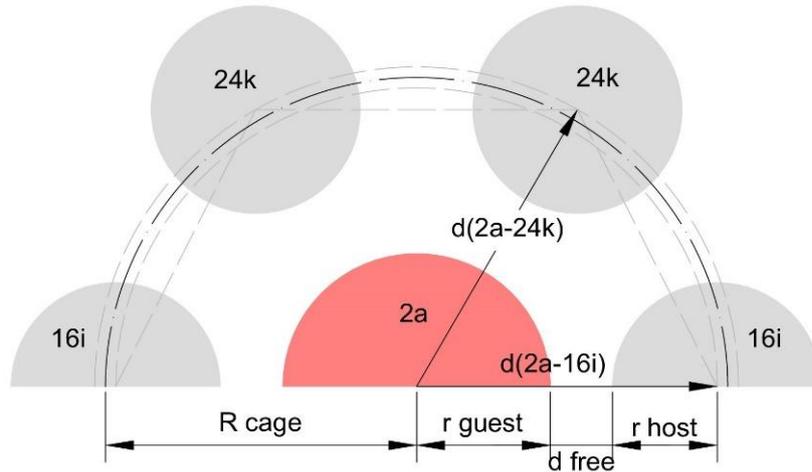


Abb. 11: Atomabstände zur Berechnung von d_{free} im Querschnitt des Dodekaederkäfigs

Bei Nolas [25] wird die Formel verfeinert, indem über alle Käfigatomradien r_i des Clathrats gemittelt wird.

$$r_{host} = \frac{\sum_{i=1}^{46} r_i}{46} \quad (39)$$

Dies lässt jedoch keine Betrachtung eines einzelnen Käfigtyps zu. Gold ist zwar ein Element in der Käfigstruktur des Clathrats, die Dodekaederkäfige werden jedoch nur durch Silizium geformt. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die Mittelung von r_{host} für den jeweiligen Käfigtyp separat berechnet.

Zusätzlich nehmen beide Autoren an, dass der kleinste Abstand des Gastatoms zum Käfig mit $d(6d-24k)$ eine kugelförmige Begrenzung für das Gastatom darstellt. Da der Tetrakaidekaederkäfig des Clathrats nicht kugelsymmetrisch ist, sondern eine abgeflachte Form besitzen, kann der freie Raum für das Gastatom besser durch eine elliptische Schale beschrieben werden. Als Vergleichszahl ist deshalb die Annahme eines durchschnittlichen Käfigradius R_{cage} sinnvoller, um alle Atomabstände d_i zum Gastatom berücksichtigen zu können.

$$R_{cage} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i d_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (40)$$

Um die Atomabstände zu erlangen wurden zuerst Rietveldverfeinerungen der Clathrate gemacht um die Atomkoordinaten ermitteln zu können. Mit diesen Koordinaten wurden Modelle der Clathrate mit dem Programm *Diamond 4.0* erstellt.

Daraus wurden wiederum die Bindungslängen sowie die Winkel zwischen den Gitterplätzen ausgelesen.

	Atomabstand	Anzahl	Distanz [\AA]
Dodekaeder	$d(2a-16i)$	8	3,2621
	$d(2a-24k)$	12	3,4610
Tetraikaedeaeder	$d(6d-24k)$	8	3,5238
	$d(6d-6c)$	4	3,6809
	$d(6d-16i)$	8	3,8861
	$d\{4\}(6d-24k)$	4	3,9617

Tab. 2: Atomabstände und Anzahl der Bindungen zum Gastatom bei $\text{Ba}_8\text{Au}_{5,7}\text{Si}_{40,3}$

Für die Gastatome im Dodekaederkäfig wurden die R_{cage} berechnet. Da R_{cage} proportional zu Gitterkonstante ist, und diese mit dem Goldgehalt korreliert, wurden für den Vergleich der Clathrate die Atomabstände durch den aus XRD und EDX-Messungen gemittelten Goldgehalt normiert. Auf diese Weise soll die bekannte Auswirkung von Gold auf die Gitterkonstante [23] korrigiert werden, um einen besseren Überblick auf den Einfluss der Seltenerdsubstitution zu erhalten [Abb. 12].

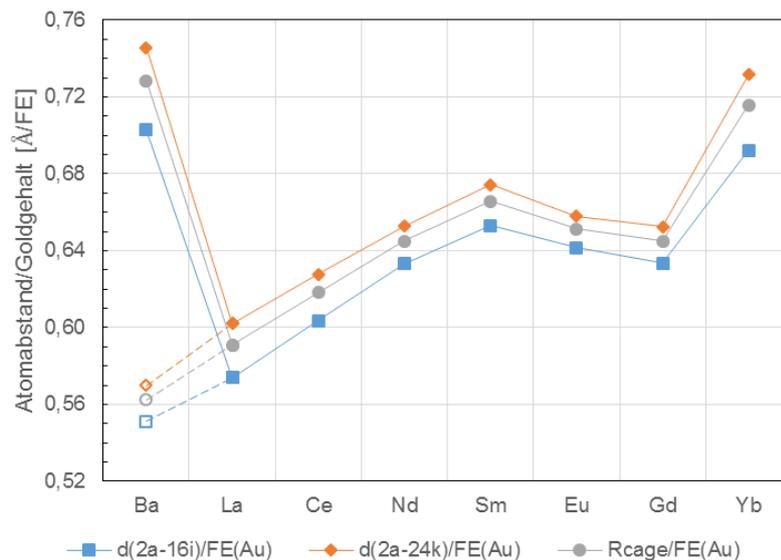


Abb. 12: Durch den Goldgehalt normierte Atomabstände des Gastatoms des Dodekaederkäfigs im Vergleich. Nicht gefüllte Datenpunkte sind Referenzwerte aus der ICSD-Datenbank [26].

Auf Grund der unterschiedlichen Herstellungsbedingungen der Clathrate ergeben sich jedoch Abweichungen bei den Proben. So sind die bei Gd-Clathrat

gemessenen Werte nicht mit den an sonst bekannten Ergebnissen konsistent. Die Gitterkonstante ist mit $10,414 \text{ \AA}$ deutlich größer als jene aller anderen Clathrate, wobei jedoch gleichzeitig auch der Goldgehalt mit $5,23 \text{ FE}$ deutlich erhöht ist. Da in dem Clathrat der Gehalt an seltenen Erden jedoch sehr gering ist, ist der große Goldgehalt verwunderlich und auch, dass die Gitterkonstante dadurch nicht durch reduziert wurde. Eine weitere Abweichung vom sonst linearen Anstieg der Atomabstände ist Ba-Clathrat. Die ermittelte Gitterkonstante ist mit $10,411 \text{ \AA}$ angesichts des Goldgehalts von $4,64 \text{ FE}$ deutlich erhöht. Wird statt den gemessenen Werten ein Wert aus der ICSD-Datenbank für den Vergleich herangezogen, sind die Werte von Ba-Clathrat stimmig mit dem Trend [26]. Verantwortlich für die Abweichung von Eu-Clathrat ist die große Substitutionsrate von Ba durch das kleinere Eu, durch welche die Gitterkonstante des Clathrats deutlich reduziert wurde. Im Allgemeinen lässt sich durch die Normierung der Gitterkonstante durch den Goldgehalt der, zum abnehmenden ionischen Radius, gegenteilige Trend zur Vergrößerung der Atomabstände ablesen.

Eine andere Möglichkeit des Vergleichs der Atomabstände des Gastatoms im Dodekaederkäfing zum den Käfigatomen bietet die Normierung mittels Gitterkonstante. Durch die daraus gewonnenen Vergleichszahlen werden die relativen Änderungen der Atomabstände verdeutlicht [Abb. 13].

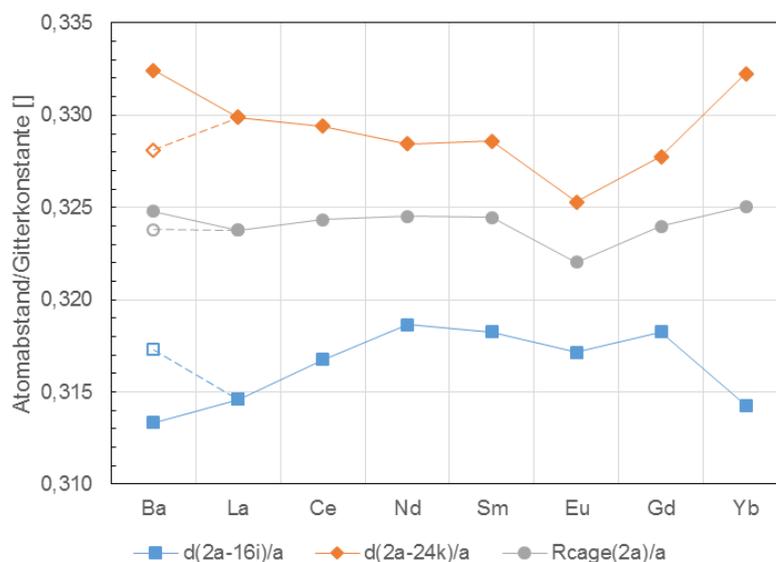


Abb. 13: Vergleichszahlen der R_{cage} und Atomabstände des Gastatoms in $2a$ normiert durch die jeweilige Gitterkonstante. Nicht ausgefüllte Messpunkte stellen Referenzwerte aus der ICSD-Datenbank dar [26].

Der Trend über alle Clathrate zeigt, dass sich $R_{cage}(2a)/a$ trotz verschiedener Seltenererdegehalte und Gitterkonstanten nur kaum verändert. Bei Eu-Clathrat kann auf Grund des großen Seltenererdegehalts festgestellt werden, dass der Dodekaederkäfig deutlich schrumpft. Bei Betrachtung der beiden Unterschiedlichen Atomabstände $d(2a-16i)$ und $d(2a-24k)$ fällt bei den Clathraten mit viel seltenen Erden, wie La, Ce und Eu, auf, dass diese sich verändern. Bei den dreiwertig vorliegenden seltenen Erden La und Ce wird der Käfig durch Verringerung des Abstands $d(2a-16i)$, mit gegengleicher Vergrößerung von $d(2a-24k)$, zunehmend verzerrter, während der Käfig bei dem zweiwertigen Element Eu eher sphärischer wird. Als Grund dafür wird die stärkere elektrische Anziehungskraft der dreiwertigen Elemente angenommen. Bei diesem Vergleich weisen die Werte von Ba-Clathrat und Yb-Clathrat ähnliche Werte auf. Beide Clathrate haben mit ungefähr 4,7 FE einen ungewöhnlich geringen Anteil an Au. Bei Ba-Clathrat kann dies als Probenabweichung gedeutet werden, da die Datenbank-Referenzwerte einen deutlich anderen Trend zeigen. Ob auch bei Yb-Clathrat nur eine Probenanomalie aufgetreten ist oder ob dies ein Effekt des geringen ionischen Radius der nur wenig eingebauten seltenen Erde ist, konnte nicht festgestellt werden.

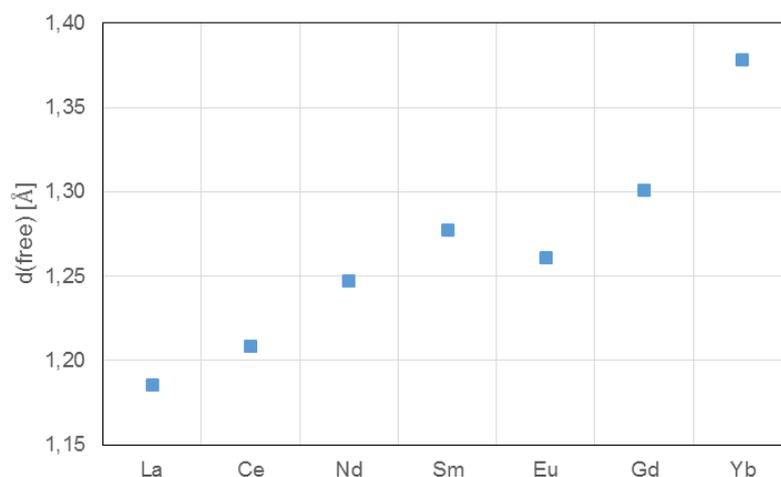


Abb. 14: Dicke des freien Raums d_{free} im Dodekaederkäfig

Die Verkürzung der Bindungslängen beeinflusst naturgemäß auch die Dicke des freien Raums d_{free} zwischen dem Gastatom und den Käfigatomen. Da r_{host} für alle Clathrate gleich ist und sich die R_{cage} nur geringfügig unterscheiden, ist der ionische Radius der Gastatome maßgebend (38). So spiegelt der Vergleich der d_{free} [Abb.

14] der Clathrate die durch den Goldgehalt normierte Gitterkonstante aus Abb. 12 wieder.

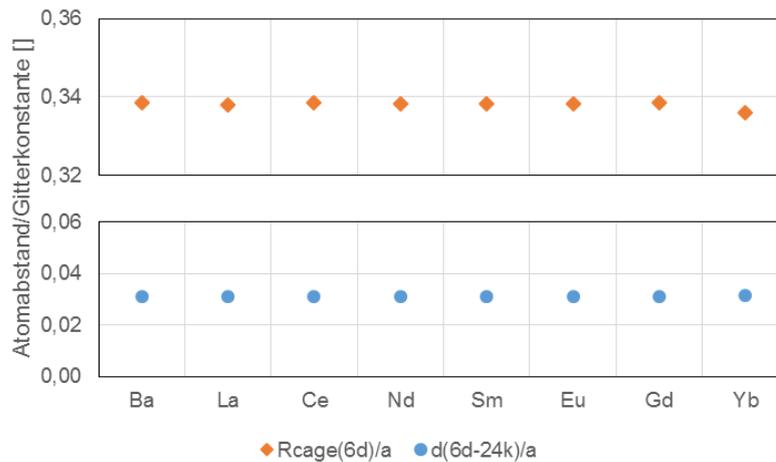


Abb. 15: Durch die Gitterkonstante a normierte Vergleichszahlen der Atomabstände und R_{cage} im $6d$ Käfig

Wie in Abb. 13 ersichtlich findet beim Einbau von seltenen Erden eine strukturelle Umordnung der Dodekaederkäfige statt, die die einzelnen Atomabstände zum Gastatom verändern. Fraglich ist, ob eine Veränderung der Dodekaeder eine gegengleiche Modifikation der Tetrakaidekaeder bewirkt. Ein Vergleich der kleinsten Abstände $d(6d-24k)$ und R_{cage} des $6d$ Käfigs zeigte keine Veränderung der $6d$ Umgebung [Abb. 15]. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da keine Substitution von seltenen Erden an der $6d$ Position stattfindet, da nur Ba als Gastatom in den Tetrakaidekaeder eingebaut ist. Dadurch ändern sich die Gitterabstände nicht und d_{free} ist somit konstant.

4.3. Atomabstände und Winkel

Dass es keine gegengleichen Auswirkungen der Veränderung der Dodekaeder auf den größeren Tetrakaidekaeder-Käfig gab, wurden die einzelnen Bindungen genauer analysiert. In Tab. 2 und Tab. 3 sind alle Bindungen der einzelnen Atome zueinander aufgelistet. Die Trends der Bindungslängen im $2a$ Käfig wurden in 4.2 diskutiert und die nahezu konstanten Distanzen im $6d$ Käfig gingen bereits bei $R_{cage}(6d)$ ein.

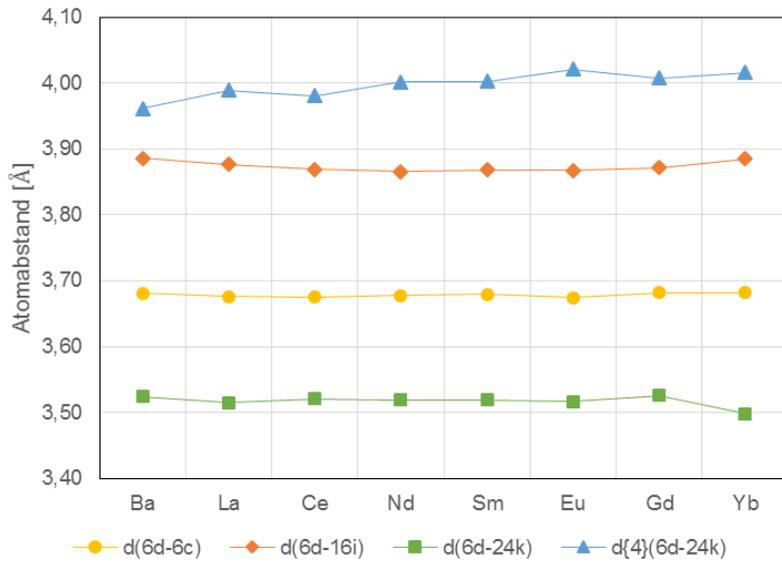


Abb. 16: Bindungsabstände des Gastatoms an der 6d Position zu den Käfigatomen des Tetrakaidekaeder

Bisher unbetrachtet blieben die Bindungen der Käfigatome untereinander.

	Bindung	Anzahl	Distanz [Å]
Käfigbindungen	$d(6c-24k)$	4	2,3872
	$d(16i-16i)$	1	2,4921
	$d(16i-24k)$	3	2,3795
	$d(24k-24k)$	1	2,5812

Tab. 3: Atomabstände und Anzahl der Käfigbindungen bei $Ba_8Au_{5,7}Si_{40,3}$

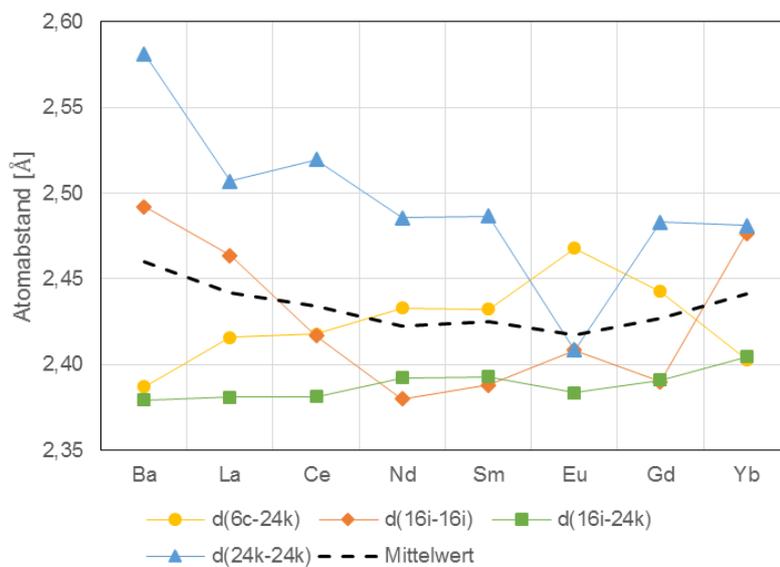


Abb. 17: Abstände zwischen den Käfigatomen der Clathrate

In Abb. 17 wird die Verkleinerung der $2a$ Käfige durch die Verringerung von $d(16i-16i)$ und $d(24k-24k)$ verdeutlicht. Gegengleich zur Abnahme von $d(16i-16i)$ steigt die Bindungslänge von Gold zu Silizium $d(6c-24k)$ an. Der größte Atomabstand von $d(6c-24k)$ wird bei Eu-Clathrat erreicht und kann durch eine schwächere Bindung der beiden Elemente erklärt werden. Die bemerkenswertere Anomalie bei Eu-Clathrat ist der deutliche Abfall der $d(24k-24k)$ Bindungslänge. Damit sind alle Si-Si Bindungen in diesem Clathrat annähernd gleich lang. Eu liegt als einzige seltene Erde bestimmt zweiwertig im Clathrat vor, womit dies zusätzlich überraschend ist, da sich die Bindungslängen bei Barium deutlich unterscheiden. Durch den Einbau von Eu in den nur aus Si gebildeten Käfig nähern sich die Käfigbindungen einander an. Dieses Ergebnis spiegelt auch den gegenüber den anderen Clathraten geringeren R_{cage} wieder.

Der Mittelwert der Käfigbindungen fällt zwar über die Clathrate leicht ab, weist aber keine Anomalie auf. Dies ist bemerkenswert, da Eu-Clathrat eine deutlich kleinere Gitterkonstante als die benachbarten Clathrate hat [Abb. 10].

Als zusätzliche Parameter für den Vergleich der Veränderung des Dodekaederkäfigs sind die Winkel innerhalb der irregulären Pentagon-Oberflächen. Der Innenwinkel eines regelmäßigen Pentagons beträgt 108° . Durch die ungleichen Bindungslängen ändern sich jedoch die Winkel. Für den Vergleich der Clathrate wurde die Darstellung des Pentagons mit $24k$ Positionen an der Basislinie und der Spitze, sowie zwei symmetrisch angeordneten $16i$ Siliziumatomen gewählt [Abb. 18].

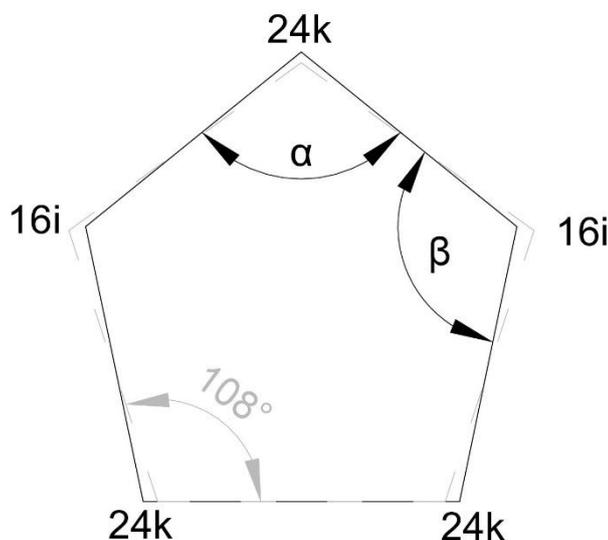


Abb. 18: Winkelschema des Pentagons der Oberfläche der Dodekaederkäfige

Zusätzlich zur Veränderung der Innenwinkel wird das Pentagon in den Raum verzerrt [Abb. 19].

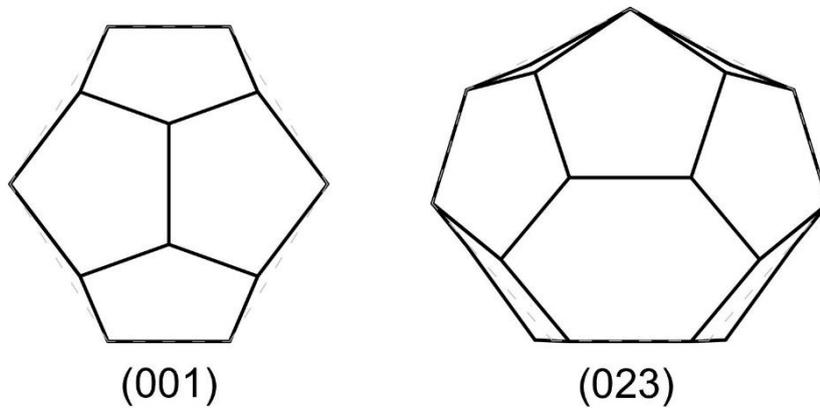


Abb. 19: Räumliche Verzerrungen der Pentagonflächen an den beiden Käfigtypen

Die räumliche Verzerrung der Winkel und der Oberfläche war zu erwarten, da zwei unterschiedliche Bindungen an der Flächenbildung beteiligt sind. Die $16i$ Positionen liegen nicht in der Oberflächenebene, sondern näher an der $2a$ Position als das ideal erwarten ließe. Dies führt zu einer geometrisch Verzerrung des regelmäßigen Dodekaeders. Für den Vergleich wurden die Winkel α zwischen $16i-24k-16i$ und β zwischen $24k-16i-24k$ im speziellen betrachtet [Abb. 20].

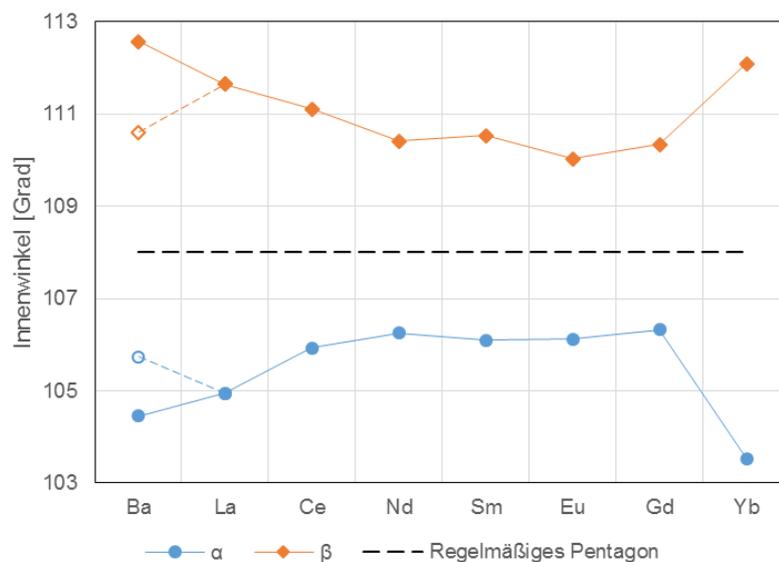


Abb. 20: Innenwinkel der Pentagonflächen des Dodekaederkäfigs mit nicht gefüllten Datenpunkten aus Datenbankwerten [26]

Ein Vorteil dieses Vergleichs ist, dass die Innenwinkel unabhängig der Gitterkonstante sind und so keine Korrektur der Werte vorgenommen werden muss. Der Vergleich der Innenwinkel in Abb. 20 spiegelt das Verhalten der Atomabstände des Gastatoms in $2a$ zu den verschiedenen Käfigatomen wie in Abb. 13 wieder. Wie die verschiedenen Atomabstände divergieren auch die beiden Innenwinkel bei den Clathraten mit großem Gehalt an seltene Erden La-Clathrat und Ce-Clathrat. Auffällig ist jedoch, dass beim Vergleich der Innenwinkel Eu-Clathrat wie bei allen anderen Vergleichen keine Ausnahme bildet. Die beim Vergleich der Atomabstände abweichenden Werte von Ba-Clathrat und Yb-Clathrat weichen auch beim Vergleich der Winkel ab, wobei auch hier die Werte von Ba-Clathrat durch Datenbankwerte korrigiert werden konnten.

Warum die beiden Winkel bei fast allen Clathraten annähernd konstant bei $106,5^\circ$ und 110° bleiben und sich nicht dem Wert von 108° für ein regelmäßiges Pentagon annähern ist nicht hinreichend bekannt. Da die Innenwinkel bei Eu-Clathrat erhalten bleiben, die Atomabstände sich aber ändern, kann von einer gleichmäßigen Schrumpfung der Dodekaederkäfige bei Eu-Clathrat ausgegangen werden. Zusätzlich kann aus der fehlenden Abweichung der Innenwinkel abgeleitet werden, dass die Verzerrungen der Pentagonflächen ein Resultat des größeren Ladungspotentials sind, da bei den dreiwertigen seltenen Erden wie La und Ce diese am deutlichsten ausgeprägt sind.

4.4. Berechnung des Gitterparameters aus den Bindungslängen

Bei Eu-Clathrat unterscheiden sich die mittlere Bindungslänge der Käfigatome und deren eingeschlossene Winkel kaum von den Werten anderer Seltenerdclathraten ähnlicher Ordnungszahl. Einzelne Bindungslängen und die Gitterkonstante unterscheiden sich jedoch deutlich von denen anderer Clathrate. Um die Beiträge der einzelnen Bindungslängen zum Gitterparameter zu analysieren wurde eine geometrische Betrachtung der Anteile durchgeführt. Dadurch war es möglich eine Funktion in Abhängigkeit einzelner Bindungslängen für die Gitterkonstante zu erstellen.

Für die Betrachtung der kubischen Einheitszelle wurde für die Ecken die Atome der $2a$ Position gewählt. In der Oberflächenebene der Einheitszelle liegt damit auch die Bindung $d(24k-24k)$, welche einen Teil der hexagonalen Deckflächen des

Tetraikaeders bildet, die auch in dieser Ebene liegt. Die Distanz von der $2a$ Position zum Mittelpunkt des Hexagons stellt den halben Gitterparameter dar [Abb. 21].

Mit Hilfe der bekannten Geometrie entlang der Elementarzellenkante war es möglich eine vereinfachte Berechnung des Gitterparameters durchzuführen. Dazu sind nur die Atomabstände $d(2a-24k)$ im Weiteren als A bezeichnet, $d(6d-24k)$ nun als D und $d(24k-24k)$ als K notwendig. Mit diesen Abständen können die Distanz von $2a$ zum Mittelpunkt der $24k-24k$ Bindung h_1 und der Abstand von diesem Punkt bis zum Zentrum des Hexagons h_2 berechnet werden. Die Distanz vom Hexagonmittenpunkt bis zur $6d$ Position entspricht dabei einem Viertel der Gitterkonstante. Die Summe von h_1 und h_2 ist dabei halb so lang wie der Gitterparameter a .

$$h_1 + h_2 = \frac{a}{2} \quad (41)$$

Zur Vereinfachung der Berechnung wurde die Hilfsgröße b eingeführt, die den Abstand des von der halben $24k-24k$ Bindung zu $6d$ darstellt.

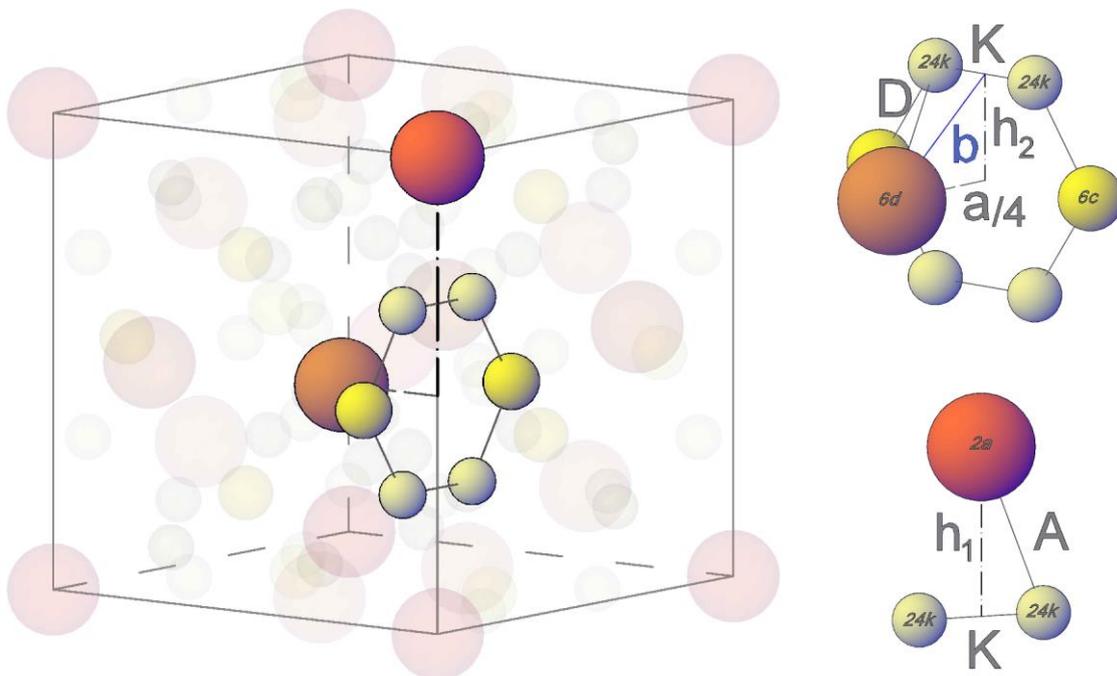


Abb. 21: Darstellung der für die Berechnung der Gitterkonstante notwendigen Abstände

Die einzelnen Höhen können mit den folgenden Gleichungen berechnet werden.

$$A^2 - \frac{K^2}{4} = h_1^2 \quad (42)$$

$$D^2 - \frac{K^2}{4} = b^2 \quad (43)$$

$$b^2 - \frac{a^2}{16} = h_2^2 \quad (44)$$

Wird die Bedingung (41) umgeformt auf

$$h_2^2 = \frac{a^2}{4} - ah_1 + h_1^2 \quad (45)$$

kann mit (44) eine quadratische Formel für den Gitterparameter a erstellt werden

$$0 = \frac{5}{16}a^2 - h_1a + h_1^2 - b^2 \quad (46)$$

Mit der Formel für die Lösung von quadratischen Gleichungen kann der Gitterparameter berechnet werden.

$$a_{1,2} = \frac{h_1 \pm \sqrt{h_1^2 - 4 \frac{5}{16}(h_1^2 - b^2)}}{2 \frac{5}{16}} \quad (47)$$

Nach Einsetzen der Gleichungen (42) und (43) wird ersichtlich, dass nur der positive Lösungszweig physikalische Lösungen ergibt.

$$a = \frac{4}{5} \left(\sqrt{4A^2 - K^2} + \sqrt{5D^2 - A^2 - K^2} \right) \quad (48)$$

Mit dieser Gleichung lässt sich der Anteil der verschiedenen Bindungslängen am Gitterparameter besser erkennen. So können für Eu-Clathrat neue Eindrücke über den Einfluss der einzelnen Bindungslängen auf die Gitterkonstante betrachtet werden. Bisher wurde angenommen, dass die anormal kleine Bindungslänge $d(24k-24k) = K$ für die abweichend kleine Gitterkonstante verantwortlich ist [Abb. 17]. Aus

(48) erhält man jedoch das Gegenteil, nämlich dass ein kleiner Wert für K die Gitterkonstante vergrößert. Einen ebenso vergrößernden Einfluss hat die abweichend große Bindungslänge $d(6c-24k) = D$. Beide Effekte werden jedoch durch die kleine Bindungslänge $d(2a-24k) = A$ so ausgeglichen, dass daraus ein kleiner Gitterparameter resultiert [Abb. 13].

Es kann daraus auf das bekannte Ergebnis geschlossen werden, dass durch Einbau der kleineren seltenen Erden die Dodekaederkäfige schrumpfen, was durch A bestätigt wird, so dass sich die Gitterkonstante verkleinert.

4.5. Vergleich von Clathraten

Mit Hilfe der Formel (48) wurde ein Vergleich zweier unterschiedlicher Clathrate mit seltenen Erden unternommen, um die allgemeine Gültigkeit zu überprüfen. Es wurden zwei Clathrate mit seltenen Erden und ähnlicher Gitterkonstante gewählt, bei denen sich jedoch die $6c$ Atome mit Au und Ag unterscheiden [Tab. 4]. Die Gitterkonstante kann auch wie bei Yb-Au-Clathraten bei Ce-Ag-Clathrat nur an Hand der drei Atomabstände A, D und K bestimmt werden.

Probe:	Bcpas90	Bcpas98
Bezeichnung:	Yb-Au-Clathrat	Ce-Ag-Clathrat
Zusammensetzung		
Ba	7,44	7,41
Yb/La	0,16	0,41
Au/Ag	4,80	4,82
Si	41,60	41,36
Gitterparameter [Å]		
a	10,4088	10,4398
Atomabstände [Å]		
$d(2a-24k)$	3,461	3,3949
$d(6c-24k)$	2,4030	2,4802
$d(24k-24k)$	2,5812	2,4245

Tab. 4: Vergleich zweier unterschiedlicher Clathrate mit Au und Ag (Bcpas90 und Bcpas98)

Ein Vergleich der beiden Clathrate bezüglich der Bindungslängen deutet darauf hin, dass der Dodekaederkäfig von Ce-Ag-Clathrat, wohl auch auf Grund des höheren seltenen Erdgehalts, wesentlich kleiner ist als jener des Yb-Au-Clathrats. Erstaunlich ist, dass der größere $6c-24k$ Abstand im Ce-Ag-Clathrat die beiden

kleineren Abstände so deutlich überkompensiert, so dass die Gitterkonstante von Ce-Ag-Clathrat größer ist. Dies wird durch den 2. Term von (48) erreicht, der die Höhe der hexagonalen Deckfläche der Tetrakaidekaeder berechnet. Teil dieser Fläche sind vier $24k$ Positionen und zwei $6c$ Positionen. Diese werden beim Ce-Ag-Clathrat durch das im Vergleich zu Gold größere Silber [27] besetzt. Diese scheinen die $24k$ Bindung zu stauchen und sie weiter vom Zentrum des Hexagons zu entfernen, ohne dabei den Abstand zum Barium in $6d$ Platz maßgeblich zu vergrößern. Die Clathratgröße wird demnach neben den Elementen in der $2a$ Position auch maßgeblich von den $6c$ Elementen beeinflusst.

5. Thermisches Verhalten von Clathraten

In der Masterarbeit von A. Scheicher [11] wurden BAS-Clathrate mit Samarium hergestellt und deren magnetischen Suszeptibilität gemessen. Es wurde dabei vermutet, dass Samarium als Mischung aus Sm^{2+} und $\text{Sm}^{(2+\epsilon)+}$ vorliegt. Dies wurde durch einen Vergleich mit dem Fulleren $\text{Sm}_{2,75}\text{C}_{60}$ ermittelt, bei dem bereits eine Mischung der beiden Valenzzustände feststellen werden konnte [28].

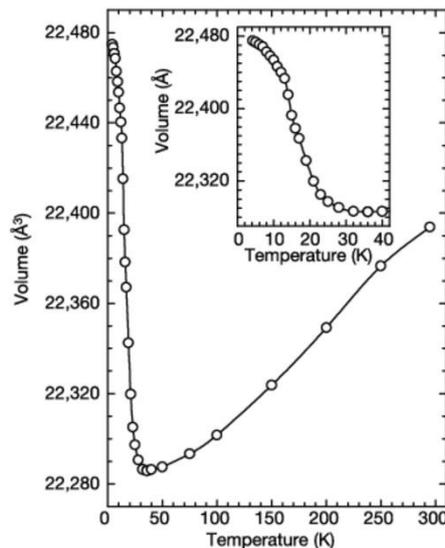


Abb. 22: Einheitszellenvolumen von $\text{Sm}_{2,75}\text{C}_{60}$ bei tiefen Temperaturen (aus Ref. [28])

Ebenso konnten J. Arvanitidis et. al. [28] bei $\text{Sm}_{2,75}\text{C}_{60}$ Fullerenen ein anomales thermisches Verhalten bei tiefen Temperaturen messen [Abb. 22]. Dies wurde durch einen Valenzübergang von Sm^{2+} zu dem kleineren $\text{Sm}^{(2+\epsilon)+}$ erklärt. Auf Grund der ähnlichen Valenzzustände von Sm bei beiden Käfigverbindungen wurde vermutet, dass es auch bei Sm-BAS-Clathrat eine Anomalie der thermischen Ausdehnung auftreten könnte. Da nur wenig Sm im Clathrat eingebaut wird, wird nur ein kleiner Effekt erwartet, der jedoch durch die Ausdehnungsanomalie von Si, das den Hauptteil des Clathratgitters ausmacht, begünstigt werden könnte.

5.1. Thermisches Verhalten von Sm-Clathrat



Die bei A. Scheicher [11] gezüchtete einkristalline Sm-Clathrat Probe Bcpas87 der Zusammensetzung $\text{Ba}_{8-x}\text{Sm}_x\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$ wurde fein gemahlen und auf ein Si-Plättchen

aufgebracht. Dieses wurde mit einer thermisch gut leitfähigen Paste auf den für die Oxford Cryosystems PheniX Kühlkammer passenden Probenhalter geklebt. Nach Kalibrierung der Probenhöhe wurde die Messprozedur gestartet. Es wurden von Raumtemperatur bis 20 K alle 10 K Messpunkte aufgezeichnet. Um zu kontrollieren, ob sich die Probe beim Abkühlen verändert hat, wurden beim Wiederaufheizen alle 40 K erneut gemessen.

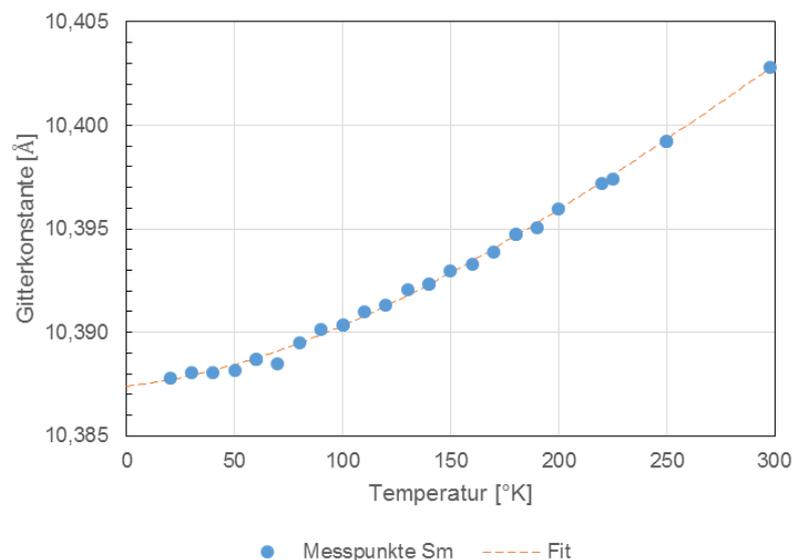


Abb. 23: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von Sm-Clathrat bei tiefen Temperaturen (Fitpolynom: $a = -2,2 \cdot 10^{-10}T^3 + 2 \cdot 10^{-7}T^2 + 1,15 \cdot 10^{-5}T + 10,3874$)

Von den aufgezeichneten XRD-Pulverdiffraktogramme wurden in der Software High-Score-Plus analysiert. Dafür wurde in jedem Diagramm die Clathratphase ermittelt und die Gitterkonstante mittels Pawley-Fit bestimmt. Die Ergebnisse bei gleichen Messtemperaturen bei Kühlung und Aufheizung wurden gemittelt. Die ermittelten Gitterkonstanten zeigen im niedrigen Temperaturbereich einen flachen Anstieg und der sich ab ca. 150 K einem linearen Verlauf [Abb. 23] annähert. Einen Anstieg der Gitterkonstante im niedrigen Temperaturbereich und somit eine anormale Ausdehnung wie in Abb. 22, konnte nicht beobachtet werden.

Für die Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten wurde ein linearer Fit der Gitterkonstanten im höheren Temperaturbereich (HT) durchgeführt.

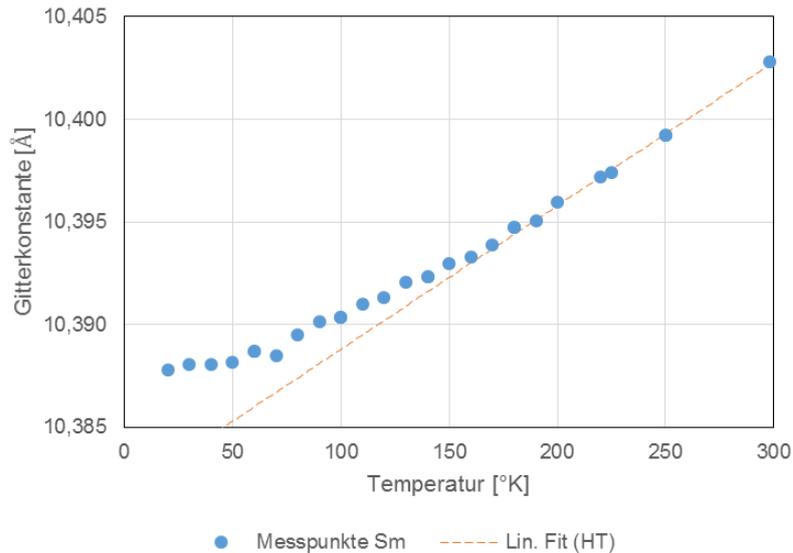


Abb. 24: Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten bei Sm-Clathrat durch linearen Fit im höheren Temperaturbereich (HT) (Fitgerade: $7 \cdot 10^{-5}T + 10,3818$)

Aus dem linearen Fit konnte die Steigung und somit der thermische Ausdehnungskoeffizient mit $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ermittelt werden [Abb. 24]. In der Arbeit von M. Falmbigl et. al. [29] wurde festgestellt, dass Si-Clathrate $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Si}_{46-x}$ gegenüber Ge-Clathraten $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{46-x}$ (mit verschiedensten Übergangselementen M) und Ga-Clathraten $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ einen deutlich kleinere thermische Ausdehnung besitzen. Der angegebene Wert von durchschnittlich $8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Si}_{46-x}$ -Clathrate wird bei Sm-Clathrat nochmal unterschritten. Dies deutet auf ein starreres Gerüst hin als bei Clathraten ohne seltene Erden.

5.2. Lanthan-Clathrat $\text{Ba}_{8-x}\text{La}_x\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$

Zur Kontrolle der Plausibilität der Sm-Clathrat-Daten wurde beschlossen den Versuch mit einem Clathrat ohne Valenzwechsel und einem größerem Gehalt an seltenen Erden zu wiederholen. Dafür wurde La-Clathrat gewählt, das mit einem Gehalt von 1,4 Formeleinheiten eines der BAS-Clathrate mit dem größten Gehalt ist und nur einen Valenzzustand im Clathrat aufweist.

Für den Versuch wurde die vor dieser Arbeit im Spiegelofen gezogene einkristalline Probe Bcpas71 verwendet. Um die Qualität der Messungen überprüfen zu können und etwaige Messfehler zu korrigieren, wurde ein Si-Standard der Probe beigemischt. Die Materialmenge der Probe reichte aus um den Probenträger vollständig zu befüllen, womit auf das Silizium-Plättchen, welches für geringere

Probenmengen genutzt wird, verzichtet werden konnte. Durch die Verwendung des geräteeigenen Probenhalters wird der am besten mögliche thermische Kontakt hergestellt. Zudem wurde für eine bessere Auswertbarkeit die Auflösung von 33 Milligrad 2θ auf 11 Milligrad erhöht und gleichzeitig mehrere zusätzliche Messpunkte aufgenommen.

Bei Entnahme der Probe nach der Messung konnte beobachtet werden, dass an der zuvor glatt gestrichenen Oberfläche der Probenpulvers, Risse entstanden waren. Die Risse deuten auf eine Verklumpung des Pulvers hin, welche mit einer Veränderung der Probenhöhe einhergeht. Die Ursache dafür ist unbekannt, da sowohl zyklische thermische Expansion, als auch Vibrationen der Messapparatur neben vielen anderen Faktoren eine Rolle spielen könnte. Trotzdem war das Verfeinern der Struktur gut möglich, so dass im Mittel ein R_{wp} -Wert von 8,4 erreicht werden konnte.

Bei der Auswertung des Pulverdiffraktogramms musste festgestellt werden, dass keine einphasige Probe untersucht wurde. Es konnte neben dem Clathrat und dem Siliziumstandard noch Spuren von LaAu_2Si_2 als Nebenphase festgestellt werden. Die gefitteten Gitterparameter waren im Bereich unter 100 K nicht stetig. Ob die Schwankungen intrinsisch für das Material sind oder Schwankungen der Messungen darstellen, soll mittels des mitgemessenen Siliziumstandards festgestellt werden. Die Größe der Einheitszelle von Silizium nach der Temperatur wurde von Batchelder und Simmons [30] übernommen und auf die Temperaturwerte dieser Arbeit interpoliert. Durch Vergleich der berechneten Standardwerte mit dem gefitteten Silizium in der Probe wurde ein Korrekturfaktor für jede Temperatur berechnet. Die Gitterkonstante der Clathratphase wurde dann mit dem Faktor korrigiert. Die dabei korrigierten Werte waren jedoch im Vergleich zu den originalen Werten und zu anderen bekannten Werten von La-Clathrat [1] deutlich zu gering. Deshalb wurde beschlossen die Werte zwar zu korrigieren, aber mit einem Offset zu versehen. Als Offset wurde die Differenz des Originals (10,3901 Å) zu korrigiertem Wert bei Raumtemperatur (10,3707 Å) gewählt [Abb. 25].

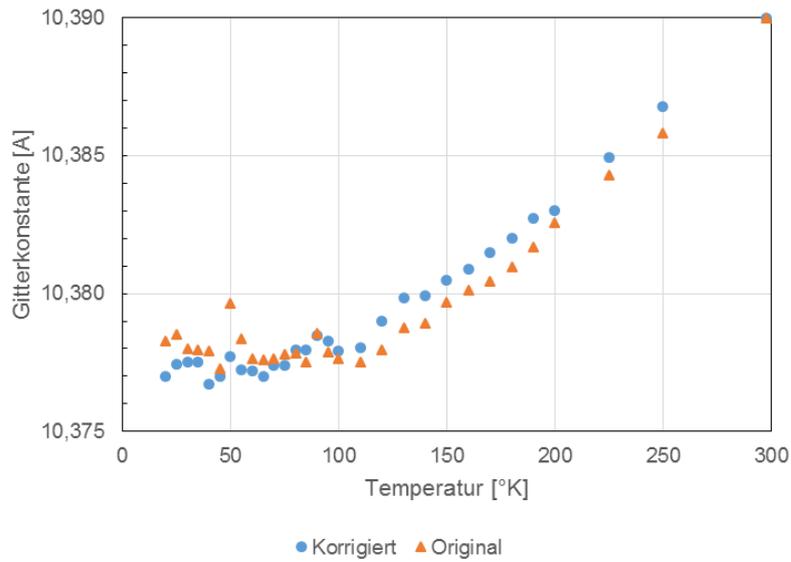


Abb. 25: Vergleich der Originalfits zu korrigierten Werten der Tieftemperatur-XRD-Messung von Bcpas71 (La-Clathrat)

Trotz der deutlichen Ausgleichung der scharfen Anomalien, konnten leider durch die Korrekturen nicht alle Unstetigkeiten in der Messreihe beseitigt werden.

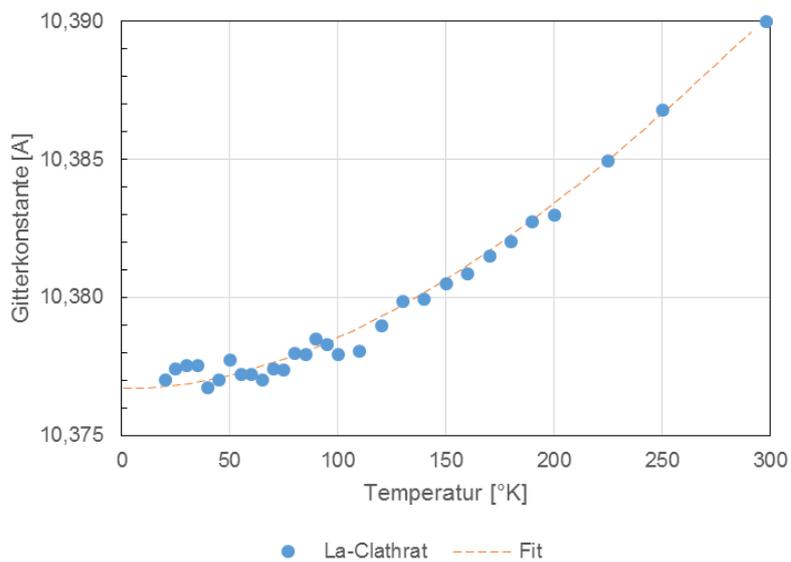


Abb. 26: Korrigierte Gitterkonstanten von La-Clathrat (Bcpas71) (Fitpolynom: $a = -1,65 \cdot 10^{-10}T^3 + 2 \cdot 10^{-7}T^2 + 2 \cdot 10^{-7}T + 10,3767$)

Durch einen linearen Fit der Gitterkonstanten im höheren Temperaturbereich ab 150 K wurde der thermische Ausdehnungskoeffizient mit $6,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bestimmt [Abb. 27].

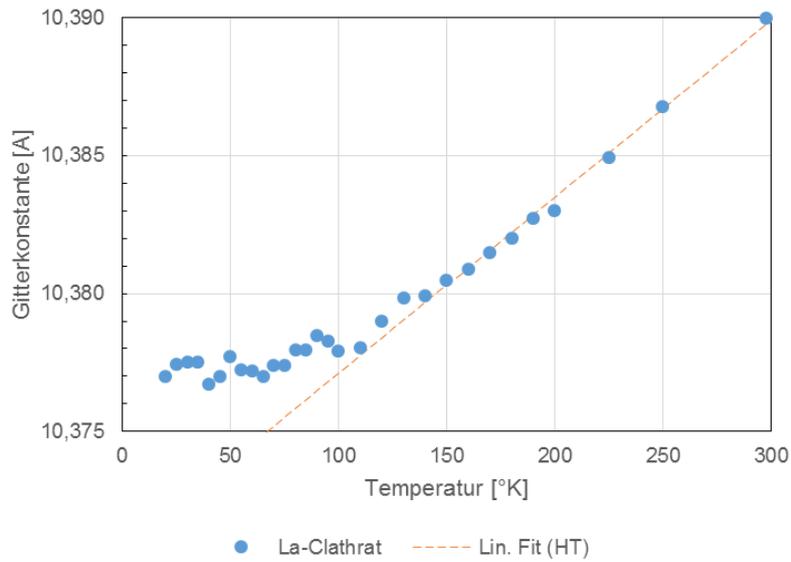


Abb. 27: Linearer Fit der Gitterkonstanten von La-Clathrat zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten (Fitgerade: $6,4 \cdot 10^{-5}T + 10,3707$)

Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist mit $6,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ nochmal geringer als jener von Sm-Clathrat und dem bei M. Falmbigl et. al. angegebenen Mittelwert von $8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

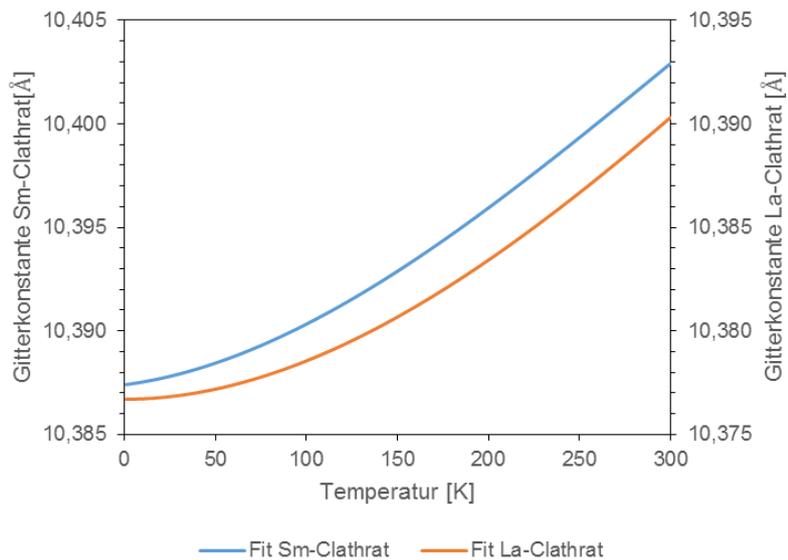


Abb. 28: Vergleich der temperaturabhängigen Änderung der Gitterkonstanten von Sm-Clathrat und La-Clathrat

5.3. Vergleich der thermischen Ausdehnung von Clathraten

Die beiden Clathrate weisen im höheren Temperaturbereich lineare Verhalten auf [Abb. 24, Abb. 27]. Auf Grund der unstetigen Messung beginnt der Übergang zur Abflachung bei La-Clathrat bereits bei 170 K an Stelle der 150 K bei Sm-Clathrat. Aus diesem Grund ist das Plateau bei Temperaturen unter 50 K bei La-Clathrat deutlicher ausgebildet [Abb. 28]. Ein Anstieg der Gitterkonstanten und somit eine anormale thermische Ausdehnung bei niedrigen Temperaturbereich wie bei J. Arvanitidis et. al. [Abb. 22] beobachtet, konnte nicht festgestellt werden.

Die aus den linearen Bereichen der thermischen Ausdehnung gefitteten Ausdehnungskoeffizienten, mit $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei Sm-Clathrat und $6,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei La-Clathrat, sind geringer als der in der Arbeit von M. Falmbigl et al. [29] bestimmte mittlere Ausdehnungskoeffizient für Typ-I $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Si}_{46-x}$ -Clathrate (mit M für verschiedene Übergangsmetalle) mit $8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Da im Vergleich zu Sm-Clathrat die Substitution von Ba durch die seltene Erde in La-Clathrat größer ist, kann angenommen werden, dass durch die größere Anzahl an positiven Ladungen die ionischen Bindungen des Gastatoms an den Käfig verstärkt werden. Durch die stärkere Bindung werden die Anharmonizitäten des Potentials des Gastatoms und dadurch die Ausdehnungsfähigkeit des Clathrats verringert.

6. Thermoelektrische Untersuchungen und Synthese von neuen Seltenerdclathraten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Clathrate mit seltenen Erden hergestellt und auf ihre physikalischen Eigenschaften überprüft. Zusätzlich wurde versucht neue oder nur kaum untersuchte Clathrate herzustellen. Auch andere Möglichkeiten zur Synthetisierung von speziellen seltenen erdhaltigen Clathraten wurden versucht.

6.1. Strukturelle und thermoelektrische Untersuchungen bei BAS-Clathrat mit Europium-Substitution

Bei Prokofiev et al. [2] wurde bei einem Vergleich von seltenen erdhaltigen Clathraten Anomalien bezüglich des freien Raums um das Gastatom sowie beim seltenen Erdgehalt festgestellt. Diese Ergebnisse konnten in dieser Arbeit in Kap. 4 bestätigt werden. Eine Erklärung für diese von den anderen Seltenerdclathraten abweichenden Werte, ist der Einbau von Eu als zwei an Stelle der an sonst dreiwertigen seltenen Erden. Dies soll nun genauer untersucht werden. Dazu soll ein $Ba_{8-y}Eu_yAu_xSi_{46-x}$ Einkristall hergestellt werden, bei dem zusätzlich die thermoelektrischen Eigenschaften bestimmen werden sollen. Bei Xu et al. [31] wurden neben $Ba_{8-y}Eu_yK_xSi_{46-x}$ ($K = Ga, Al, Cu$) viele Clathrate mit Eu untersucht und wie bei Prokofiev et al. [1] eine Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften, durch Einbau der seltenen Erde Eu erzielt. Da der in Kap. 4 bestimmte Gehalt der seltenen Erde im Vergleich zu den anderen Clathraten sehr groß war wird eine deutliche Verbesserung erwartet. Auch auf Grund der großen Ersetzung von Ba durch Eu soll nun auch versucht werden die neue Clathratphase $Eu_8Au_6Si_{40}$ zu synthetisieren. Die Existenz dieser Phase wird vermutet, da eine vollständige Ersetzung von Ba bereits bei $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ zu folglich $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ bekannt ist.

6.1.1. Vorversuche und Einkristallherstellung

Für die Synthetisierung von $Eu_8Au_6Si_{40}$ wurden die Reinelemente stöchiometrisch eingewogen und mittels Induktionsschmelzverfahren zusammengeführt. Von der

erzeugten Probe Bcpas96 wurde ein Schliff über den Querschnitt angefertigt und mittels SEM untersucht [Abb. 29].

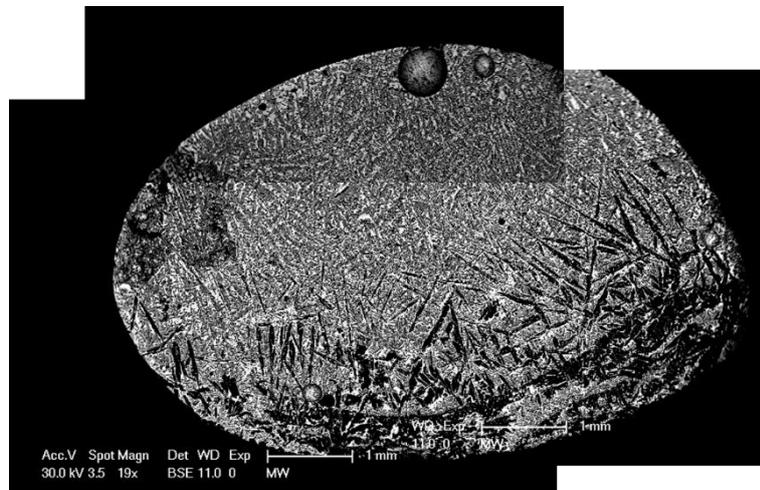


Abb. 29: SEM-Aufnahme der Querschnittsfläche von Bcpas96 mit der nominellen Zusammensetzung von $\text{Eu}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$

Es wurde festgestellt, dass sich keine Clathratphase gebildet hatte. Zwischen Silizumdendriten konnten Eu-Au-Si-Verbindungen gefunden werden, wobei es sich aber hauptsächlich um Eu_2AuSi_3 und EuAu_2Si_2 handelte. Falls die Phase $\text{Eu}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ existiert konnte diese auf diese Weise nicht hergestellt werden.

Für einen weiteren Versuch wurde die Startzusammensetzung aus [1] $\text{Ba}_{5,82}\text{Eu}_{2,04}\text{Au}_{6,85}\text{Si}_{39,29}$ verwendet. Mit dieser Zusammensetzung wurden bisher die Clathrate mit größtem Gehalt an seltenen Erden hergestellt. Wieder wurde eine polykristalline Probe hergestellt (Bcpas99) und wie Bcpas96 mit SEM untersucht.

In Abb. 30 ist ersichtlich, dass der Großteil des Querschnitts von Bcpas99 aus einer Clathratphase (grau) besteht. Bei den weißen Phasen dazwischen handelt es sich wie beim Vorversuch mit Bcpas96 um die Phasen Eu_2AuSi_3 und EuAu_2Si_2 . In den schneller abgekühlten Randbereichen bildeten sich reine Siliziumphasen (schwarz). Es wurde an verschiedenen Punkten der Clathratphase der Gehalt der seltenen Erde gemessen und mit 1,2-1,7 Formeleinheiten bestimmt. Damit konnte ein ähnlich hoher Anteil an seltenen Erden wie bei anderen Clathraten etwa mit Ce und La, erreicht werden [1; 11].

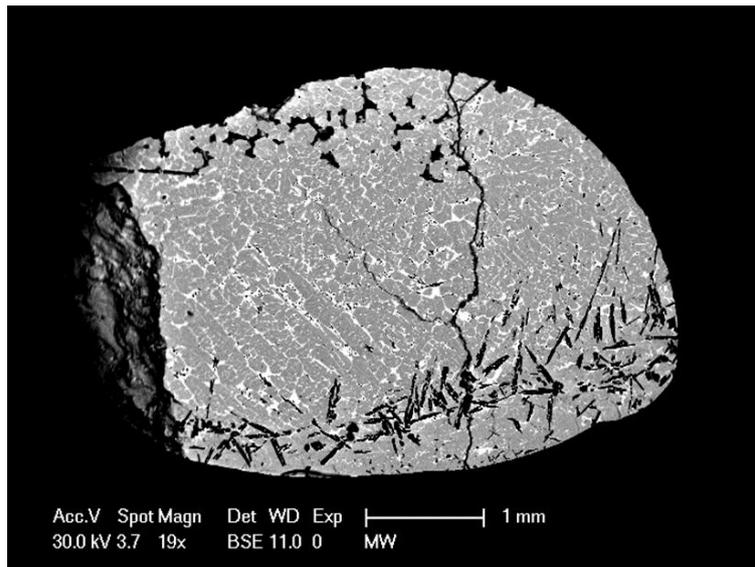


Abb. 30: SEM-Aufnahme von $\text{Ba}_{5,82}\text{Eu}_{2,04}\text{Au}_{6,85}\text{Si}_{39,29}$ (Bcpas99)

Da die Startzusammensetzung von Bcpas99 ein Clathrat mit hohem seltenem Erdgehalt lieferte, wurde für die Herstellung eines Einkristalls ebenso diese Stöchiometrie verwendet. Es wurde Material für einen Basis- und Zugstab hergestellt und im Spiegelofen justiert. Der anschließende Versuch der Einkristallherstellung zu einem kontrollierten Abschluss gebracht werden. Die erzeugte Probe Bcas03 wurde durch andauerndes Bestreben, während der Versuchsdurchführung die Basis nach anfänglicher Verjüngung zu verbreitern, leicht konisch [Abb. 31]. Der am Ende ausgebildete Dorn ist das Resultat der beim Abkühlen schnell aus der Schmelzzone gezogenen Probe, um die finale Trennung der Stäbe ohne thermischen Schock zu vollbringen.

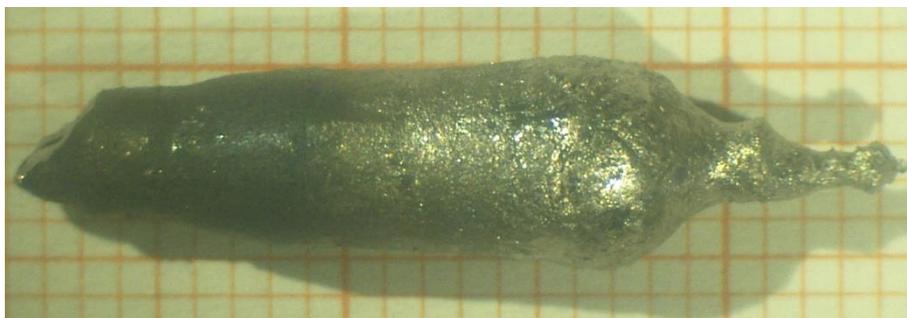


Abb. 31: Probe Bcas03 nach dem Versuch der Einkristallherstellung im Spiegelofenversuch (Wachstumsrichtung von links nach rechts)

6.1.2. Auswertung der Probenzusammensetzung

Um fest zu stellen, ob es gelang einen Einkristall zu erzeugen wurde parallel zur Wachstumslängsachse über die gesamte Länge ein Schliff durchgeführt und mit SEM untersucht.

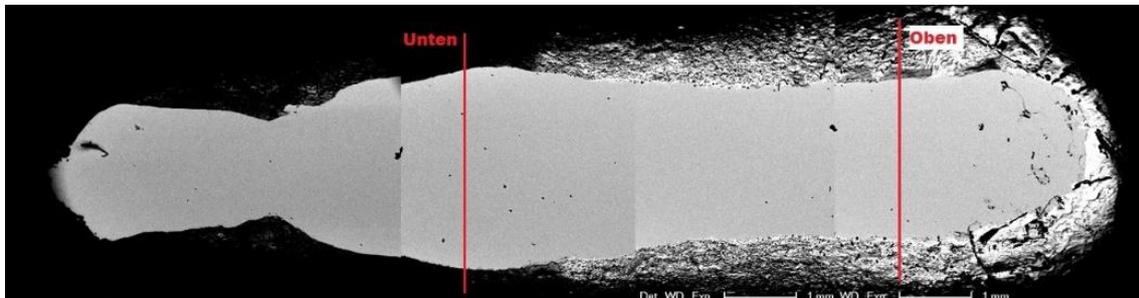


Abb. 32: SEM-Aufnahme von Bcas03 entlang gesamter Länge. Gekennzeichnete Schnittflächen beschreiben das obere und untere Ende des entnommenen Probenstücks, welches für weitere Untersuchungen verwendet wurde.

Zur Analyse der Zusammensetzung wurde entlang der gesamten Probe punktwise an verschiedenen Stellen gemessen. Die dabei ermittelten Zusammensetzungen zeigten einen Trend zum Anstieg von Au und Eu mit fortlaufendem Kristallwachstum [Abb. 33].

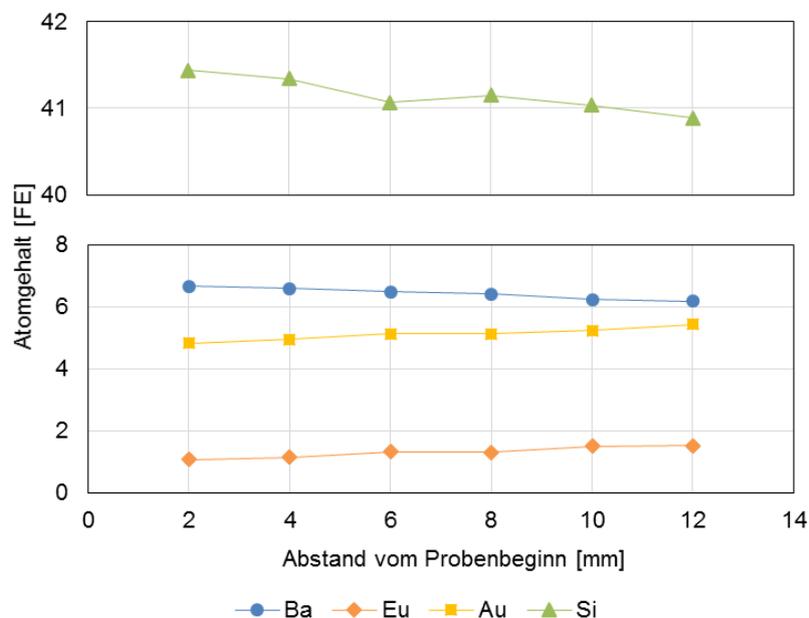


Abb. 33: Änderung der Zusammensetzung von Bcas03 über die Länge der Probe

Das Elementverhältnis wurde mittels Zintl-Klemm-Konzept (1) analysiert, wobei Eu als zweiwertig angenommen wurde. Dabei wurde festgestellt, dass zu Beginn des

Kristallwachstums die Probe mit 0,98 Ladungsträgern pro Einheitszellen (c/UC) n -Typ aufwies und sich stetig während des Wachstums zum p -Typ mit $-0,91 c/UC$ veränderte [Abb. 34].

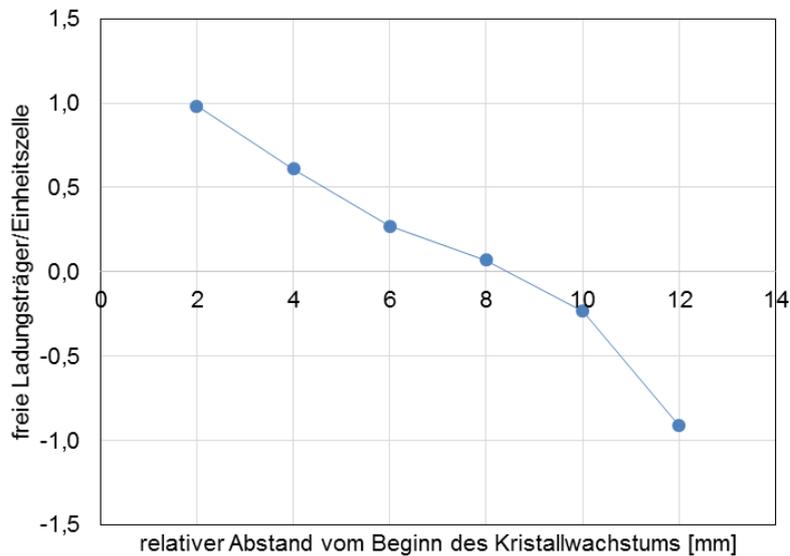


Abb. 34: Freie Ladungsträger pro Einheitszelle nach Zintl-Konzept an verschiedenen Messpunkten von Bcas03

Erklärt kann dies dadurch werden, dass durch die Zweiwertigkeit von Eu, im Unterschied zu den dreiwertigen La oder Ce, der Gehalt an Au unabhängig vom Seltenerdgehalt ist und somit mit steigendem Goldgehalt immer weniger freie Ladungsträger verfügbar sind. Dieser Übergang von n zu p -Typ innerhalb einer Probe eröffnete die Gelegenheit die thermoelektrischen und magnetischen Eigenschaften an gleich hergestelltem Material lokal messen zu können. Das p -Typ Clathrat Bcas03o aus dem oberen Teil des Kristalls weist zudem mit 1,68 FE, im Vergleich zu anderen BAS-Clathraten mit seltenen Erden, einen außergewöhnlich hohen Substitutionsanteil an seltenen Erden auf. Die bisher größten Anteile an seltenen Erden in Clathraten mit Ce oder La werden sogar übertroffen, was diese Probe zusätzlich untersuchungswert macht. Aus dem gezüchteten Kristall wurde wie in Abb. 32 eingezeichnet das mittlere Probenstück herausgeschnitten. Das obere und untere Ende dieses Mittelstücks wurden wiederum abgetrennt und zur exakten Bestimmung der Elementzusammensetzung mittels SEM und für weitere Messung bearbeitet. Aus Reststücken der Bearbeitung wurde mittels Röntgendiffraktion die Gitterkonstante beider Stücke bestimmt.

Die größere Gitterkonstante von Bcas03u mit 10,3931 Å gegenüber Bcas03o mit 10,3835 Å kann durch die unterschiedlichen Seltenerdgehalte erklärt werden [Tab. 5].

	Bcas03u	Bcas03o
Ba	6,61	6,00
Eu	1,00	1,68
Au	4,78	5,32
Si	41,61	41,00
a [Å]	10,3931	10,3835

Tab. 5: Zusammensetzungen von Bcas03u (aus unterem Kristallende) und Bcas03o (aus dem oberen Kristallende)

An den beiden Proben ist auch ersichtlich, dass der um 0,6 FE höhere Goldgehalt bei Bcas03o die Gitterkonstante auf Grund des ebenfalls höheren Gehalt an seltenen Erden nicht vergrößern kann.

6.1.3. Auswertung der thermoelektrischen und magnetischen Messungen

Die beiden Stücke aus dem unteren (Bcas03u) und oberen (Bcas03o) des aus dem gezüchteten Kristall entnommenen Mittelstücks wurden auf ihre thermoelektrischen und magnetischen Eigenschaften untersucht. Dafür wurden beide Stücke in der PPMS-Anlage von Raumtemperatur bis auf 2 K, sowie mit und ohne äußeres Magnetfeld, gemessen.

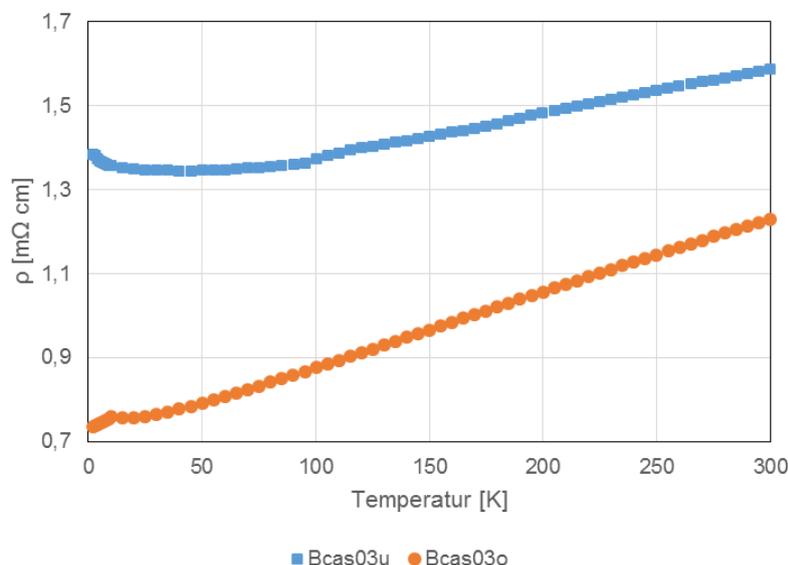


Abb. 35: Spezifischer elektrischer Widerstand ρ von Bcas03u und Bcas03o

Der spezifische elektrische Widerstand [Abb. 35] beider Proben zeigt im oberen Temperaturbereich lineares Verhalten, welches durch vermehrte Elektron-Phonon Streuung herrührt. Die Differenz beider Proben zueinander ist Resultat unterschiedlicher Konzentrationen von statischen Defekten. Im tiefen Temperaturbereich scheinen jedoch unterschiedliche Effekte zwischen den Proben aufzutreten. Während der Anstieg des elektrischen Widerstands bei Bcas03u auf einen Halbleiter hindeutet, fehlt dieser bei Bcas03o, welches sich somit rein metallisch Verhält.

Mittels linearen Fits des Niedrigtemperaturbereichs im Arrhenius-Plot konnte die Aktivierungsenergie der Defekte von Bcas03u mit 0,7 meV bestimmt werden.

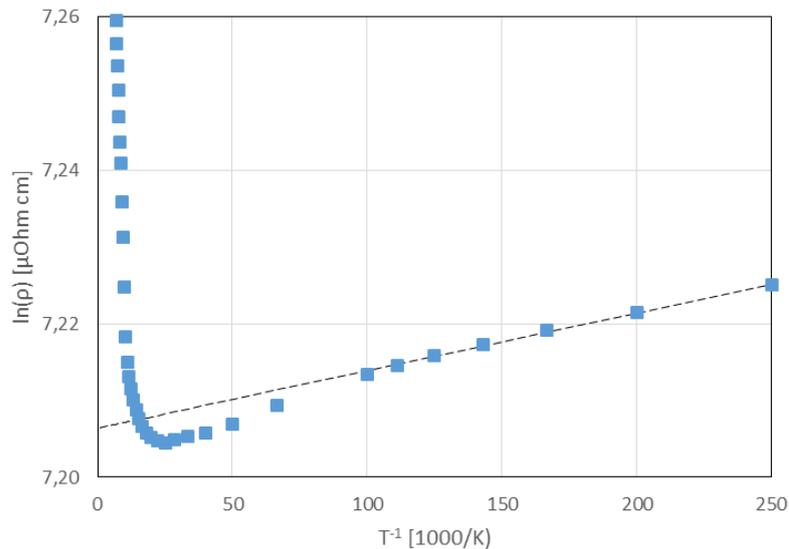


Abb. 36: Arrhenius-Plot von Bcas03u mit Fitgerade zur Bestimmung der Aktivierungsenergie

Der leichte Anstieg des elektrischen Widerstands bei niedrigen Temperaturen in Bcas03o deutet auf einen Phasenübergang hin. Mit Messungen des elektrischen Widerstands mit und ohne Magnetfeld konnte der Phasenübergang als magnetischer bestimmt werden, da der Effekt durch das äußere Magnetfeld unterdrückt wurde.

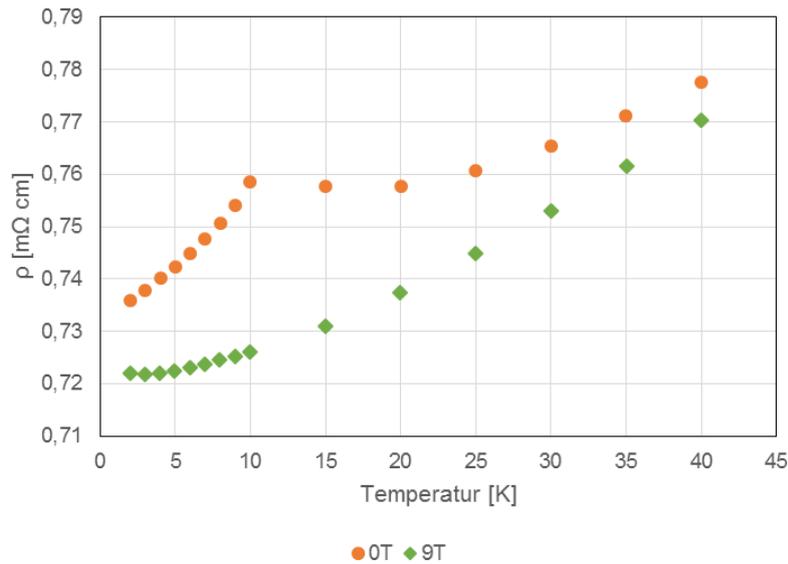


Abb. 37: Spezifischer elektrischer Widerstand von Bcas03o (oben) ohne Feld (orange) und mit Feld (grün)

Die Vergrößerung der Kurve im Niedertemperaturbereich [Abb. 37] zeigt einen deutlichen Abfall des gebildeten Plateaus bei etwa 10 K, welcher durch Anlegen eines Magnetfeldes unterdrückt werden kann.

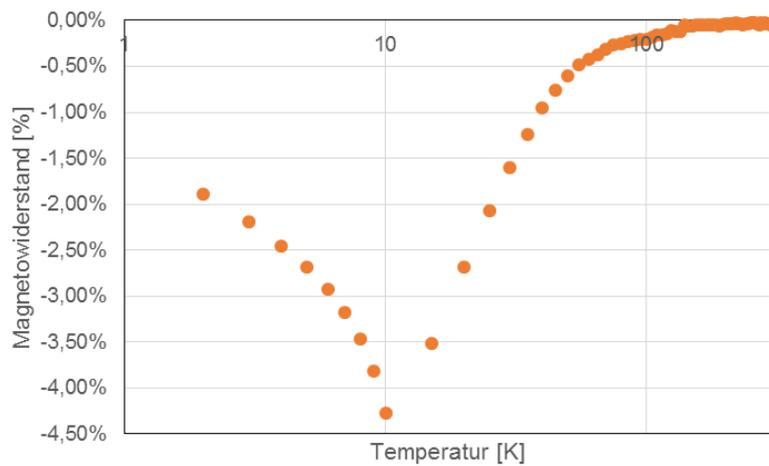


Abb. 38: Magnetowiderstand von Bcas03o

Der magnetische Phasenübergang wird auch am Magnetowiderstand [Abb. 38] und der spezifischen Wärme [Abb. 39] sichtbar.

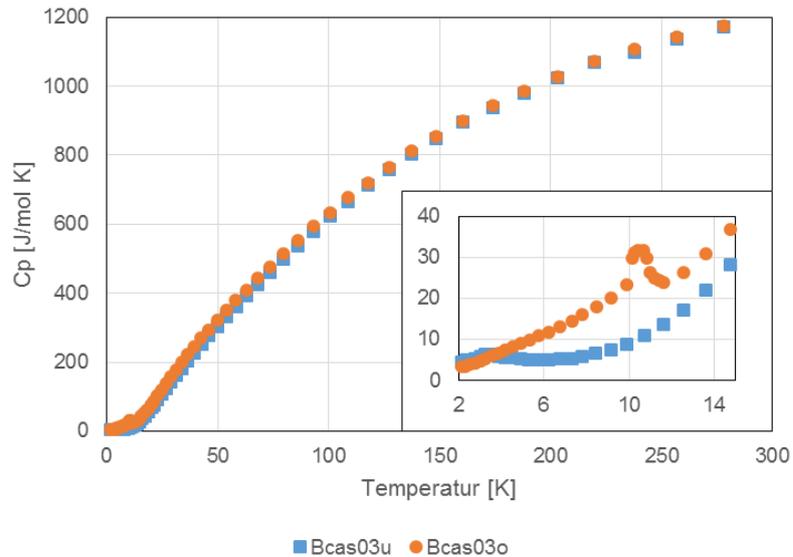


Abb. 39: Spezifische Wärmekapazität C_p von Bcas03 mit Vergrößerung des niedrigen Temperaturbereichs

Im vergrößerten Tieftemperaturabschnitt in Abb. 39 ist erkennbar, dass bei sehr tiefen Temperaturen auch ein scharfer Übergang bei Bcas03u stattfindet. Dieser liegt jedoch tiefer bei etwa 2,5 K als der Übergang von Bcas03o bei etwa 11,1 K.

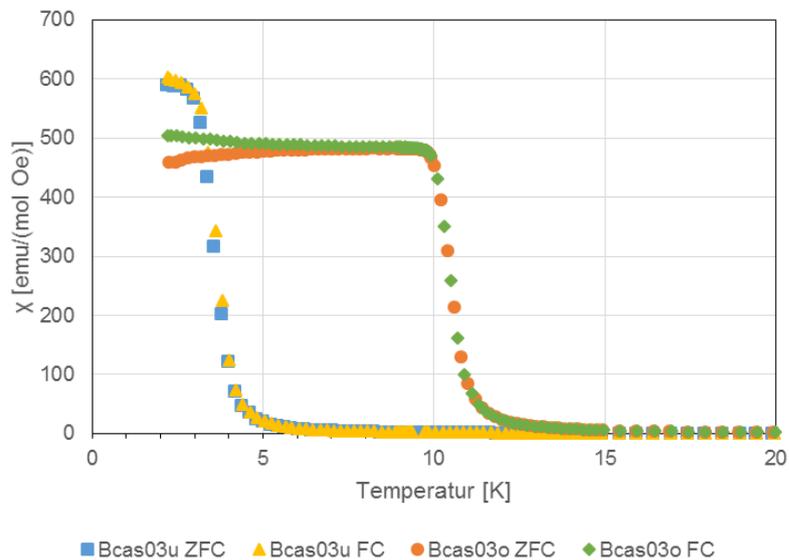


Abb. 40: Suszeptibilität von Bcas03o ohne Feld (ZFC) und mit Feld (FC)

Für die genaue Messung der Übergangstemperatur wurde zusätzlich zu den PPMS-Messungen eine SQUID-Suszeptibilitätsmessung von Bcas03o durchgeführt. Um die Art des magnetischen Übergangs bestimmen zu können wurde bei geringem

Feld von 2 mT (Zero Field Cooling) und einem Feld von 0,1 T (Field Cooling) gemessen [Abb. 40].

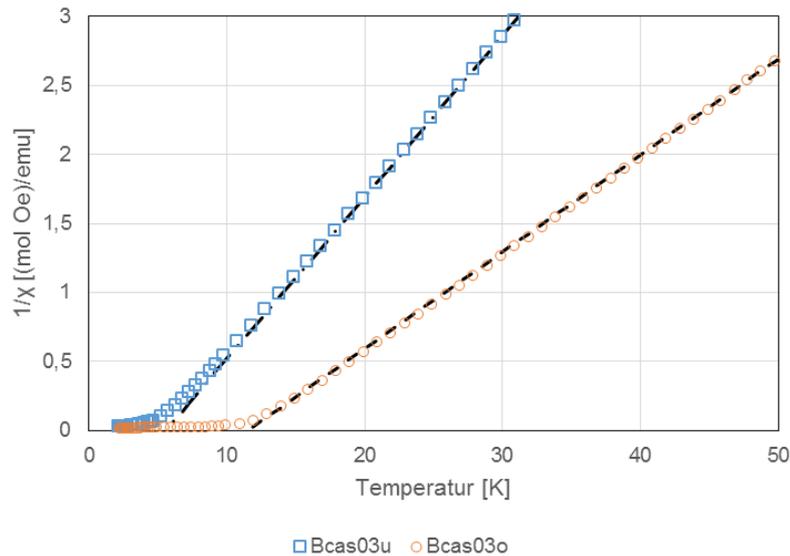


Abb. 41: Curie-Weiß-Plot von Bcas03 mit Fits der linearen Bereiche. T_C von Bcas03o konnte mit 11,102 K und T_C von Bcas03u mit 4,1 K bestimmt werden. (Fitgeraden: Bcas03o: $0,07 \cdot (T - T_C)$; Bcas03u: $0,117 \cdot (T - T_C)$)

Der leichte Anstieg bei der Messung mit angelegtem Magnetfeld (FC) deutet auf ferromagnetisches Verhalten und somit einen ferromagnetischen Phasenübergang hin. Aus dem linearen Fit der Steigung der Messpunkte im Curie-Weiß-Plot $1/\chi$ von T konnte die Curie-Temperatur T_C von Bcas03o mit 11,1 K und von Bcas03u mit 4,1 K bestimmt werden. Aus den bekannten Größen konnte durch das Curie-Weiß-Gesetz [15]

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (49)$$

die Curie-Konstanten C bestimmt werden. Mit diesen wiederum war die Berechnung der effektiven magnetischen Momente μ von Eu in den Proben unter Anwendung des Curie-Gesetzes möglich [15].

$$\chi = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B_{ext}} \right)_{T,V} = \frac{C}{T} = \frac{\mu_0 n \mu^2}{3 k_B T} \quad (50)$$

Dafür wurde die mittels EDX bestimmte Anzahl n der Eu-Atome in der Einheitszelle aus $\text{Ba}_{6,0}\text{Eu}_{1,68}\text{Au}_{5,32}\text{Si}_{41,00}$ verwendet. Das so ermittelte effektive magnetische Moment μ konnte mit $8,3 \mu_{\text{B}}$ pro Europium-Ion bestimmt werden. Damit ist das effektive magnetische Moment größer als jenes von freien Eu^{2+} Ionen mit $7,93 \mu_{\text{B}}$. Der Unterschied beider Messungen kann durch einen um $0,16 \text{ FE}$ höheren Gehalt an Eu als mittels EDX bestimmt wurde erklärt werden. An Hand dieser Messung konnte bestätigt werden, dass Eu wie Barium als zweiwertiges Element in die Clathratkäfige eingebaut wird. Wäre die seltene Erde als Eu^{3+} eingebaut worden, würde die vorliegende Elektronenkonfiguration keinen Gesamtdrehimpuls ergeben und hätte somit auch kein effektives magnetisches Moment. Zudem würde bei dieser Konfiguration bei höheren Temperaturen Van-Vleck-Paramagnetismus, wie bereits bei Sm^{2+} im Clathrat beobachtet [11], auftreten.

Trotz der magnetischen Phasenübergänge zeigt die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten keine Abweichung von der Linearität [Abb. 42]. Die Vorzeichen der gemessenen Seebeck-Koeffizienten korrespondieren mit den Berechnungen nach dem Zintl-Konzept.

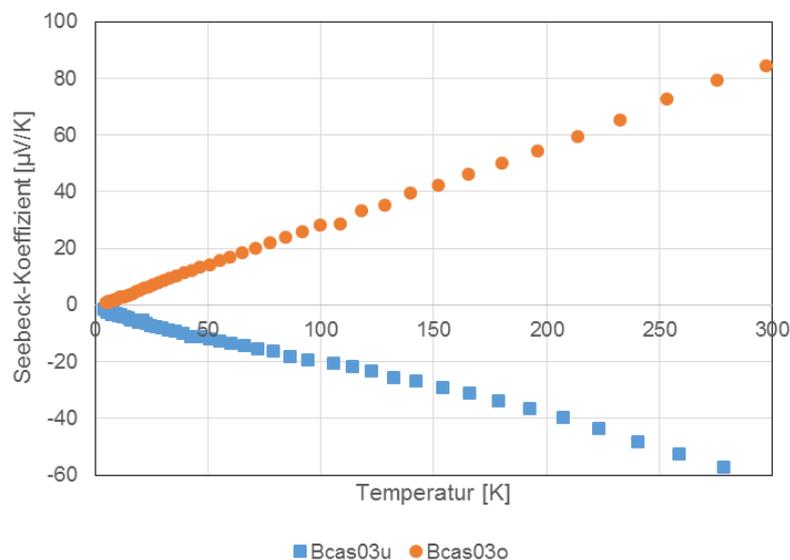


Abb. 42: Seebeck-Koeffizienten von Bcas03. Negativ für unteres Probenstück (Bcas03u) und positiv für oberes Probenstück (Bcas03o).

So konnten die Ergebnisse der Zintl-Berechnungen [6.1.2] mit Bcas03u als p -Typ und Bcas03o als n -Typ bestätigt werden. Es wurde auch Hochtemperatur-Seebeck-Messung des Kristallstücks, welches zwischen den Proben Bcas03u und Bcas03o gewachsen, durchgeführt. Die daraus gewonnene Messung war jedoch nicht

stimmig zu einer der beiden Proben zuordenbar, weshalb diese verworfen wurde. Als Grund dafür wird der Typenübergang, welcher in diesem Stück liegt, verantwortlich gemacht.

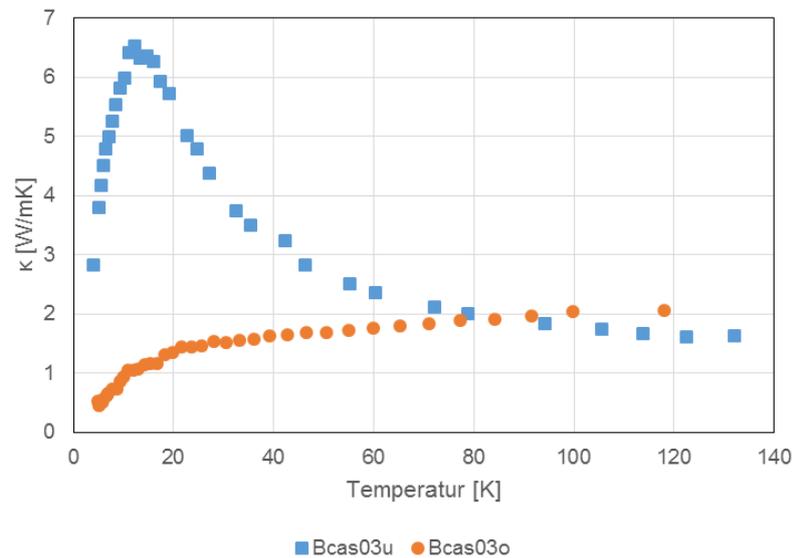


Abb. 43: Wärmeleitfähigkeit κ von Bcas03u und Bcas03o

Bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des p -Typ Clathrats Bcas03u konnte kein Maximum wie bei der n -Typ Probe Bcas03o festgestellt werden [Abb. 43]. Dieser Effekt wurde zuvor auch schon bei anderen Clathraten beobachtet [32]. Das Maximum ist dabei ein Resultat des Einfrierens der Phononen Umklappprozesse bei tiefen Temperaturen. Bei Raumtemperatur konnten die Ladungsträgerkonzentrationen von Bcas03u mit $-2,38 \cdot 10^{27}$ und von Bcas03o mit $1,6 \cdot 10^{27}$ Teilchen pro m^3 bestimmt werden.

Aus den gewonnenen Messwerten für Seebeck-Koeffizient, der thermischen Leitfähigkeit und dem spezifischem Widerstand konnte die thermoelektrische Vergleichszahl ZT berechnet werden. Da nur Messwerte bei tiefen Temperaturen vorliegen konnte das Maximum nicht bestimmt werden. In Abb. 44 ist jedoch erkennbar, dass ZT bei der n -Typ Probe Bcas03o bei 0,04 der Anstieg bereits abnimmt, womit ein deutlich kleineres ZT als bei der p -Typ Probe Bcas03u angenommen werden kann.

Der für Bcas03o erwartete Wert für ZT bei Raumtemperatur von 0,05 ist vergleichbar mit jenem Wert bei gleicher Temperatur für Ce-Clathrat bei Prokofiev et. al. [1].

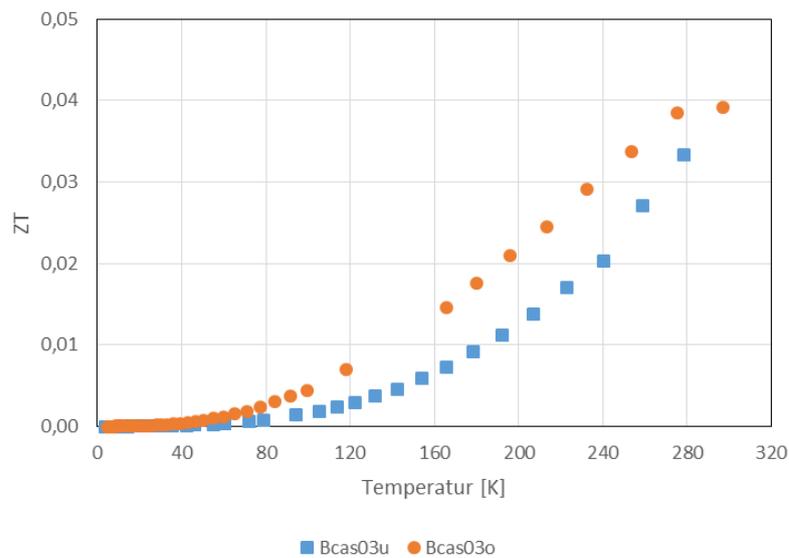


Abb. 44: Gegenüberstellung der thermoelektrischen Vergleichszahl von Bcas03u und Bcas03o

6.2. Synthese von Cer-Clathrat des *n*-Typs

In der Arbeit von A. Prokofiev et al. [1] wurde festgestellt, dass Ce-Clathrat einen erhöhten Seebeck-Koeffizienten bei *n*-Typ aufweist. Die Herstellung dieses Typs stellte sich bisher als äußerst schwierig heraus, weshalb bisher nur eine Probe hergestellt werden konnte. In dieser Arbeit soll nun versucht werden eine neue Probe herzustellen um die Daten der alten Probe zu verbessern.

Für die Einkristallherstellung wurde ein neuer Zugstab der Zusammensetzung wie in [1] angefertigt und mit einer bereits vorhandenen Basis in den Spiegelofen eingebaut. Bei der Herstellung traten keine Schwierigkeiten auf, so dass der Versuch nach vier Tage mit der Erzeugung von Bcpas95 (Ce-Clathrat) beendet wurde.

6.2.1. Bestimmung des Ladungstyps

Eine SEM-Analyse der Probe zeigte deutliche Einschlüsse in der Probe [Abb. 45]. Dennoch wurden entlang der Probe an mehreren Punkten Messungen der Zusammensetzung durchgeführt und ein Clathrat mit $\text{Ba}_{6,5}\text{Ce}_{1,3}\text{Au}_{5,7}\text{Si}_{40,6}$ bestimmt. Mit Hilfe der Zintl-Formel (1) konnte ein Wert <0 berechnet werden, der auf ein Clathrat des *p*-Typs hinweist. Um dies zu bestätigen wurden der Seebeck-Koeffizient und die Ladungsträgerkonzentration bestimmt.

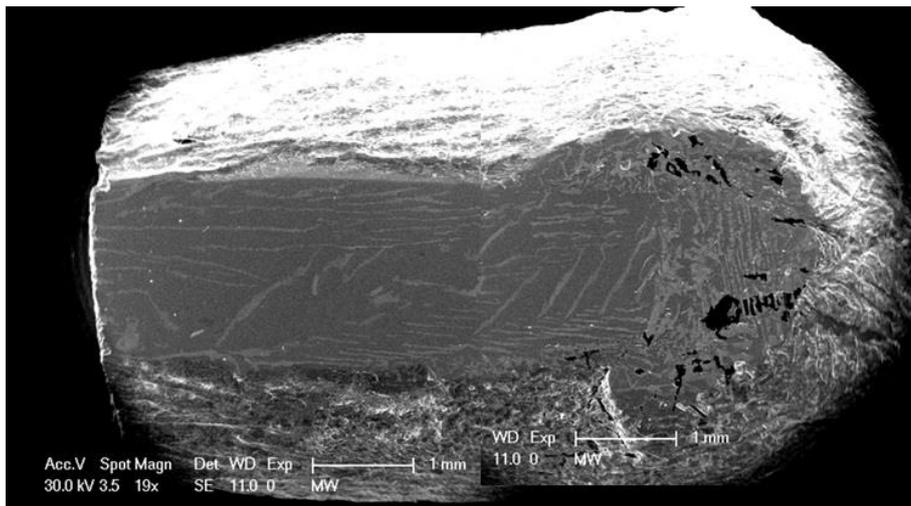


Abb. 45: SEM-Aufnahme der Probe Bcpas95

Die Messung des Seebeck-Koeffizienten erfolgte an einem aus der unteren Probenhälfte herausgeschnittenen Stück, das weniger Einschlüsse aufwies als das obere. Neben den Einschlüssen konnten auch Risse entlang der Probe festgestellt werden. Neben der Messung des Seebeck-Koeffizienten in der ULVAC-Anlage im Temperaturbereich von 300°-630° K wurde auch gleichzeitig der elektrische Widerstand bestimmt. Bei der Messung der Probe musste beobachtet werden, dass die Messergebnisse während der Abkühlphase stark divergierten und teilweise nicht gemessen werden konnten.

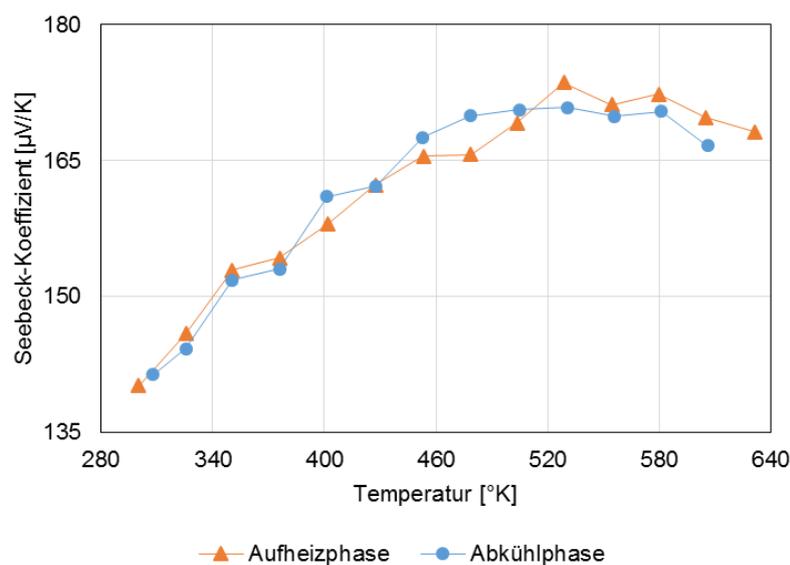


Abb. 46: Hochtemperatur Seebeck-Messung von Bcpas95 (Ce-Clathrat)

Bei Ausbau der Probe fiel auf, dass die Kontakte und die Probe korrodiert zu sein schienen. Dies wurde auf Restsauerstoff in den Rissen der Probe zurückgeführt, weshalb nach Entfernung der rissigen Teile die Probe erneut gemessen wurde. Die zweite Messung zeigte deutliche Trends und nur geringe Divergenzen zwischen den Messpunkten [Abb. 46]. Der positive Seebeck-Koeffizient ist eine erste Bestätigung des p -Typs des Clathrats.

Zur Messung der Probe bei tiefen Temperaturen wurde ein einphasiges Risse freies Längsstück für die PPMS-Anlage präpariert. Auch hier traten bei der ersten Messung Probleme auf, die hier aber von schlechten Kontakten herrührten. So wurde ein zweites Mal mit neuen Kontakten gemessen und die Ladungsträgerkonzentration bestimmt. Da auch diese positiv war konnte der p -Typ von Bcpas95 bestätigt werden.

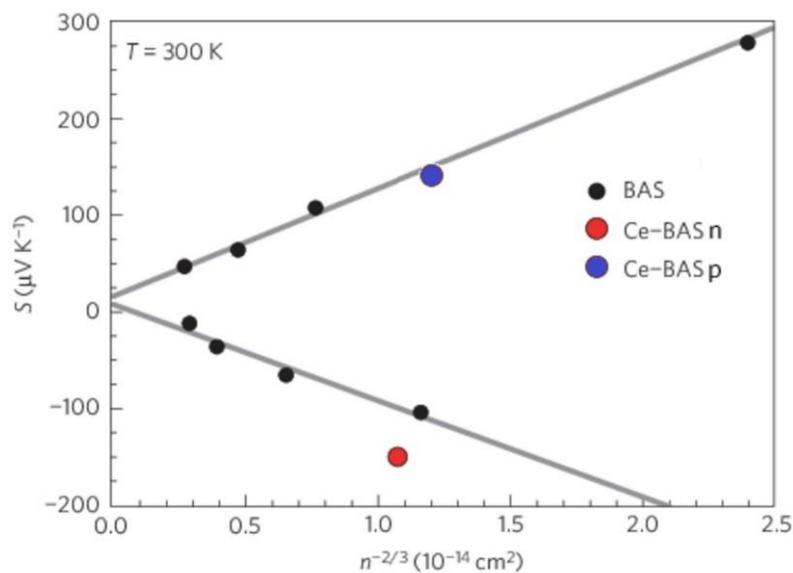


Abb. 47: Seebeck-Koeffizient S abhängig von der Ladungsträgerkonzentration n der Proben aus Ref. [1] und Bcpas95 (Ce-Bas p)

Das bei Prokofiev et al. [1] erzeugte Ce-Clathrat des n -Typs konnte somit nicht erzeugt werden. Mit Bcpas95 konnten die Ergebnisse von R. Kastner [16] bestätigt werden, der ebenfalls ein Ce-BAS-Clathrat herstellte, dies aber zusätzlich mit Pt dotierte. Es wurde festgestellt, dass die Modifikationen der Elektronendichtezustände nicht durch die, durch die seltenen Erden möglichen, f -Zustände im Valenzband, sondern im Leitungsband liegen. Die Probe Bcpas95 zeigt wie andere p -Typ Proben gleiche Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der

Ladungsträgerkonzentration wie seltenenerdfreie BAS-Clathrate [1; 11], womit die Ergebnisse von R. Kastner weiter bestätigt werden können [Abb. 47].

Da das synthetisieren von Clathraten bestimmten Ladungstyps nach wie vor eine große Schwierigkeit darstellt und die zu erzeugende Probe lediglich der Bestätigung existierender Messergebnisse dienen würde, wurde von weiteren Versuchen der Herstellung eine Ce-Clathrat des n -Typs abgesehen.

6.3. Silber-Clathrat mit seltenen Erden $Ba_{8-x}RE_xAg_ySi_{46-y}$

Es wurde schon eine Vielzahl verschiedener Clathrate mit Barium und Silizium untersucht. Für den zusätzlichen Einbau von seltenen Erden in das Clathrat konnten mit Gold als Siliziumsubstitut gute Ergebnisse erzielt werden [2]. Da die Bereitstellungskosten für Gold sehr hoch sind, erscheint es aus ökonomischer Sicht sinnvoll, das im Vergleich zu Gold um den Faktor 69 günstigere Silber (Stand: Jänner 2017) zu verwenden. Beides sind Elemente der 11. Gruppe und besitzen somit die gleiche Wertigkeit im Clathrat. Zudem unterscheiden sich die Elemente nur geringfügig in ihren ionischen Radien [27]. Aus diesen Gründen wurde versucht ein Clathrat mit seltenen Erden durch Ag an Stelle von Au zu erzeugen.

Da die thermoelektrischen Eigenschaften des Clathrats durch einen großen Gehalt an seltenen Erden verbessert werden, wurde zum Vergleich ein Cer-Clathrat hergestellt, bei dem der Gehalt an dreiwertigen seltenen Erden am größten ist.

6.3.1. Vorversuche

Als erster Versuch der Synthese eines BAgS-Clathrats wurde die in [33] optimierte Zusammensetzung für möglichst großen Gehalt an seltenen Erden im BAS-Clathrat $Ba_{5,82}Ce_{2,04}Au_{6,85}Si_{39,29}$ getestet. Dabei wurde Au mit Ag ersetzt. Die Reinelemente wurden mittels Induktionsschmelzens zur Probe Bcpas98 vereinigt. Diese wurde für EDX poliert und von einem Bruchstück eine XRD-Messung durchgeführt. Von der Röntgendiffraktionsmessung wurde eine Rietveldverfeinerung durchgeführt, mit der die Gitterkonstante der Probe mit $10,4398 \text{ \AA}$ bestimmt wurde. Die Einheitszelle des Ag-Clathrats ist damit größer als jene des Au-Clathrats mit $10,3945 \text{ \AA}$.

Allgemeine Rietveld-Parameter von Bcpas98						
Rp:	4,21	Rexp:	3,05			
Rwp:	6,46	GOF:	2,12			
Phase:	Ag-Clathrat					
Gitterkonst.:	10,4398(88) Å	Zellvolumen:	1137,839(29) Å ³			
R-Bragg:	4,017	Probenanteil:	64,14(25) %			
Atomkoordinaten						
Position	Atom	x	y	z	Bes. [%]	B _{eq}
6d	Ba	0,0000	0,0000	0,0000	1	0,803(29)
2a	Ce	0,2500	0,0000	0,5000	1	0,803(29)
6c	Si	0,2500	0,5000	0,0000	0,2772(55)	0,5
6c	Ag	0,2500	0,5000	0,0000	0,7228(55)	0,5
16i	Si	0,18397(24)	0,18397(24)	0,18397(24)	1	1
24k	Si	0,0000	0,11312(35)	0,30375(45)	1	1

Tab. 6: Rietveldverfeinerung der Phase Ag-Clathrat in Bcpas98

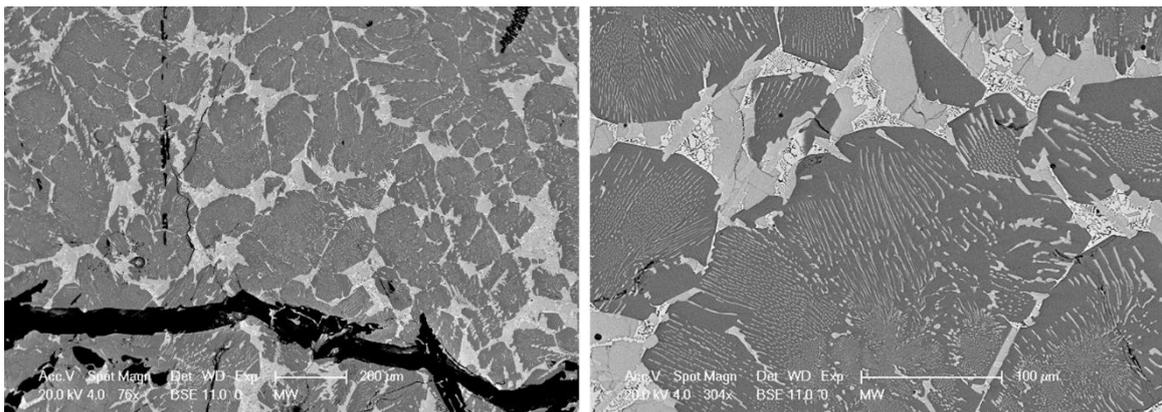


Abb. 48: Aufnahme von Bcpas98 mit Elektronenmikroskop (schwarz: Silizium, dunkelgrau: Clathratphase, weiß: Silber, hellgrau: verschiedene Nebenphasen)

Die SEM-Analyse [Abb. 48, links] zeigt viele Nebenphasen in der Probe. Zwar bildet das gewünschte Clathrat den größten Anteil, es wurden jedoch auch viele Nebenphasen [Tab. 7] gefunden.

Im Gegensatz zu den BAS-Clathraten liegen, neben verschiedenen CeAgSi-Verbindungen und reinem Silizium, auch reines Silber und eine BaAgSi-Phase, die kein Clathrat ist, in der Probe vor. Verschiedene EDX Punktmessungen der Clathratphase ergaben eine mittlere Zusammensetzung von Ba_{7,4}Ce_{0,4}Ag_{4,8}Si_{41,4}.

Phasenbezeichnung	Phasenanteil [%]
BAgS-Clathrat	64
rein Si	12
CeAg _{0,3} Si _{1,7}	11
rein Ag	5
Ba ₄ Ag ₂ Si ₆	4
CeAg ₂ Si ₂	4

Tab. 7: Phasenzusammensetzung der Probe Bcpas98

In Abb. 48 (rechts) ist erkennbar, dass in den Körnern der Clathratphase längliche kohärente Ausscheidungen angelagert wurden. Diese sind Resultat der Ausscheidung aus dem einkristallinen Korn während der Abkühlung des erstarrten Materials. Da davon ausgegangen wurde, dass bei der Kristallisation der Clathratphase aus der Schmelze ein einphasiger Kristall entsteht, wurde eine EDX-Flächenintegralmessung über ein Quadrat von 20µm durchgeführt. Dabei konnte eine Zusammensetzung von Ba_{6,5}Ce_{2,6}Ag_{4,4}Si_{40,5} ermittelt werden.

6.3.2. Spiegelofenversuch

Die gemessene EDX-Zusammensetzung, über einen Teil der Querschnittsfläche des Vorversuchs, würde ein Clathrat mit einem hohen Anteil an Cer ergeben. Um so einen Kristall zu erhalten wurde versucht durch langsames Kristallwachstum im Zonenschmelzverfahren das Ausscheiden von Nebenphasen zu verhindern.

Für den Spiegelofenversuch wurde mit gleicher Zusammensetzung wie im Vorversuch Ausgangsmaterial erzeugt. Im Vergleich zu goldhaltigen Clathraten wurde für das Aufschmelzen des Materials 3% weniger Leistung benötigt, was auf eine niedrigere Schmelztemperatur schließen lässt. Der Versuch wurde nach mehrtägiger Kristallzucht bei langsamer Geschwindigkeit (0,3 mm/h) erfolgreich beendet. Um auch die Schmelzzone auf ihre Zusammensetzung untersuchen zu können, wurde die Leistung binnen einer Stunde an der letzten Position bis auf null zurückgefahren und somit die Zone in Zuchtzusammensetzung erstarrt. Für die Probenentnahme wurde ein Stück über der Schmelzzone durchgeschmolzen und die Probe vom Zugstab getrennt. Nach Öffnen des Ofens konnte festgestellt werden, dass die Quarzröhre innenseitig, bis auf den Bereich der Spiegelfokussierung, stark schwarz eingefärbt war. Ein ähnlicher schwarzer Rückstand wurde auch bei der Herstellung in der Kupferinne beobachtet. Der

gezüchtete Kristall und der Abgetragene Rückstand an der Röhre wurden für eine EDX-Untersuchung präpariert. Bei der EDX-Untersuchung des Rückstands konnte dieser praktisch als verdampftes Silber mit Spuren andere Elemente identifiziert werden.

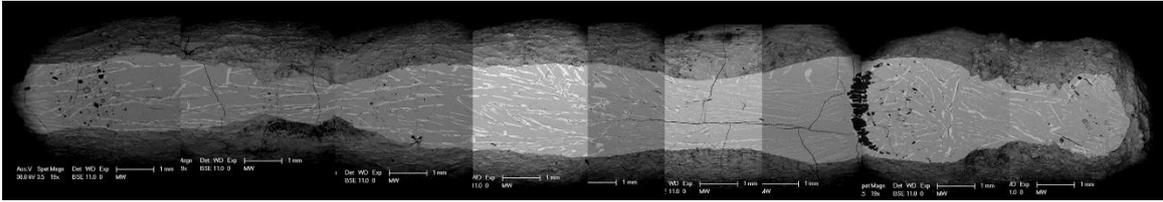


Abb. 49: SEM-Aufnahme des Längsschliffs entlang von Bcas04 über gesamte Länge (Wachstumsrichtung von links nach rechts)

Wie in Abb. 49 zu erkennen stellt die schwarze Grenze im Kristall das überschüssige Silizium am Ende der Probe dar und markiert zugleich den Beginn der erstarren Schmelzzone. Bei dem im Spiegelofen gezüchteten Kristall (Bcas04) sind so wie bei der polykristallinen Probe Bcpas98 deutliche Ausscheidungen erkennbar. Es wurden über die gesamte Länge in Wachstumsrichtung verschiedene CeAgSi-Phasen aus der sonst vorherrschenden Clathratphase verdrängt. Die Clathratphase bleibt mit $Ba_{7,1}Ce_{0,8}Ag_{5,0}Si_{41,1}$ über die gesamte Probe hinweg konstant und unterscheidet sich zudem nicht von der Zusammensetzung der Clathratphase in der erstarren Schmelzzone oder der des polykristallinen Ausgangsmaterials.

Im Vergleich zum Vorversuch mit der Probe Bcpas98 konnte in das Clathrat der Probe Bcas04 beinahe doppelt so viel Ce eingebaut werden. Da trotzdem das Problem mit vielen ausgeschiedenen Phasen vorliegt und der Gehalt an seltenen Erden im Vergleich zu goldhaltigen Clathraten trotz allem viel geringer war, wurden keine weiteren Versuche mit BAgS-Clathraten durchgeführt.

6.4. Versuche zur Förderung des Einbaus von seltenen Erden durch Kalium

Bei den bisher untersuchten Clathraten mit seltenen Erden konnte der größte Gehalt an seltenen Erden nur bei gleichzeitig großem Gehalt an Gold zur Ladungskompensation erreicht werden. Da nur 6 Goldatome in die Käfige eingebaut werden, ist auch der Gehalt an seltenen Erden begrenzt. Durch Einbau eines Alkali-

Gruppen Elements mit nur einem verfügbaren Elektron anstelle von Barium mit zwei Elektronen wird nach dem Zintl-Konzept die Ladungsbilanz so verschoben, dass ein höherer Anteil der dreiwertigen seltenen Erdelemente erzielt werden könnte.

Es wurden schon Clathrate mit Elementen der 1. Hauptgruppe hergestellt [34]. Auch ein gemischtes Ba-K-Clathrat wurde bereits synthetisiert [35]. Zudem ist der ionische Radius von Kalium geringfügig größer als jener von Barium [36], weshalb auch die Stabilität des Clathrats nicht beeinträchtigt werden sollte [37].

6.4.1. Erste Herstellungsversuche

Auf Grund der leichten Oxidier- und Entzündlichkeit von Kalium war die bisherige Herstellung von K-Clathraten mit erheblicher Aufwand verbunden. Es mussten zuvor stabile Kaliumverbindungen erzeugt werden, die danach als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Clathraten in eigens adaptierten Apparaturen dienen [35]. Da für die Überprüfung der Hypothese nur geringe Materialmengen für die Analyse benötigt werden, wurde beschlossen auf komplexe Herstellungsmethoden zu verzichten, und stattdessen auf gewohnte Weise zu verfahren.

Für den ersten Herstellungsversuch wurden das Induktionsschmelzverfahren an Reinelemente im Verhältnis $Ba_4K_2Ce_2Au_6Si_{40}$ durchgeführt. Die leicht schmelzenden Elemente der seltenen Erden und Kalium wurden dabei auf das Silizium gelegt, um durch Benetzung auch dieses zu schmelzen. Schon bei sehr geringen Strömen musste beobachtet werden, dass Kalium unter starker weißer Raumentwicklung verdampfte, noch bevor eines der anderen Elemente verflüssigt werden konnte. Da die Quarzröhre nun aus einer Mischung aus Kaliumdampf und Argon bestand kam es vermehrt zur Plasmabildung unter Leistungssteigerung. Aus diesem Grund wurde der Versuch mit der Probe BcpasK1 abgebrochen und die Quarzröhre langsam unter Atmosphäre gesetzt, um eine Entzündung des Restkaliums zu verhindern.

Da das Schmelzen der Komponenten so nicht gelang, wurden die Reste des ersten Versuchs mit zusätzlichem Kalium in einen offenen Stahltiegel eingebracht. Dieser wurde dann in eine Quarzampulle gesteckt, welche dann evakuiert und verschlossen wurde. Die Ampulle wurde dann in einem Ofen über 5 h auf 800°C erhitzt und die Temperatur dann 12 h gehalten, bevor über 3h auf Raumtemperatur gekühlt wurde. Dabei konnten ab 260°C erste Verfärbungen an der Innenseite der Quarzampulle festgestellt werden. Diese nahmen mit der Temperatur zu, schienen

sich aber mit dem glühen der Ampulle ab 700°C wieder abzubauen. Nach Beendigung des Versuchs der Probe Bcpask2 musste Entnahme aus der Quarzampulle festgestellt werden, dass sich einige Stücke von Kalium nicht mit anderen Elementen verbunden hatten. Zudem waren auch alle anderen Bestandteile nicht oder nur kaum zusammengeschmolzen. Die Schmelztemperatur von 800°C reichte demnach nicht für die Bildung einer Clathratphase aus.

Für weitere Versuche wurde ein Ce-Clathrat im Induktionsschmelzverfahren hergestellt, welches gleiches Verhältnis der Reinelemente aufwies wie Bcpask1, jedoch ohne Kalium hergestellt wurde. Ein Teil dieses als Bcas01 bezeichneten „leeren“ Clathrats wurde verrieben und mit einem Handmörser in die Glovebox eingeschleust. Dort wurde unter Zugabe von Kalium und 20 minütigem Verreiben versucht das gewünschte Clathrat mechanochemisch herzustellen. Der Tiegel mit dem Pulver wurde aus der Glovebox geschleust und an Luft gelagert. Auch nach längerer Exposition gegenüber der Standardatmosphäre war keine Veränderung der Probe feststellbar, weshalb Oxidation von Kalium an der Pulveroberfläche ausgeschlossen wurde. Vom Ausgangsmaterial (Bcas01a), sowie der verriebenen Probe (Bcas01b) wurde eine XRD-Messung für einen Vergleich durchgeführt.

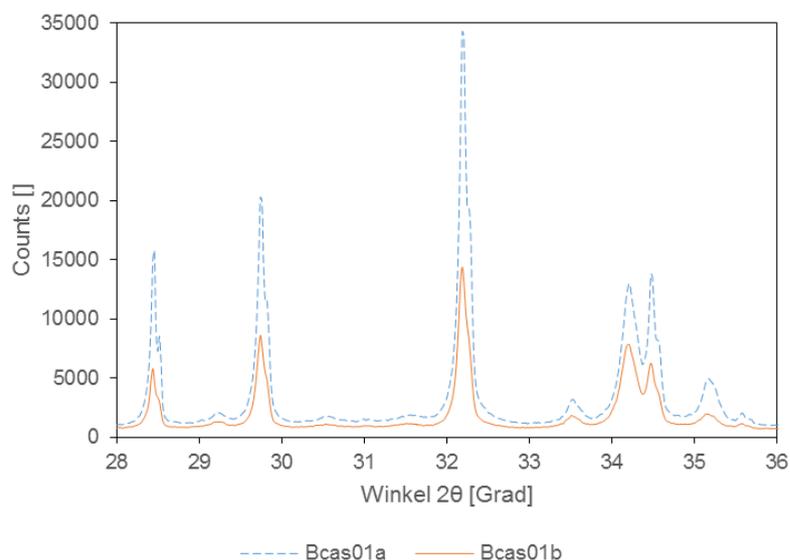


Abb. 50: Peakvergleich von Bcas01a („leeres“ Clathrat) und Bcas01b (nach Behandlung mit Kalium)

Bis auf einen deutlichen Intensitätsunterschied beider Messungen konnten weder neue Reflexe noch eine Verschiebung der Clathratpeaks beobachtet werden [Abb. 50]. Ein Peakshift wäre ein Hinweis auf eine Veränderung der Gitterkonstante des

Clathrats und somit auf Fortschritt der Reaktion mit K. In Kap. 4.2 wurde bereits näher auf Größenveränderungen der Clathrate eingegangen und festgestellt, dass die Gitterkonstante mit höherem Gehalt an seltener Erden abnimmt. Da der ionische Radius von Kalium größer als der des zu ersetzenden Bariums ist [36], muss hier bei Einbau dieses Elements eine Vergrößerung stattfinden. Diese beiden Effekte könnten sich gegenseitig teilweise aufheben, weshalb eine deutliche Aussage über das vorliegende Clathrat nicht möglich war. Für eine genauere Analyse könnte eine EDX-Untersuchung dienen, für die jedoch eine kompakte Probe benötigt wird. Der erste Versuch wurde somit mit nicht eindeutigen Ergebnissen abgeschlossen.

6.4.2. Versuche mit verschlossenem Tantaliegel

Da vorherige Versuche der Herstellung von $\text{Ba}_4\text{K}_2\text{Ce}_2\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ -Clathrat nicht geglückt waren, wurde beschlossen weitere Versuche in inerter Umgebung durchzuführen. Dafür wurden die Ausgangsstoffe in einen Tantaliegel eingebracht. Dieser musste zuerst aus einem Tantalröhrchen durch einseitiges Aufschweißen eines passgenauen Deckels mittels Lichtbogenschmelzverfahrens hergestellt werden. Die Reinstoffe wurden danach in Schutzatmosphäre in den wassergekühlten Tiegel eingebracht und dieser dann für einen vollständigen Verschluss mit einem zweiten Deckel wieder in den Tetra-Arc eingesetzt.

Zum Schutz des Ofens wurde der nun verschlossene Tantaliegel in eine Quarzampulle eingeschweißt. Die doppelwandige Konstruktion wurde zuerst auf 500°C erwärmt und dann auf die Endtemperatur von 750°C gebracht. Diese sollte 50 h gehalten werden, jedoch war nach etwa 20 h eine Verfärbung und punktuelle Korrosion des Quarzglases sichtbar. Dies ließ auf ein Austreten von verdampften Probenmaterial aus dem Tiegel schließen, weshalb der Versuch aus Sicherheitsgründen abgebrochen wurde. Optisch konnte keine Beschädigung am Tiegel festgestellt werden. Der Tiegel wurde aufgesägt und die größeren kaum geschmolzenen Bestandteile in der Induktionsschmelzanlage neu zusammengeführt. Bruchstücke der neu geschmolzenen Probe (Bcas02a) und kleinere Stücke aus dem Tiegel (Bcas02b) wurden mittels XRD untersucht.

Wie auf Grund der niedrigen Versuchstemperatur zu erwarten war, konnte in der Phasenanalyse von Bcas02a kein Clathrat nachgewiesen werden. Das untersuchte Teilstück Bac02b stellte sich als reines Silizium heraus.

Da bei vorherigen Versuchen die Temperatur nie ausreichend für die Bildung von Clathrat aus Reinelementen war, wurde bei der Herstellung der Probe Bcas06 eine andere Vorgehensweise gewählt. Es wurde das „leere“ ohne Kalium hergestellte Clathrat von Versuch Bcas01 zu einem Pulver verrieben und mit reinem Kalium in einen neuen Tantaltiegel eingeschweißt. Diesmal wurde beim Verschweißen mittels Lichtbogen versucht die Tiegelwand mehr aufzuschmelzen um eine bessere Verbindung mit dem Deckel zu erzielen und eventueller Leckagen vorzubeugen. Zur Sicherheit wurde dennoch eine Quarzröhre als zweitwandiger Schutz verwendet. Der Tiegel wurde dann bei 800°C für 24 h im Ofen behandelt. Dieser Versuch gelang und der Tiegel blieb bis zum Aufsägen unversehrt. Nach dem Öffnen des Tiegels musste festgestellt werden, dass Clathratpulver nach wie vor in Pulverform vorlag. Trotz mangelnder Kompaktheit der Probe, war kein reines Kalium mehr zu erkennen. Die Pulverprobe Bcas06 wurde mit XRD und EDX untersucht. Durch die raue Oberfläche des Pulvers sind die Ergebnisse der EDX-Untersuchung nur bedingt vertrauenswürdig, jedoch geben sie einen Überblick über die Bindung von Kalium in der Probe [Tab. 8].

	MP1	MP2	MP3	MP4	MP MW	Integral MW
Ba	6,44	4,25	6,89	3,26	5,21	2,62
K	0,28	2,10	0,28	4,46	1,78	3,24
Ce	0,83	0,44	1,03	0,37	0,67	0,96
Au	5,60	3,82	6,55	6,24	5,55	6,17
Si	40,85	43,38	39,25	39,68	40,79	41,02

Tab. 8: Clathratzusammensetzung von Bcas06 an verschiedenen Messpunkten (MPx) und Mittelwerte (MW)

Neben den Clathratphasen lagen auch andere Nebenphasen, wie im Ausgangsmaterial Bcas01 vor. Die Clathratzusammensetzung unterscheidet sich teilweise deutlich im Verhältnis von Barium und Kalium unter den verschiedenen Messpunkten (MP). Der Ce-Anteil in allen Clathraten war jedoch mit maximal 1,03 Formeleinheiten niedriger als bei Versuchen ohne Kalium. Integralmessungen über einen Teilbereich des Pulvers zeigen eine Clathratzusammensetzung mit hohem Anteil an Kalium. Da EDX-Messungen nur die Oberfläche der Körner untersuchen, spricht dies gegen ein eindiffundieren in die Clathratkörner und eher für eine äußere Anlagerung auf den Körnern. Aus diesem Grund wurde eine XRD-Messung durchgeführt um auch das innere der Clathratstruktur bestimmen zu können.

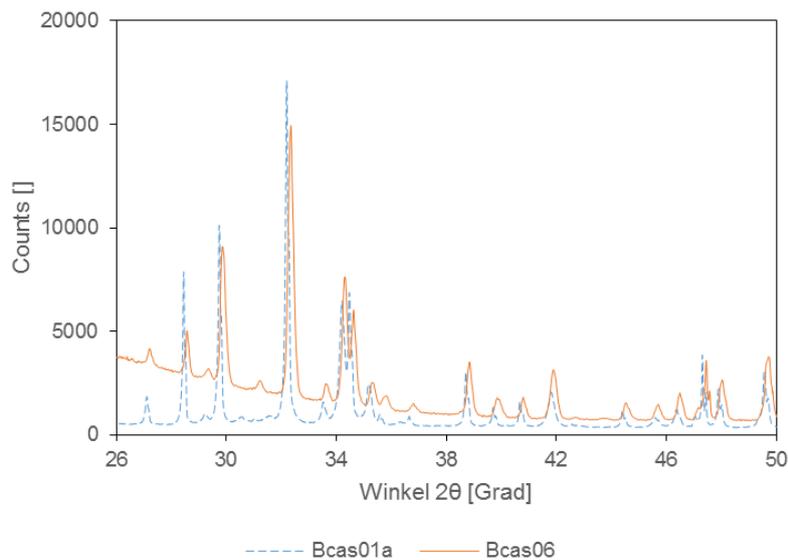


Abb. 51: Vergleich der Peakpositionen von Bcas06 aus dem Tantaltiegel und Bcas01a („Leeres“ Clathrat)

In Abb. 51 ist ersichtlich, dass in Bcas06 und der Vergleichsprobe ohne Kalium die gleichen Reflexe auftreten, was die Bildung neuer Phasen ausschließt. Der Versatz zu größeren Winkel weist aber gleichzeitig auf eine kleinere Gitterkonstante hin, was dem Einbau des größeren Kalium im Clathrat widerspricht. Da der Versatz jedoch nicht nur bei den Clathratpeaks sondern auch bei jenen der Nebenphasen gleichermaßen auftritt, muss von einem systematischen Messfehler ausgegangen werden. Die so mittels Röntgendiffraktometrie erhaltenen Daten sind nicht aussagekräftig genug um Kalium im Clathrat bestätigen zu können.

Der Versuch kann dennoch als erster Erfolg betrachtet werden Kalium an das Clathrat zu binden, auch wenn ein Einbau in die Struktur vermutlich nicht gelang. Um bessere Ergebnisse zu erreichen wurde deshalb ein neuer Versuch durchgeführt.

Es wurde neues „leeres“ Clathrat der Zusammensetzung $Ba_4K_2Ce_2Au_6Si_{40}$ ohne Kalium hergestellt. Dies wurde zermahlen und mit dem Tiegel in die Glovebox eingeschleust, wo die Probe mit Kalium vermengt wurde. Die Probe wird mit Bcas07 bezeichnet. Für den Tiegel wurde auf Grund des gleichen Probenmaterials derselbe wie bei dem Versuch mit Bcas06 verwendet. Da die Temperatur beim letzten Versuch nicht ausreichend für die Pulverkonsolidierung war, wurde für diesen Versuch eine höhere Temperatur eingeplant. So wurde der wieder in eine Quarzampulle eingeschlossene Tiegel zuerst auf 800°C erhitzt und dort 22 Stunden

gehalten, bis auf die Maximaltemperatur des Ofens bei 1130°C gesteigert wurde. Diese Temperatur wurde nur zwei Stunden gehalten womit der Versuch beendet wurde. Nach Abkühlen und zerteilen der Probe musste festgestellt werden, dass sich zwar ein Körper gebildet hatte, dieser jedoch sehr brüchig und porös war. Es wurde versucht ein planparalleles Stück für eine EDX-Messung zu präparieren. Ein Bruchstück wurde für 24h in Wasser gelegt, um das eventuell an der Oberfläche angelagerte und in der Luftatmosphäre oxidierte Kalium aufzulösen. Andere Reststücke wurden für eine XRD-Messung präpariert. Durch die abermals raue Oberfläche der Probe sind die EDX-Ergebnisse nicht eindeutig aussagekräftig [Abb. 52]. Generell wurde bei jedem Messpunkt neben den erwarteten Elementen auch Sauerstoff gemessen. Dies wird auf die poröse und raue Oberfläche der Probe zurückgeführt. Bei der Messung der unbehandelten, als auch der in Wasser eingelegten Probe konnte kein Unterschied zwischen beiden festgestellt werden. So wurde bei einem größeren Korn an verschiedenen Stellen das Elementverhältnis gemessen.

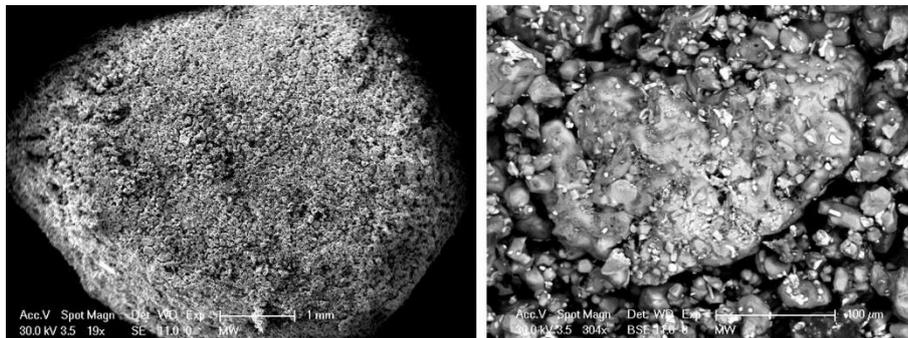


Abb. 52: Probe Bcas07 (links) und Vergrößerung eines größeren Kornes das zur Analyse diente (rechts)

An Hand von drei ausgewählten Messpunkten (MP) können deutliche Trends herausgelesen werden [Tab. 9].

Element	Formeleinheiten		
	MP1	MP2	MP3
Ba	1,1	3,7	6,0
K	7,7	4,0	0,6
Ce	0,3	0,8	1,1
Au	2,9	3,9	5,0
Si	42,0	41,6	41,3

Tab. 9: Clathratzusammensetzung an verschiedenen Messpunkten der Probe Bcas07

Es zeigte sich, dass der Kaliumgehalt gegengleich mit dem von Gold gekoppelt ist. Die Hoffnung einen konstant hohen Goldgehalt zu erzielen, um mehr Donorelektronen der seltenen Erde, auf Kosten von denen von Ba, aufnehmen zu können, blieb leider unerfüllt. Die Vermutung, dass eine Erhöhung des seltenen Erdgehalts durch Ersetzung von Barium durch Alkali-Gruppen Elemente möglich wird, kann somit ausgeschlossen werden.

6.5. Dysprosium-Clathrat $Dy_8Al_{16}Si_{30}$

Während der Erstellung dieser Diplomarbeit wurde ein Artikel von K. Rajput et. al. [5] veröffentlicht, der sich mit der Herstellung des Clathrats $Dy_8Al_{16}Si_{30}$ befasst. Da in dieser Diplomarbeit mit zweiwertigem Eu (Bcpas96) schon ähnliches vergeblich versucht wurde [Kap. 6.1], gab es Zweifel bezüglich der Ergebnisse mit dreiwertigem Dy. Die bei K. Rajput et. al. [5] angeführte Dy-Clathratphase wurde zudem nur mangelhaft charakterisiert. Deshalb wurde beschlossen einen Versuch bei gleichen experimentellen Bedingungen wie in [5] durchzuführen um die Clathratphase zu untersuchen.

Für die Herstellung wurden die Reinelemente in stöchiometrischer Zusammensetzung abgewogen und zusammen in den Schmelztiegel der Lichtbogenschmelzanlage Tetra-Arc eingebracht. Dies war ohne besondere Vorkehrungen möglich, da keines der Ausgangselemente an Luft reagiert. Für den Schmelzvorgang wurde wie bei [5] unter Argon-Atmosphäre gearbeitet. Die Reinelemente wurden langsam bis zur Schmelze erhitzt und unter Rotation über mehrere Minuten im geschmolzenen Zustand gehalten. Nach Abschalten der Elektroden wurde die Probe nach mehrminütigem Auskühlen mittels Manipulatoren gewendet und der Schmelzvorgang wiederholt. Auf diese Weise wurde dreimal geschmolzen. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Probe für längere Zeit rotglühend abkühlte, was auf eine schlechte Wärmeleitung im Material schließen lässt, wie sie auch für Clathrate typisch ist. Bei der Bearbeitung der Probe stellte diese sich als sehr hart heraus, so dass mit einer Diamantdrahtsäge gearbeitet werden musste. Für die Untersuchungen wurden Scheiben aus der Probe DAIS01 herausgeschnitten und unter dem Namen DAIS01a weiter präpariert. Der Rest der Probe wurde zur thermischen Behandlung für sieben Tage bei 800 K in einen Ofen gegeben. Diese nun getemperte Probe wird als DAIS01b bezeichnet. Es wurde aus der Mitte der Probe eine Scheibe für die Untersuchungen herausgeschnitten. Die

Ränder dieser Scheibe wurden abgeschnitten, um die beim Tempern der Atmosphäre ausgesetzten Oberfläche zu entfernen.

Von beiden Proben wurde eine XRD-Messung durchgeführt und mit der Rietveldmethode verfeinert. Wie bei [5] angemerkt, ist die Clathratphase nicht in den Datenbanken verzeichnet, jedoch kann durch die simulierte Substitution von Ba durch Dy der Phase $Ba_8Al_{16}Si_{30}$ ein Fit durchgeführt werden. Beim Fitten dieser virtuellen Clathratphase konnte, bei keiner der beiden Proben, ein Prozentanteil an der Phasenzusammensetzung erreicht werden, der außerhalb der Schwankungsbreite lag. Aus diesem Grund und dem mangelnden Auftreten der markanten Clathratpeaks bei ungefähr $32^\circ 2\theta$ [Abb. 53], wurde diese Phase ausgeschlossen.

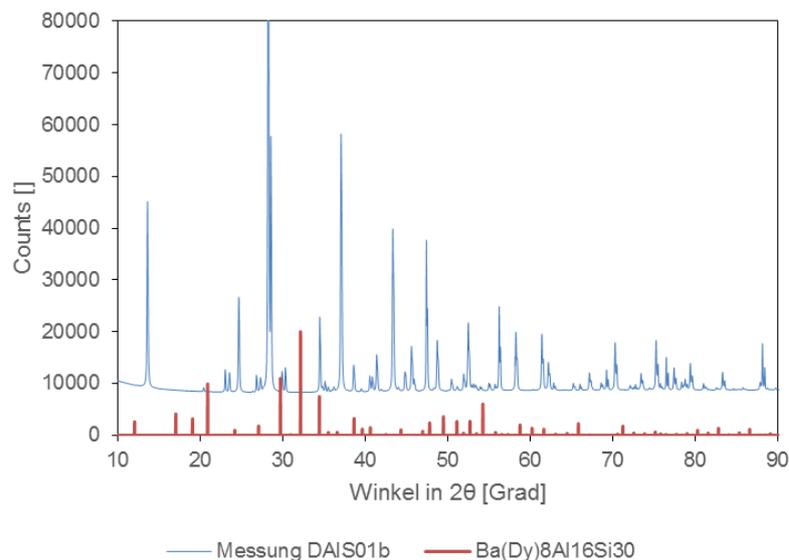


Abb. 53: Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms von DAIS01b mit den Reflexen eines hypothetischen $Dy_8Al_{16}Si_{30}$ -Clathrats

Es konnten andere Phasen in beiden Proben eindeutig identifiziert werden. Für die Phase $DySi_2$ wurden mehrere alternative Datenbankeinträge mit unterschiedlichem Gehalt an Si gefunden. Aus diesem Grund wurde die Besetzung der beiden $4e$ Si-Positionen mitverfeinert und die Phase in der Probe DAIS01a mit $DySi_{1,78}$ und für die behandelte Probe DAIS01b mit $DySi_{1,75}$ bestimmt. Die Anteile dieser und anderer Phasen unterscheiden sich zum Teil erheblich zwischen den beiden Proben. Die Wärmebehandlung der Probe führt demnach zu einer eindeutigen Veränderung der Phasenzusammensetzung. Es wurden dabei auch geringfügig neue Phasen, wie zum Beispiel $DyAl_3Si_2$ gebildet. Tab. 10 zeigt eine Aufstellung der

Phasenanteile beider Proben, deren Rietveldverfeinerung mit R_{wp} 3,84 für DAIS01a und R_{wp} 4,81 für DAIS01b genug genau angepasst wurden, um eine Existenz von weiteren signifikanten Phasen ausschließen zu können.

	DAIS01a	DAIS01b
DySi ₂	30,9%	7,1%
DyAl ₂ Si ₂	23,2%	50,8%
Si	33,2%	34,5%
Al	12,8%	5,6%
Dy ₂ Al ₃ Si ₂	-	2,0%

Tab. 10: Phasenzusammensetzung von DAIS01a (unbehandelt) und DAIS01b (getempert)

Von der Probe DAIS01a wurde eine EDX-Messung durchgeführt. An mehreren Stellen der Probe wurden Messungen zur Phasenzusammensetzung gemacht, die mit den Ergebnissen der Rietveldverfeinerung korrespondieren. Es wurde somit keine Phase der Zusammensetzung G_8K_{46} gefunden. Auch der Schliff der Probe zeigt Ähnlichkeiten zur Probe der indischen Forscher [Abb. 54]. Die Probe DAIS01b wurde nicht untersucht, da die XRD-Ergebnisse keinen Anlass zu einer neuerlichen EDX-Messung gaben.

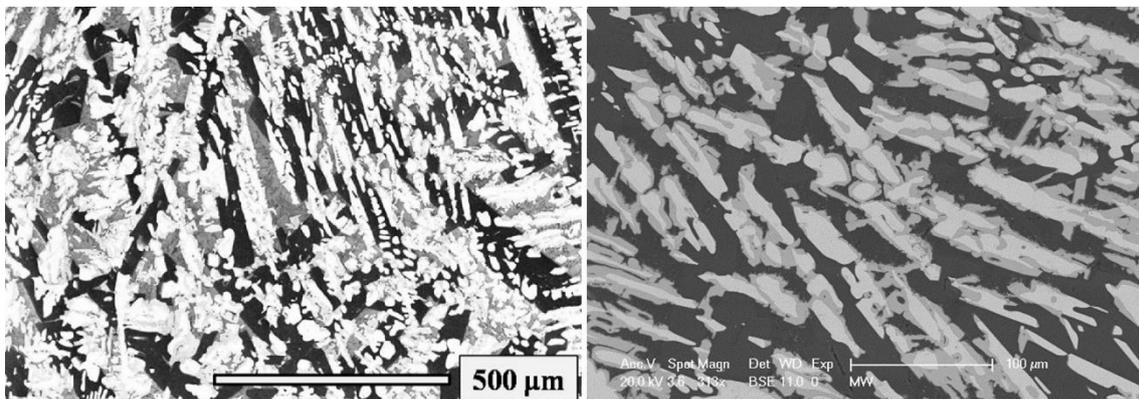


Abb. 54: Vergleich der REM-Aufnahmen von K. Rajput (links aus Ref. [5], 500µm) und DAIS01a (rechts, 100µm)

Wegen des Fehlens der Clathratphase wurde auch auf die Messung physikalischer Eigenschaften verzichtet. Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass es mit der verwendeten Methode und Ausgangszusammensetzung nicht möglich war eine Clathratphase zu erzeugen. Generell fehlt auch nach der thermischen Behandlung der Probe mit neuen Phasen jedweder Hinweis auf die Existenz einer

Clathratphase. Diese Ergebnisse der Arbeit wurden als Comment zur Arbeit von K. Rajput veröffentlicht. [38]

7. Fazit

In dieser Arbeit wurden Clathrate mit verschiedenen Seltenenerdeelementen auf ihre Strukturellen Eigenschaften untersucht und verglichen. Bereits bekannt war die Korrelation von Seltenenerd- zu Goldgehalt, auf Grund des Zintl-Konzepts, und die damit zusammenhängende Änderung der Gitterkonstante. Für einen zusammensetzungsunabhängigen Vergleich der Atomabstände des Käfigs zur der, von den Seltenenerdeelementen besetzten, $2a$ -Position wurden diese durch den Goldgehalt normiert. Dabei konnte eine Abhängigkeit vom ionischen Radius der jeweiligen seltenen Erde festgestellt werden. Um die relative Größe des freien Raums zwischen Gastatom und Käfigatomen besser vergleichen zu können wurde durch die Gitterkonstante normiert. Dabei wurden Dicken des freien Raums festgestellt. Lediglich bei Eu-Clathrat schrumpfen der Dodekaederkäfig deutlich. Bei dieser Verkleinerung bleiben, wie bei Auswertung der Innenwinkel, der Pentagonoberflächen des Käfigs um die $2a$ Position festgestellt, die Winkel gleich wie bei Clathraten mit keinem oder nur geringem Seltenenerd Gehalt. Stärkere Verzerrungen der Winkel und einzelner Atomabstände konnten bei den Clathraten mit großem Gehalt an dreiwertigen seltenen Erden, wie La und Ce, ermittelt werden. Hier werden auf Grund des größeren elektrischen Potentials die näherliegenden Käfigatome stärker an das Gastatom herangezogen.

Um die Anteile einzelner Bindungen an der Gitterkonstante zu ermitteln wurde eine genau geometrische Betrachtung der Clathratstruktur vorgenommen. Dabei konnte nur in Abhängigkeit der Atomabstände des Gastatoms in $2a$ zu den $24k$ Gitterplätzen, sowie die Bindung der Atome in $6c$ an jene in $24k$, die Gitterkonstante berechnet werden. Durch Bestimmung des Verhältnisses dieser Atomabstände am Anteil der Gitterkonstante wurde ein Vergleich mit anderen Typ-I Clathraten möglich.

Das thermische Ausdehnungsverhalten von Samarium- und Lanthanclathrat wurde, durch Auswerten der Gitterkonstanten von Röntgendiffraktionsmessungen hin zu tiefen Temperaturen, ermittelt. Bei Sm-Clathrat wurde früher ein gemischter Sm-Valenzzustand aus den magnetischen Messungen ermittelt und ein Valenzübergang dabei vermutet [11]. Aufgrund der in dieser Arbeit erhaltenen strukturellen Informationen konnte der Valenzübergang im Clathrat nicht bestätigt

werden. Die ermittelten Ausdehnungskoeffizienten beider untersuchten Clathrate sind mit $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei Sm-Clathrat und $6,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei La-Clathrat geringer als die bisher analysierten verwandten Typ-I Clathrate $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Si}_{46-x}$ (M = Übergangsmetalle). Eine durch die Substitution von Barium mit seltener Erden verstärkte ionische Bindung ist dafür eine mögliche Erklärung. Diese Vermutung wird durch den größeren Seltenenerd Gehalt in La-Clathrat und des gleichzeitig kleineren Ausdehnungskoeffizient gestützt

Trotz Reproduktion eines früheren Versuches konnte der gewünschte n -Typ von Ce-Clathrat nicht hergestellt werden. An Hand der erzeugten p -Typ Probe konnten aber frühere Erkenntnisse, dass die Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten durch die f -Zustände im Leitungsband stattfinden, ohne zusätzliche Fremddotierung bestätigt werden.

Aus einer erzeugten Eu-Clathrat Einkristallprobe war es möglich sowohl eine n als auch p -Typ Probe für thermoelektrische Messungen zu gewinnen. Der spezifische Widerstand bei tiefen Temperaturen bei n -Typ zeigt im Gegensatz zum p -Typ nicht metallisches, sondern Halbleiterverhalten. Bei beiden Proben konnte ein ferromagnetischer Übergang bei tiefen Temperaturen ($T_c = 2,5 \text{ K}$ und $11,1 \text{ K}$) beobachtet werden, wobei die Curietemperatur beim n -Typ höher liegt. Durch Messungen des magnetischen Moments der Gastatome konnte Eu als zweiwertiges Element im Clathrat betätigt werden.

Es wurde versucht einen Ce-haltigen Clathrat Einkristall herzustellen, wobei anstelle von Gold das isoelektrische Silber verwendet wurde. Die erzeugte Probe war jedoch über die gesamte Länge mit Ausscheidungen stark silberhaltiger Phasen durchzogen. Die Analyse der Clathratphase zeigte zudem einen geringeren Gehalt an seltenen Erden als bei vergleichbaren Clathraten mit Gold.

Um den Einbau von Seltenenerdelementen zu fördern wurde sich bisher bemüht die Elektronenakzeptorkapazität des Clathratgerüsts zu erhöhen. Als ein alternativer Ansatz wurde in dieser Arbeit, im Einklang mit dem Zintl-Konzept, versucht das Donorvermögen der Gastatome zu vermindern. Dabei sollte neben den dreiwertigen Seltenenerdelementen einwertiges Kalium in das Clathrat

eingebaut werden um den Gehalt an seltenen Erden zu erhöhen. Erzeugte Pulverproben deuten jedoch darauf hin, dass bei zunehmenden Kaliumgehalt im Clathrat nicht die Menge an seltenen Erden wie erwartet steigt, sondern als andere Art des Zintl-Konzepts der Gehalt Gold abnimmt. Eine Erhöhung des Seltenerdgehalts durch zusätzliches Einbauen von Kalium wird damit ausgeschlossen.

Es wurde versucht die Synthese eines Typ-I Clathrat mit nur durch das Seltenerdeelement Dy gefüllte Käfige $Dy_8Al_{16}Si_{30}$, wie von K. Rajput et. al. berichtet [5], genau zu reproduzieren. Bei Analyse der dafür erstellten Probe konnte jedoch keine Clathratphase gefunden werden, wodurch die Ergebnisse des Artikels widerlegt werden.

Danksagungen

Diese wenigen Worte möchte ich nutzen um Dank an alle auszusprechen, die meine Zeit des Studiums gestützt, gefördert und bereichert haben, und jene gleichzeitig in meinem finalen Werk zum Studienabschluss auf ewig festzuhalten.

Besonderen Dank gilt dabei Andrey Prokofiev, der mich nicht nur durch das bereiten der Möglichkeit zu dieser Arbeit, durch Anleitung und sein Wissen bereichert hat, sondern auch persönlich. Seine Geduld, die Bereitschaft zu Helfen und Anzuleiten und die Aufopferung für seine Studenten sind für mich ein Ansporn selbst mit mehr Ruhe etwas weiterzugeben.

Außergewöhnlicher Dank gilt auch meinen Eltern Manfred und Christa, die mich nicht nur in jeglicher Hinsicht unterstützt, sondern mir auch den Glauben gegeben haben alles erreichen zu können.

Danken möchte ich auch meinen Studienkollegen und Freunden, die mich beim Studium unterstützt und durch abhalten davon für wundervolle Momente in meinem Leben gesorgt haben.

Zuletzt möchte ich jenen Danken, die ebenfalls maßgeblich an dieser Arbeit beteiligt waren:

Petr Tomeš für die Beantwortung all meiner Fragen und der Unterstützung
Bei den PPMS-Messungen.

Frank Kubel für die Einführung in die Röntgendiffraktometrie und die Hilfe bei
Der Analyse.

Werner Artner für die Hilfe bei der Messung der Pulverdiffraktionsproben.

Robert Svagera/ für die EDX-Messungen

Monika Waas

Andrey Sidorenko für die SQUID-Messungen

Vanda Peter für die Hilfe bei der Probenbearbeitung

Literaturverzeichnis

- 1 Prokofiev, A.; Sidorenko, A.; Hradil, K.; Ikeda, M.; Svagera, R.; Waas, M.; Winkler, H.; Neumaier, K.; Paschen; Silke: *Thermopower enhancement by encapsulating cerium in clathrate cages*. *Nature Materials*, 12, 1096-1011, 22.09.2013, ().
DOI: 10.1038/NMAT3756
- 2 Prokofiev, A.; Svagera, R.; Waas, M.; Weil, M.; Bernardi, J.; Paschen, S.: *Mechanism of Rare Earth Incorporation and Crystal Growth of Rare Earth Containing Type-I Clathrates*. *Crystal growth & design*, 16(1), 25–33, (2016).
DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00461
- 3 Krishna, L.; Chai, P.; Koh, C. A.; Toberer, E. S.; Nolas, G. S.: *Synthesis and structural properties of type I potassium SiGe alloy clathrates*. *Materials Letters*, 149, 123–126, (2015).
DOI: 10.1016/j.matlet.2015.02.091
- 4 Stefanoski, S.; Beekman, M.; Wong-Ng, W.; Zavalij, P.; Nolas, G. S.: *Simple Approach for Selective Crystal Growth of Intermetallic Clathrates*. *Chemistry of Materials*, 23(6), 1491–1495, (2011).
DOI: 10.1021/cm103135k
- 5 Rajput, K.; Vitta, S.: *Thermoelectric properties of rare earth containing type-I Clathrate compound, Dy₈Al₁₆Si₃₀*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, (2016).
DOI: 10.1007/s10854-016-5113-1
- 6 Borchardt-Ott, W.; Sowa, H.: *Kristallographie*. Eine Einführung für Naturwissenschaftler. 8., überarb. u. akt. Aufl. 2013; Springer Berlin Heidelberg, 2013.
ISBN: 978-3-642-34811-2
- 7 Wyckoff, R. W. G.: *The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space-groups*, 318; Carnegie Institution of Washington, 1922
- 8 Bragg, W. H.; Laue, M. von; Hermann, C.: *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*; J. W. Edwards, 1935
- 9 Rowe, David Michael: *Thermoelectrics handbook*. Macro to nano; CRC/Taylor & Francis, 2006.
ISBN: 9780849322648
- 10 Weaire, D.; Phelan, R.: *A counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces*. *Philosophical Magazine Letters*, 69(2), 107–110, (1994).
DOI: 10.1080/09500839408241577
- 11 Scheicher, A.: *Synthese, Einkristallherstellung und Untersuchung der thermoelektrischen Clathrate RExBa_{8-x}Au_ySi_{46-y} (RE= La, Sm, Yb)*. Diplomarbeit, TU-Wien, Festkörperinstitut, (2016).
- 12 Furiouslettuce: *Bragg Diffraction Planes*:
<http://en.wikipedia.org/wiki/File:DiffractionPlanes.png>. Zugriff am 03.05.2016
- 13 Birkbeck College, University of London: *Pawley Fit*:
<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/solve1/solvit.htm>. Zugriff am 29.04.2016
- 14 Himmelbauer, T.: *Röntgendiffraktion an Ba_{8-x}RE_xAu_ySi_{46-y}-Clathraten*. Projektarbeit, TU-Wien, Festkörperinstitut, (2015).
- 15 Gross, R.; Marx, A.: *Festkörperphysik*; De Gruyter, 2014.
ISBN: 9783110358704
- 16 Kastner, R.: *Einkristallherstellung und physikalische Eigenschaften seltenerdhaltiger Clathrate*. Diplomarbeit, TU-Wien, Festkörperinstitut, (2014).
- 17 Christensen, M.; Abrahamsen, A. B.; Christensen, N. B.; Juranyi, F.; Andersen, N. H.; Lefmann, K.; Andreasson, J.; Bahl, C. R. H.; Iversen, B. B.: *Avoided crossing of rattler modes in thermoelectric materials*. *Nat Mater*, 7(10), 811–815, (2008).
DOI: 10.1038/nmat2273
- 18 Euchner, H.; Pailhès, S.; Nguyen, L. T. K.; Assmus, W.; Ritter, F.; Haghighirad, A.; Grin, Y.; Paschen, S.; Boissie, M. de: *Phononic filter effect of rattling phonons in the thermoelectric clathrate Ba₈Ge_{40+x}Ni_{6-x}*. *Physical Review B*, 86, (2012).
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.224303

- 19 Snyder, G. J.: *Electronic Strategies for High Thermoelectric zT in Bulk Materials*: http://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f13/snyder_0.pdf. Zugriff am 09.09.2016
- 20 Demtröder, W.: *Experimentalphysik 2. Elektrizität und Optik*. 5., überarb. und erw. Aufl.; Springer-Verlag, 2009.
ISBN: 9783540682103
- 21 Spieß, L.; Teichert, G.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Genzel, C.: *Moderne Röntgenbeugung. Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2., überarbeitete und erweiterte Auflage; Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, 2009.
ISBN: 9783835101661
- 22 Zeiringer, I.; Melnychenko-Koblyuk, N.; Grytsiv, A.; Bauer, E.; Giester, G.; Rogl, P.: *Phase Equilibria, Crystal Chemistry and Physical Properties of Au-Ba-Ge Clathrates*. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32(2), 115–127, (2011).
DOI: 10.1007/s11669-011-9852-7
- 23 Aydemir, U.; Candolfi, C.; Ormeci, A.; Oztan, Y.; Baitinger, M.; Oeschler, N.; Steglich, F.; Grin, Y.: *Low-temperature thermoelectric, galvanomagnetic, and thermodynamic properties of the type-I clathrate $Ba_8Au_xSi_{46-x}$* . *Physical Review B*, 84(19), (2011).
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.195137
- 24 Suekuni, K.; Yamamoto, S.; A. Avila, M.; Takabatake, T.: *Universal Relation between Guest Free Space and Lattice Thermal Conductivity Reduction by Anharmonic Rattling in Type-I Clathrates*. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(Suppl.A), 61–66, (2008).
DOI: 10.1143/JPSJS.77SA.61
- 25 Nolas, G. S.: *The Physics and Chemistry of Inorganic Clathrates*; Springer Netherlands, 2014.
ISBN: 9789401791274
- 26 Cordier, G.; Woll, P.: *Neue ternäre intermetallische Verbindungen mit Clathratstruktur. $Ba_8(T,Si)_6Si_{40}$ und $Ba_6(T,Ge)_6Ge_{40}$ mit $T \equiv Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au$* . *Journal of the Less Common Metals*, 169(2), 291–302, (1991).
DOI: 10.1016/0022-5088(91)90076-G
- 27 Pyykko, P.; Riedel, S.; Patzschke, M.: *Triple-bond covalent radii*. *Chemistry*, 11(12), 3511–3520, (2005).
DOI: 10.1002/chem.200401299
- 28 Arvanitidis, J.; Papagelis, K.; Margadonna, S.; Prassides, K.; Fitch, A. N.: *Temperature-induced valence transition and associated lattice collapse in samarium fulleride*. *Nature*, 425(6958), 599–602, (2003).
DOI: 10.1038/nature01994
- 29 Falmbigl, M.; Rogl, G.; Rogl, P.; Kriegisch, M.; Müller, H.; Bauer, E.; Reinecker, M.; Schranz, W.: *Thermal expansion of thermoelectric type-I-clathrates*. *Journal of Applied Physics*, 108(4), 43529, (2010).
DOI: 10.1063/1.3465637
- 30 Batchelder, D. N.; Simmons, R. O.: *Lattice Constants and Thermal Expansivities of Silicon and of Calcium Fluoride between 6° and 322°K*. *The Journal of Chemical Physics*, 41(8), 2324, (1964).
DOI: 10.1063/1.1726266
- 31 Xu, Q.; Kobayashi, T.: *Advanced Materials for Clean Energy*; CRC Press, 2015.
ISBN: 9781482205800
- 32 Ye, Z.; Cho, J. Y.; Tessema, M. M.; Salvador, J. R.; Waldo, R. A.; Yang, J.; Wang, H.; Cai, W.; Kirkham, M. J.; Yang, J.; Zhang, W.: *Thermoelectric properties of Au-containing type-I clathrates $Ba_8AuxGa_{16-3x}Ge_{30+2x}$* . *Journal of Alloys and Compounds*, 587, 747–754, (2014).
DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.10.104
- 33 Himmelbauer, T.: *Herstellen von einkristallinen und nanokristallinen Käfigverbindungen*. Bachelorarbeit, TU-Wien, Festkörperinstitut, (2012).

- 34 Böhme, B.; Aydemir, U.; Ormeci, A.; Schnelle, W.; Baitinger, M.; Grin, Y.: *Synthesis of the intermetallic clathrate Na₂Ba₆Si₄₆ by oxidation of Na₂BaSi₄ with HCl*. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8(5), 410–415, (2016).
DOI: 10.1016/j.stam.2007.06.006
- 35 Sui, F.; Kauzlarich, S. M.: *Tuning Thermoelectric Properties of Type I Clathrate K_{8-x}Ba_xAl_{8+x}Si_{38-x} through Barium Substitution*. *Chemistry of Materials*, 28(9), 3099–3107, (2016).
DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00566
- 36 Shannon, R. D.: *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5), 751–767, (1976).
DOI: 10.1107/S0567739476001551
- 37 Fässler, T. F.; Evers, J.: *Zintl Phases. Principles and Recent Developments*, 139; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
ISBN: 9783642211492
- 38 Himmelbauer, T.; Prokofiev, A.: *Comments on “Thermoelectric properties of rare earth containing type-I clathrate compound, Dy₈Al₁₆Si₃₀”*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, (2016).
DOI: 10.1007/s10854-016-5666-z

A Rietveldverfeinerungen

Probenname: Bcpas52+59			Bezeichnung: Ba-Clathrat		
Gitterkonstante [Å]: 10,4111			R-Wert: 6,254		
Wyckoff Pos.	Atom	x	y	z	Besetzung
6c	Si	0,25	0,5	0	0,23
6c	Au	0,25	0,5	0	0,77
16i	Si	0,1809	0,1809	0,1809	1
24k	Si	0	0,124	0,3085	1

Probenname: Bcpas70			Bezeichnung: La-Clathrat		
Gitterkonstante [Å]: 10,3972			R-Wert: 2,831		
Wyckoff Pos.	Atom	x	y	z	Besetzung
6c	Si	0,25	0,5	0	0,09
6c	Au	0,25	0,5	0	0,91
16i	Si	0,1816	0,1816	0,1816	1
24k	Si	0	0,1206	0,307	1

Probenname: Bcpas73			Bezeichnung: Ce-Clathrat		
Gitterkonstante [Å]: 10,3946			R-Wert: 4,043		
Wyckoff Pos.	Atom	x	y	z	Besetzung
6c	Si	0,25	0,5	0	0,06
6c	Au	0,25	0,5	0	0,94
16i	Si	0,1829	0,1829	0,1829	1
24k	Si	0	0,1212	0,3063	1

Probenname: Bcpas75			Bezeichnung: Nd-Clathrat		
Gitterkonstante [Å]: 10,4029			R-Wert: 2,265		
Wyckoff Pos.	Atom	x	y	z	Besetzung
6c	Si	0,25	0,5	0	0,11
6c	Au	0,25	0,5	0	0,89
16i	Si	0,184	0,184	0,184	1
24k	Si	0	0,1195	0,3059	1

Probenname: Bcpas76			Bezeichnung: Sm-Clathrat		
Gitterkonstante [Å]: 10,4063			R-Wert: 2		
Wyckoff Pos.	Atom	x	y	z	Besetzung
6c	Si	0,25	0,5	0	0,16
6c	Au	0,25	0,5	0	0,84
16i	Si	0,1838	0,1838	0,1838	1
24k	Si	0	0,1195	0,3061	1

Probenname: Bcpas99			Bezeichnung: Eu-Clathrat		
Gitterkonstante [Å]: 10,3936			R-Wert: 2,756		
Wyckoff Pos.	Atom	x	y	z	Besetzung
6c	Si	0,25	0,5	0	0,18
6c	Au	0,25	0,5	0	0,82
16i	Si	0,1831	0,1831	0,1831	1
24k	Si	0	0,1162	0,3038	1

Probenname: Bcas05			Bezeichnung: Gd-Clathrat		
Gitterkonstante [\AA]: 10,4147			R-Wert: 4,473		
Wyckoff Pos.	Atom	x	y	z	Besetzung
6c	Si	0,25	0,5	0	0,15
6c	Au	0,25	0,5	0	0,85
16i	Si	0,1838	0,1838	0,1838	1
24k	Si	0	0,1192	0,3053	1

Probenname: Bcpas90			Bezeichnung: Yb-Clathrat		
Gitterkonstante [\AA]: 10,4088			R-Wert: 5,311		
Wyckoff Pos.	Atom	x	y	z	Besetzung
6c	Si	0,25	0,5	0	0,22
6c	Au	0,25	0,5	0	0,78
16i	Si	0,1814	0,1814	0,1814	1
24k	Si	0	0,1191	0,31	1

B Spiegelofen Zugprotokolle

Bcpas95								
Uhrzeit	Power [%]	Rotation [rpm]	Zugrate [mm/h]		Länge [mm]		Druck [bar]	Kommentar
			oben	unten	oben	unten		
09.11.2015								
09:20	34,5	5	2	2	0	0	1,57	
09:40	35,7	5	2	2	0,5	0,6	1,57	
10:00	35,7	5	1	1	1	1,2	1,59	
10:30	35,7	5	1	1	1,6	1,8	1,59	
10:50	35,7	5	1	1	1,9	2,1	1,59	
11:20	35,6	5	1	1	2,5	2,7	1,59	
11:45	34,6	5	1	1	3,2	3	1,59	
13:00	34,2	5	1	1	4,7	4,5	1,58	
14:30	34	5	1	1	6	5,8	1,58	
15:30	33,9	5	1	1	7	6,8	1,57	
16:05	33,9	5	1	1	7,5	7,2	1,57	
16:40	33,9	5	0,3	0,3	8,1	7,8	1,57	
10.11.2015								
07:00	33,9	5	0,3	0,3	12,4	12,1	1,52	
10:30	34,4	5	0,3	0,3	13,3	13,2	1,52	
12:30	34,4	5	0,3	0,3	14	13,8	1,52	
14:30	34,2	5	0,3	0,3	14,6	14,5	1,5	
15:05	34,1	5	0,3	0,3	14,8	14,6	1,5	
15:45	34	5	0,3	0,3	15	14,8	1,49	
16:45	33,9	5	0,3	0,3	15,3	15,1	1,49	
18:20	33,9	5	0,3	0,3	15,8	15,5	1,49	
11.11.2015								
07:00	33,7	5	0,3	0,3	19,5	19,2	1,45	
10:40	33,3	5	0,3	0,3	20,6	20,5	1,44	
16:10	33	5	0,3	0,3	22,2	22,1	1,43	
17:05	33	5	0,3	0,3	22,5	22,4	1,425	
12.11.2015								
07:00	32,7	5	0,3	0,3	26,6	26,5	1,39	
12:00	32,4	5	0,3	0,3	28,2	28	1,38	
16:00	32,4	5	0,3	0,3	29,4	29,2	1,37	

Bcas03									
Uhrzeit	Power [%]	Rotation [rpm]	Zugrate [mm/h]		Länge [mm]		Druck [bar]	Kommentar	
			oben	unten	oben	unten			
11.01.2016									
09:10	35	5	1	1	0	0	1,58	Bruch Verschiebung nach unten um ~1,5mm	
10:00	35	5	0	0	0,9	0,9	1,6		
11:15	34,7	5	4	4	2,1	2,1	1,6		
11:40	34,2	5	1	1	4,3	4,3	1,6		
12:45	34,2	5	0	0	5,2	5,2	1,6		
13:10	33,9	5	0	0	7,8	3,6	1,6		
13:30	34	5	1	1			1,6		
14:30	34,1	5	2,2	2	10,3	5,2	1,6		
15:00	34,5	5	1	1	11,2	6	1,59		
15:30	34,8	5	0,6	0,6	11,6	6,6	1,59		
17:00	35	5	0,3	0,3	12,5	7,4	1,59		
12.01.2016									
07:00	35	5	0,5	0	16,6	11,5	1,54		
07:50	35	5	0,3	0,3	17,1	11,5	1,54		
10:00	35	5	0,3	0,3	17,8	12,2	1,53		
12:00	35	5	0,3	0,3	18,3	12,8	1,53		
13:45	35	5	0,3	0,3	18,9	13,3	1,52		
14:30	35	5	0,3	0,3	19,2	13,6	1,52		
16:10	35	5	0,3	0,3	19,6	14	1,51		
17:00	34,8	5	0,3	0,3	19,9	14,2	1,51		
13.01.2016									
07:00	34,3	5	0,3	0,3	24	18,4	1,46		
08:10	33,9	5	0,3	0,3	24,3	18,8	1,46		
10:40	33,6	5	0,3	0,3	25,1	19,5	1,45		
13:40	33,4	5	0,3	0,3	26	20,4	1,44		
15:25	33,2	5	0,3	0,3	26,5	20,9	1,44		
16:50	33,2	5	0,3	0,3	27	21,3	1,43		
14.01.2016									
07:00	32,8	5	0,3	0,3	31,1	25,5	1,39	Trennen	
09:30	32,4	5	0,3	0,3	32	26,4	1,39		
09:50	32,3	5	0	0,3	32	26,5	1,39		
10:40		5	0	1 0,5					

Bcas04								
Uhrzeit	Power [%]	Rotation [rpm]	Zugrate [mm/h]		Länge [mm]		Druck [bar]	Kommentar
			oben	unten	oben	unten		
25.01.2016								
08:50	30	5	0	0			1,5	
09:05	30,3	5	1	1			1,56	
09:40	29,9	5	1	1	0,6	0,7	1,57	
10:05	29,7	5	1	1	1	1,1	1,57	
10:25	29,3	5	1	1	1,3	1,4	1,57	
10:40	29	5	1	1	1,6	1,7	1,57	
11:10	28,5	5	1	1	2,1	2,2	1,57	
11:45	27,9	5	0,6	0,6	2,6	2,7	1,56	
12:25	27,8	5	0,6	0,6	3	3,2	1,55	
13:30	27,8	5	0,6	0,6	3,8	3,8	1,55	
13:45	28,4	5	0,6	0,6	3,8	3,9	1,55	
14:30	28,4	5	0,6	0,6	4,3	4,4	1,55	
15:30	28,3	5	0,6	0,6	5	5	1,55	
16:15	28,2	5	0,3	0,3	5,3	5,5	1,55	
26.01.2016								
07:00	27,8	5	0,3	0,3	9,7	9,8	1,49	
07:30	30	5	0,3	0,3	9,5	9,8	1,49	
09:00	30	5	0,3	0,3	10	10,2	1,49	
11:30	30	5	0,3	0,3	10,7	11	1,48	
13:30	29,9	5	0,3	0,3	11,3	11,6	1,48	
15:30	29,7	5	0,3	0,3	11,9	12,2	1,47	
16:15	29,6	5	0,3	0,3	12,1	12,4	1,47	
27.01.2016								
07:00	29,4	5	0,3	0,3	16,5	16,8	1,43	
09:00	29,2	5	0,3	0,3	17,2	17,5	1,42	
10:30	29,1	5	0,3	0,3	17,6	17,9	1,42	
12:45	29,1	5	0,3	0,3	18,3	18,6	1,42	
14:30	29,1	5	0,3	0,3	18,8	19,1	1,42	
16:30	29,1	5	0,3	0,3	19,5	19,8	1,41	
28.01.2016								
07:00	28,9	5	0,3	0,3	23,7	24	1,37	
09:10	29,2	5	0,3	0,3	24,3	24,6	1,37	
10:55	29,1	5	0,3	0,3	24,9	25,2	1,36	
13:00	29	5	0,3	0,3	25,5	25,8	1,36	
14:30	29	5	0,3	0,3	26	26,2	1,36	
16:15	29	5	0,3	0,3	26,5	26,7	1,35	
29.01.2016								
07:00	29	5	0,3	0,3	30,8	31,2	1,32	
09:15	29	5	0,3	0,3	31,5	31,9	1,32	
10:30	29	5	0,3	0,3	31,9	32,2	1,31	
12:00	29	5	0,3	0,3	32,3	32,7	1,31	Trennen

Probenverzeichnis

Probenbez.	Beschreibung	Zusammensetzung (nominell)					Herstellung	
		Element	FE	At [%]	Wt [%]	Gewicht [mg]	Erstellt	Methode
Bcpas40	La-Clathrat	Ba	4,80	9,89	18,20	k.A.	13.10.11	Spiegelofen
		La	2,80	5,19	10,75			
		Au	7,53	13,94	40,92			
		Si	38,85	71,99	30,14			
Bcpas70	La-Clathrat	Ba	5,82	10,78	22,61	1781,4	25.04.14	Rinne
		La	2,04	3,78	8,02	631,7		
		Au	6,85	12,68	38,15	3005,1		
		Si	39,29	72,76	31,22	2459,4		
Bcpas87	Sm-Clathrat	Ba	7,00	12,96	29,60	8,541	06.05.15	Spiegelofen
		Sm	1,00	1,85	4,63			
		Au	5,00	9,26	30,32			
		Si	41,00	75,93	35,45			
Bcpas95	Ce-Clathrat	Ba	5,82	10,78	22,60	1915,54	02.11.2015	Spiegelofen
		Ce	2,04	3,78	8,08	685,32		
		Au	6,85	12,68	38,12	3231,68		
		Si	39,29	72,76	31,19	2644,18		
Bcpas96	Eu-Clathrat	Eu	8,00	14,81	34,53	692,51	11.11.2015	Rinne
		Au	6,00	11,11	33,57	673,22		
		Si	40,00	74,07	31,91	639,96		
Bcpas98	Ag-Clathrat	Ba	5,82	10,78	27,08	389,22	17.11.2015	Rinne
		Ce	2,04	3,78	10,51	151,02		
		Ag	6,85	12,68	25,02	359,60		
		Si	39,29	72,76	37,39	537,26		
Bcpas99	Eu-Clathrat	Ba	5,82	10,78	22,70	248,60	25.11.2015	Rinne
		Eu	2,04	3,78	8,81	96,46		
		Au	6,85	12,68	38,30	419,40		
		Si	39,29	72,76	31,34	343,16		
BcpasK1	K-Versuch 1	Ba	4,00	7,41	17,10	162,61	30.11.2015	Rinne
		K	2,00	3,70	2,43	23,15		
		Ce	2,00	3,70	8,72	82,96		
		Au	6,00	11,11	36,78	349,85		
		Si	40,00	74,07	34,97	332,57		
BcpasK2	K-Versuch 2	siehe BcpasK1					01.12.2015	Ofen
Bcas01	K-Clathrat	Ba	3,82	7,08	15,71	238,57	04.12.2015	Rinne
		K	2,00	3,70	2,34	-		
		Ce	2,04	3,78	8,56	130,03		
		Au	6,85	12,68	40,37	613,15		
		Si	39,29	72,76	33,03	501,68		
Probenbez.	Beschreibung	Zusammensetzung (nominell)					Herstellung	

		Element	FE	At [%]	Wt [%]	Gewicht [mg]	Erstellt	Methode	
Bcas01a	K-Clathrat	siehe Bcas01						07.12.2015	Rinne
Bcas01b	K-Clathrat	siehe Bcas01						08.12.2015	MechChem
Bcas02	K-Clathrat	Ba	4,00	7,41	16,52	110,84	26.02.2016	Ta-Tiegel	
		K	2,00	3,70	2,35	15,76			
		Ce	2,20	4,07	9,26	62,11			
		Au	6,50	12,04	38,51	258,30			
		Si	39,50	73,15	33,36	223,77			
Bcas02a	K-Clathrat	siehe Bcas02						26.02.2016	Rinne
Bcas02b	K-Clathrat	siehe Bcas02						26.02.2016	Ta-Tiegel
Bcas03	Eu-Clathrat	Ba	5,82	10,78	22,44	2521,75	05.01.2016	Spiegelofen	
		Eu	2,04	3,78	8,71	978,47			
		Au	6,85	12,68	37,87	4254,40			
		Si	39,29	72,76	30,98	3480,98			
Bcas04	Ag-Clathrat	Ba	5,82	10,78	27,08	3100,98	18.01.2016	Spiegelofen	
		Ce	2,04	3,78	10,51	1203,17			
		Ag	6,85	12,68	25,02	2865,00			
		Si	39,29	72,76	37,39	4280,43			
Bcas04a	Niederschlag						18.01.2016	Spiegelofen	
Bcas05	Gd-Clathrat	Ba	5,82	10,78	22,38	296,37	09.02.2016	Rinne	
		Gd	2,04	3,78	8,98	119,00			
		Au	6,85	12,68	37,75	500,00			
		Si	39,29	72,76	30,89	409,10			
Bcas06	K-Clathrat	K	2,00	7,41	2,35	16,35	11.04.2016	Ta-Tiegel	
		Ba	4,00	3,70	16,52	680,00			
		Ce	2,20	4,07	9,26				
		Au	6,50	12,04	38,51				
		Si	39,50	73,15	33,36				
Bcas07	K-Clathrat	K	2,00	7,41	17,10		14,77	20.05.2016	Ta-Tiegel
		Ba	4,00	3,70	2,43	978,50			
		Ce	2,00	3,70	8,71				
		Au	6,00	11,11	36,78				
		Si	40,00	74,07	34,97				
DAIS01	Dy-Clathrat	Dy	8,00	14,81	50,50		1010,00	14.06.2016	Tetra-Arc
		Al	16,00	29,63	16,77	335,40			
		Si	30,00	55,56	32,73	654,61			
DAIS01a	Dy-Clathrat	siehe DAIS01						14.06.2016	Tetra-Arc
DAIS01b	Dy-Clathrat	siehe DAIS01						21.06.2016	Ofen

Abbildungsverzeichnis

Anmerkung: Die Abbildungen wurden aus verschiedenen Quellen verwendet und mit dem jeweiligem Verweis zum Literaturverzeichnis versehen. Sollte kein zusätzlicher Verweis angeführt sein, so wurden die Abbildungen vom Autor selbst erstellt. Dabei wurden die Programme MS Excel 2013 und Autodesk AutoCad 2010 verwendet.

Abb. 1: Projektion von Gitterebenen in die ab-Ebene mit verschiedene Gitterebenscharen (aus Ref. [6]).....	5
Abb. 2: Käfigformen in Typ I Clathraten (links: Dodekaeder; rechts: Tetrakaidekaeder).....	6
Abb. 3: Anordnung der Tetrakaidekaeder innerhalb des Clathrats farbig je nach Raumrichtung	7
Abb. 4: Strahlengang der Röntgenbeugung unter Bragg-Bedingung (aus Ref. [12])	11
Abb. 5: Anomalie des thermischen Expansionskoeffizienten bei Silizium (aus Ref. [15])	15
Abb. 6: „Avoided Crossing“ der „rattling Modes“ und des akustischen Phononenzweigs (aus Ref. [17])	19
Abb. 7: Thermoelektrische Größen unter Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration (carrier concentration) (aus Ref. [19]).....	21
Abb. 8: Messung der Spannung des Hall-Effekts (aus Ref. [20])	22
Abb. 9: Zwei und dreiwertige ionische Radien von seltenen Erden	30
Abb. 10: Vergleich der Gitterkonstanten zu Gehalt an seltenen Erden	31
Abb. 11: Atomabstände zur Berechnung von d_{free} im Querschnitt des Dodekaederkäfigs	33
Abb. 12: Durch den Goldgehalt normierte Atomabstände des Gastatoms des Dodekaederkäfigs im Vergleich. Nicht gefüllte Datenpunkte sind Referenzwerte aus der ICSD-Datenbank [26].	34
Abb. 13: Vergleichszahlen der R_{cage} und Atomabstände des Gastatoms in $2a$ normiert durch die jeweilige Gitterkonstante. Nicht ausgefüllte Messpunkte stellen Referenzwerte aus der ICSD-Datenbank dar [26]......	35
Abb. 14: Dicke des freien Raums d_{free} im Dodekaederkäfig	36
Abb. 15: Durch die Gitterkonstante a normierte Vergleichszahlen der Atomabstände und R_{cage} im $6d$ Käfig	37
Abb. 16: Bindungsabstände des Gastatoms an der $6d$ Position zu den Käfigatomen des Tetrakaidekaeder	38
Abb. 17: Abstände zwischen den Käfigatomen der Clathrate.....	38
Abb. 18: Winkelschema des Pentagons der Oberfläche der Dodekaederkäfige	39
Abb. 19: Räumliche Verzerrungen der Pentagonflächen an den beiden Käfigtypen.....	40
Abb. 20: Innenwinkel der Pentagonflächen des Dodekaederkäfigs mit nicht gefüllten Datenpunkten aus Datenbankwerten [26]	40
Abb. 21: Darstellung der für die Berechnung der Gitterkonstante notwendigen Abstände	42
Abb. 22: Einheitszellenvolumen von $Sm_{2,75}C_{60}$ bei tiefen Temperaturen (aus Ref. [28]).....	47
Abb. 23: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von Sm-Clathrat bei tiefen Temperaturen (Fitpolynom: $a = -2,2 * 10^{-3} + 1,15 * 10^{-5} T + 10,3874$).....	48
Abb. 24: Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten bei Sm-Clathrat durch linearen Fit im höheren Temperaturbereich (HT) (Fitgerade: $7 * 10^{-5} T + 10,3818$).....	49
Abb. 25: Vergleich der Originalfits zu korrigierten Werten der Tieftemperatur-XRD-Messung von Bcpas71 (La-Clathrat)	51
Abb. 26: Korrigierte Gitterkonstanten von La-Clathrat (Bcpas71) (Fitpolynom: $a = -1,65 * 10^{-3} + 1,0173 + 2 * 10^{-5} T - 7 * 10^{-7} T^2 + 2 * 10^{-9} T^3 + 10,3767$)	51
Abb. 27: Linearer Fit der Gitterkonstanten von La-Clathrat zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten (Fitgerade: $6,4 * 10^{-5} T + 10,3707$).....	52
Abb. 28: Vergleich der temperaturabhängigen Änderung der Gitterkonstanten von Sm-Clathrat und La-Clathrat.....	52

Abb. 29: SEM-Aufnahme der Querschnittsfläche von Bcpas96 mit der nominellen Zusammensetzung von $\text{Eu}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$	56
Abb. 30: SEM-Aufnahme von $\text{Ba}_{5,82}\text{Eu}_{2,04}\text{Au}_{6,85}\text{Si}_{39,29}$ (Bcpas99)	57
Abb. 31: Probe Bcas03 nach dem Versuch der Einkristallherstellung im Spiegelofenversuch (Wachstumsrichtung von links nach rechts).....	57
Abb. 32: SEM-Aufnahme von Bcas03 entlang gesamter Länge. Gekennzeichnete Schnittflächen beschreiben das obere und untere Ende des entnommenen Probenstücks, welches für weitere Untersuchungen verwendet wurde.....	58
Abb. 33: Änderung der Zusammensetzung von Bcas03 über die Länge der Probe	58
Abb. 34: Freie Ladungsträger pro Einheitszelle nach Zintl-Konzept an verschiedenen Messpunkten von Bcas03	59
Abb. 35: Spezifischer elektrischer Widerstand ρ von Bcas03u und Bcas03o.....	60
Abb. 36: Arrhenius-Plot von Bcas03u mit Fitgerade zur Bestimmung der Aktivierungsenergie	61
Abb. 37: Spezifischer elektrischer Widerstand von Bcas03o (oben) ohne Feld (orange) und mit Feld (grün)	62
Abb. 38: Magnetowiderstand von Bcas03o.....	62
Abb. 39: Spezifische Wärmekapazität C_p von Bcas03 mit Vergrößerung des niedrigen Temperaturbereichs	63
Abb. 40: Suszeptibilität von Bcas03o ohne Feld (ZFC) und mit Feld (FC)	63
Abb. 41: Curie-Weiß-Plot von Bcas03 mit Fits der linearen Bereiche. T_C von Bcas03o konnte mit 11,102 K und T_C von Bcas03u mit 4,1 K bestimmt werden. (Fitgeraden: Bcas03o: $0,07 \cdot (T-T_C)$; Bcas03u: $0,117 \cdot (T-T_C)$)	64
Abb. 42: Seebeck-Koeffizienten von Bcas03. Negativ für unteres Probenstück (Bcas03u) und positiv für oberes Probenstück (Bcas03o).....	65
Abb. 43: Wärmeleitfähigkeit κ von Bcas03u und Bcas03o.....	66
Abb. 44: Gegenüberstellung der thermoelektrischen Vergleichszahl von Bcas03u und Bcas03o ..	67
Abb. 45: SEM-Aufnahme der Probe Bcpas95.....	68
Abb. 46: Hochtemperatur Seebeck-Messung von Bcpas95 (Ce-Clathrat)	68
Abb. 47: Seebeck-Koeffizient S abhängig von der Ladungsträgerkonzentration n der Proben aus Ref. [1] und Bcpas95 (Ce-Bas p)	69
Abb. 48: Aufnahme von Bcpas98 mit Elektronenmikroskop (schwarz: Silizium, dunkelgrau: Clathratphase, weiß: Silber, hellgrau: verschiedene Nebenphasen)	71
Abb. 49: SEM-Aufnahme des Längsschliffs entlang von Bcas04 über gesamte Länge (Wachstumsrichtung von links nach rechts).....	73
Abb. 50: Peakvergleich von Bcas01a („leeres“ Clathrat) und Bcas01b (nach Behandlung mit Kalium).....	75
Abb. 51: Vergleich der Peakpositionen von Bcas06 aus dem Tantaltiegel und Bcas01a („Leeres“ Clathrat)	78
Abb. 52: Probe Bcas07 (links) und Vergrößerung eines größeren Kornes das zur Analyse diente (rechts).....	79
Abb. 53: Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms von DAIS01b mit den Reflexen eines hypothetischen $\text{Dy}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$ -Clathrats	81
Abb. 54: Vergleich der REM-Aufnahmen von K. Rajput (links aus Ref. [5], $500\mu\text{m}$) und DAIS01a (rechts, $100\mu\text{m}$)	82

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Probenzusammensetzung gemessen mit EDX von verschiedenen Clathraten mit seltene Erden	31
Tab. 2: Atomabstände und Anzahl der Bindungen zum Gastatom bei $Ba_8Au_{5,7}Si_{40,3}$	34
Tab. 3: Atomabstände und Anzahl der Käfigbindungen bei $Ba_8Au_{5,7}Si_{40,3}$	38
Tab. 4: Vergleich zweier unterschiedlicher Clathrate mit Au und Ag (Bcpas90 und Bcpas98)	44
Tab. 5: Zusammensetzungen von Bcas03u (aus unterem Kristallende) und Bcas03o (aus dem oberen Kristallende)	60
Tab. 6: Rietveldverfeinerung der Phase Ag-Clathrat in Bcpas98	71
Tab. 7: Phasenzusammensetzung der Probe Bcpas98.....	72
Tab. 8: Clathratzusammensetzung von Bcas06 an verschiedenen Messpunkten (MPx) und Mittelwerte (MW)	77
Tab. 9: Clathratzusammensetzung an verschiedenen Messpunkten der Probe Bcas07	79
Tab. 10: Phasenzusammensetzung von DAIS01a (unbehandelt) und DAIS01b (getempert)	82