

DISSERTATION

Stabilität der Kristallstruktur und thermische Ausdehnung von intermetallischen Lanthan-Verbindungen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen
Grades einer Doktorin der technischen Wissenschaften

unter der Leitung von

Univ.Doz. Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas LINDBAUM,
Institut für Festkörperphysik (E138),

eingereicht an der Technischen Universität Wien,
Fakultät für Physik,

von

Dipl.-Ing. Natalia MAROSI

Matrikelnummer: 9527096

7471 Rechnitz, Pointgasse 22

Wien, im September 2004

Natalia Marosi

Kurzfassung

LaCu₂ ist die einzige Verbindung innerhalb der SECu₂-Verbindungen (SE: Y, La, Ce bis Lu), die in der hexagonalen AlB₂-Struktur kristallisiert, während die anderen Verbindungen die orthorhombische CeCu₂-Struktur aufweisen. In Übereinstimmung mit *ab initio*-Rechnungen wurde bei relativ geringem Druck bei LaCu₂ ein struktureller Phasenübergang zur CeCu₂-Struktur, die eine verzerrte Variante der AlB₂-Struktur ist, gefunden (Lindbaum u. a. 2000).

Ziel dieser Arbeit war es, neue experimentelle Daten zu sammeln, um den Mechanismus, der hinter dieser Strukturumwandlung steht, zu erforschen. Zu diesem Zweck wurden an pseudobinären Verbindungen La_{1-x}Y_xCu₂ durch chemischen Druck Hochdruckexperimente simuliert und die thermische Ausdehnung mit Röntgendiffraktion im Temperaturbereich zwischen 4,2 K und etwa 650 K untersucht. Weiters wurde die Frage geklärt, ob es auch einen temperaturinduzierten strukturellen Phasenübergang gibt, und der Zusammenhang zwischen thermischer Ausdehnung und Stabilität der Struktur untersucht.

Es wurden bei den untersuchten Proben im Einklang mit den Druckexperimenten sowohl ein druck- als auch temperaturinduzierte Phasenübergänge von der AlB₂- zur CeCu₂-Struktur gefunden. Der Phasenübergang ist immer mit einer Verringerung des Abstandes zwischen den hexagonalen Lanthan- und Kupfer-Ebenen und einer Verzerrung der hexagonalen Ebenen verbunden. Diese Verschiebungen führen insgesamt zu einer Abnahme des Volumens. Während bei den Druckexperimenten die Volumsänderung als Ursache für die Strukturänderung angesehen werden kann, dürften bei den temperaturinduzierten Phasenübergängen die Gitterschwingungen die treibende Kraft sein.

Die thermische Ausdehnung ist für die untersuchten Proben in der AlB₂-Struktur in der hexagonalen *a*-Richtung normal, in *c*-Richtung hingegen fast Null. Das Ausdehnungsverhalten für die orthorhombische CeCu₂-Struktur ist im Gegensatz dazu für alle drei Gitterparameter normal. Vergleichsmessun-

gen an der ebenfalls in der CeCu_2 -Struktur kristallisierenden Referenzsubstanz YCu_2 zeigen das gleiche Ausdehnungsverhalten.

Aufschluß über die vergleichsweise verschwindende thermische Ausdehnung in der hexagonalen c -Richtung liefern *ab initio*-Berechnungen der Gesamtenergie: Die Gitterpotentiale verlaufen in einem weiten Energiebereich harmonisch. Für die thermische Ausdehnung sind aber anharmonische Terme verantwortlich. Sind diese Terme dritter Ordnung vergleichsweise klein, ist eine stark reduzierte thermische Ausdehnung zu beobachten.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Doz. Andreas Lindbaum für die sehr interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeit zur Durchführung dieser Dissertation, seine stetige Unterstützung bei meiner Tätigkeit und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Weiters bin ich Prof. Frank Kubel für die Bereitschaft zur Begutachtung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Bei Herrn Prof. Ernst Gratz möchte ich mich für die stets vorhandene Hilfsbereitschaft bei der Lösung von Problemen bedanken.

Für die technische Unterstützung bei Schwierigkeiten im Bereich der Meßsoftware möchte ich Herrn Dr. Herbert Müller meinen Dank aussprechen.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Ing. Peter Hundegger für seine Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei technischen Fragestellungen.

Den Mitarbeitern der Institutswerkstätte danke ich für die stetige Hilfsbereitschaft und rasche Lösung von handwerklichen Problemen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Festkörperphysik für das außerordentlich angenehme Arbeitsklima bedanken.

Diese Arbeit wurde vom Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung im Rahmen des Projekts P-14932 finanziert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
1.1	Stabilität der Kristallstrukturtypen	10
1.2	Stabilität der Kristallstrukturen der SEM_2 -Verbindungen . . .	11
1.3	$SECu_2$ -Verbindungen	15
1.3.1	Zusammenhang zwischen $CeCu_2$ - und AlB_2 -Strukturen	16
1.3.2	Volumina der $SECu_2$ -Verbindungen	18
1.3.3	Stabilität der Kristallstruktur von $LaCu_2$	20
2	Experimentelle Durchführung	25
2.1	Probenherstellung	25
2.2	Probenpräparation	26
2.2.1	Probenpräparation für Tieftemperaturmessungen . . .	27
2.2.2	Probenpräparation für Hochtemperaturmessungen . . .	28
2.3	Meßtechnik	29
2.3.1	Tieftemperaturmeßtechnik	34
2.3.2	Hochtemperaturmeßtechnik	36
2.3.3	Temperaturbestimmung in der Hochtemperaturröntgen- diffraktometrie	37
2.4	Durchführung der Messungen	42
2.4.1	Tieftemperaturmessungen	43
2.4.2	Hochtemperaturmessungen	44
2.5	Datenauswertung	46
2.5.1	Einzellinienmethode	46
2.5.2	Analyse von Beugungsdiagrammen ("Full Pattern Ana- lysis") mit der Rietveld-Methode	47
3	Experimentelle Ergebnisse und theoretischer Hintergrund	49
3.1	Isotrope thermische Ausdehnung von Festkörpern	49
3.1.1	Debye-Modell für den Phononenbeitrag	50
3.1.2	Beitrag der Bandelekttronen	52

3.2	Vergleich der Proben	52
3.3	Ergebnisse für LaCu_2 , $\text{La}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Cu}_2$	54
3.4	Ergebnisse für $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2$, $\text{La}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,73}\text{Y}_{0,27}\text{Cu}_2$	58
3.5	Ergebnisse für $\text{La}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Cu}_2$	76
3.6	Ergebnisse für YCu_2	80
3.7	Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	81
4	Diskussion	83
4.1	Druckinduzierter struktureller Phasenübergang bei $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$	83
4.1.1	<i>Ab initio</i> -Berechnungen der Gesamtenergie	83
4.1.2	Druckexperimente	84
4.1.3	Chemischer Druck und Stabilität der Kristallstruktur	84
4.2	Temperaturinduzierter struktureller Phasenübergang bei $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$	86
4.3	Thermische Ausdehnung von $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$	87
4.4	Stabilität der Kristallstruktur und thermische Ausdehnung von YCu_2	92
4.5	Druckinduzierter struktureller Phasenübergang bei SEGa_2 - Verbindungen	93
4.6	Thermische Ausdehnung von MgB_2	95
	Literatur	97
	Lebenslauf	101

1 Einleitung

Die intermetallischen SEM_2 -Verbindungen (SE = Seltene Erden: Ce bis Lu, La und Y; M = 3d-Übergangsmetalle, Al und Ga) kristallisieren bei verschiedenen Kombinationen von *f*-Metall (SE) und 3d-Übergangsmetall in unterschiedlichen Kristallsystemen. Die SEM_2 -Verbindungen, mit M = Mn, Fe, Co, Ni und Al kristallisieren in der kubischen Laves-Phase (C15-Struktur, Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, Nr. 227). Einige Ausnahmen in der Serie der $SEMn_2$ -Verbindungen (SE = Dy, Ho, Er, Tm) kristallisieren in der hexagonalen Laves-Phase. Setzt man im Periodensystem der chemischen Elemente bei Kupfer fort, so zeigen diese $SECu_2$ -Verbindungen nicht die kubische Laves-Phase, sondern die orthorhombische $CeCu_2$ -Struktur (Raumgruppe $Imma$, Nr. 74). Einer der Gründe für die Ausnahmestellung der $SECu_2$ -Verbindungen könnte die starke Abweichung des Verhältnisses der Ionenradien r_{SE}/r_{Cu} von dem für die Ausbildung der kubischen Laves-Phase idealen Wert sein. Eine interessante Tatsache ist, daß innerhalb der Serie der $SECu_2$ -Verbindungen einzig $LaCu_2$ die hochsymmetrische hexagonale AlB_2 -Struktur (Raumgruppe $P6/mmm$, Nr. 191) aufweist. Ein Vergleich der beiden Strukturen zeigt, daß sie sehr ähnlich im Aufbau sind: Die $CeCu_2$ -Struktur ist eine niedrigsymmetrische Variante der AlB_2 -Struktur. Dieser Zusammenhang ist zum Beispiel für einen Achsenkonversionseffekt verantwortlich, der bei einigen orthorhombischen $SECu_2$ -Verbindungen gefunden wurde (Hashimoto u. a. 1994; Svoboda u. a. 1999): Die magnetisch leichte Richtung kann durch Anlegen eines hohen Magnetfeldes in Richtung der harten Achse gedreht werden. Dieser Konversionsprozeß ist mit einer Strukturumwandlung von der orthorhombischen zur hexagonalen Symmetrie verbunden. Hochdruckröntgendiffraktion hat weiters gezeigt, daß durch Aufbringen von hydrostatischem Druck eine Änderung der Kristallstruktur von $LaCu_2$ von der hochsymmetrischen AlB_2 -Struktur hin zur niedrigsymmetrischen $CeCu_2$ -Struktur auftritt (Lindbaum u. a. 2000). Die experimentellen Ergebnisse stehen im Einklang mit theoretischen *ab initio*-Berechnungen der Gesamtenergie. Dieser struk-

turelle Phasenübergang scheint plausibel, da Lanthan das größte Atom der Seltenen Erden ist, woraus zu schließen ist, daß ein kleineres Volumen die CeCu_2 -Struktur zu favorisieren scheint.

Im folgenden wird ein Überblick über die Stabilität der Kristallstrukturen einiger SEM_2 -Verbindungen gegeben und dabei der Übergang von der kubischen Laves-Phase zur CeCu_2 -Struktur anhand der YM_2 -Verbindungen diskutiert. Danach wird auf die SECu_2 -Verbindungen und im speziellen auf LaCu_2 , dessen struktureller Phasenübergang und thermische Ausdehnung Gegenstand der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit waren, eingegangen werden. Ziel waren systematische Untersuchungen an pseudobinären $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$ -Verbindungen, um den Mechanismus, der hinter dieser Strukturumwandlung steht, und die thermische Ausdehnung dieser pseudobinären intermetallischen Verbindungen zu untersuchen.

1.1 Stabilität der Kristallstrukturtypen

Die Theorie der metallischen Phasen AB_2 und die Stabilität der Kristallstrukturtypen ist ein sehr komplexes Thema. Ein semiempirisches und semiquantitatives Konzept, das das Auftreten verschiedener Strukturtypen in metallischen Systemen erklärt, gliedert sich in drei Punkte: (a) den Größenfaktor, (b) den Bindungsfaktor und (c) den Energiebandfaktor (Debray 1973).

Das Konzept des Größenfaktors beruht auf der Atomgröße und dem Radienverhältnis r_A/r_B bei der Bildung eines Strukturtyps mit der maximal möglichen Raumerfüllung und Koordination. Der Bindungsfaktor steht in Beziehung mit der Tendenz hochsymmetrische Strukturen zu bilden, die die Bildung gerichteter chemischer Bindungen ermöglichen. Der Energiebandfaktor basiert auf der Konzentration der Leitungselektronen und bezieht die Idee der Fermi-Fläche und Brillouin-Zonen ein. Die Idee dahinter ist, daß eine Zonenebene mit einer entsprechenden Bandlücke, die nah an der Fermi-Fläche liegt, die Gesamtenergie erniedrigt.

1.2 Stabilität der Kristallstrukturen der SEM₂-Verbindungen

Betrachtet man die Gruppe der YM₂-Verbindungen, so kommt es zwischen den zwei benachbarten 3d-Elementen Nickel und Kupfer zu einer Änderung der stabilen Kristallstruktur. Während YMn₂, YFe₂, YCo₂ und YNi₂ die kubische Laves-Phase (MgCu₂-Struktur, C15-Struktur) mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227) aufweisen, kristallisieren YCu₂ und YZn₂ in der davon völlig unterschiedlichen orthorhombischen CeCu₂-Struktur. Dieser strukturelle Phasenübergang von der kubischen Laves-Phase zur orthorhombischen CeCu₂-Struktur scheint sich durch die Existenz einer Überstruktur bei YNi₂ anzukündigen (Latroche u. a. 1990): YNi₂ weist eine Abweichung von der idealen C15-Struktur auf und kristallisiert in einer Superstruktur, die durch die Raumgruppe $F\bar{4}3m$ (Nr. 216) beschrieben wird. Sie ist durch geordnete Yttrium-Fehlstellen auf den 4a-Plätzen und einer Verdoppelung der Gitterkonstante gegenüber der C15-Struktur charakterisiert und der C15-Struktur sehr ähnlich. *Ab initio*-Berechnungen haben gezeigt, daß die Ursache für die Superstruktur darin liegt, daß die Yttrium-Atome zu groß sind (Lindbaum u. a. 1999).

Da Kupfer im Periodensystem der Elemente Nickel folgt, stellt sich die Frage, warum eine Änderung der Kristallstruktur in der Familie dieser 1:2-Verbindungen auftritt, wenn man berücksichtigt, daß alle SEFe₂-, SECo₂- und ein Teil der SEMn₂-Verbindungen in der kubischen Laves-Phase kristallisieren.

Die C15- und CeCu₂-Strukturen gehören zu den verbreiteten AB₂-Strukturen (Villars u. a. 1989). Die kubische C15-Struktur gehört zu einer Gruppe von tetraedrisch dicht gepackten Strukturen, die als Laves-Phase bekannt sind. Die größeren Atome A sind von einem Netzwerk aus Tetraedern der kleineren Atome B umgeben. Die Atome A bilden ein Untergitter in der Diamant-Struktur. Die primitive Elementarzelle beinhaltet zwei Formeleinheiten, wobei alle Atompositionen durch die Symmetrie bestimmt sind. Es wird ange-

nommen, daß die Stabilität der kubischen Laves-Phase durch Packargumente, die relative Stabilität der verschiedenen Stapelfolgen und vom Grad der Füllung des Valenzbandes bestimmt wird (Hafner 1989). Die ideale Raumbfüllung wird bei einem Radienverhältnis von $r_A/r_B = 1,225$ erreicht. Aber es ist bekannt, daß quantenmechanische Effekte zu einer chemischen Kompression der üblicherweise mehr elektropositiven Atome A führen können, sodaß Verbindungen mit einem nominalen Radienverhältnis von $r_A/r_B = 1,4$ stabil sein können.

Die orthorhombische $CeCu_2$ -Struktur wird durch die Raumgruppe *Imma* (Nr. 74) beschrieben. Sie kann als eine kompakte, dreidimensionale Anordnung von leicht verzerrten trigonalen Prismen angesehen werden, in deren Zentrum sich die kleineren Atome befinden. Die primitive Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten. Drei Atompositionen sind nicht durch die Raumgruppe fixiert: z_{Ce} , y_{Cu} und z_{Cu} . Die $CeCu_2$ -Phase existiert hauptsächlich in Verbindungen, wo der dominierende Faktor das große Radienverhältnis zu sein scheint.

Von (Lindbaum u. a. 1998) wurden Stabilitätsuntersuchungen an YM_2 -Verbindungen durchgeführt. Eine Phasenumwandlung von der stabilen Laves-Phase zur stabilen $CeCu_2$ -Struktur wurde nicht nur in der Reihe der YM_2 -Verbindungen gefunden, sondern auch in der Serie der homovalenten Erdalkali-Verbindungen: $CaMg_2$ (C14-Struktur (Raumgruppe *P6₃/mmc*, Nr. 194), $r_{Ca}/r_{Mg} = 1,23$) und $CaZn_2$ ($CeCu_2$ -Struktur, $r_{Ca}/r_{Zn} = 1,48$). Während beim Übergang von $CaMg_2$ über $CaZn_2$ nach $CaCd_2$ der Größeneffekt der wichtigste Faktor in der Bestimmung der Phasenstabilität ist, demonstriert das größere Radienverhältnis von YNi_2 ($r_Y/r_{Ni} = 1,448$) verglichen mit YCu_2 ($r_Y/r_{Cu} = 1,413$), daß in diesem Fall elektronische Effekte den Größeneffekt verdrängen. Theoretische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Stabilität der $CeCu_2$ -Struktur in YCu_2 hauptsächlich durch elektronische Bandstruktureffekte bestimmt wird. Das ist auch die Erklärung für den Übergang von der C15-Struktur zur $CeCu_2$ -Struktur. *Ab initio*-Berechnungen der Gesamtenergie für YCu_2 ergaben, daß die Differenz der Minimumenergie der bei-

den Strukturen $\Delta E(\text{C15} - \text{CeCu}_2) = 0,36 \text{ eV}$ je Formeleinheit beträgt. Das heißt: Das Faktum, daß YCu_2 in der CeCu_2 -Struktur kristallisiert, wird durch *ab initio*-Rechnungen bestätigt. Das vorhergesagte Gleichgewichtsvolumen (Minimumenergie) ist für die C15-Struktur kleiner, was bedeutet, daß die Packung für die C15-Struktur kompakter wäre, allerdings wird die CeCu_2 -Struktur energetisch bevorzugt. In Abbildung 1 ist die berechnete Gesamtenergie als Funktion des Volumens der primitiven Elementarzelle für die C15- und CeCu_2 -Strukturen dargestellt. Die höhere Packungseffizienz (Volumen,

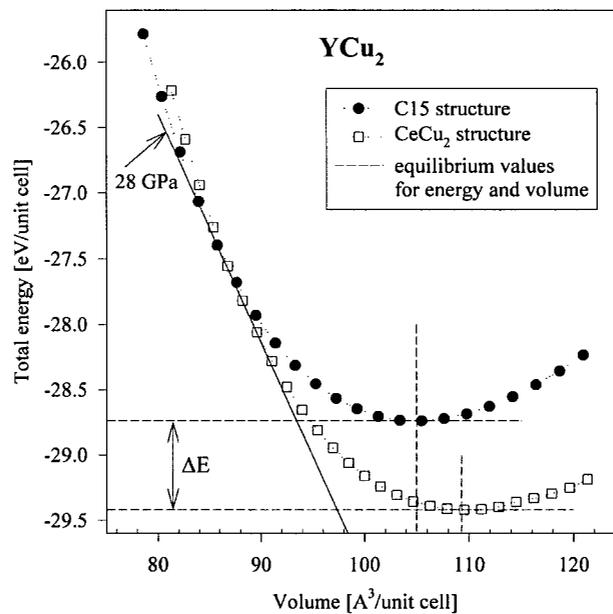


Abbildung 1: *Ab initio*-Gesamtenergie als Funktion des Volumens für YCu_2 in den C15- und CeCu_2 -Strukturen (aus: Lindbaum u. a. 1998).

das von den Atomen in der Elementarzelle ausgefüllt ist, im Verhältnis zum Volumen der Elementarzelle), die in der C15-Struktur erreicht wird, deutet die Möglichkeit eines druckinduzierten strukturellen Phasenübergangs von der CeCu_2 -Struktur zur C15-Struktur an. Der durch die *ab initio*-Rechnungen vorhergesagte strukturelle Phasenübergang bei 28 GPa in die C15-Laves-Phase konnte nicht gefunden werden, allerdings zeigte sich ein Übergang in

einen quasiamorphen Zustand. In den Abbildungen 2 und 3 ist das Ergebnis der Berechnungen der Gesamtenergie für YNi_2 und YAl_2 in den C15- und CeCu_2 -Strukturen dargestellt. Im Gegensatz zu YCu_2 ist für YNi_2 und YAl_2 die C15-Struktur energetisch begünstigt. Das durch *ab initio*-Rechnungen

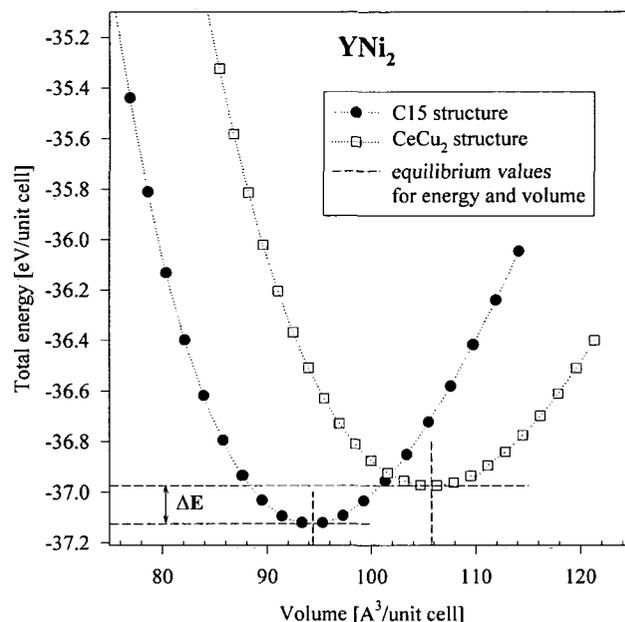


Abbildung 2: *Ab initio*-Gesamtenergie als Funktion des Volumens für YNi_2 in den C15- und CeCu_2 -Strukturen (aus: Lindbaum u. a. 1998).

vorhergesagte Gleichgewichtsvolumen ist für beide Verbindungen für die C15-Struktur kleiner, was wieder eine höhere Packungseffizienz bedeutet.

Ein weiteres Ergebnis der *ab initio*-Rechnungen ist, daß für beide Verbindungen die Atompositionsparameter z_Y , $y_{\text{Ni}/\text{Al}}$ und $z_{\text{Ni}/\text{Al}}$ die Werte $z_Y = 0,5$, $y_{\text{Ni}/\text{Al}} = 0$ und $z_{\text{Ni}/\text{Al}} = \frac{1}{6}$ annehmen und das Verhältnis c/a zu Werten, die weniger als 0,3 % von $\sqrt{3}$ abweichen, relaxiert. Das bedeutet, daß die CeCu_2 -Struktur zu einer hochsymmetrischen hexagonalen Struktur relaxiert, die in der Raumgruppe $P6/mmm$ (Nr. 191) mit Yttrium an den $1a$ -Plätzen und Nickel/Aluminium auf $2d$ -Plätzen beschrieben werden kann: die AlB_2 -Struktur (C32). Dieses Ergebnis ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die CeCu_2 -

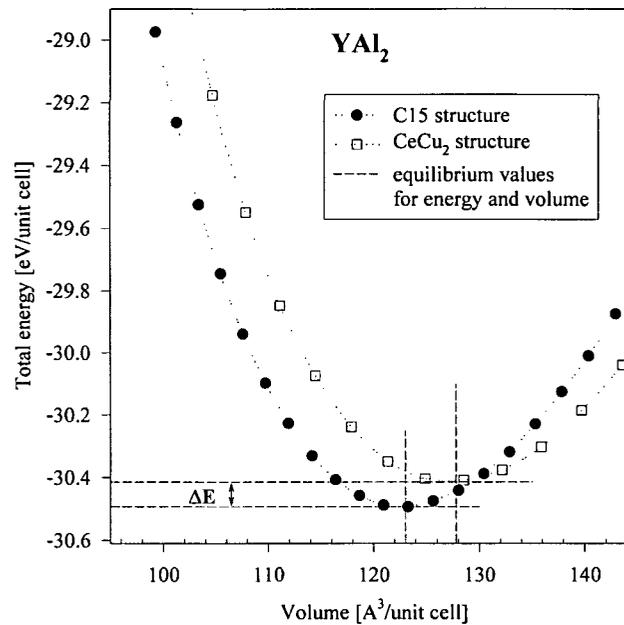


Abbildung 3: *Ab initio*-Gesamtenergie als Funktion des Volumens für YAl_2 in den C15- und $CeCu_2$ -Strukturen (aus: Lindbaum u. a. 1998).

Struktur für YNi_2 und YAl_2 nicht stabil sein kann. Für jene $SECu_2$ -Verbindungen, die ebenfalls in der $CeCu_2$ -Struktur kristallisieren, sind die drei freien Atompositionen und das Verhältnis von c/a signifikant von $1/2$, 0 , $1/6$ und $\sqrt{3}$ verschieden.

1.3 $SECu_2$ -Verbindungen

Innerhalb der $SECu_2$ -Verbindungen zeigt einzig $LaCu_2$ nicht die orthorhombische $CeCu_2$ -Struktur (Raumgruppe $Imma$, Nr. 74) bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur. Im Gegensatz zu den anderen Verbindungen kristallisiert $LaCu_2$ in der hexagonalen AlB_2 -Struktur (Raumgruppe $P6/mmm$, Nr. 191). Ein Vergleich der beiden Strukturen zeigt, daß sie sehr ähnlich sind: Die $CeCu_2$ -Struktur ist eine niedrigsymmetrische Variante der AlB_2 -Struktur.

Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß das dreiwertige Lanthan (La^{3+}) das größte Ion innerhalb der dreiwertigen Seltene Erd-Ionen ist. Daher ist anzunehmen, daß die AlB_2 -Struktur energetisch begünstigt ist. Durch die Abnahme des SE^{3+} -Radius mit steigender Ordnungszahl wird offensichtlich die CeCu_2 -Struktur favorisiert.

1.3.1 Zusammenhang zwischen CeCu_2 - und AlB_2 -Strukturen

Mit Ausnahme von LaCu_2 sind alle SECu_2 -Verbindungen, einschließlich YCu_2 orthorhombisch und isostrukturell mit CeCu_2 . Die Struktur wurde von Larson und Cromer (Larson und Cromer 1961) erstmals beschrieben. Die CeCu_2 -Struktur gehört zur Raumgruppe *Imma* (D_{2h}^{28} , Nr. 74) mit den Seltene Erd-Atomen an den $4e$ -Positionen $(0 \frac{1}{4} z; 0 \frac{3}{4} \bar{z})$ und den Kupfer-Atomen an den $8h$ -Positionen $(0 y z; 0 \bar{y} \bar{z}; 0 \frac{1}{2} + y \bar{z}; 0 \frac{1}{2} - y z)$. Die primitive Elementarzelle des innen zentriert orthorhombischen Gitters enthält sechs Atome (2 Seltene Erden, 4 Kupfer), und es sind drei Atompositionen nicht durch die Raumgruppensymmetrie festgelegt: z_{SE} , y_{Cu} und z_{Cu} . Für YCu_2 zum Beispiel ergeben sich diese Parameter zu: $z_{\text{Y}} = 0,544(2)$, $y_{\text{Cu}} = 0,050(2)$ und $z_{\text{Cu}} = 0,162(2)$ und die Gitterparameter zu $a = 4,301(1) \text{ \AA}$, $b = 6,874(3) \text{ \AA}$ und $c = 7,297(1) \text{ \AA}$ bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur (Lindbaum u. a. 1998).

Die CeCu_2 -Struktur ist aus Lagen von Seltene Erd- und Kupfer-Atomen in der Sequenz ABAB... entlang der b -Achse aufgebaut. Aufeinander folgende Schichten sind durch die Translation $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ gegeneinander verschoben. In b -Richtung bilden die größeren Seltene Erd-Atome Zickzack-Linien.

Wenn das Verhältnis der Gitterparameter c/a gleich $\sqrt{3}$ wäre, und wenn $z_{\text{SE}} = 1/2$, $y_{\text{Cu}} = 0$ und $z_{\text{Cu}} = 1/6$, würde man aus der CeCu_2 -Struktur die AlB_2 -Struktur erhalten. Diese Struktur wird mit der Raumgruppe $P6/mmm$ (D_{6h}^1 , Nr. 191) beschrieben: Seltene Erde an den $1a$ -Plätzen $(0 0 0)$ und Kupfer an den $2d$ -Plätzen $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$. Die primitive Elementarzelle enthält drei Atome (2 Seltene Erden, 1 Kupfer). Alle Atompositionen sind durch die

Symmetrie festgelegt. Die beiden Strukturen sind also sehr ähnlich aufgebaut, die $CeCu_2$ -Struktur ist eine verzerrte Variante der AlB_2 -Struktur.

Abbildung 4 zeigt die $CeCu_2$ - und AlB_2 -Kristallstrukturen. Im oberen Teil ist die hexagonale AlB_2 -Struktur dargestellt (Seltene Erd-Atome: schwarz; Kupfer-Atome: grau), in der die hohe Symmetrie dieser Struktur veranschaulicht ist: einfache hexagonale Kupfer-Ebenen zwischen dichtest gepackten hexagonalen Seltene Erd-Ebenen. Der untere Teil der Abbildung 4 zeigt

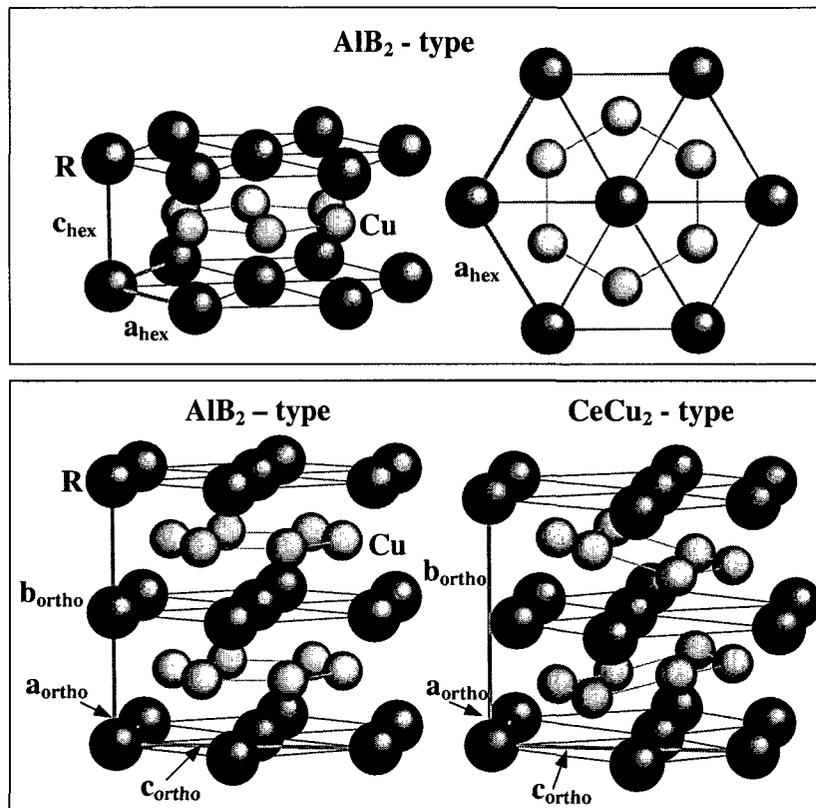


Abbildung 4: Oben: hexagonale Zelle der AlB_2 -Struktur. Unten: Vergleich mit der orthorhombischen $CeCu_2$ -Struktur (aus: Lindbaum u. a. 2000).

die AlB_2 -Struktur in orthorhombischer Beschreibung und die $CeCu_2$ -Struktur. Für die Gitterkonstanten gelten folgende Beziehungen: $a_{ortho} = a_{hex}$,

$b_{\text{ortho}} = 2c_{\text{hex}}$ und $c_{\text{ortho}} = \sqrt{3}a_{\text{hex}}$. Aus diesen Darstellungen wird sichtbar, daß die CeCu_2 -Struktur aus der AlB_2 -Struktur durch Verschiebungen und Verzerrungen innerhalb der Ebenen der Seltenen Erd-Atome in c_{ortho} -Richtung und durch eine damit einhergehende Deformation der Ebenen der Kupfer-Atome in b_{ortho} -Richtung resultiert. Die Verschiebung der Kupfer-Atome in die c_{ortho} -Richtung ist vernachlässigbar (Lindbaum u. a. 2000).

Erwähnenswert ist die Tatsache, daß AB_2 -Phasen mit der AlB_2 -Struktur in zwei Gruppen auftreten, die unterschiedliche Variation der Achsenverhältnisse c/a als Funktion der Radienverhältnisse r_A/r_B der Komponentenatome aufweisen. Dies scheint aus Dimensionsüberlegungen zu resultieren, deren Ursprung in den verschiedenen chemischen Valenzen der Atome liegt (Pearson 1979). Die A-B-Distanzen ($r_A + r_B$ für Koordinationszahl 12) sind die invarianten Eigenschaften der Struktur, während die B-B-Distanzen von r_A/r_B , d_B (Durchmesser des Atoms B) und der Gruppe im Periodensystem, aus der die Elemente des Atoms B stammen, abhängen. Der freie Parameter, der die Anordnung der Struktur ermöglicht, um diese zwei Eigenschaften anzupassen, ist das Achsenverhältnis c/a (Details siehe: Pearson 1979). Für Elemente B aus den Gruppen III und IV ist das Achsenverhältnis c/a größer eins, man spricht von "high c/a -type", zum Beispiel: AlB_2 , MgB_2 . Für Elemente B aus den Gruppen I und II ist c/a kleiner eins ("low c/a -type"), zum Beispiel: LaCu_2 , UHg_2 .

1.3.2 Volumina der SECu_2 -Verbindungen

Die Seltenen Erden sind die Lanthaniden, das sind die Elemente der Gruppe III-A des Periodensystems der chemischen Elemente: Cer bis Lutetium (4f-Elemente) mit den Ordnungszahlen von 58 bis 71, sowie Scandium, Yttrium und Lanthan (Ordnungszahlen: 21, 39 und 57). Alle Lanthaniden haben fast dieselbe Valenzelektronenkonfiguration, weil das 4f-Niveau energetisch tiefer liegt als das 6s-Niveau. Das bedeutet, daß sie alle ähnliche chemische, metallographische und physikalische Eigenschaften aufweisen. Die Unterschiede kommen aufgrund der Anzahl der 4f-Elektronen zustande: das 4f-Niveau

liegt radial und energetisch unter den $5s$ -, $5p$ -, und $6s$ -Niveaus. Die $4f$ -Elektronen schirmen einander und die äußeren Elektronen nicht vollständig von der Zunahme der Kernladung ab. Das bewirkt, daß die $4f$ -Elektronen und äußeren Elektronen einer größeren positiven Ladung ausgesetzt sind als die Elektronen der Elemente mit kleineren Ordnungszahlen. Diese höhere effektive Ladung bewirkt, daß die $4f$ - und Valenzelektronen mit steigender Ordnungszahl fester an den Kern gebunden und stärker von ihm angezogen werden. Die Kontraktion des $4f$ - und des Valenzelektronenradius mit steigender Ordnungszahl ist als Lanthanidenkontraktion bekannt. Bis auf Europium und Ytterbium (beide divalent) sind alle Seltene Erd-Ionen trivalent. Das Europium- beziehungsweise Ytterbium-Ion gibt nicht drei, sondern zwei Elektronen an das Leitungsband ab und erreicht dadurch eine dem Gadolinium beziehungsweise Lutetium ähnliche $4f$ -Elektronenkonfiguration. Denn aus quantenmechanischen Überlegungen folgt, daß eine halb, beziehungsweise voll gefüllte $4f$ -Schale energetisch günstiger ist. Die Ionenkonfiguration ist wichtig bei der Diskussion der Eigenschaften von Seltene Erd-Verbindungen mit stärker elektronegativen Elementen.

Yttrium ist den Lanthaniden sehr ähnlich. Seine Valenzstruktur hat den gleichen s^2d^1 -Charakter. Yttrium besitzt im Grundzustand keine $4f$ -Elektronen. Der metallische Radius von Yttrium liegt ungefähr bei jenem von Gadolinium. Das metallische und physikalische Verhalten von Yttrium ist praktisch mit Gadolinium identisch. Eine Ausnahme bildet natürlich das magnetische Verhalten, das von der Zahl der $4f$ -Elektronen abhängig ist.

Die Lanthanidenkontraktion macht sich auch in den Volumina der Elementarzellen der $SECu_2$ -Verbindungen bemerkbar. Das Kleinerwerden der $4f$ -Schale kommt in der Abnahme des Volumens der orthorhombischen Elementarzelle zum Ausdruck. In Abbildung 5 sind die Volumina der Elementarzellen der $SECu_2$ -Verbindungen als Funktion der Ordnungszahl des Seltene Erd-Atoms dargestellt. YCu_2 liegt in bezug auf sein Elementarzellenvolumen etwa bei $GdCu_2$. Die beiden zwischenvalenten Verbindungen $EuCu_2$ und $YbCu_2$ zeigen Abweichungen von der systematischen Abnahme des Vo-

lumens. Die Valenz von Europium und Ytterbium liegt in diesen Verbindungen zwischen zwei und drei anstatt bei zwei bei den reinen Elementen. Das Volumen der hexagonalen Verbindung LaCu_2 ist um etwa 5 % zu groß, das heißt: Eine hypothetische LaCu_2 -Verbindung mit der orthorhombischen CeCu_2 -Struktur müßte deutlich kleiner sein.

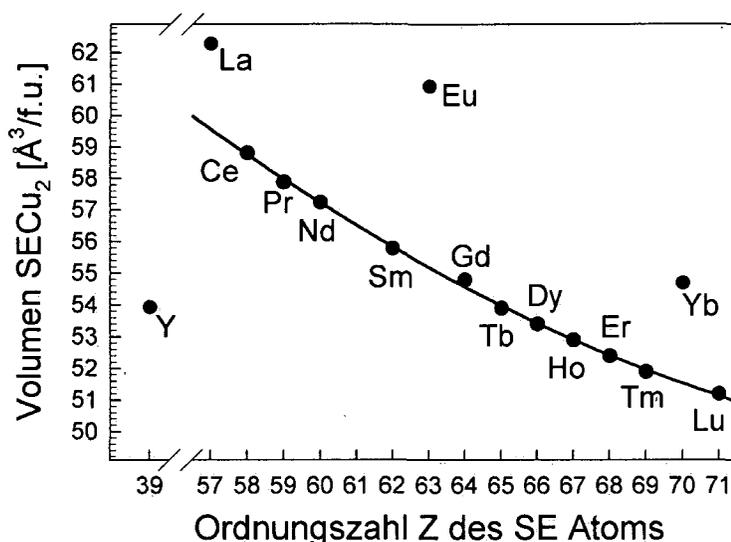


Abbildung 5: Vergleich der Volumina der SECu_2 -Verbindungen (aus: Ladányi 2002).

1.3.3 Stabilität der Kristallstruktur von LaCu_2

In (Lindbaum u. a. 2000) wurde gezeigt, daß durch verhältnismäßig geringen Druck eine Strukturumwandlung von LaCu_2 von der AlB_2 -Struktur in die CeCu_2 -Struktur stattfindet. Es kommt dabei zu einer Verringerung des Abstandes zwischen den hexagonalen Lanthan- und Kupfer-Ebenen und zur Verzerrung der hexagonalen Ebenen: Dehnung in a_{ortho} -Richtung (2,3 %) und Verkürzung in c_{ortho} -Richtung (-0,6 %). Die Dehnung in a_{ortho} -Richtung ist durch eine Verkürzung in b_{ortho} -Richtung (-4,4 %) stark überkompensiert. Der Gitterparameter c_{hex} ist am stärksten von der Phasenumwandlung be-

treffen, da er mit b_{ortho} in direktem Zusammenhang steht: $2c_{\text{hex}} = b_{\text{ortho}}$. Diese Verschiebungen führen insgesamt zu einer Abnahme des Volumens der Elementarzelle von $-2,7\%$. Betrachtet man die wohlbekannte Z -Abhängigkeit der Volumina der trivalenten Seltene Erd-Atome, sieht man, daß das Volumen von $LaCu_2$ um 5% zu groß ist (vgl. Abbildung 5). Dieses Argument allein ist ein guter Grund für den beobachteten druckinduzierten Phasenübergang zur $CeCu_2$ -Struktur, der mit einer Volumsminderung verbunden ist. In Abbildung 6 sind die experimentell ermittelten Gitterparameter und das relative Elementarzellenvolumen als Funktion des angelegten Druckes zusammen mit den Ergebnissen der *ab initio*-Berechnungen (Kreuze) dargestellt. Die vertikale Linie stellt den berechneten Druck für die Struktur-

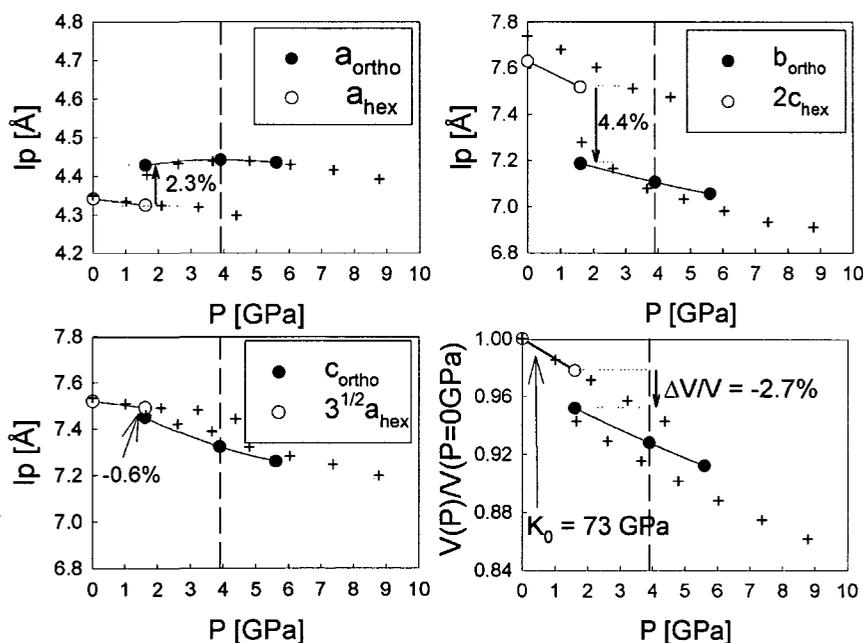


Abbildung 6: Druckabhängigkeit der Gitterparameter (l_p) und des relativen Elementarzellenvolumens von $LaCu_2$ für die AlB_2 - (\circ) und $CeCu_2$ -Strukturen (\bullet). Die Kreuze stellen die Ergebnisse der *ab initio*-Berechnungen dar, die vertikale Linie repräsentiert den berechneten Übergangsdruck (aus: Lindbaum u. a. 2000).

umwandlung dar. Die Voraussage eines druckinduzierten strukturellen Phasenübergangs bei 3,9 GPa durch *ab initio*-Berechnungen der Gesamtenergie als Funktion des Volumens, basierend auf der Berechnung der elektronischen Bandstruktur, konnte damit experimentell bestätigt werden. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Abbildung 7 veranschaulicht. In früheren Arbeiten

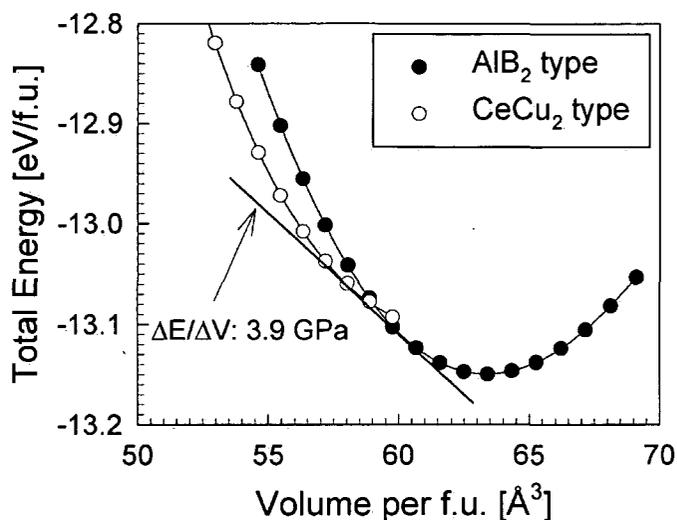


Abbildung 7: *Ab initio*-Gesamtenergie als Funktion des Volumens für LaCu₂ in den AlB₂- und CeCu₂-Strukturen (aus: Lindbaum u. a. 2000).

(Storm und Benson 1963) konnte dieser Strukturübergang zwischen CeCu₂-Struktur und AlB₂-Struktur zwar nicht gefunden werden, die Möglichkeit dazu wurde allerdings schon damals nicht ausgeschlossen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue experimentelle Daten zu sammeln, um den Mechanismus, der hinter dieser Strukturumwandlung steht, zu erforschen und die thermische Ausdehnung der Verbindungen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden detaillierte Untersuchungen an pseudobinären Verbindungen La_{1-x}Y_xCu₂ durchgeführt. Hochdruckexperimente, wie sie in (Lindbaum u. a. 2000) beschrieben sind, konnten wegen mangelnder apparativer Ausrüstung am Institut für Festkörperphysik nicht durchgeführt werden.

Es wurden Hochdruckexperimente nachgeahmt, indem Lanthan in unterschiedlichen Konzentrationen teilweise durch Yttrium ersetzt wurde, um durch chemischen Druck diese Experimente zu simulieren. Um einen Phasenübergang bei einer gewissen Konzentration an Yttrium-Atomen zu suchen, wurden acht pseudobinäre Verbindungen $La_{1-x}Y_xCu_2$ hergestellt. Ähnliche Untersuchungen wurden schon an den pseudobinären Verbindungen $Y(Ni, Cu)_2$ durchgeführt (Paul-Boncour u. a. 2002). Dabei sollte die Frage geklärt werden, ob es zwischen den beiden Randphasen YNi_2 und YCu_2 eine ternäre Phase mit einer anderen Kristallstruktur als der C15- beziehungsweise $CeCu_2$ -Struktur auftritt. Eine von den beiden Strukturen abweichende Kristallstruktur konnte bei diesen Experimenten nicht gefunden werden.

Wie bereits weiter oben besprochen, ist das Volumen von $LaCu_2$ im Vergleich zu den anderen $SECu_2$ -Verbindungen um etwa 5 % zu groß. Der bei den Hochdruckexperimenten experimentell ermittelte strukturelle Phasenübergang von $LaCu_2$ von der AlB_2 - zur $CeCu_2$ -Struktur findet bei einer Volumsverkleinerung von etwa 2 % bis 3 % statt. Ausgehend von diesen Tatsachen wurden zunächst jene Yttrium-Anteile errechnet, bei denen die Volumina um etwa ein bis zwei Prozent im Vergleich zu $LaCu_2$ kleiner sind: Das Volumen je Formeleinheit beträgt für $LaCu_2$ etwa $62,4 \text{ \AA}^3$, jenes von YCu_2 etwa 54 \AA^3 . Eine Volumsabnahme von $LaCu_2$ von einem Prozent würde einem Yttrium-Anteil von sieben Prozent entsprechen. Eine Verringerung des Volumens um zwei Prozent entspricht 14 Prozent Yttrium in der Verbindung, usw. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Werte in Tabelle 1 zusammengefaßt. Ausgehend von diesen Überlegungen, wurden zunächst die Verbindungen $La_{1-x}Y_xCu_2$ mit $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ und $0,4$ hergestellt. Die Proben wurden mit Röntgendiffraktion hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften untersucht. Aufgrund der Ergebnisse dieser Strukturuntersuchungen wurden die restlichen Proben mit den Yttrium-Anteilen $x = 0,25, 0,26$ und $0,27$ hergestellt.

Weiters sollte die Frage, ob es auch einen temperaturinduzierten strukturellen Phasenübergang gibt, geklärt und der Zusammenhang zwischen ther-

Tabelle 1: Ermittlung der Yttrium-Anteile in $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$.

$\frac{\Delta V}{V}$	V	x in $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$
0 %	62,4 Å ³	0
-1 %	61,8 Å ³	0,07
-2 %	61,2 Å ³	0,15
-3 %	60,5 Å ³	0,22
-4 %	59,9 Å ³	0,30

mischer Ausdehnung und Stabilität der Struktur untersucht werden. Im Rahmen der Diplomarbeit von C. Ladányi (Ladányi 2002) wurde die thermische Ausdehnung von LaCu_2 im Temperaturbereich von 10 K bis Raumtemperatur untersucht. Es stellte sich heraus, daß die lineare thermische Ausdehnung in c -Richtung am geringsten ist, obwohl das Verhalten unter hohem Druck eine höhere Kompressibilität in c -Richtung zeigt als in a -Richtung (Lindbaum u. a. 2000). Aufschluß über die Hintergründe dieser vergleichsweise verschwindenden thermischen Ausdehnung in c -Richtung sollen auch *ab initio*-Berechnungen der Gesamtenergie als Funktion von a beziehungsweise c geben (Lindbaum 2002).

2 Experimentelle Durchführung

Das folgende Kapitel ist der ausführlichen Beschreibung des experimentellen Teils dieser Arbeit gewidmet. Es werden die Herstellung und Vorbereitung der Proben für die temperaturabhängigen Röntgendiffraktionsmessungen zur Bestimmung der Gitterkonstanten dargestellt. Des Weiteren wird die Meßtechnik erläutert und auf Unterschiede der Meßsysteme für tiefe Temperaturen (4,2 K bis Raumtemperatur (293 K)) und hohe Temperaturen (Raumtemperatur bis ~ 3000 K) gesondert eingegangen werden. In einem eigenen Abschnitt wird die Temperaturbestimmung mit internen Standards in der Hochtemperaturröntgendiffraktometrie erläutert. Abschließend werden Durchführung der Messungen und Datenauswertung beschrieben.

2.1 Probenherstellung

Die Herstellung der polykristallinen Verbindungen erfolgte durch Hochfrequenzschmelzen der stöchiometrischen Anteile der Reinelemente in der Kupfer-Rinne des Instituts für Festkörperphysik. Bei diesem Verfahren wird die induktive Erwärmung des Materials ausgenutzt. Voraussetzung dafür ist ein elektrisch leitendes Material, in dem ein Hochfrequenzfeld Wirbelströme erzeugt. Daß heißt: Es wird Magnetisierungsarbeit ($\vec{H} \cdot d\vec{M}$) geleistet. Um die Oxidation der Probe während des Schmelzvorganges weitestgehend zu unterbinden, wird die umhüllende Quarzröhre mit Reinstargon, das als Schutzgas dient, gespült.

Es wurden acht Proben $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$ mit jeweils unterschiedlicher Yttrium-Konzentration hergestellt: $x = 0, 0,1, 0,2, 0,25, 0,26, 0,27, 0,3, 0,4$. Die Probenmassen betragen jeweils ungefähr 3 g. Die Ausgangsmaterialien für die Verbindungen bildeten die Elemente Lanthan, Yttrium und Kupfer mit einer Reinheit von jeweils 99,9 %. Die exakte Stöchiometrie der Proben beträgt $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,98}$. Durch einen geringen Anteil an Sauerstoff im Lanthan kann eine kupferreiche Phase entstehen, was durch eine geringe Änderung in der Stöchiometrie verhindert werden kann (Lindbaum u. a. 2000). Die Pro-

ben müssen aufgrund ihrer Oxidationsanfälligkeit im Exsikkator aufbewahrt werden.

2.2 Probenpräparation

Um scharfe Interferenzen und damit kleine Linienbreiten im Diffraktogramm zu erhalten, sollte die Kristallitgröße im Bereich von etwa $10\ \mu\text{m}$ bis $50\ \mu\text{m}$ liegen. Für die Präzisionsmessung von Gitterkonstanten ist es essentiell, eine besonders gute Auflösung zu erzielen. Verzerrungen, die zum Beispiel durch zu starkes Zermahlen der Probe entstehen, bewirken eine Vergrößerung der Halbwertsbreite der gemessenen Reflexe. Das führt zu Problemen bei der Trennung von $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Linien, der genauen Lagebestimmung der Reflexe und bei der Herstellung des Pulvers selbst. Die von großen Kristalliten verursachten, nicht reproduzierbaren zufälligen Intensitätsfehler durch bevorzugte Orientierung (Netzebenen der Kristallite sind nicht statistisch orientiert) sind für die Gitterkonstantenbestimmung unwesentlich. Daher ist es nicht erforderlich, die Probe so fein zu mahlen, wie es für Intensitätsanalysen notwendig wäre.

Die Zerkleinerung der Proben erfolgt durch Zerreiben in einer Achatschale. Die Zugabe von Aceton verhindert ein Verblasen des Pulvers während des Mahlvorgangs. Für reaktionsfreudige Materialien empfiehlt es sich, anstelle von Aceton andere Lösungsmittel zu verwenden. Wenn eine Reaktion der Probe mit dem Lösungsmittel nicht ausgeschlossen werden kann, muß die Probe trocken gemahlen und ohne Lösungsmittel präpariert werden. Für sehr harte Proben ist der Gebrauch einer Kugelmühle dem Mahlen in der Achatschale vorzuziehen. Um zu verhindern, daß sehr große Kristallite die relativen Intensitäten im Diffraktogramm zusätzlich verfälschen, wenn ihre Netzebenen in Reflexionslage kommen, kann das Pulver gesiebt werden.

2.2.1 Probenpräparation für Tieftemperaturmessungen

Für Röntgendiffraktionsmessungen im Temperaturbereich zwischen 4,2 K und Raumtemperatur wird ein Probenträger aus Edelstahl mit einer Vertiefung von etwa 0,5 mm verwendet. Zunächst wird eine Schicht Zaponlack, die zur Befestigung der Pulverprobe auf dem Probenträger dient, mit einer Spachtel in der Vertiefung aufgetragen. Anschließend wird das Pulver auf die Zaponlackschicht gestreut und über die gesamte Fläche verteilt. Dabei wird zum Beispiel mit der polierten Kante eines Glasplättchens das Pulver in die Vertiefung gedrückt. Auf eine gute Verdichtung des Pulvers muß hierbei geachtet werden. Um eine glatte Oberfläche zu erzielen, wird anschließend überschüssiges Pulver abgestreift, indem die Glaskante mit oszillierenden Bewegungen über die Oberfläche geführt wird. Um die Probe auf dem Probenträger zu fixieren, wird zuletzt ein Tropfen Aceton vorsichtig auf dem Pulver verteilt. Ist die Oberfläche nicht eben, wird das Probenpulver nach einer Trockenzeit von einigen Stunden mit feinem Schleifpapier abgeschliffen, bis die Probenoberfläche eine Ebene mit der Oberfläche des Probenträgers bildet. Vor Beginn der Messung empfiehlt es sich zu testen, ob das Präparat den Spannungen standhält, die durch das Abkühlen entstehen. Dazu wird die Probe in flüssigen Stickstoff getaucht.

Für die exakte Messung der Gitterkonstanten wird zur Korrektur von Geometriefehlern (siehe Abschnitt 2.3), bedingt durch die Verschiebung der Probenebene aus dem Goniometermittelpunkt, dem Probenpulver Germanium- oder Wolframpulver als interner Standard beigemischt. Auch hier ist es nicht notwendig, extrem feines Pulver zu verwenden. Durch zu starkes Mahlen wird einerseits die Auflösung aufgrund der Vergrößerung der Halbwertsbreite schlechter, andererseits ist eine Verfälschung der relativen Intensitäten durch große Kristallite unbedeutend. Ausschlaggebend für die Korrektur der Geometriefehler sind lediglich die Lagen der Reflexe.

Der Probenträger wird auf dem Kupferfinger des Kryostaten (siehe Abschnitt 2.3.1) mit zwei Schrauben befestigt. Zur thermischen Kontaktierung wird Wärmeleitpaste auf den Kühlfinger aufgetragen.

2.2.2 Probenpräparation für Hochtemperaturmessungen

Für Hochtemperaturmessungen (Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 3000 K) gelten prinzipiell die gleichen Voraussetzungen für die Probenpräparation wie bei Raumtemperaturmessungen. Als Probenträger dient hier ein 10 mm breites und 0,1 mm dickes Heizband aus Wolfram, Tantal oder Platin. Die Probenpräparation erweist sich hier als etwas schwieriger als dies für tiefe Temperaturen der Fall ist. Auf Zaponlack als Bindemittel muß verzichtet werden, weil dieser bei hohen Temperaturen verkohlt. Der Kohlenstoff würde in das Heizband und die Probe diffundieren, was zusätzliche Linien im Diffraktogramm ergäbe. Abgesehen davon ist eine chemische Reaktion des Kohlenstoffs mit der Probe nicht auszuschließen.

Das Heizband wird vor seiner Verwendung mit Schleifpapier gereinigt und mit Aceton gewaschen, um es von Verunreinigungen und oxidierten Stellen zu befreien. Das Pulver wird mit Aceton und destilliertem Wasser zu einem dickflüssigen Brei vermischt, der dann auf das Heizband aufgetragen und anschließend getrocknet wird (siehe Ebner 1993, Kapitel 9). Allerdings ist die Handhabung dieses Pulver-Flüssigkeits-Gemisches schwierig.

Eine andere Möglichkeit ist, bei der Probenpräparation wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben vorzugehen, ohne jedoch Zaponlack zu verwenden. Das Pulver wird trocken auf das Heizband aufgebracht und anschließend mit einer polierten Glaskante geglättet. Anschließend wird ein Tropfen aus einem Gemisch von Aceton und destilliertem Wasser vorsichtig auf das Pulver aufgetropft, um die Probe anzufeuchten. Die Zugabe von destilliertem Wasser ist erforderlich, um eine bessere Haftung des Pulvers auf dem Heizband zu erreichen, nachdem sich das Aceton verflüchtigt hat.

Die Probe muß sich über einen hinreichend langen Bereich (etwa 2 cm) des Heizbandes erstrecken, um den Temperaturgradienten innerhalb der Probe weitestgehend zu eliminieren. Außerdem muß sie über den gesamten bestrahlten Bereich gleich dick sein, um eine homogene Temperaturverteilung zu gewährleisten. Um möglichst hohe Temperaturen zu erreichen, ist die Probendicke so dünn wie möglich zu wählen. Allerdings ist bei der Präparation

von sehr dünnen Proben zu berücksichtigen, daß im Diffraktogramm Beugungsreflexe des Heizbandmaterials unerwünscht sind.

Das Heizband wird zwischen den Einspannbacken der Hochtemperaturkammer (siehe Abschnitt 2.3.2) eingeklemmt, die Kammer anschließend evakuiert. Dabei ist sehr vorsichtig vorzugehen, damit durch mechanische Erschütterungen beim Schließen der Hochtemperaturkammer die Pulverprobe nicht vom Heizband fällt.

Wird zur Temperaturmessung ein interner Standard (zum Beispiel Wolfram- oder Goldpulver) verwendet (siehe Abschnitt 2.3.3), so muß dieser mit der Probe vermischt werden. Es wurde Goldpulver ($<20\ \mu\text{m}$) mit einer Reinheit von 99,999 % verwendet. Die Mischung von Proben- und Goldpulver hat sich wegen unterschiedlicher Kristallitgrößen als schwierig erwiesen. Es hat sich herausgestellt, daß es genügt, etwas Goldpulver bei der Probenpräparation auf die Oberfläche der Probe rieseln zu lassen. Für die Linienintensitäten der Goldreflexe reicht das völlig aus. Außerdem kann auf diese Weise mit teurem Goldpulver sparsam umgegangen werden.

2.3 Meßtechnik

Die Messungen wurden an den Siemens Diffraktometern D500 (Tieftemperaturmessungen) und D5000 (Hochtemperaturmessungen) durchgeführt. Beide Diffraktometer sind mit getrennten Antrieben, die elektronisch gekoppelt oder voneinander unabhängig betrieben werden können, ausgerüstet.

Das Goniometer des Siemens Diffraktometers D500 besteht aus zwei getrennten Antrieben in $2\theta/\theta$ -Ausführung (vgl. Abbildung 8). Die Probe wird mit konstanter Winkelgeschwindigkeit gedreht, während der Detektor mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit um die Probe bewegt wird. Auf diese Weise ist der Beugungswinkel 2θ stets gleich dem doppelten Glanzwinkel θ . Immer, wenn die Bragg-Bedingung

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (1)$$

erfüllt ist, wird der Primärstrahl an der Probe zum Detektor reflektiert. Abbildung 9 zeigt den Strahlengang des Diffraktometers.

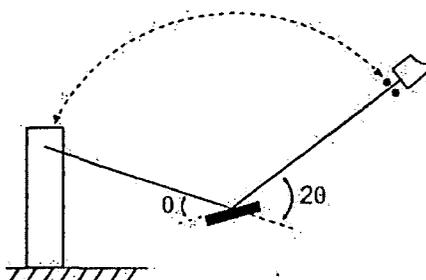
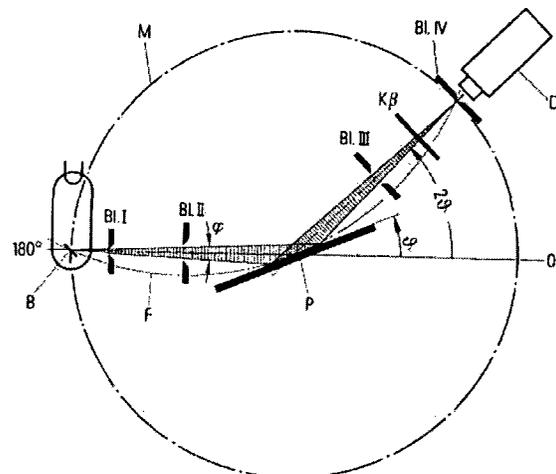


Abbildung 8: Konfiguration des Diffraktometers bei $2\theta/\theta$ -Betrieb (aus: Jenkins und Snyder 1996).

Beim Siemens Diffraktometer D5000 besteht das Goniometer aus getrennten θ/θ -Antrieben (siehe Abbildung 10). Der Proben­träger befindet sich in horizontaler Position und ist ständig in Ruhe. Röntgenröhre und Detektor werden mit konstanter Winkelgeschwindigkeit um die Probe bewegt. Auch hier ist der Beugungswinkel 2θ stets gleich dem doppelten Glanzwinkel θ .

Die Fokussierung erfolgt bei beiden Goniometertypen nach Bragg-Brentano (vgl. Abbildung 9). Brennfleck, Probe und Detektorblende liegen auf dem Fokussierungskreis F; außerdem liegen Anodenbrennfleck und Detektorblenden auf dem Meßkreis M. Die Fokussierungsbedingung basiert auf dem Peripheriewinkelsatz. Da alle Peripheriewinkel über zwei Punkten (B und Bl. IV) gleich groß sind, gelangen alle vom Brennfleck der Röntgenröhre (B) ausgehenden Strahlen, die auf die Kristallite in beugungsfähiger Lage der Probe P treffen, in den Detektor D (Bl. IV). Streng genommen müßte die gesamte bestrahlte Oberfläche der Probe auf dem Fokussierungskreis liegen, damit die gebeugte Strahlung fokussiert in den Detektor gelangt. Das ist aber



B	Brennfleck der Röntgenröhre
Bl. I, II, III	Aperturblenden
Bl. IV	Detektorblende
D	Detektor
K β	K β -Filter
P	Probe
θ	Glanzwinkel
2θ	Beugungswinkel
φ	Aperturwinkel
M	Meßkreis
F	Fokussierungskreis

Abbildung 9: Strahlengang im Diffraktometer bei $2\theta/\theta$ -Betrieb (aus: Siemens 1979).

praktisch nicht durchführbar, da der Radius r_F des Fokussierungskreises F vom Glanzwinkel θ abhängt:

$$r_F = \frac{R}{2 \sin \theta}. \quad (2)$$

R ist der Radius des Goniometers. Daher beschränkt man sich darauf, die Oberfläche der ebenen Probe tangential an den Fokussierungskreis F zu legen.

Zur Eingrenzung des bestrahlten Probenbereichs sind zwischen Röhre und Probe zwei Aperturblenden, I und II, angeordnet. Die zweite Blende schirmt die starke Streustrahlung der ersten Blende ab. Das Auflösungsvermögen ist von der Detektorblende IV abhängig. Die Aperturblende III dient zur Un-

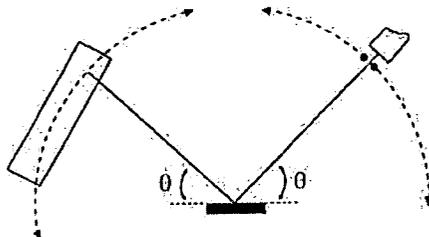


Abbildung 10: Konfiguration des Difraktometers bei θ/θ -Ausführung (aus: Jenkins und Snyder 1996).

terdrückung unerwünschter Streustrahlung. Zur Begrenzung der vertikalen Apertur ist vor der Detektorblende ein Soller-Spalt mit 2° Öffnungswinkel angebracht (in Abbildung 9 nicht dargestellt). Die Anordnung der Blenden ist in Abbildung 9 dargestellt.

Anstelle des $K\beta$ -Filters ist vor dem Detektor ein gekrümmter Graphit-Sekundärmonochromator angebracht, der nur die $K\alpha$ -Strahlung des Anodenmaterials zum Detektor gelangen läßt. $K\beta$ - und Bremsstrahlung, sowie die in der Probe erzeugte Fluoreszenzstrahlung und Compton-Strahlung werden unterdrückt. Durch die Eliminierung der $K\beta$ -Linien wird einerseits eine größere Übersichtlichkeit der Beugungsdiagramme erreicht, andererseits läßt sich auf diese Weise ein günstiges Verhältnis von Linie zu Untergrund erzielen. Trotz der vielen Vorteile des Monochromators muß ein beträchtlicher Rückgang der Intensität in Kauf genommen werden.

Neben den Fehlern, bedingt durch axiale und laterale Divergenz, die durch Aperturblenden und Soller-Spalte korrigiert werden können, und eine flache Probe, die zu einer falschen Linienlage und asymmetrischen Verbreiterung der Linien bei kleinen Beugungswinkeln 2θ führt, liefern Transparenz und Dejustierung der Probe einen weiteren wesentlichen Beitrag zu den systematischen Fehlerquellen (Jenkins und Snyder 1996, S. 193-194). In beiden Fällen liegt die effektive reflektierende Fläche außerhalb des Fokussierungskreises.

Die Transparenz der Probe ist bei schwach absorbierenden Materialien von Bedeutung. Dringt Röntgenstrahlung durch viele Atomlagen ins Probeninnere ein, tragen auch Netzebenen unter der Probenoberfläche zum Reflex bei. Daraus ergibt sich ein mittlerer gemessener 2θ -Wert, der vom tatsächlichen abweicht. Der Fehler nimmt mit abnehmendem linearen Absorptionskoeffizienten μ zu:

$$\Delta(2\theta) = \frac{\sin(2\theta)}{2\mu R}, \quad (3)$$

μ ist der lineare Absorptionskoeffizient der Probe für die gebeugte Wellenlänge, R der Radius des Goniometers, 2θ ist in Radiant anzugeben. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben ist dieser Fehler vernachlässigbar, da die Proben einen sehr großen linearen Absorptionskoeffizienten aufweisen.

Die Dejustierung der Probenebene bewirkt eine Verschiebung Δs der effektiven Probenoberfläche unterhalb (oder oberhalb) des Fokussierungskreises. Es kommt zu einer asymmetrischen Verbreiterung der Linien im Diffraktogramm bei kleineren Winkeln und zu einer Verschiebung der Winkellage um

$$\Delta(2\theta) = -\frac{2\Delta s \cos\theta}{R}, \quad (4)$$

θ in Radiant. In Gleichung 4 wird Δs für die Dejustierung der Probe unterhalb des Fokussierungskreises mit positivem Vorzeichen definiert. Bereits eine Dejustierung von $15\ \mu\text{m}$ wirkt sich in einer Verschiebung der Linie (hängt stark vom Winkel θ ab) um circa $0,01^\circ$ aus. Meist ist nicht der Probenträger an sich dejustiert, sondern der Fehler entsteht beim Montieren des Probenhalters. Weiters kann bei Experimenten mit variabler Temperatur die thermische Ausdehnung von Probenhalter und -träger für Verschiebungen verantwortlich sein.

Die größte Fehlerquelle in der praktischen Durchführung ist typischerweise die Dejustierung der Probenebene, die, wie bereits in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, durch Zugabe eines internen Standards (zum Beispiel Germanium- oder Wolframpulver) korrigiert werden kann. Es muß sich dabei um ein Mate-

rial handeln, von dem die Linienlagen sehr genau bekannt sind. Mit Hilfe des internen Standards kann über den gesamten gemessenen Winkelbereich eine Korrekturfunktion ermittelt werden, mit der die Linienlagen der Probenreflexe korrigiert werden. Ein interner Standard muß nicht nur eine Gitterkonstante haben, die für alle Temperaturen exakt bekannt sein muß, wenn als Funktion der Temperatur gemessen wird. Es muß auch ein phasenreines Pulver vorliegen, das keine Verunreinigungen aufweist, die die Gitterparameter ändern. Bei großen Beugungswinkeln hängt der Fehler bei der Bestimmung des Netzebenenabstandes nicht so stark vom Fehler in der Bestimmung des Beugungswinkels ab. Durch Differenzieren der Braggschen Gleichung 1 kann man zeigen, daß

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = -\cot \theta \Delta \theta \quad (5)$$

gilt. Dabei ist Δd_{hkl} der Fehler im Netzebenenabstand d_{hkl} , der sich aus dem Fehler $\Delta \theta$ im Winkel θ ergibt. Bei großen Beugungswinkeln wird der Fehler Δd_{hkl} bei der Bestimmung des Netzebenenabstandes, unabhängig vom Fehler $\Delta \theta$, sehr klein. Um eine möglichst große Genauigkeit bei der Bestimmung des Netzebenenabstandes zu erreichen, ist also die Extrapolation nach $\theta = 90^\circ$ vorzunehmen, da zum Beispiel dieser Fehler in der Justierung bei 90° verschwindet.

2.3.1 Tieftemperaturmeßtechnik

Sämtliche Messungen bei tiefen Temperaturen wurden am Siemens Diffraktometer D500 durchgeführt, das mit einer Tieftemperatureinrichtung von Oxford Instruments ausgestattet ist. Ihr wesentlicher Bestandteil ist ein Durchflußkryostat (CF 1108T), der über einen Heber mit flüssigem Helium oder flüssigem Stickstoff versorgt wird. Durchflußkryostate beruhen auf dem Prinzip eines gleichmäßigen, kontrollierten Kühlmittelflusses von einem getrennten Speicher zum Kryostat. Das Kühlmittel fließt durch den Wärmetauscher des Kryostaten, wo die Temperatur gemessen und mit Hilfe eines Heizers geregelt wird. Auf diese Weise kann jede Temperatur zwischen der Siedetem-

peratur des Kühlmittels (Helium: 4,2 K, Stickstoff: 77 K) und etwa 500 K eingestellt werden. Der Probenraum des Kryostaten enthält einen Kupferfinger für die Montage der Probe, einen Heizer und einen Temperatursensor, sowie ein Strahlungsschild. Die äußere Hülle besteht im Bereich der Probe aus für Röntgenstrahlung durchlässigen 120 µm dicken Mylarfolien. Zur Steuerung des Kühlmittelflusses dienen zwei Nadelventile und eine Kühlmittelpumpe in Kombination mit einem Durchflußzähler.

Die Proben temperatur wird von einem ITC-4 Temperature Controller (Oxford Instruments) über einen Heizer und ein Thermoelement geregelt. Schwankungen der Raumtemperatur, die als Referenztemperatur dient, werden automatisch ausgeglichen. Der Vakuumpumpstand (CF 1108T PS, Oxford Instruments) zur Erzeugung des Isolationsvakuums besteht aus einer Drehschieberpumpe, einer luftgekühlten Öldiffusionspumpe, Pirani- und Penning-Meßzellen mit zugehöriger Elektronik und den notwendigen Ventilen. Sämtliche Komponenten des Vakuumpumpstandes sind in einem Gehäuse untergebracht. Der mit der Öldiffusionspumpe erreichbare Enddruck beträgt etwa $2 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Bei der Strahlenquelle handelt es sich um eine Feinstrukturrontgenröhre mit Kobalt-Anode von Siemens (FF Co 4KE), mit einer maximal erlaubten Beschleunigungsspannung von 60 kV bei einer Leistungsaufnahme von 1,2 kW. Als Blendenkombination (vgl. Abbildung 9) wurden Öffnungswinkel von 1° für die Aperturblenden (Positionen I, II und III), $0,15^\circ$ für die Sekundärmonochromatorblende und $0,6^\circ$ für die Detektorblende (Position IV) gewählt. Zur Detektion der Strahlung dient ein Szintillationszählrohr vom Typ NIM.

Bei der praktischen Durchführung der Messungen erfolgt die Ansteuerung des Goniometers und Temperaturreglers, sowie das Auslesen der Temperatur und der Zählrate im Detektor computerunterstützt, während der Kühlmittelfluß manuell geregelt werden muß. Die Beschleunigungsspannung und der Heizstrom müssen am Generator manuell eingestellt werden. Auch das

Strahlaustrittsfenster an der Röhrenhalterung wird über einen Schalter am Gehäuse des Diffraktometers manuell geöffnet.

2.3.2 Hochtemperaturmeßtechnik

Für Hochtemperaturdiffraktionsuntersuchungen wird anstelle des Proben-trägers eine evakuierbare Hochtemperaturkammer der Firma Paar KG an das θ/θ -Goniometer des Siemens Diffraktometers D5000 montiert. Die Kammer arbeitet nach dem Prinzip der externen Widerstandsheizung der Probe. Dabei wird die Erwärmung eines metallischen Heizbandes, auf dem die Probe aufgebracht ist, bei Stromdurchfluß aufgrund seines elektrischen Widerstands ausgenutzt. Es können Temperaturen bis zu 3000 K erreicht werden. Ein Lineartisch erlaubt es, die Kammer vertikal (zur Heizbandoberfläche) zu verschieben, und somit die Probenposition zu justieren. Dabei kann die Kammer mit Hilfe eines Schrittmotors mit einer Genauigkeit kleiner als 10 μm bewegt werden. Das Gehäuse und die Einspannbacken für das Heizband sind wassergekühlt. Die Längenänderung des Heizbandes aufgrund thermischer Ausdehnung wird durch eine Spannvorrichtung kompensiert. In der Kammerwand befinden sich zwei circa 1,5 cm breite Schlitze in den Strahlein- und Strahlaustrittsbereichen. Hier sind zwei für Röntgenstrahlung durchlässige etwa 50 μm dicke Kaptonfolien auf die Außenwand geklebt. Der Hersteller gibt eine mechanische Stabilität der Kaptonfolie bis 400 °C an. An dieser Stelle sei bemerkt, daß aufgrund der begrenzten Strahlein- und Strahlaustrittsöffnungen der 2θ -Meßbereich auf 138° beschränkt ist. Auf der Innenseite wird eine Nickelfolie (Dicke circa 10 μm) mit einem Metallring gegen die Kammerwand gepreßt, um ein Schmelzen der Kaptonfolie aufgrund der von Probe und Heizband verursachten Wärmestrahlung zu verhindern. Der Gebrauch der Nickelfolie ist allerdings nur bei extrem hohen Temperaturen notwendig. Den Heizstrom, der zur Erwärmung des Heizbandes notwendig ist, liefert ein Siemens Hochstromgenerator NTN 3500-20 (maximal 1500 A bei 20 V). Auf Details zu Aufbau und Arbeitsweise der Hochtemperaturkammer sei an dieser Stelle auf (Ebner 1993) verwiesen. Der Vakuumpumpstand besteht aus einer

Drehschieberpumpe (Leybold Trivac D8B) und einer Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 150), sowie einer Kombinationsdruckmeßzelle (Leybold Ionivac ITR90), die je eine Pirani- und Bayard-Alpert-Zelle enthält. Der Qualität des Vakuums kommt besonders bei oxidationsanfälligen Proben besondere Bedeutung zu. Mit dem verwendeten Vakuumsystem wird ein Enddruck von etwa 10^{-6} mbar erreicht.

Als Strahlenquelle dient eine Feinstrukturrontgenröhre mit Kupfer-Anode von Siemens (FL Cu 4KE), mit einer maximal erlaubten Beschleunigungsspannung von 60 kV bei einer Leistungsaufnahme von 2,2 kW. Für die Apertur- und Detektorblenden wurden Blendenweiten von 2 mm (Öffnungswinkel von 1°) gewählt, für die Monochromatorblende 0,6 mm (Öffnungswinkel von $0,18^\circ$). Zum Detektieren der Strahlung dient auch hier ein Szintillationszählrohr.

Die Messungen laufen vollautomatisch über ein Meßprogramm ab. Sowohl das Goniometer, als auch der Hochspannungsgenerator werden von einem PC angesteuert. Lediglich der Heizstrom für das Heizband und die Kühleinrichtung für die Hochtemperaturkammer werden manuell geregelt.

2.3.3 Temperaturbestimmung in der Hochtemperaturrontgen diffraktometrie

Zur Bestimmung der Probentemperatur gibt es grundsätzlich mehrere Möglichkeiten: Thermoelemente, Strahlungspyrometer und interne Standards.

Die Verwendung von Thermoelementen ist nicht empfehlenswert. Wegen der Wärmeableitung durch die Thermodrähte wird einerseits die Temperaturverteilung des Heizbandes gestört, andererseits wird nicht die Temperatur der Probe selbst, sondern die Temperatur des Heizbandes an der Schweißstelle gemessen. Da der durch den großen Heizstrom verursachte Spannungsabfall an den Kontaktstellen nicht gegenüber der Thermospannung des Thermoelements vernachlässigt werden kann, müßte mit Wechselstrom geheizt werden, um ihn herauszumitteln.

Mit Strahlungspyrometern wird die Temperatur der Probe aus der Messung der von der Pulverprobe ausgehenden Wärmestrahlung ermittelt. Die Messung erfolgt berührungslos und liefert die Temperatur der Oberflächenbereiche. Allerdings hängt die Wärmestrahlungsemission stark von der meist unbekanntem Emissionszahl ϵ ab.

Eine elegantere Methode ist die Verwendung eines internen Standards. Dabei wird, ähnlich wie bei der Korrektur von Dejustierungsfehlern, der Probe ein Material mit bekannter thermischer Ausdehnung in Pulverform beigegeben. Der wesentliche Vorteil dieser Methode ist, daß die Temperatur der Probe direkt aus der Verschiebung der Linienlagen des internen Standards bestimmt werden kann und nicht wie bei Thermoelementen die Temperatur des Heizbandes ermittelt wird. Wolfram ist aufgrund seiner Schmelztemperatur bei 3660 K zur Temperaturbestimmung in der Hochtemperaturkammer besonders gut geeignet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde allerdings Gold (Schmelztemperatur bei 1338 K) der Vorzug gegeben, weil einerseits keine Messungen bei extrem hohen Temperaturen durchgeführt wurden und andererseits die thermische Ausdehnung von Gold etwa dreimal größer als bei Wolfram ist. Das wiederum ermöglicht eine wesentlich genauere Temperaturbestimmung, weil Fehler in der Ermittlung der Gitterkonstanten von Gold einen kleineren Fehler in der Temperaturbestimmung ergeben, als dies bei Wolfram der Fall wäre.

Gold hat eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur und kristallisiert in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225). Der Wert der Gitterkonstante a beträgt 4,0780 Å bei 293 K (Villars und Calvert 1991, S. 1260). In Tabelle 2 sind die Strukturdaten und Reflexlagen von Gold für Kupfer- $K\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda_{K\alpha_1}=1,5405$ Å) bei 293 K angegeben. Die lineare thermische Ausdehnung von Gold kann im Temperaturbereich zwischen 293 K und 1300 K wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = 1,451 \cdot 10^{-3} (T - 293) + 1,213 \cdot 10^{-7} (T - 293)^2 + 1,681 \cdot 10^{-10} (T - 293)^3. \quad (6)$$

Gleichung 6 ist (Touloukian u. a. 1977) entnommen. In Tabelle 3 ist Gleichung 6 für einige Temperaturen im Bereich von 293 K bis 1300 K ausgewertet. In Abbildung 11 ist der Verlauf der linearen thermischen Ausdehnung von Gold über einen weiten Temperaturbereich graphisch dargestellt.

Tabelle 2: Strukturdaten, Reflexlagen und relative Intensitäten von Gold für Kupfer-K α_1 -Strahlung.

Gold	$h k l$	2θ	rel. Int.
Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$	1 1 1	38,19°	1000,0
$a = 4,0780 \text{ \AA}$ bei 293 K	2 0 0	44,39°	491,2
	2 2 0	64,59°	322,1
$\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 1,5405 \text{ \AA}$	3 1 1	77,57°	384,2
	2 2 2	81,74°	112,7
	4 0 0	98,15°	62,2
	3 3 1	110,84°	240,4
	4 2 0	115,29°	246,1
	4 2 2	135,44°	327,6
	5 1 1	157,91°	653,9
	3 3 3	157,91°	218,0

Neben der temperaturbedingten Änderung der Gitterkonstante trägt auch die Durchbiegung des Heizbandes (temperaturinduzierte Dejustierung) zur Änderung der Linienlage bei. Wenn zumindest zwei Reflexe gemessen werden, können diese beiden Einflüsse getrennt bestimmt werden. Dies wird durch folgenden Umstand ermöglicht: Die Verschiebung der Reflexe aufgrund einer relativen Änderung des Netzebenenabstandes $\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}}$ und die Verschiebung aufgrund eines Dejustierungsfehlers Δs in der Nullage der Probe haben unterschiedliche Abhängigkeiten vom Beugungswinkel 2θ . Wie bereits weiter

Tabelle 3: Lineare thermische Ausdehnung von Gold.

T / K	$\Delta L/L_0 / \%$
293	0,000
400	0,155
500	0,306
600	0,463
700	0,624
800	0,790
900	0,963
1000	1,146
1200	1,542
1300	1,757

oben beschrieben (vgl. Gleichung 4), hat die Winkelabhängigkeit der Dejustierung der Probe (Nullagenfehler) folgende Form:

$$\Delta\theta_s = -\frac{\Delta s}{R} \cos\theta. \quad (7)$$

In Gleichung 7 ist Δs für die Verschiebung der Probe nach unten mit positivem Vorzeichen definiert. Aus der Bragg-Gleichung

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (8)$$

folgt für die relative Änderung des Netzebenenabstandes (siehe Gleichung 5):

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = -\cot\theta \Delta\theta_d \quad (9)$$

und damit für die Winkeländerung, die sich aus der Änderung des Netzebenenabstandes ergibt:

$$\Delta\theta_d = -\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \tan\theta. \quad (10)$$

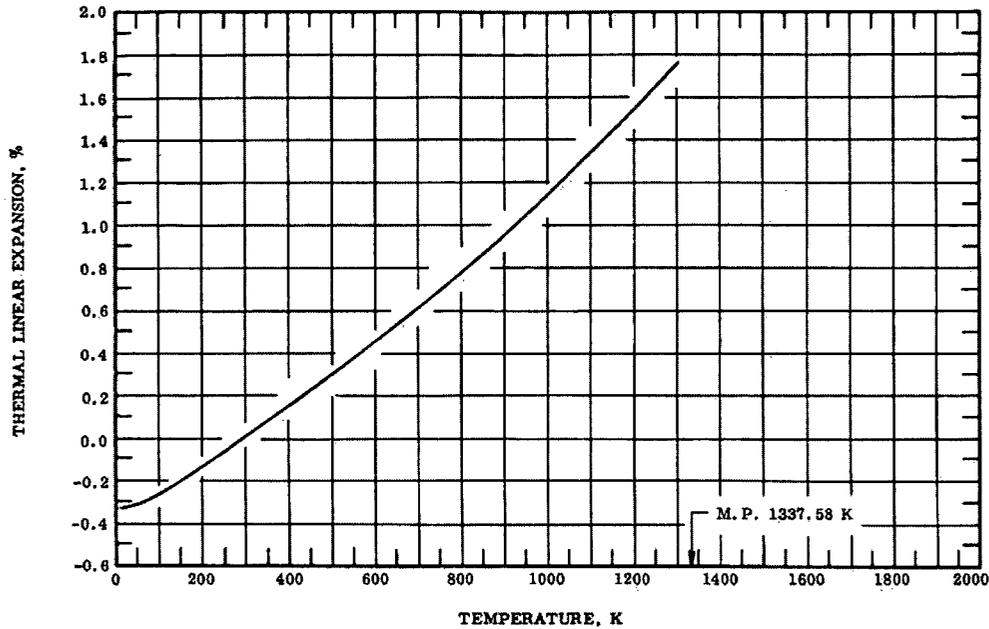


Abbildung 11: Lineare thermische Ausdehnung von Gold (aus: Touloukian u. a. 1977).

Die beiden Reflexverschiebungen addieren sich im Diffraktogramm zu einer Gesamtverschiebung $\Delta\theta$

$$\Delta\theta = \Delta\theta_s + \Delta\theta_d = -\frac{\Delta s}{R} \cos\theta - \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \tan\theta. \quad (11)$$

Für kubische Kristalle, deren thermische Ausdehnung durch einen einzigen Parameter, der temperaturabhängigen Gitterkonstante a , bestimmt ist, gilt:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (12)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 12 kann Gleichung 11 auf die Form

$$\Delta\theta = -\frac{\Delta s}{R} \cos\theta - \frac{\Delta a}{a} \tan\theta \quad (13)$$

gebracht werden. Man erhält eine Gleichung mit zwei Unbekannten: $\frac{\Delta a}{a}$ und Δs . Um das Gleichungssystem zu lösen, müssen mindestens zwei Reflexe mit unterschiedlichen hkl -Werten gemessen werden. Werden mehr als zwei Reflexe zur Auswertung herangezogen, erhält man durch Minimierung der Fehlerquadratsumme in $\Delta\theta$ ("Least-Squares-Verfahren") ein weniger fehleranfälliges Ergebnis.

2.4 Durchführung der Messungen

Bei Raumtemperatur wurden Übersichtsmessungen über einen Winkelbereich von $2\theta = 20^\circ$ bis $2\theta = 150^\circ$ durchgeführt, um die Phasenreinheit der Proben zu untersuchen und einen Überblick über einen großen Winkelbereich zu erlangen. Anhand der Raumtemperaturmessungen wurde bei den hochsymmetrischen Proben mit AlB_2 -Struktur eine Auswahl der Reflexe getroffen, die für die temperaturabhängigen Messungen aufgezeichnet worden sind. Für die Auswahl der Reflexe sollten folgende Kriterien beachtet werden:

- hohe Intensität der Beugungsreflexe,
- kleine Halbwertsbreite,
- Lage bei hohen 2θ -Werten,
- Separation von anderen Reflexen.

Beugungsreflexe mit hoher Intensität lassen kurze Meßzeiten zu, kleine Halbwertsbreiten ermöglichen eine exaktere Ermittlung der Linienlagen. Bei großen Beugungswinkeln bewirkt die Dejustierung des Probenhalters einen kleineren Fehler in der Lage der Reflexe als bei kleinen Beugungswinkeln (vgl. Gleichung 5). Gut separierte Linien erlauben eine größere Genauigkeit bei der Anpassung von Lorentz-Kurven. Die Winkelbereiche, die für die Aufnahme der einzelnen Reflexe durchlaufen werden, werden so gewählt, daß neben den Reflexen auch ihre Flanken und der Hintergrund enthalten sind. Bei den niedrigsymmetrischen orthorhombischen Proben mit $CeCu_2$ -Struktur, die im

Diffraktogramm viele überlappende Reflexe aufweisen, wurden nicht einzelne Reflexe gemessen, sondern das Beugungsbild über einen großen Winkelbereich aufgezeichnet und entsprechend ausgewertet (siehe Abschnitt 2.5.2).

Bei temperaturabhängigen Messungen ist es notwendig, nach Erreichen der gewünschten Temperatur eine Wartezeit von etwa 20 bis 30 Minuten einzuhalten, bevor mit der Messung begonnen wird. In dieser Zeit soll sich die Probenhalterung thermisch stabilisieren, wodurch die Dejustierung der Probenebene aufgrund der thermischen Ausdehnung für eine Meßtemperatur als konstant angenommen werden kann. Aufgrund der starken Oxidationsanfälligkeit der Proben war bei allen Meßserien, auch bei Raumtemperatur, das Evakuieren des Probenraums erforderlich.

2.4.1 Tieftemperaturmessungen

Die Tieftemperaturmessungen wurden im Temperaturbereich von 20 K bis 400 K in 15 K-Schritten durchgeführt. Als Kühlmittel diente flüssiges Helium. Die Röntgenröhre mit Kobalt-Anode ($\lambda_{K\alpha_1} = 1,78892 \text{ \AA}$) wurde mit einer Betriebsspannung von 35 kV und einem Anodenstrom von 30 mA betrieben. Für die Übersichtsmessungen bei Raumtemperatur im 2θ -Bereich von 20° bis 150° wurden Schrittweiten von $0,04^\circ$ und Meßzeiten von 5 s je Meßpunkt gewählt.

Bei den Proben $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$, mit $x = 0, 0,1, 0,2$ und $0,25$ wurden wie oben beschrieben Einzellinien gemessen. Die aus der Übersichtsmessung bei Raumtemperatur gewählten Reflexe, Schrittweiten und Zählzeiten je Meßschritt sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Der Beugungswinkel 2θ gilt für LaCu_2 bei Raumtemperatur für Kobalt- $K\alpha_1$ -Strahlung.

Die restlichen Proben ($x = 0,26, 0,27, 0,3, 0,4$) wurden im gesamten 2θ -Bereich von 62° bis 122° untersucht. Die Schrittweiten zwischen den einzelnen Meßpunkten betragen $0,04^\circ$, die Zählzeit jeweils 11 s.

Tabelle 4: Reflexlagen (LaCu_2 bei 293 K), Schrittweiten und Zählzeiten bei Einzellinienmessungen in der Tieftemperaturmeßserie.

hkl	2θ	$\Delta(2\theta)$	Zeit/Schritt
1 1 2	77,25°	0,02°	10 s
2 1 0	78,02°		
2 0 2	83,83°	0,02°	10 s
2 1 1	84,39°		
3 0 0	91,07°	0,02°	30 s
1 0 3	95,89°	0,02°	30 s
3 1 1	125,55°	0,03°	25 s

2.4.2 Hochtemperaturmessungen

Hochtemperaturmessungen wurden im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 700 K durchgeführt. Temperaturen über etwa 600 K haben keine brauchbaren Ergebnisse geliefert. Trotz Hochvakuums von $\sim 10^{-6}$ mbar während der Messungen konnte die Oxidation der Proben (und deren damit verbundener Zerfall) nicht verhindert werden. Eine sinnvolle Auswertung der gewonnenen Daten war daher nicht möglich: Durch die Verbreiterung der Linien in Verbindung mit einem Verlust an detektierter Strahlungsintensität konnten die Gitterparameter für Temperaturen über 600 K nicht exakt bestimmt werden.

Die Betriebsparameter des Röntgenerators lagen bei 40 kV für die Hochspannung und 40 mA für den Anodenstrom der Röntgenröhre mit Kupferanode ($\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,5405 \text{ \AA}$). Der Heizstrom für das Wolfram-Heizband zur Erwärmung der Probe wurde zwischen 10 A und 21 A variiert. Die Temperatur wurde aus den ermittelten Reflexen mit Hilfe der bekannten thermischen Ausdehnung von Gold bestimmt (siehe Abschnitt 2.3.3).

Vor jeder Hochtemperaturmeßserie wurde eine Übersichtsmessung bei Raumtemperatur im 2θ -Winkelbereich von 30° bis 83° durchgeführt, um eine Auswahl der geeigneten Proben- und Goldreflexe treffen zu können. Die Einzellinienmethode wurde auf die Proben $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,25$) angewandt. Die gewählten Proben- und Goldreflexe sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die Beugungswinkel 2θ gelten für LaCu_2 und Gold bei Raumtemperatur für Kupfer- $K\alpha_1$ -Strahlung. Um zu lange Meßzeiten zu vermeiden, wurde für die Schrittweite $0,04^\circ$ gewählt. Die Zählzeiten pro Meßpunkt lagen je nach Intensität der Reflexe zwischen 5 s und 25 s.

Tabelle 5: Reflexlagen (293 K) bei Einzellinienmessungen in der Hochtemperaturmeßserie.

LaCu ₂		Gold	
<i>hkl</i>	2θ	<i>hkl</i>	2θ
1 0 1	33,38°	1 1 1	38,19°
1 1 0	41,48°	2 0 0	44,39°
1 0 2	53,76°	2 2 0	64,58°
2 0 1	54,25°	3 1 1	77,57°
1 1 2	64,92°	2 2 2	81,73°
2 1 1	70,52°		
3 0 0	75,67°		

Für die Proben $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$ ($x = 0,25, 0,26, 0,27, 0,3, 0,4$) wurde analog zur Tieftemperaturmeßserie das gesamte Beugungsbild von 30° bis 83° aufgezeichnet. Die Schrittweiten zwischen den einzelnen Meßpunkten betragen $0,04^\circ$, die Zählzeit jeweils 7 s.

Um einen Vergleich der thermischen Ausdehnung von $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$ mit der häufig verwendeten Referenzsubstanz YCu_2 (CeCu_2 -Struktur) anstellen zu können, wurde auch eine Hochtemperaturmeßserie an einer YCu_2 -Probe durchgeführt. Daten von 10 K bis Raumtemperatur waren bereits vorhanden

(Ladányi 2002). Dabei wurde wie bei den Meßserien an den $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$ -Proben vorgegangen.

2.5 Datenauswertung

2.5.1 Einzellinienmethode

Die sogenannte Einzellinienanpassung ist nur bei Kristallsystemen mit hoher Symmetrie, also gut separierten Probenreflexen im Diffraktogramm, zielführend. Das $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ -Liniendublett kann in guter Näherung mit Lorentz-Doppellinien beschrieben werden. Halbwertsbreite, Amplitude und Winkellage des Beugungsreflexes, sowie der Hintergrund werden von einem Computerprogramm errechnet, nachdem Startwerte für die jeweiligen Parameter vorgegeben wurden. Außerdem müssen die Miller-Indizes (hkl) der einzelnen Reflexe und das Kristallsystem (kubisch, tetragonal, hexagonal, orthorhombisch, monoklin) als Parameter eingegeben werden. Aus den Winkelwerten der Probenreflexe werden die Gitterparameter nach der Methode der kleinsten Abstandsquadrate berechnet ("Least-Squares-Verfahren"). Dabei wird aus dem überbestimmten Gleichungssystem, gegeben durch je eine Bragg-Gleichung für jeden Probenreflex, die am besten passende Kombination von Gitterparametern eruiert. Die Bragg-Gleichungen unterscheiden sich voneinander durch die verschiedenen Miller-Indizes der einzelnen Reflexe. Bei der Auswahl der Reflexe muß darauf geachtet werden, daß Miller-Indizes, die für die Bestimmung der Gitterkonstanten relevant sind, für zumindest einen Reflex ungleich Null sind. Ansonsten wären alle Koeffizienten in den Bragg-Gleichungen des Gleichungssystems für den zu berechnenden Gitterparameter Null. Dieser Gitterparameter wäre somit gänzlich unbestimmt. Weiters wird aus der Lage eines Reflexes jener Gitterparameter am genauesten bestimmt, dessen zugehöriger Miller-Index den höchsten Wert hat.

2.5.2 Analyse von Beugungsdiagrammen (“Full Pattern Analysis“) mit der Rietveld-Methode

Die von Rietveld entwickelte Analysemethode ermöglicht die durch starke Überlappung der Reflexe versteckten Informationen im Pulverdiffraktogramm zu extrahieren (Rietveld 1969). Es werden dabei nicht einzelne Linien betrachtet, sondern gleichzeitig die Einzelmeßwerte des gesamten gemessenen Winkelbereichs analysiert. Ein Computerprogramm variiert Parameter, die zur Berechnung der Meßwerte benötigt werden, solange, bis die quadratische Abweichung zwischen gemessenem und berechnetem Datensatz ein Minimum zeigt.

Das Spezielle hierin ist die Berechnung der quadratischen Abweichung zwischen punktuellen Meßwerten und nicht zwischen Flächen einzelner Reflexe oder integrierten Intensitäten ganzer Reflexgruppen. Da die zu minimierenden Funktionen nicht linear von den Parametern abhängen, sind gute Startwerte für die Parameter im ersten Durchlauf notwendig, damit die Lösung des Gleichungssystems nicht gegen ein Nebenminimum konvergiert. Diese Parameter werden so lange variiert, bis ein bestimmtes Konvergenzkriterium erreicht ist. Es können nicht alle Parameter gleichzeitig angepaßt werden. Man beginnt mit einigen Parametern, die zur Variation freigegeben werden; die restlichen Parameterstartwerte werden fixiert. Nach und nach werden die anderen Parameter zur Variation freigegeben. In Rietveld-Programmen können zwei Gruppen von verfeinerbaren Parametern unterschieden werden: jene, die für jede Phase verfeinert werden müssen und sogenannte globale Parameter, die alle Phasen gemeinsam haben. Völlig unbekannte Strukturen können allerdings auf diese Weise nicht entschlüsselt werden. Als Voraussetzung wird ein Strukturmodell benötigt, das dann verfeinert werden kann. Zur Auswertung der Meßdaten wurde das Programm FullProf (Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensities Refinement of X-ray and/or Neutron Data) im “Profile Matching Mode“ herangezogen (Rodríguez-Carvajal 1993). Das heißt: die Intensitäten waren frei variierbar, wurden also nicht durch die

Atompositionen bestimmt. Für eine verlässliche Bestimmung der Intensitäten war die "Kristallit-Statistik" nicht ausreichend (siehe Abschnitt 2.2).

3 Experimentelle Ergebnisse und theoretischer Hintergrund

Inhalt dieses Kapitels sind die experimentellen Ergebnisse der Röntgendiffraktionsuntersuchungen. Es werden Diffraktogramme und die aus den experimentellen Daten ermittelten Gitterparameter (Absolutwerte und normiert auf 300 K) graphisch dargestellt, sowie die Werte der Gitterparameter bei 300 K angegeben. Weiters werden einige FullProf-Auswertungen gezeigt. Bei den besonders interessanten Proben werden zusätzlich Diffraktogramme als Funktion der Temperatur dargestellt. Außerdem werden Anpassungen des Debye-Modells für den Phononenbeitrag zur thermischen Ausdehnung an die Meßdaten anhand der auf 300 K normierten Volumina gezeigt: Es weisen alle untersuchten Verbindungen (paramagnetisch) eine thermische Ausdehnung, die ausschließlich durch Beiträge der Gitterschwingungen (Phononen) und Bandelektronen verursacht wird, auf. Aus diesem Grund wird im folgenden Abschnitt ein kurzer Überblick über das Debye-Modell für den Phononenbeitrag und den Beitrag der Bandelektronen zur isotropen thermischen Ausdehnung gegeben. Für Details zur Theorie der thermischen Ausdehnung wird an dieser Stelle auf (Barron u. a. 1980; Lindbaum 1994) verwiesen.

3.1 Isotrope thermische Ausdehnung von Festkörpern

Die Volumsausdehnung eines Festkörpers wird durch den isotropen Ausdehnungskoeffizienten β beschrieben, der unter gewissen Voraussetzungen in eine Summe von Einzelbeiträgen (durch Index r gekennzeichnet) zerlegt werden kann: Phononenbeitrag, Elektronenbeitrag und magnetische Beiträge. Oft wird anstelle des Ausdehnungskoeffizienten die Volumsausdehnung ε_V angegeben:

$$\varepsilon_V = \frac{V - V_0}{V_0} = \int_{T_0}^T \beta dT = \sum_r \varepsilon_V^r. \quad (14)$$

Die dimensionslose Grüneisen-Funktion ist definiert als

$$\gamma^r(T, V) = \frac{\beta^r V}{\chi_T C_V^r} \quad \text{oder} \quad \beta^r = \frac{\chi_T}{V} \gamma^r(T, V) C_V^r. \quad (15)$$

C_V^r ist die spezifische Wärme des Beitrags r bei konstantem Volumen, χ_T die isotherme Kompressibilität. Die im allgemeinen temperatur- und volumensabhängige Grüneisen-Funktion ist in vielen Fällen näherungsweise eine Konstante, nämlich genau dann, wenn

$$\frac{V}{E_i^r} \frac{dE_i^r}{dV} = K \quad (16)$$

gilt. E_i^r sind die Energien der Zustände i des Subsystems r . Dann ist

$$\gamma^r(T, V) = -K. \quad (17)$$

3.1.1 Debye-Modell für den Phononenbeitrag

Nicht miteinander wechselwirkende Phononen können mit der harmonischen Näherung für die Gitterschwingungen eines Kristalls beschrieben werden. Allerdings gibt es nur in anharmonischen Modellen Gitterschwingungsbeiträge zur thermischen Ausdehnung. In einer ersten Näherung zur Berücksichtigung der anharmonischen Effekte verwendet man die quasiharmonische Theorie, welche von einer Volumensabhängigkeit der Eigenfrequenzen $\omega_j = \omega_j(V)$ ausgeht. Für die Energien der Zustände i erhält man damit:

$$E_i^{\text{phon}} = \sum_j \left(n_j^{(i)} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j(V). \quad (18)$$

Die Grüneisen-Funktion $\gamma^{\text{phon}}(T, V)$ ist konstant, wenn alle Eigenfrequenzen $\omega_j(V)$ in gleicher Weise von V abhängen:

$$\frac{d\omega_j(V)}{dV} = \frac{\omega_j(V)}{V} \cdot \text{konst.} \quad (19)$$

Dann gilt Gleichung 16 für E_i^{phon} und $\gamma^{\text{phon}}(T, V) = -\text{konst.}$ Mit der Annahme 19 ergibt sich aus Gleichung 15:

$$\beta^{\text{phon}} = \frac{\chi_T}{V} \gamma^{\text{phon}} C_V^{\text{phon}} = K^{\text{phon}} C_V^{\text{phon}}, \quad (20)$$

mit einem konstanten Koeffizienten K^{phon} .

Der Beitrag der Gitterschwingungen zur thermischen Volumsausdehnung kann unter Zuhilfenahme der Gleichungen 14 und 20 mit dem Debye-Modell folgendermaßen beschrieben werden:

$$\varepsilon_V^{\text{phon}} = 3 \gamma^{\text{phon}} \chi_T k_B T D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right), \quad (21)$$

mit der Debye-Funktion

$$D(\xi) = \frac{3}{\xi^3} \int_0^\xi \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad \text{wobei} \quad \xi = \frac{\Theta_D}{T}. \quad (22)$$

Mit der Annahme einer temperaturunabhängigen Kompressibilität χ_T können die Vorfaktoren aus Gleichung 21 zu einer Konstante K zusammengefaßt werden. Daraus ergibt sich für den Phononenbeitrag der Volumsausdehnung folgende Approximation durch das Debye-Modell:

$$\varepsilon_V^{\text{phon}} = K T D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right). \quad (23)$$

Die Anpassungen des Debye-Modells an die Meßdaten wurden mit dem Programm TableCurve 2D 5.0 durchgeführt, wobei die Konstante K und die Debye-Temperatur Θ_D als freie Parameter variiert wurden. Verglichen mit der Volumsausdehnung, bietet die Darstellung der anisotropen thermischen Ausdehnung (Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten a , b und c) die Möglichkeit, die Beiträge der einzelnen Richtungen zur Volumsausdehnung getrennt zu betrachten.

3.1.2 Beitrag der Bandelekttronen

Der Beitrag der Bandelekttronen zur thermischen Ausdehnung ergibt sich daraus, daß die Einteilchenenergien ϵ_j auch vom Volumen des Festkörpers abhängen. Wenn die Einteilchenenergien ϵ_j (analog zu den Energien $\hbar\omega_j$ der Phononen aus Abschnitt 3.1.1) in gleicher Weise von V abhängen, ergibt sich für den isotropen Ausdehnungskoeffizienten analog zu Gleichung 20:

$$\beta^{\text{el}} = \frac{\chi T}{V} \gamma^{\text{el}} C_V^{\text{el}} = K^{\text{el}} C_V^{\text{el}}. \quad (24)$$

Für den dreidimensionalen Potentialtopf ist diese Bedingung exakt erfüllt (mit $\gamma^{\text{el}} = 2/3$):

$$\begin{aligned} E_i = E_{n_1 n_2 n_3} &= \frac{\hbar^2}{2m} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) V^{-2/3}, \\ \frac{V}{E_i} \frac{dE_i}{dV} &= -\frac{2}{3}. \end{aligned} \quad (25)$$

Wenn man annimmt, daß Gleichung 24 auch für Bandelekttronen gilt, so erhält man mit $C_V^{\text{el}} \propto D(E_F) T$ den bekannten T -Beitrag zum Ausdehnungskoeffizienten β^{el} , beziehungsweise T^2 -Beitrag zur Volumsausdehnung:

$$\epsilon_V^{\text{el}} \propto D(E_F) T^2. \quad (26)$$

$D(E_F)$ ist die Zustandsdichte der Bandelekttronen an der Fermi-Energie.

3.2 Vergleich der Proben

In Abbildung 12 sind mit Kobalt-K α -Strahlung bei Raumtemperatur aufgenommene Diffraktogramme dargestellt: Es ist deutlich zu erkennen, daß die Proben LaCu_2 , $\text{La}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Cu}_2$ in der hochsymmetrischen hexagonalen AlB_2 -Struktur kristallisieren. Im Gegensatz dazu weisen die Proben $\text{La}_{0,73}\text{Y}_{0,27}\text{Cu}_2$, $\text{La}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Cu}_2$ bei Raumtemperatur eindeutig die orthorhombische CeCu_2 -Struktur auf. Das Diffraktogramm der

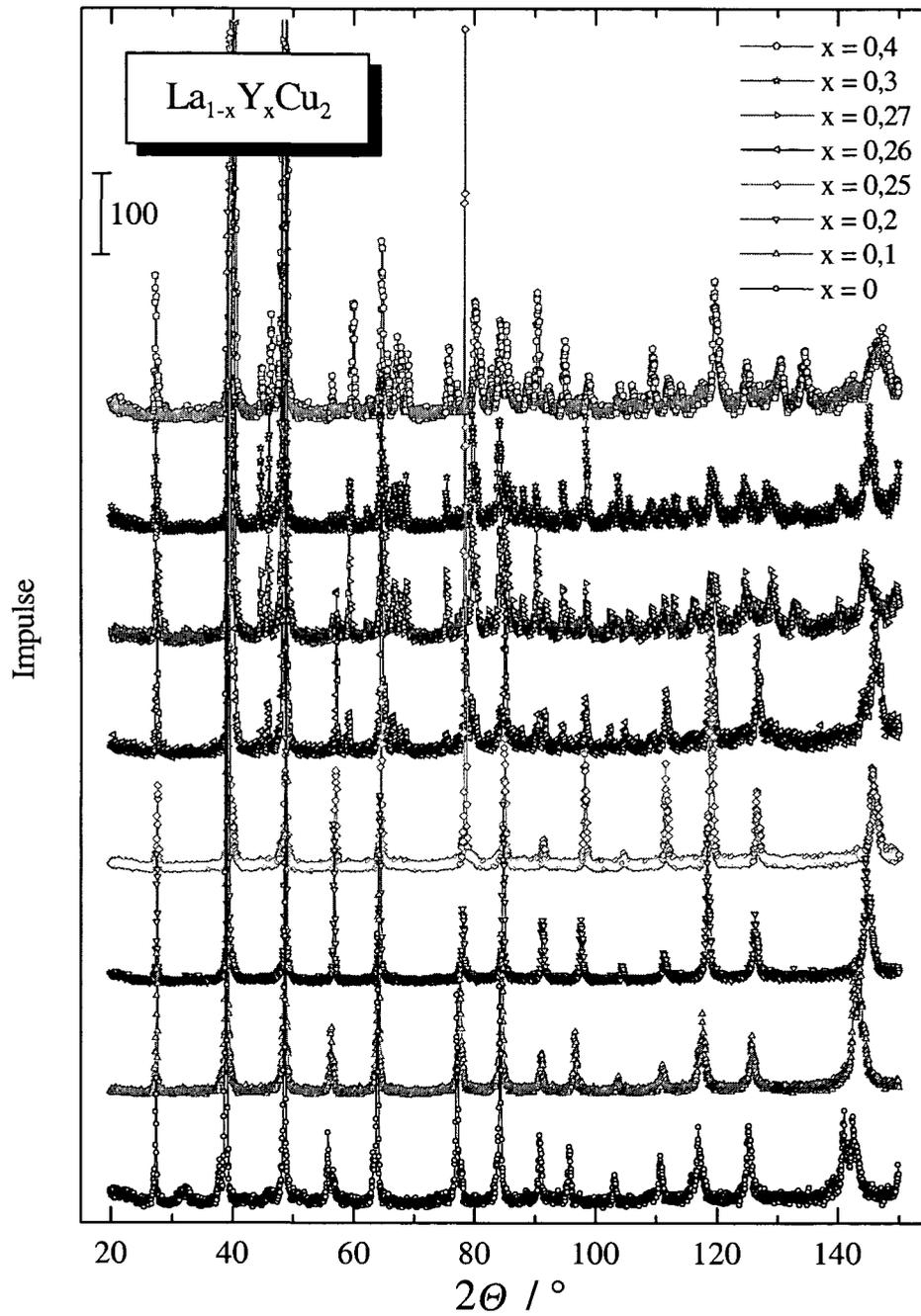


Abbildung 12: Diffraktogramme der Proben $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$ bei Raumtemperatur.

Probe $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2$ sieht auf den ersten Blick wie jene der anderen hexagonalen Verbindungen aus. Jedoch ergibt eine genaue Analyse der Meßdaten mit FullProf, daß sich bei dieser Probe bereits neben der hexagonalen Struktur auch eine orthorhombische Phase ankündigt. Die Probe $\text{La}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{Cu}_2$ hingegen besteht bei Raumtemperatur eindeutig aus zwei kristallographischen Phasen. Das heißt: sie enthält sowohl die AlB_2 -, als auch die CeCu_2 -Struktur.

Anhand der Diffraktogramme ist zu erkennen, daß die beiden Strukturen einander sehr ähnlich sind und die CeCu_2 -Struktur eine niedrigsymmetrische Variante der AlB_2 -Struktur ist: Bei den Proben mit CeCu_2 -Struktur erscheinen im Diffraktogramm zu den Linien der AlB_2 -Struktur zusätzliche Linien, die durch die niedrigere Translationssymmetrie der CeCu_2 -Struktur verursacht werden.

Im weiteren werden die Ergebnisse jener Proben, die unter Temperatureinfluß ein ähnliches Verhalten gezeigt haben, in getrennten Abschnitten zusammengefaßt. Es handelt sich dabei um die Verbindungen $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$ mit $x = 0, 0,1$ und $0,2$, sowie $x = 0,25, 0,26$ und $0,27$ und schließlich $x = 0,3$ und $0,4$. Den Abschluß dieses Kapitels bilden die Ergebnisse der Experimente mit YCu_2 .

3.3 Ergebnisse für LaCu_2 , $\text{La}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Cu}_2$

Die Proben LaCu_2 , $\text{La}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Cu}_2$ kristallisieren in der hexagonalen AlB_2 -Struktur und zeigen keine temperaturinduzierte Umwandlung der Struktur. Die aus den experimentellen Daten ermittelten hexagonalen Gitterkonstanten a und c , sowie die Volumina sind als Funktion der Temperatur in Abbildung 13 zu sehen: Es ist deutlich zu erkennen, daß die Proben eine normale thermische Ausdehnung in a -Richtung aufweisen, während sich in c -Richtung die Gitterkonstanten kaum zu ändern scheinen. Die experimentell ermittelten Werte für die Gitterkonstanten bei 300 K sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. In den Abbildungen 14, 15 und 16 sind die linearen thermi-

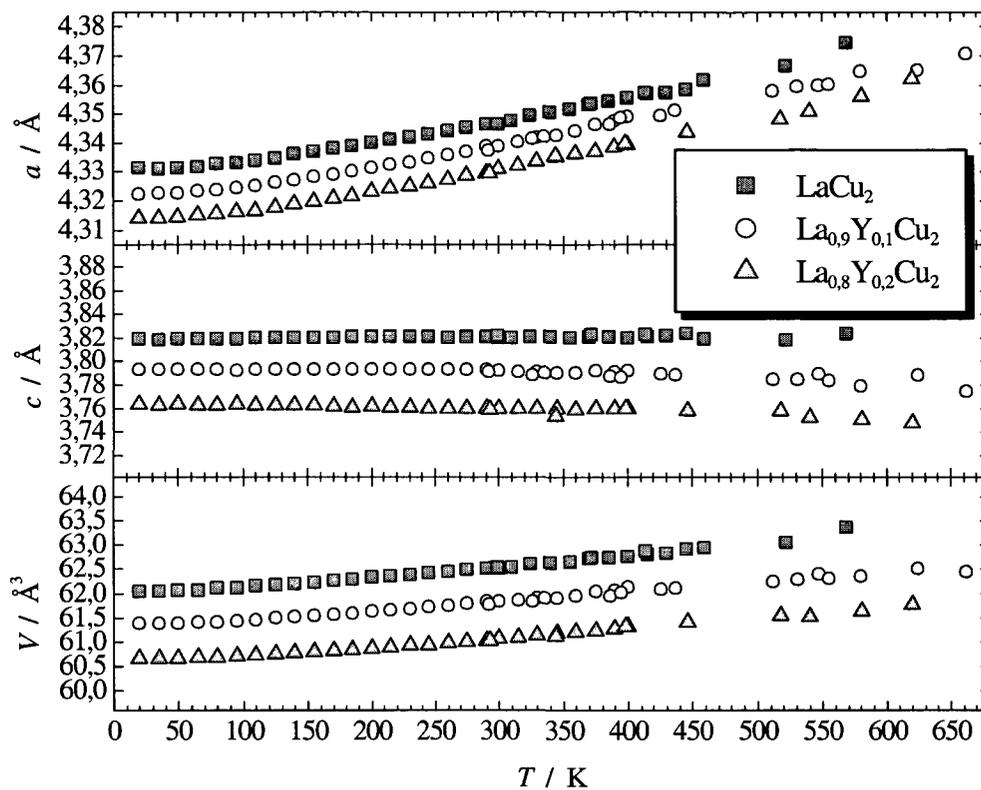


Abbildung 13: Vergleich der Gitterparameter und der Volumina von LaCu_2 , $\text{La}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Cu}_2$ als Funktionen der Temperatur.

Tabelle 6: Gitterkonstanten a und c für LaCu_2 , $\text{La}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Cu}_2$ bei 300 K.

	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$
LaCu_2	4,3465(2)	3,8203(8)
$\text{La}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Cu}_2$	4,3387(3)	3,7923(2)
$\text{La}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Cu}_2$	4,3308(3)	3,7595(12)

schen Ausdehnungen der Gitterparameter und die Volumsausdehnung, bezogen auf 300 K, zu sehen. Die durchgezogenen Linien sind die Ergebnisse der Anpassungen des Debye-Modells. Während die Volumsausdehnung für alle drei Verbindungen als normal zu bezeichnen ist, hat LaCu_2 in c -Richtung eine fast verschwindende lineare thermische Ausdehnung. Bei den beiden anderen Verbindungen scheint die Gitterkonstante c mit steigender Temperatur sogar kleiner zu werden. Die berechneten Debye-Temperaturen Θ_D und Konstanten K aus Gleichung 23 für die Volumsausdehnung sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

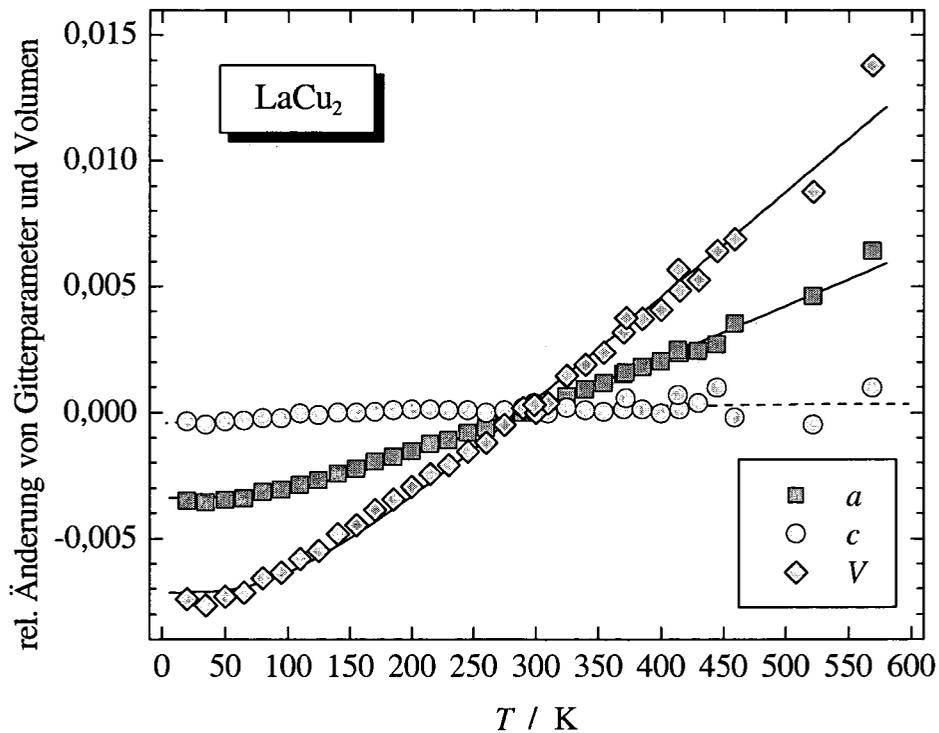


Abbildung 14: Thermische Ausdehnung von LaCu_2 , bezogen auf 300 K: Meßdaten (Symbole) und Debye-Anpassung (durchgezogene Linien).

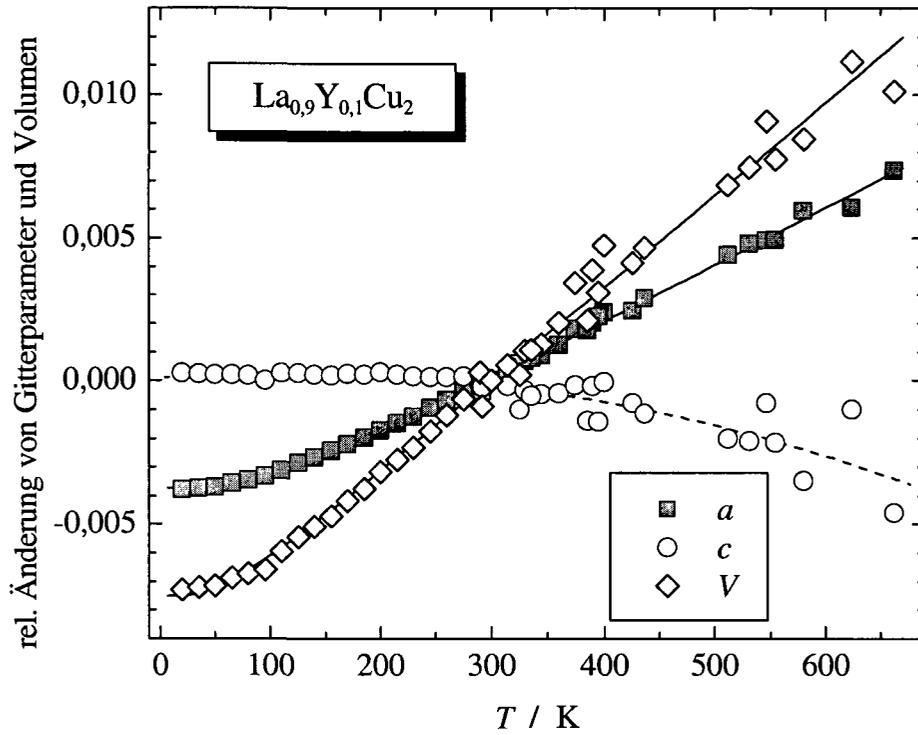


Abbildung 15: Thermische Ausdehnung von $\text{La}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Cu}_2$, bezogen auf 300 K: Meßdaten (Symbole) und Debye-Anpassung (durchgezogene Linien).

Tabelle 7: Fitparameter und Debye-Temperaturen für die Volumsausdehnungen für LaCu_2 , $\text{La}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Cu}_2$.

	K / K^{-1}	θ_D / K
LaCu_2	$(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	399 ± 48
$\text{La}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Cu}_2$	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	200 ± 51
$\text{La}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Cu}_2$	$(3,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	359 ± 35

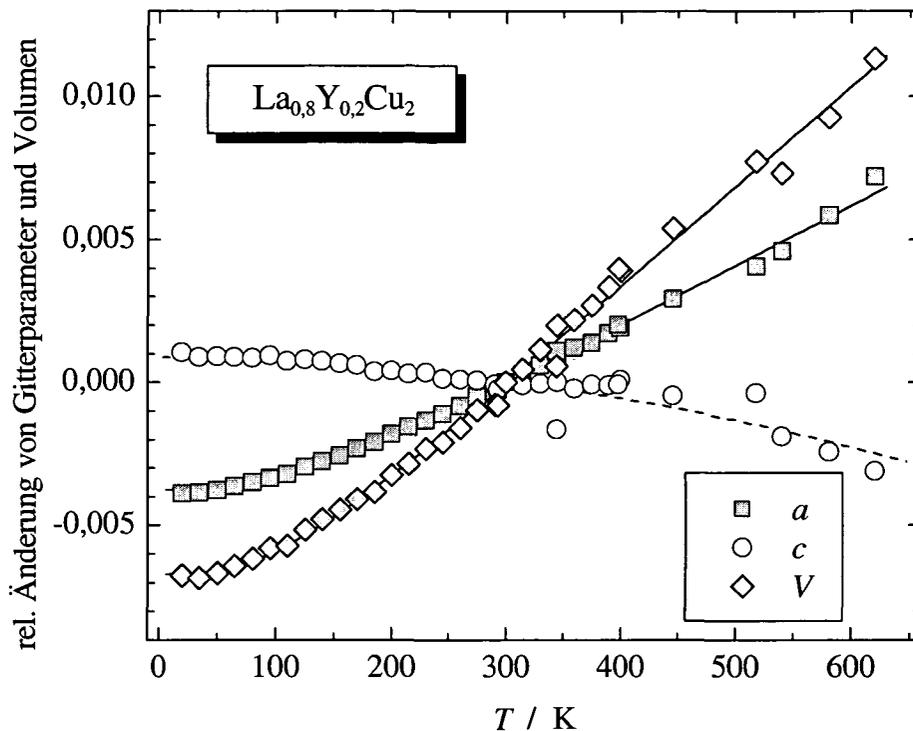


Abbildung 16: Thermische Ausdehnung von $\text{La}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Cu}_2$, bezogen auf 300 K: Meßdaten (Symbole) und Debye-Anpassung (durchgezogene Linien).

3.4 Ergebnisse für $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2$, $\text{La}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,73}\text{Y}_{0,27}\text{Cu}_2$

$\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2$ kristallisiert im gesamten Temperaturbereich kleiner als Raumtemperatur in der hexagonalen AlB_2 -Struktur. Allerdings kündigt sich bei Raumtemperatur bereits eine zweite kristallographische Phase mit der CeCu_2 -Struktur an. In Abbildung 17 sind die Diffraktogramme aus der Hochtemperaturmeßserie als Funktion der Temperatur zu sehen: Die Pfeile im unteren Bereich der Abbildung deuten die Linienlagen der Goldreflexe an (vgl. Tabelle 2), die zur Bestimmung der Proben temperatur herangezogen wurden. Die mit zunehmender Temperatur immer stärker ausgeprägte Linie

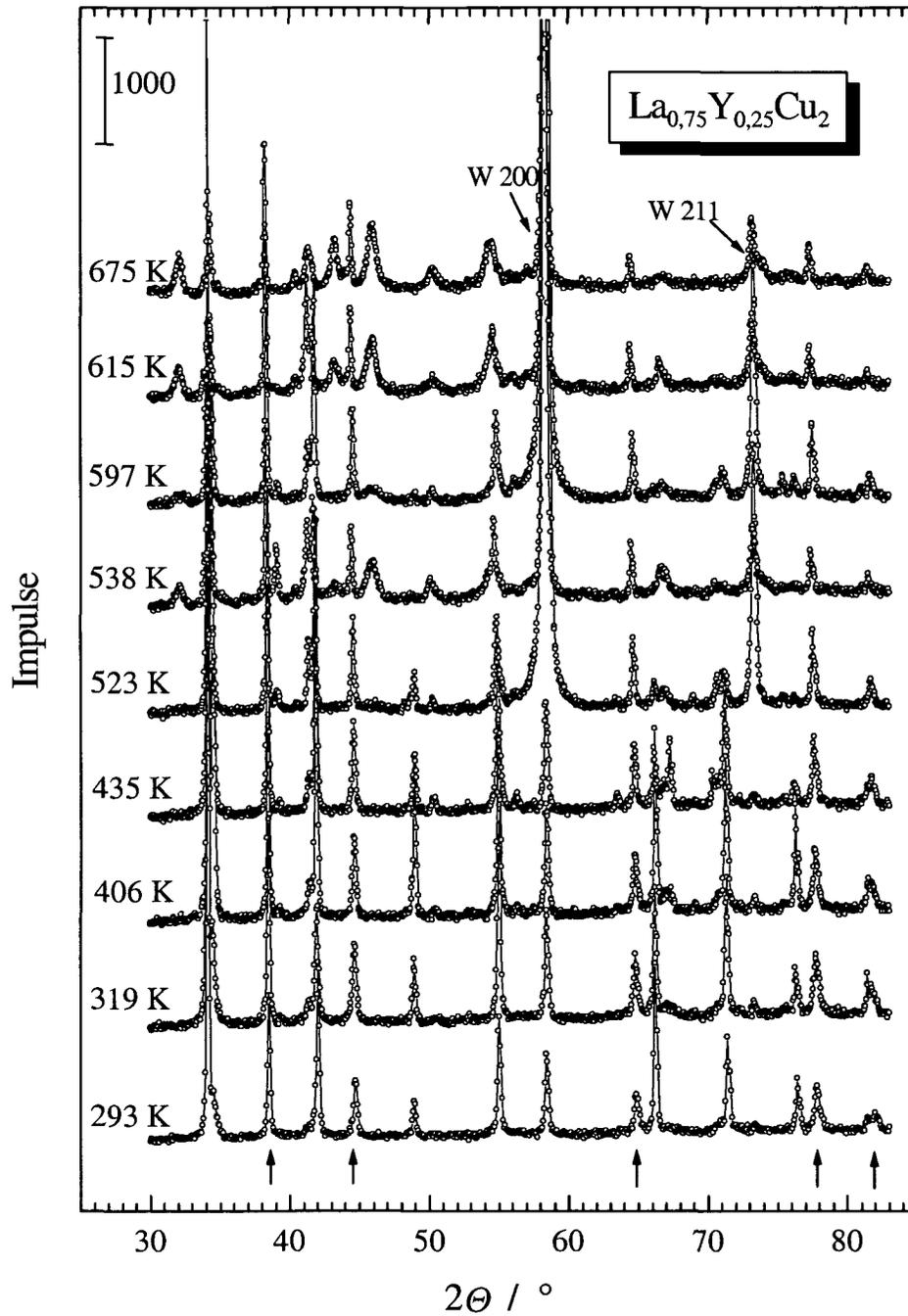


Abbildung 17: Diffraktogramme der Probe $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2$: Temperaturverlauf von Raumtemperatur bis 675 K. Pfeile und Kommentare: siehe Text.

bei etwa 58° ist der 200-Beugungsreflex des Wolfram-Heizbandes. Ebenso handelt es sich bei der Linie bei etwa 73° , die bei Temperaturen oberhalb 500 K deutlich sichtbar wird, um einen Beugungsreflex (211) des Heizbandes. Das im Vergleich zu Abbildung 12 abweichende Aussehen der Diffraktogramme rührt daher, daß verschiedene Wellenlängen (in diesen Fällen: Kobalt- (für die Tieftemperaturmeßserie) und Kupfer- $K\alpha$ -Strahlung (für die Hochtemperaturmeßserie)) zu unterschiedlichen Beugungswinkeln führen, die wiederum unterschiedliche Beugungsdiagramme liefern. Daher sind die Diffraktogramme aus der Tieftemperaturmeßserie nicht direkt mit jenen aus der Hochtemperaturmeßreihe vergleichbar. Die Diffraktogramme bei 293 K und 319 K zeigen schon die Tendenz der Ausbildung einer zweiten kristallographischen Phase, allerdings ist eine physikalisch sinnvolle Anpassung der orthorhombischen Phase an die Meßdaten nicht möglich. An den Diffraktogrammen der Messungen ab 406 K ist die orthorhombische Phase für $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2$ bereits eindeutig zu erkennen: Wie die Anpassungen mit FullProf zeigen, sind sowohl die hexagonale AlB_2 -Struktur, als auch die orthorhombische CeCu_2 -Struktur präsent. Die Auswertungen der Meßdaten ab 597 K liefern kein besseres Ergebnis, wenn die hexagonale Phase gemeinsam mit der orthorhombischen Phase angepaßt wird. Hier hat die Probe bereits ausschließlich die CeCu_2 -Struktur. Zur Demonstration dieses Verhaltens sind die FullProf-Auswertungen von zwei Messungen aus der Hochtemperaturmeßserie für 293 K und 435 K in den Abbildungen 18 und 19 zu sehen: Es sind die Meßdaten (Kreise), die angepaßten Werte und die Differenz zwischen gemessenem (Symbole) und angepaßtem Datensatz (Linien) zu sehen. Die vertikalen Linien deuten die Positionen der Bragg-Reflexe an. In beiden Abbildungen sind diese Bragg-Reflexe in drei Reihen dargestellt: AlB_2 -Struktur (oben), CeCu_2 -Struktur (Mitte) und Goldreflexe (unten). Die Meßdaten im Bereich zwischen 57° und 59° wurden bewußt weggelassen, da es sich um die bei der Anpassung störenden Wolfram-200-Linien handelt. Es wurde für die Meßdaten bei 293 K in Abbildung 18 sowohl die AlB_2 -, als auch die CeCu_2 -Struktur angepaßt. Physikalisch macht es allerdings keinen Sinn, die

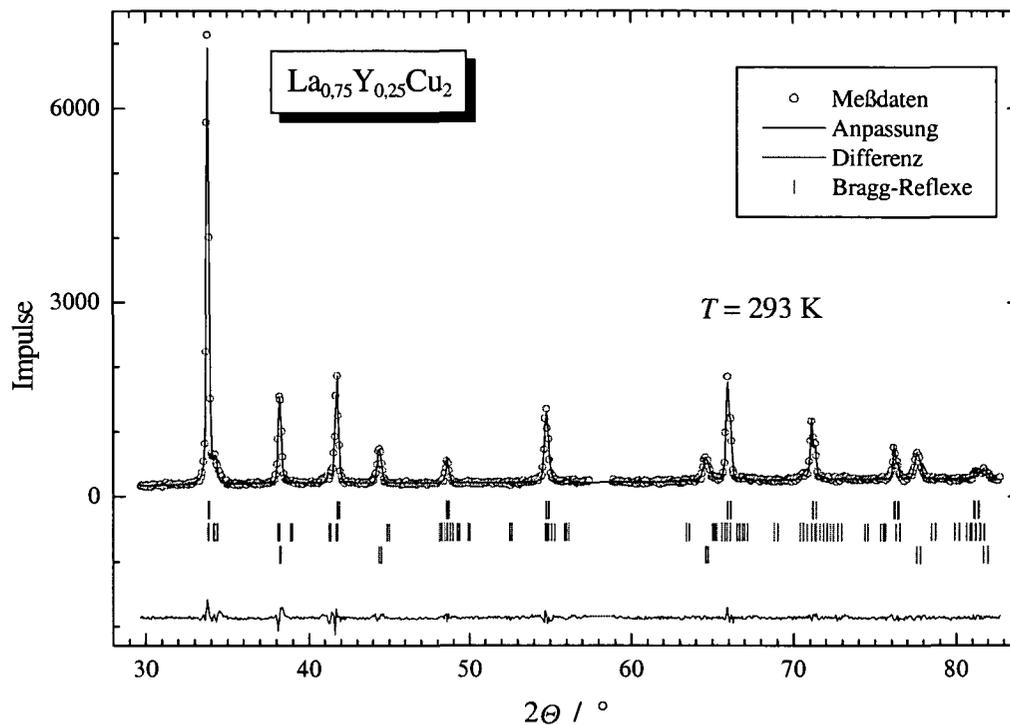


Abbildung 18: FullProf-Auswertung für die Probe $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2$ bei 293 K.

CeCu_2 -Struktur anzupassen, denn es sind keine Reflexe dieser Struktur eindeutig zu erkennen und die Bestimmung der Gitterparameter ist hier nicht möglich. Sehr wohl sieht man dagegen in Abbildung 19, daß bei 435 K im Vergleich zur Messung bei 293 K zusätzliche Linien im Diffraktogramm auftreten, die eindeutig der CeCu_2 -Struktur zugeordnet werden können. Hier liegt tatsächlich eine Probe mit zwei kristallographischen Phasen vor. In Abbildung 20 sind wieder die experimentell ermittelten Werte der Gitterparameter und des Volumens als Funktionen der Temperatur dargestellt. Um einen direkten Vergleich der Gitterparameter der hexagonalen AlB_2 -Struktur mit jenen der orthorhombischen CeCu_2 -Struktur ziehen zu können, sind die Gitterparameter der hexagonalen Phase in orthorhombischer Beschreibung dargestellt (siehe Abschnitt 1.3.3):

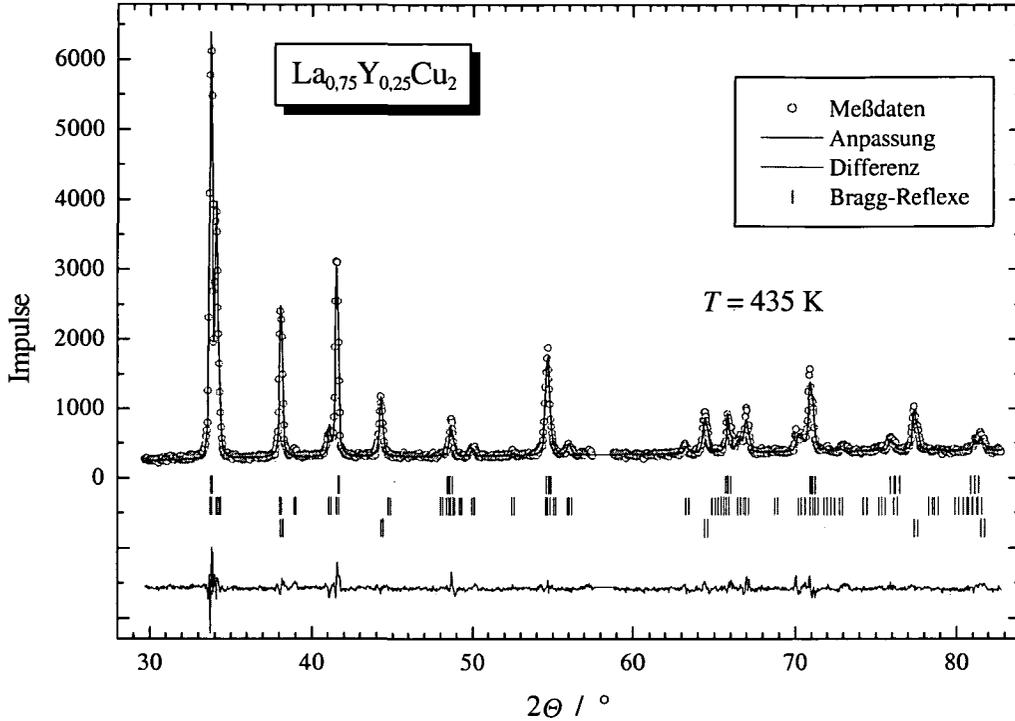


Abbildung 19: FullProf-Auswertung für die Probe $\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Cu}_2$ bei 435 K.

$$\begin{aligned}
 a_{\text{ortho}} &= a_{\text{hex}} \\
 b_{\text{ortho}} &= 2c_{\text{hex}} \\
 c_{\text{ortho}} &= \sqrt{3}a_{\text{hex}}.
 \end{aligned}
 \tag{27}$$

Die linearen thermischen Ausdehnungen der Gitterparameter und die Volumsausdehnung, bezogen auf 300 K, sind für die hexagonale Phase in Abbildung 21 zu sehen. Die durchgezogenen Linien sind die Ergebnisse der Anpassung des Debye-Modells, die für die Volumsausdehnung eine Debye-Temperatur $\Theta_D = (438 \pm 46) \text{ K}$ und für $K = (4,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ergibt. Auch bei $\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Cu}_2$ scheint die Gitterkonstante c_{hex} mit steigender Temperatur leicht abzunehmen.

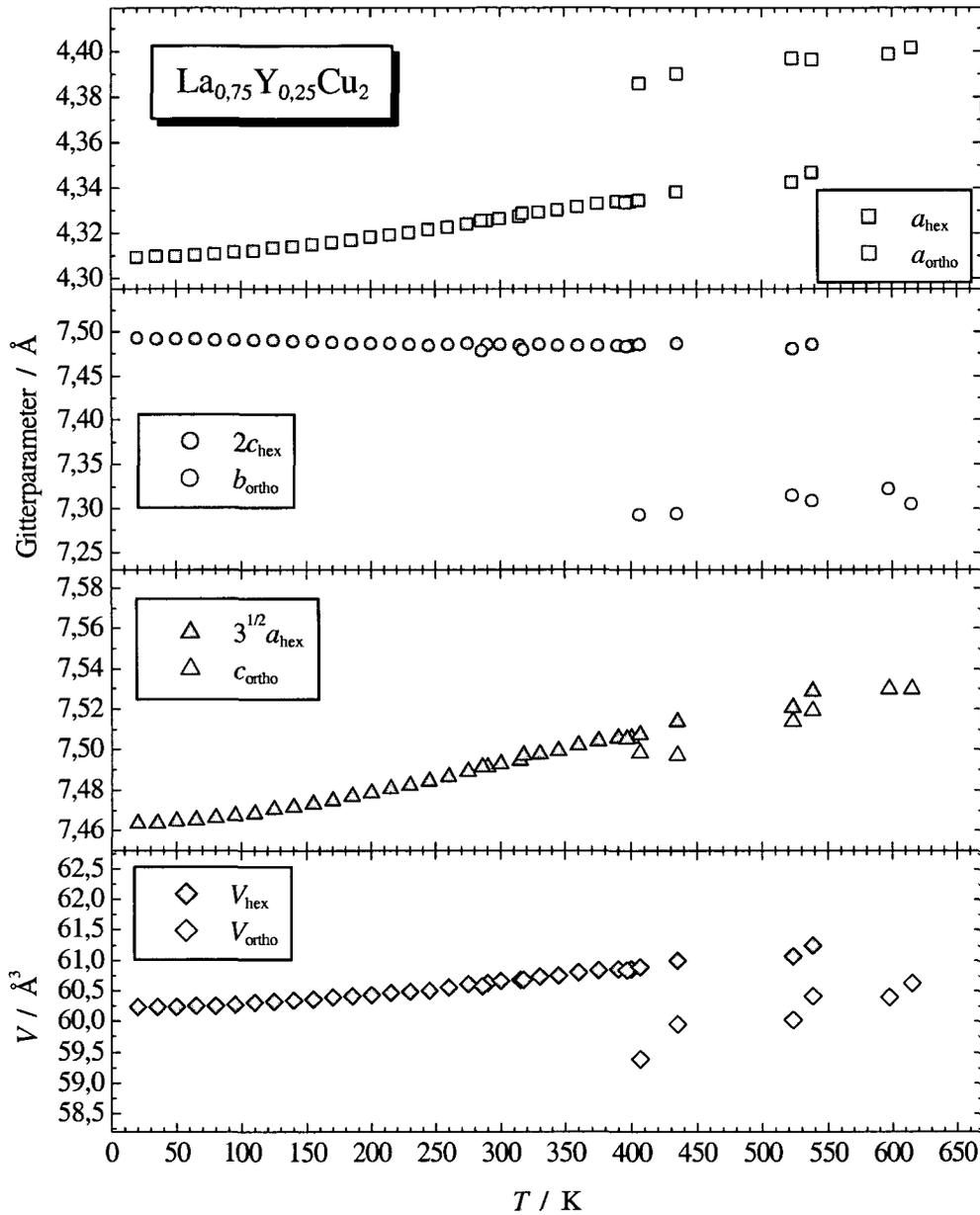


Abbildung 20: Vergleich der Gitterparameter und der Volumina von $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2$ als Funktionen der Temperatur.

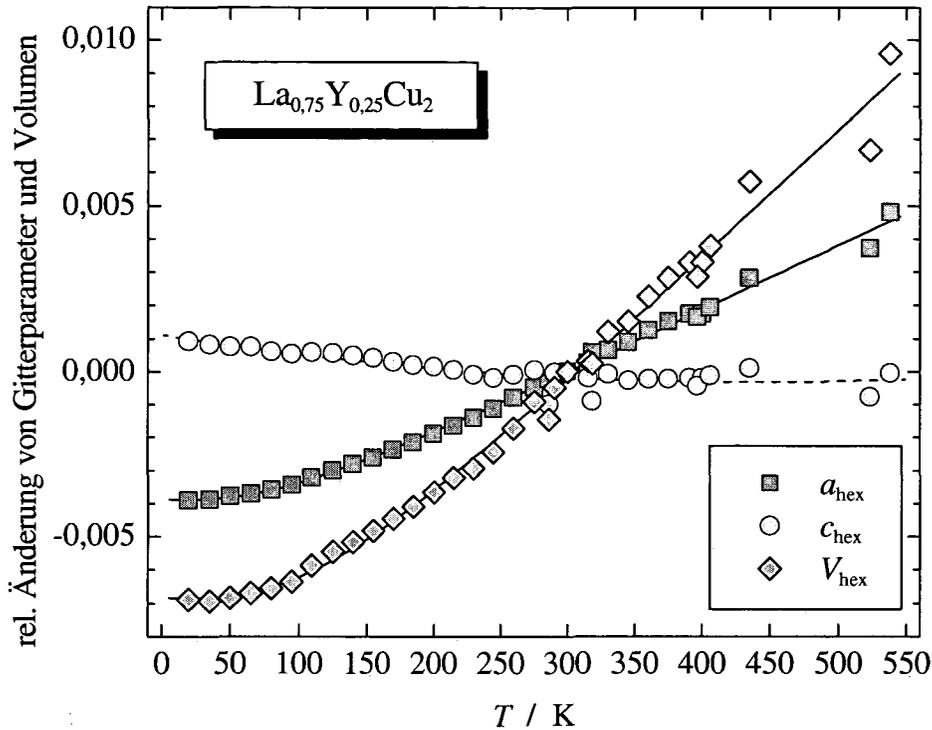


Abbildung 21: Thermische Ausdehnung von $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2$, bezogen auf 300 K: Meßdaten (Symbole) und Debye-Anpassung (durchgezogene Linien).

Im Gegensatz zu $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2$ kristallisiert $\text{La}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{Cu}_2$ bei Raumtemperatur eindeutig in zwei kristallographischen Phasen, nämlich in der hexagonalen AlB_2 - und der orthorhombischen CeCu_2 -Struktur. Auch bei dieser Verbindung kommt es zu einem temperaturinduzierten Phasenübergang, wie aus Abbildung 22 ersichtlich ist: Hier sind die Diffraktogramme aus der Tieftemperaturmeßserie im Temperaturbereich von 20 K bis 400 K zu sehen. Die Probe scheint schon bei ganz tiefen Temperaturen zweiphasig zu sein, allerdings ist eine sinnvolle Anpassung sowohl der hexagonalen, als auch der orthorhombischen Phase erst ab etwa 200 K möglich. Im Temperaturbereich bis 400 K liegt eindeutig ein Gemisch aus beiden Kristallstrukturen vor. Bei Temperaturen oberhalb von 400 K ist eine Anpassung der hexago-

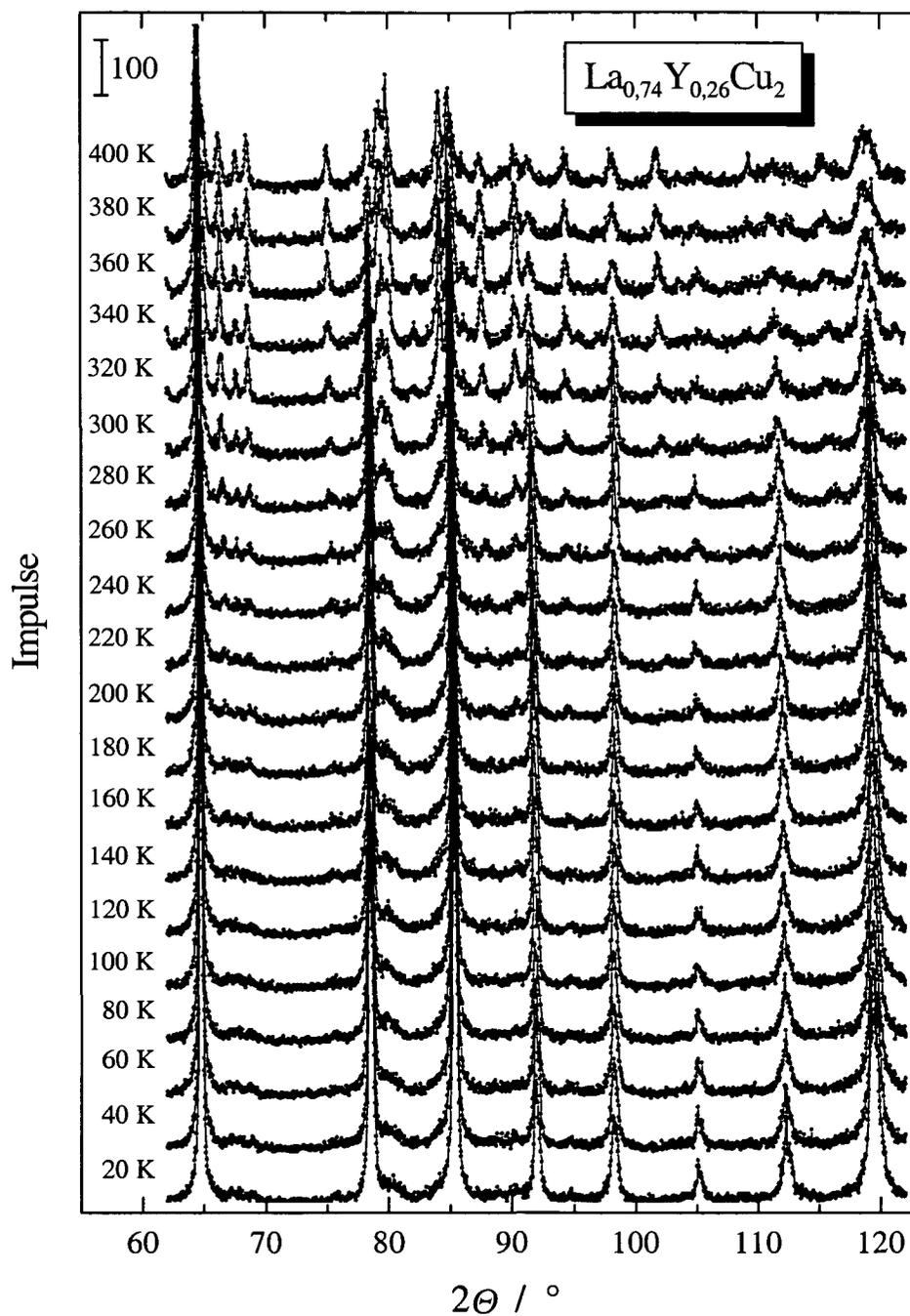


Abbildung 22: Diffraktogramme der Probe $\text{La}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{Cu}_2$: Temperaturverlauf von 20 K bis 400 K.

nalen AlB_2 -Struktur nicht mehr sinnvoll. Das heißt: Die quadratische Abweichung zwischen gemessenem und berechnetem Datensatz wird dadurch nicht kleiner. Zur Veranschaulichung sind in den folgenden Abbildungen wieder einige FullProf-Auswertungen zu sehen. In Abbildung 23 ist das Diffraktogramm samt Anpassung, Fehler und Bragg-Reflexen bei 20 K dargestellt. Die Auswertung der Meßdaten erfolgte durch Anpassung der hexagonalen AlB_2 -Struktur. Die Existenz einer orthorhombischen Phase zeichnet sich zwar schon ab, allerdings kann hier noch keine Anpassung dafür vorgenommen werden. In Abbildung 24 ist das Diffraktogramm der selben Probe bei 300-K

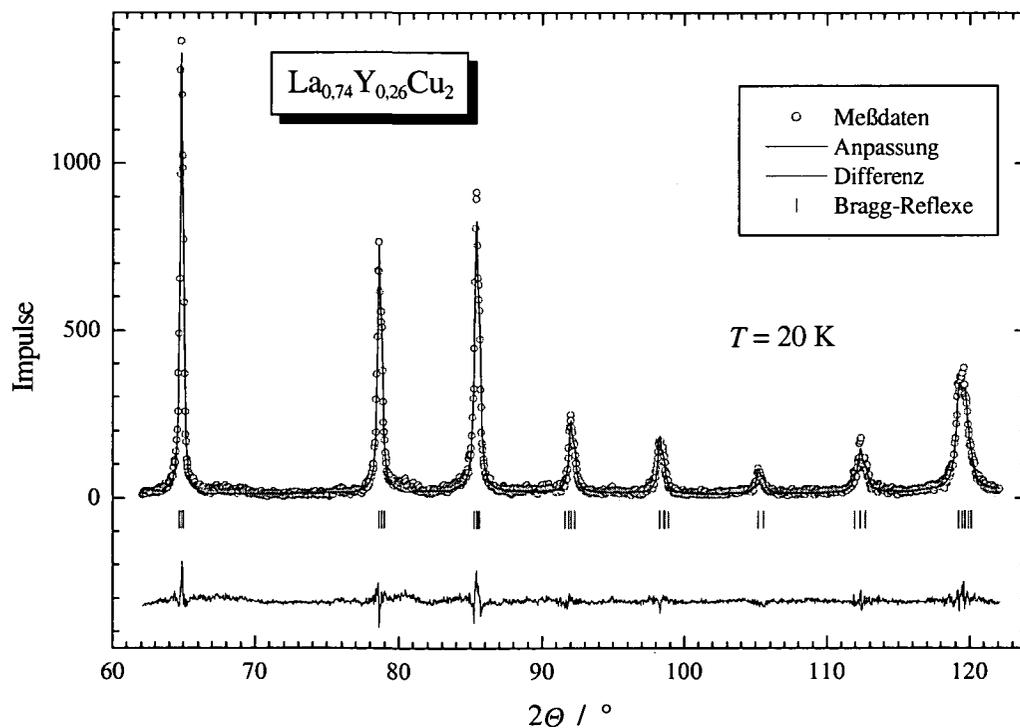


Abbildung 23: FullProf-Auswertung für die Probe $\text{La}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{Cu}_2$ bei 20 K.

dargestellt: Hier sind bereits beide kristallographische Phasen deutlich zu erkennen. Die vertikalen Linien stellen wieder die Bragg-Reflexe der beiden Phasen dar: CeCu_2 - (oben) und AlB_2 -Struktur (unten). Um einen besseren

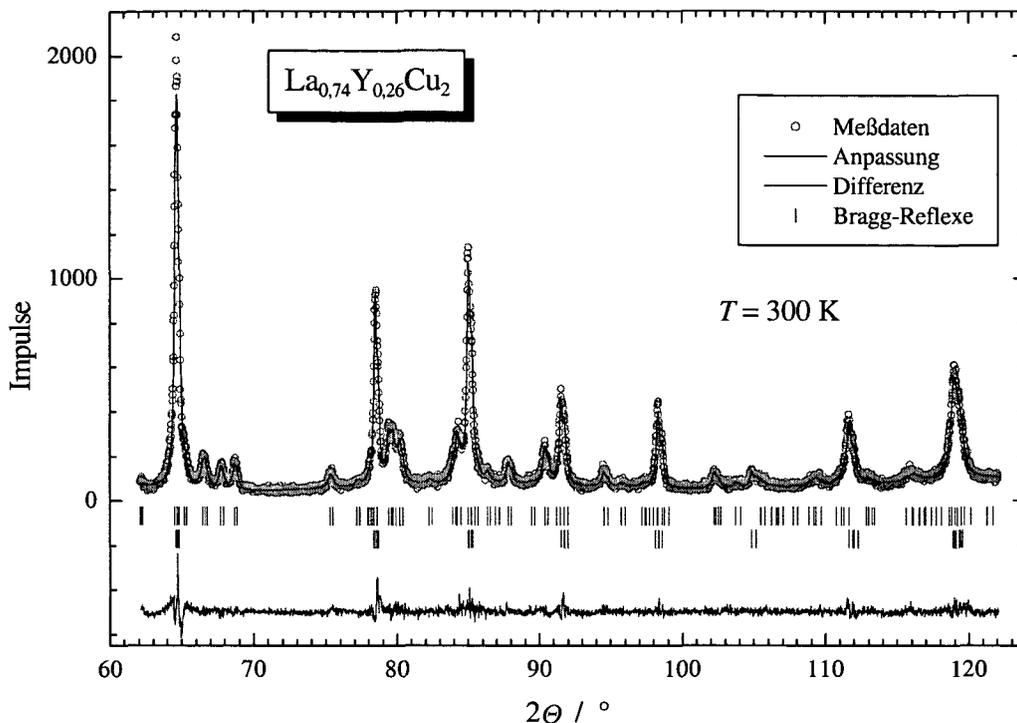


Abbildung 24: FullProf-Auswertung für die Probe $\text{La}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{Cu}_2$ bei 300 K.

Vergleich der Meßdaten zwischen den Tief- und Hochtemperaturmeßreihen zu erhalten, sind in Abbildung 25 die Ergebnisse der FullProf-Auswertung bei 293 K aus der Hochtemperaturmeßreihe zu sehen: Hier sind zusätzlich zu den Bragg-Reflexen der beiden kristallographischen Phasen der Probe (oben: AlB_2 -Struktur, Mitte: CeCu_2 -Struktur) auch jene des Gold-Standards (unten) zur Temperaturbestimmung eingezeichnet. Bei den fehlenden Meßdaten im Bereich zwischen 57° und 59° , beziehungsweise zwischen 72° und 74° handelt es sich wieder um die störenden Wolfram-200, beziehungsweise Wolfram-211-Reflexe. Für die Messung bei 433 K ist das Ergebnis der Meßdatenauswertung in Abbildung 26 zu sehen: Es ist keine hexagonale Struktur mehr vorhanden, die Probe hat hier bereits ausschließlich die orthorhombische CeCu_2 -Struktur. Die vertikalen Linien der unteren Reihe der Bragg-Reflexe entspre-

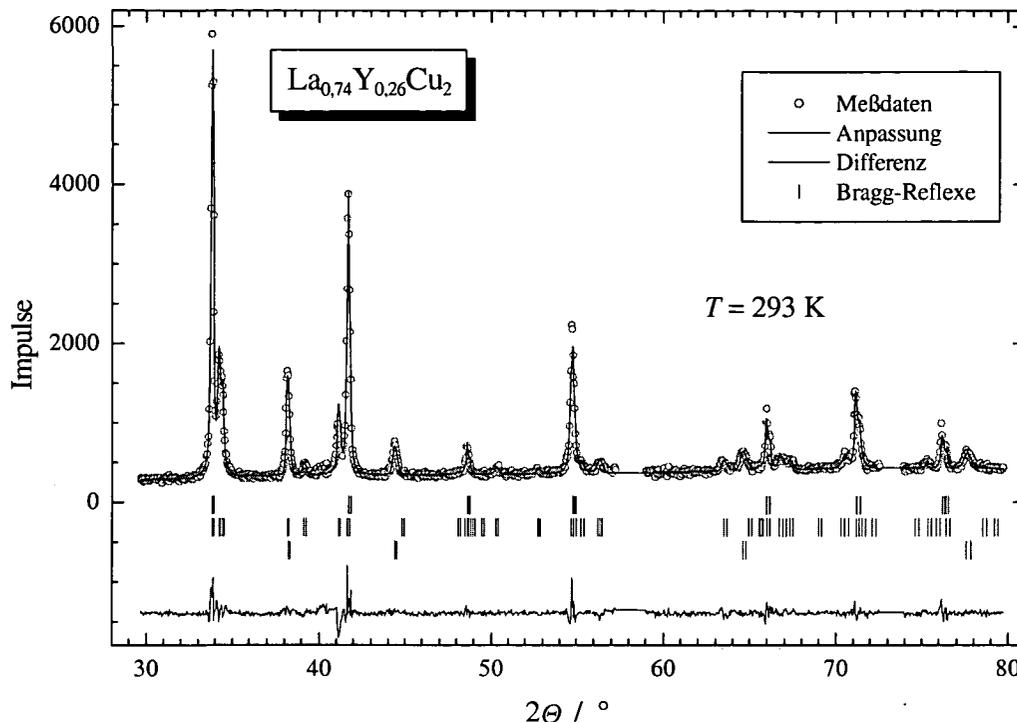


Abbildung 25: FullProf-Auswertung für die Probe $\text{La}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{Cu}_2$ bei 293 K.

chen wieder dem Gold-Standard. Die Meßdaten, die den Wolfram-Reflexen zuzuordnen sind, fehlen auch hier wieder. Die Absolutwerte der Gitterparameter und des Volumens sind als Funktionen der Temperatur in Abbildung 27 gezeigt: Es sind wieder die Gitterparameter der hexagonalen AlB_2 -Struktur in orthorhombischer Beschreibung gemäß den Gleichungen 27 dargestellt. Die lineare thermische Ausdehnung der Gitterparameter und die Volumsausdehnung, bezogen auf 300 K, für die hexagonale Phase, sind in Abbildung 28 abgebildet. Die Anpassung des Debye-Modells (durchgezogene Linien) ergab für die Volumsausdehnung eine Debye-Temperatur $\Theta_D = (451 \pm 72) \text{ K}$ und für die Konstante $K = (4,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Die hexagonale Gitterkonstante c_{hex} nimmt auch bei dieser Verbindung mit zunehmender Temperatur leicht ab. In Abbildung 29 sind der Verlauf der thermischen Ausdehnung für die

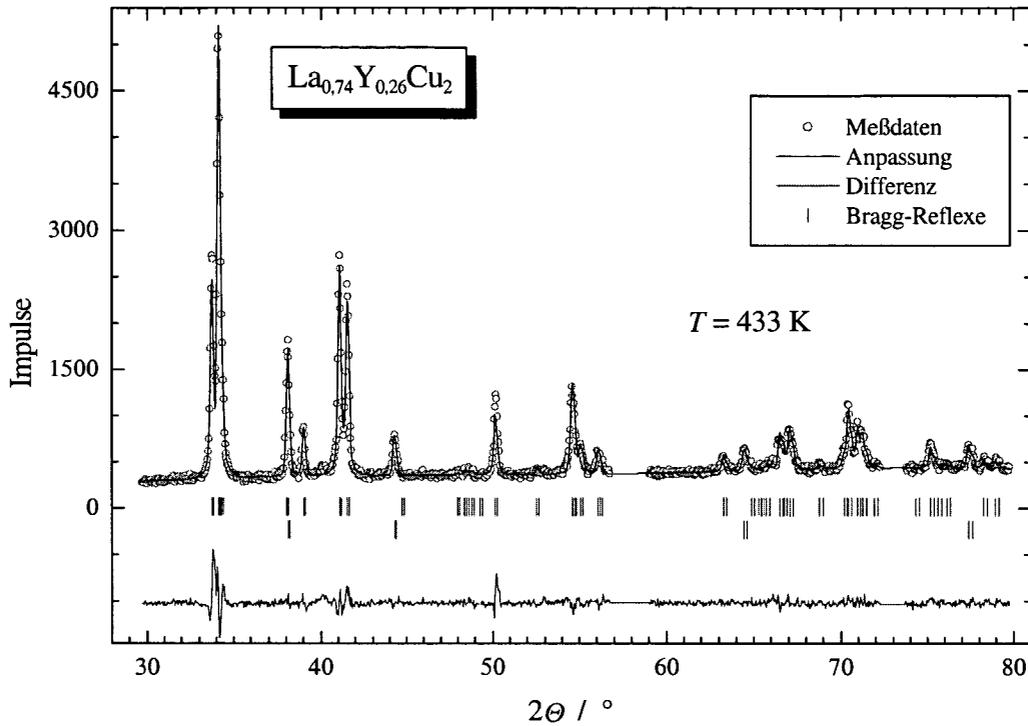


Abbildung 26: FullProf-Auswertung für die Probe $\text{La}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{Cu}_2$ bei 433 K.

orthorhombischen Gitterparameter und das Volumen, normiert auf 300 K, gezeichnet: Hier zeigt die Verbindung im Gegensatz zu den hexagonalen Phasen eine normale thermische Ausdehnung in alle Richtungen. Dabei ist zu bemerken, daß die anisotrope thermische Ausdehnung in Richtung b am größten ist, während die Ausdehnung in a -Richtung die kleinste Änderung zeigt. Eine Anpassung des Debye-Modells war hier nicht möglich.

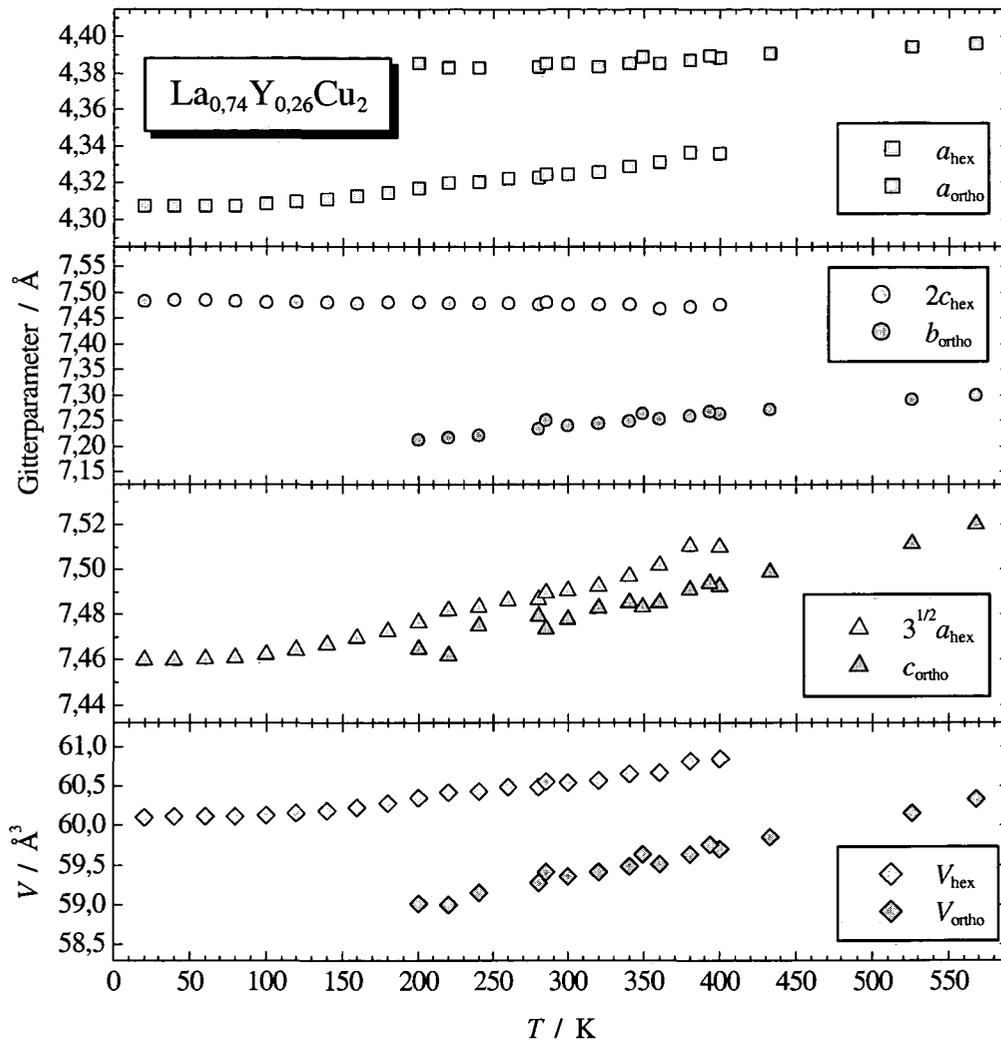


Abbildung 27: Vergleich der Gitterparameter und der Volumina von $\text{La}_{0.74}\text{Y}_{0.26}\text{Cu}_2$ als Funktionen der Temperatur.

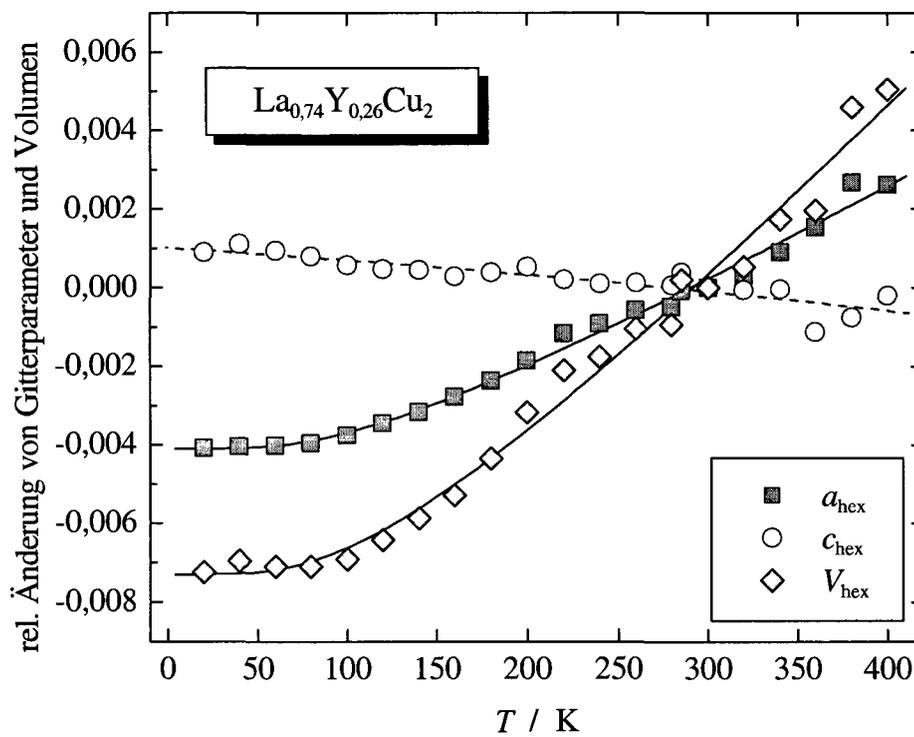


Abbildung 28: Thermische Ausdehnung der hexagonalen Phase von $\text{La}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{Cu}_2$, bezogen auf 300 K: Meßdaten (Symbole) und Debye-Anpassung (durchgezogene Linien).

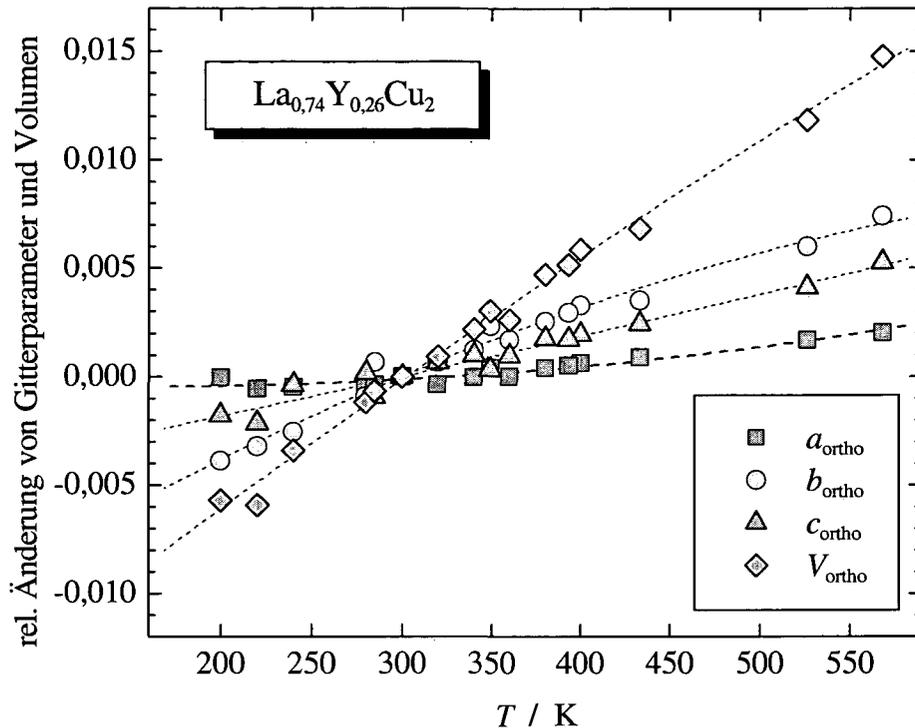


Abbildung 29: Thermische Ausdehnung der orthorhombischen Phase von $\text{La}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{Cu}_2$, bezogen auf 300 K.

$\text{La}_{0,73}\text{Y}_{0,27}\text{Cu}_2$ zeigt ein ähnliches Temperaturverhalten wie die oben besprochene Verbindung $\text{La}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{Cu}_2$. Im Bereich tiefer Temperaturen hat die Probe hexagonale Struktur mit Anzeichen auf eine zweite kristallographische Phase. Ab etwa 180 K treten im Diffraktogramm Linien auf, die zu einer orthorhombischen Struktur gehören, für die eine Anpassung an die Meßdaten möglich ist. Im weiteren Temperaturverlauf bis etwa 280 K liegt ein Zweiphasengebiet vor, oberhalb ist eine Anpassung der hexagonalen Struktur nicht mehr sinnvoll. Der Temperaturverlauf der Diffraktogramme aus der Tieftemperaturmeßreihe ist in Abbildung 30 zu sehen. Die Absolutwerte der Volumina und Gitterkonstanten in orthorhombischer Beschreibung gemäß den Gleichungen 27 sind für $\text{La}_{0,73}\text{Y}_{0,27}\text{Cu}_2$ in Abbildung 31 gezeigt: Es ist wieder

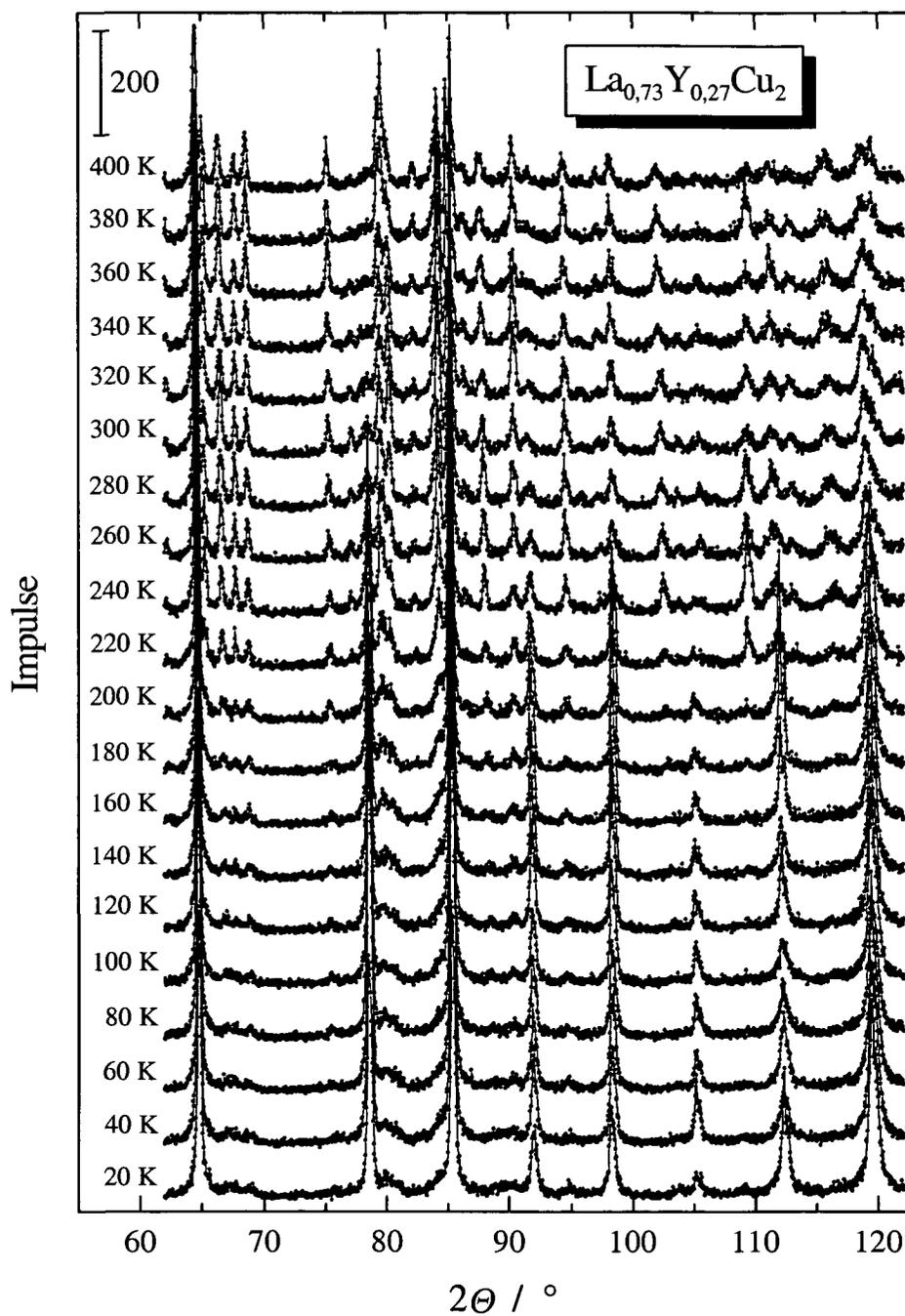


Abbildung 30: Diffraktogramme der Probe $\text{La}_{0,73}\text{Y}_{0,27}\text{Cu}_2$: Temperaturverlauf von 20 K bis 400 K.

zu erkennen, daß sich die Gitterkonstante c_{hex} mit zunehmender Temperatur abermals kaum ändert. In Abbildung 32 sind der Verlauf der thermischen Ausdehnung für die orthorhombischen Gitterparameter und das Volumen, normiert auf 300 K, gezeichnet. Hier ist die lineare thermische Ausdehnung der Gitterparameter wieder in b -Richtung am größten und am kleinsten in a -Richtung. Die aus den experimentellen Daten ermittelten Gitterparameter für die Verbindungen $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2$, $\text{La}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,73}\text{Y}_{0,27}\text{Cu}_2$ bei 300 K sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8: Gitterkonstanten für $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2$, $\text{La}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,73}\text{Y}_{0,27}\text{Cu}_2$ bei 300 K. Werte in Å.

	a_{hex}	c_{hex}	a_{ortho}	b_{ortho}	c_{ortho}
$\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2$	4,3259(6)	3,7428(5)	—	—	—
$\text{La}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{Cu}_2$	4,3244(2)	3,7384(2)	4,3852(7)	7,2402(9)	7,4777(12)
$\text{La}_{0,73}\text{Y}_{0,27}\text{Cu}_2$	—	—	4,3867(3)	7,2339(6)	7,4767(5)

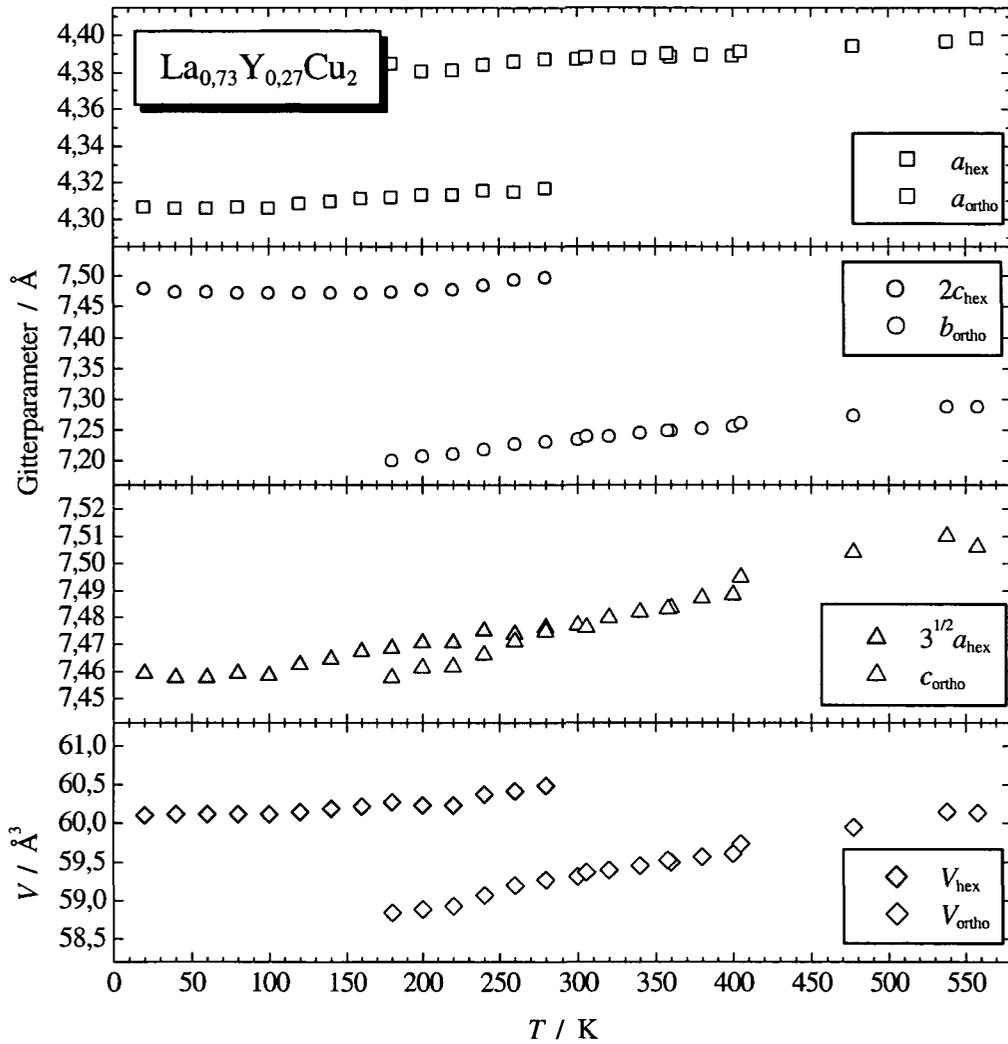


Abbildung 31: Vergleich der Gitterparameter und der Volumina von $La_{0,73}Y_{0,27}Cu_2$ als Funktionen der Temperatur.

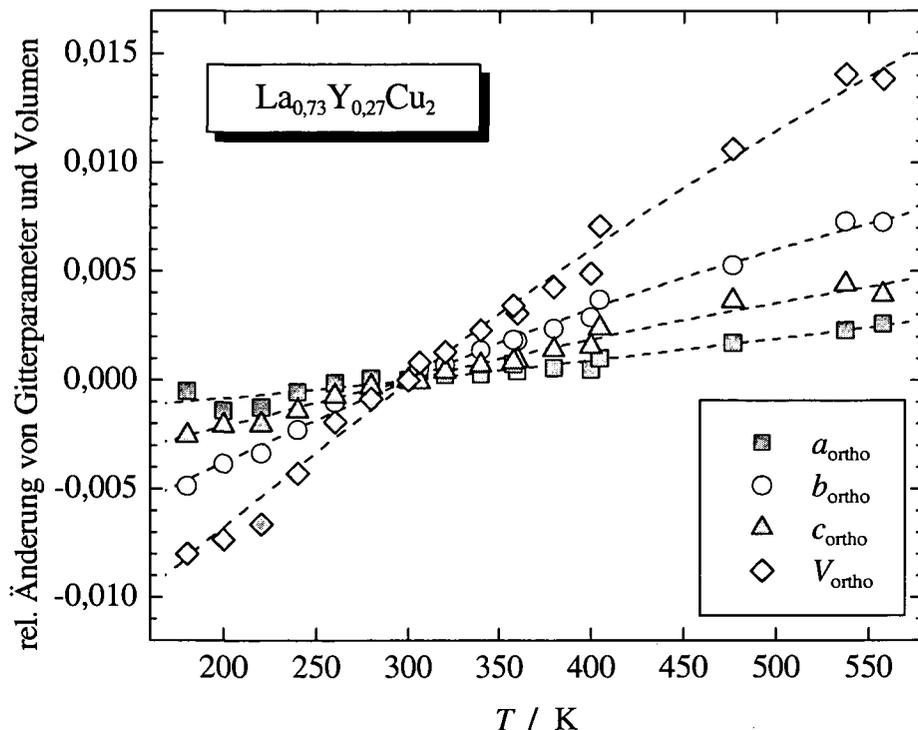


Abbildung 32: Thermische Ausdehnung der orthorhombischen Phase von $\text{La}_{0,73}\text{Y}_{0,27}\text{Cu}_2$, bezogen auf 300 K.

3.5 Ergebnisse für $\text{La}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Cu}_2$

Die Verbindungen $\text{La}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Cu}_2$ kristallisieren in der orthorhombischen CeCu_2 -Struktur. Ihr Temperaturverhalten verläuft ebenso unspektakulär wie das der Verbindungen LaCu_2 , $\text{La}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Cu}_2$: Es kommt zu keinerlei temperaturinduzierter Strukturumwandlung. Die aus den Experimenten ermittelten Werte der orthorhombischen Gitterkonstanten a , b und c , sowie der Volumina als Funktionen der Temperatur sind in Abbildung 33 dargestellt. Die berechneten Werte für die Gitterkonstanten bei 300 K sind in Tabelle 9 aufgelistet. In den Abbildungen 34 und 35 sind die linearen thermischen Ausdehnungen der Gitterparameter und die

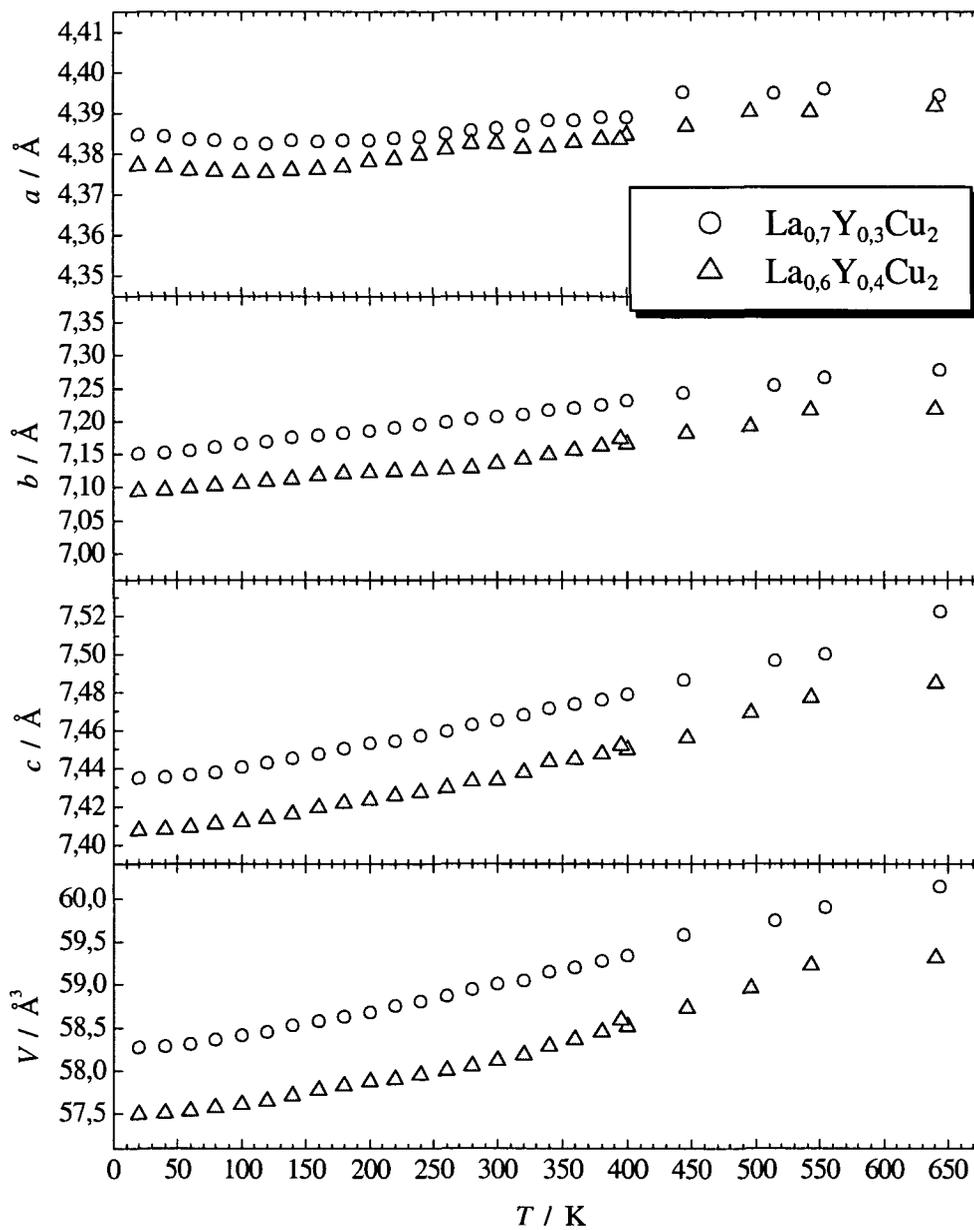
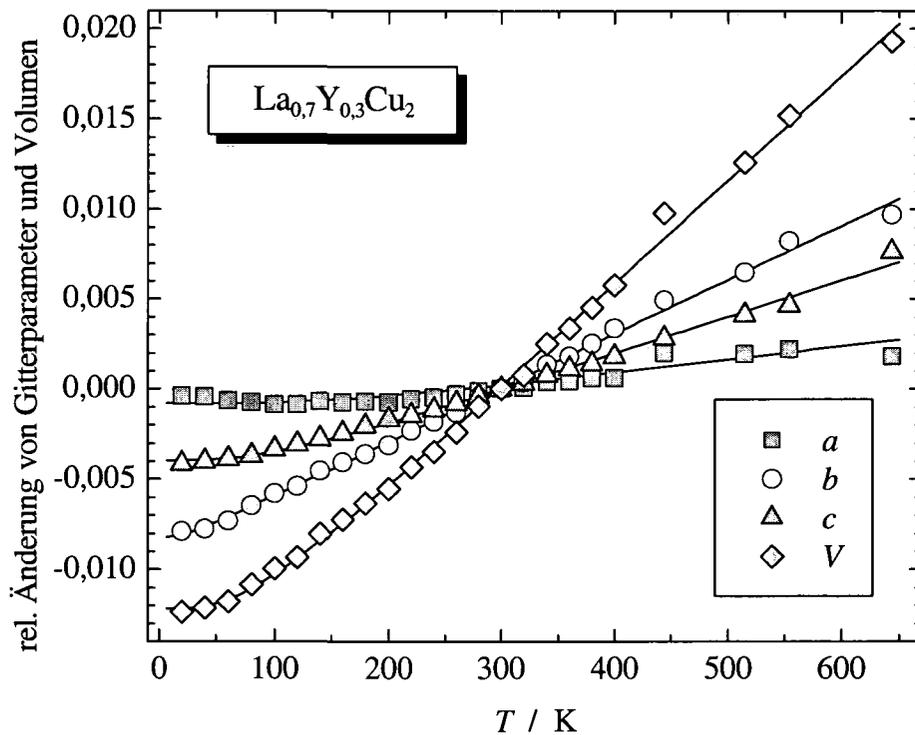


Abbildung 33: Vergleich der Gitterparameter und der Volumina von $\text{La}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Cu}_2$ als Funktionen der Temperatur.

Tabelle 9: Gitterkonstanten für $\text{La}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Cu}_2$ bei 300 K.

	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$
$\text{La}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_2$	4,3863(3)	7,2071(6)	7,4654(4)
$\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Cu}_2$	4,3806(2)	7,1419(6)	7,4349(5)

Abbildung 34: Thermische Ausdehnung von $\text{La}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_2$, bezogen auf 300 K: Meßdaten (Symbole) und Debye-Anpassung (Linien).

Volumsausdehnungen, bezogen auf 300 K, gezeigt. Die Linien repräsentieren die Ergebnisse der Debye-Anpassung. Die Werte der Debye-Temperaturen und Konstanten sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Beide Proben zeigen im gesamten durch die Messungen erfaßten Temperaturbereich eine normale

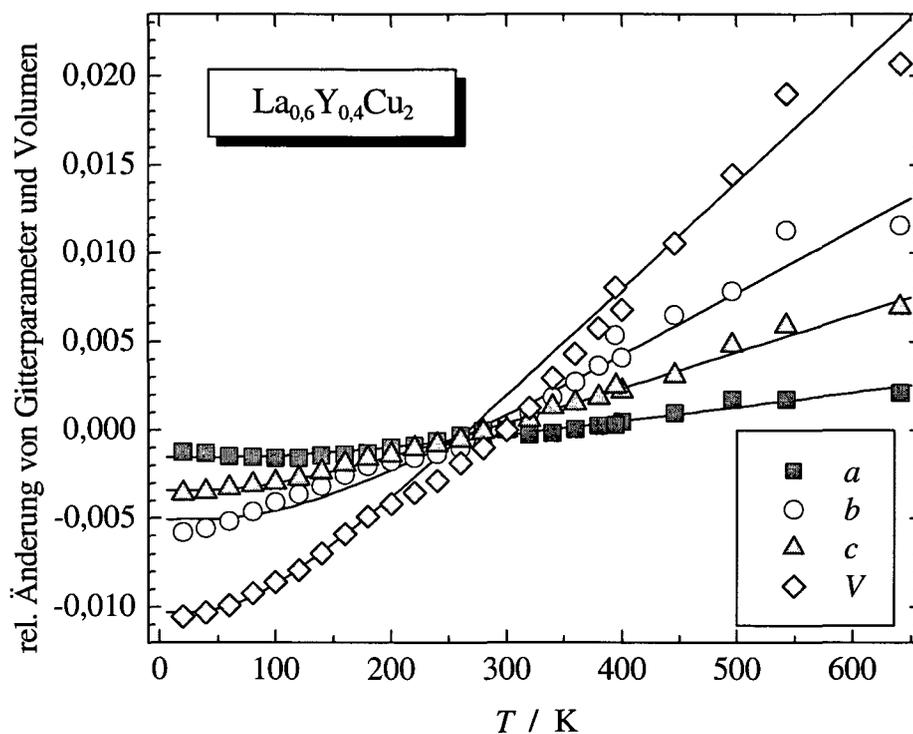


Abbildung 35: Thermische Ausdehnung von $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Cu}_2$, bezogen auf 300 K: Meßdaten (Symbole) und Debye-Anpassung (Linien).

Tabelle 10: Fitparameter und Debye-Temperaturen für die Volumsausdehnungen für $\text{La}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_2$ und $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Cu}_2$.

	K / K^{-1}	Θ_D / K
$\text{La}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_2$	$(5,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	267 ± 27
$\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Cu}_2$	$(6,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	332 ± 83

anisotrope thermische Ausdehnung für die a -, b - und c -Richtungen. Auch für diese Verbindungen ist die thermische Ausdehnung in Richtung a der orthorhombischen Elementarzelle am kleinsten und in b -Richtung am größten.

3.6 Ergebnisse für YCu_2

Die in der orthorhombischen $CeCu_2$ -Struktur kristallisierende Referenzsubstanz YCu_2 zeigt ebenso wie die zuletzt besprochenen Verbindungen die kleinste thermische Ausdehnung in a -Richtung und die größte Änderung in Richtung b . Die auf 300 K normierten Gitterkonstanten und Volumina sind zusammen mit den Debye-Anpassungen in Abbildung 36 abgebildet. Die Wer-

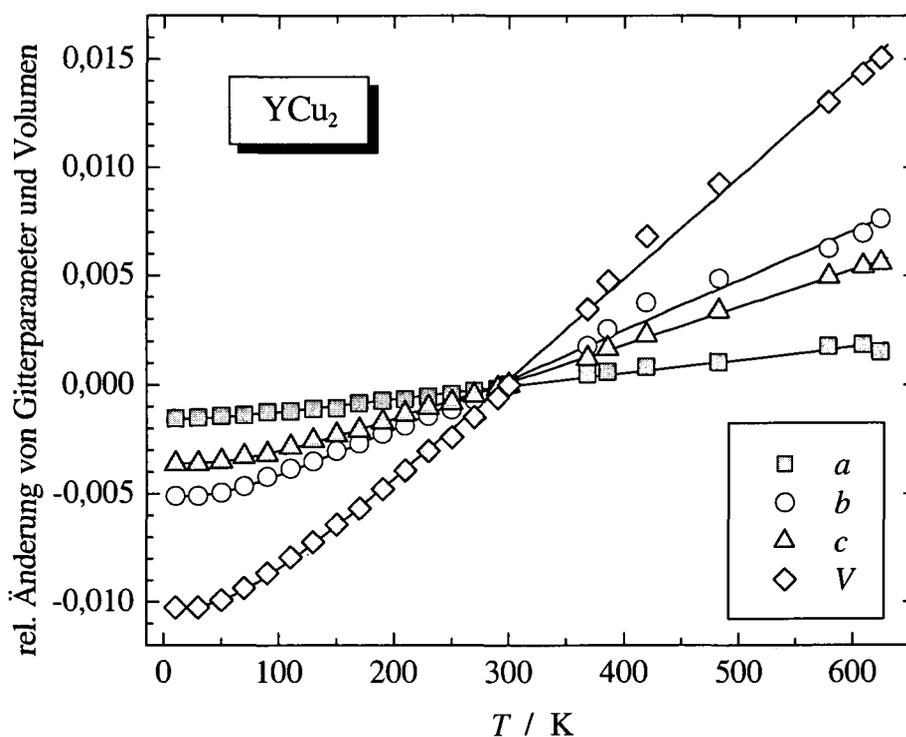


Abbildung 36: Thermische Ausdehnung von YCu_2 , bezogen auf 300 K: Meßdaten (Symbole) und Debye-Anpassung (Linien). Datenpunkte von 10 K bis 300 K aus (Ladányi 2002).

te für die Gitterkonstanten bei 300 K sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Die Debye-Anpassung für die thermische Volumsausdehnung ergab für die Debye-Temperatur $\Theta_D = (235 \pm 25)$ K und für $K = (4,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Messungen

Tabelle 11: Gitterkonstanten für YCu_2 bei 300 K.

$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$
4,3019(1)	6,8720(3)	7,2951(2)

der Kompressibilität bei Raumtemperatur ergaben, daß die Kompressibilität in jener Richtung, die die größte thermische Ausdehnung aufweist, am größten ist (Lindbaum u. a. 1998).

3.7 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Die untersuchten Proben $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$ zeigen als Funktion der Yttrium-Konzentration x einen Phasenübergang: Die pseudobinären Verbindungen mit den Yttrium-Anteilen $x = 0, 0,1$ und $0,2$ kristallisieren bei Umgebungstemperatur und -druck in der hochsymmetrischen hexagonalen AlB_2 -Struktur. $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2$ hat bei Raumtemperatur zwar die hexagonale AlB_2 -Struktur, allerdings kündigt sich hier bereits die orthorhombische CeCu_2 -Struktur an. Die Verbindung $\text{La}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{Cu}_2$ hingegen besteht bei Raumtemperatur eindeutig aus zwei kristallographischen Phasen: sie enthält sowohl die AlB_2 -, als auch die CeCu_2 -Struktur. Die Proben mit den Yttrium-Anteilen $x = 0,27, 0,3$ und $0,4$ weisen eindeutig die orthorhombische CeCu_2 -Struktur auf.

Alle untersuchten Verbindungen, die in der hexagonalen AlB_2 -Struktur kristallisieren, beziehungsweise die hexagonale Phase aufweisen, zeigen eine fast verschwindende thermische Ausdehnung in c_{hex} -Richtung, während der Gitterparameter a_{hex} eine normale thermische Ausdehnung zeigt. Ein genau gegenteiliges Verhalten zeigt sich bei den Proben mit der orthorhombischen CeCu_2 -Struktur: Die thermische Ausdehnung ist in b_{ortho} -Richtung am

größten (entspricht der c -Richtung der hexagonalen Struktur), während a_{ortho} (entspricht a_{hex}) sich nur wenig ändert. Das ist auch der Grund dafür, daß die thermische Ausdehnung des Elementarzellenvolumens für LaCu_2 kleiner als für die übrigen SECu_2 -Verbindungen ist (Ladányi 2002). Zusammengefaßt kann die anisotrope thermische Ausdehnung der CeCu_2 -Struktur wie folgt dargestellt werden:

$$\frac{\Delta a}{a} < \frac{\Delta c}{c} < \frac{\Delta b}{b}. \quad (28)$$

Bei den Verbindungen $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$ mit den Yttrium-Anteilen $x = 0,25, 0,26$ und $0,27$ treten mit steigender Temperatur Phasenumwandlungen von der hexagonalen AlB_2 - zur orthorhombischen CeCu_2 -Struktur auf: Während $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2$ bei tiefen Temperaturen bis etwa Raumtemperatur die hexagonale Struktur zeigt, sind zwischen Raumtemperatur und etwa 550 K sowohl die hexagonale, als auch die orthorhombische Phase vorhanden. Bei höheren Temperaturen verschwindet die hexagonale Phase, die Probe ist ausschließlich orthorhombisch. Ebenso verhält es sich bei den anderen Proben: Im Temperaturbereich von etwa 200 K bis 400 K besteht die Probe $\text{La}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{Cu}_2$ aus einem Gemisch von beiden Phasen. Unterhalb kristallisiert sie in der hexagonalen AlB_2 -, oberhalb in der orthorhombischen CeCu_2 -Struktur. Für $\text{La}_{0,73}\text{Y}_{0,27}\text{Cu}_2$ ist im Temperaturbereich zwischen 180 K und 280 K die Anpassung beider Phasen sinnvoll.

4 Diskussion

4.1 Druckinduzierter struktureller Phasenübergang bei $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$

4.1.1 *Ab initio*-Berechnungen der Gesamtenergie

Durch *ab initio*-Berechnungen der Gesamtenergie, basierend auf Bandstrukturechnungen, können die Stabilität einer Kristallstruktur, beziehungsweise eine mögliche druckinduzierte strukturelle Phasenumwandlung vorhergesagt werden, wenn nur das Volumen bei jedem Punkt festgehalten wird. Die nicht durch die Symmetrie fixierten Parameter werden relaxiert. Das heißt: Die Energie wird bezüglich dieser Parameter minimiert. Das entspricht der Simulation eines Druckexperiments. Die berechneten Gesamtenergien für LaCu_2 für die AlB_2 - und CeCu_2 -Strukturen als Funktionen des Volumens sind in Abbildung 37 zu sehen. Der Grund für die fehlenden Punkte für die CeCu_2 -

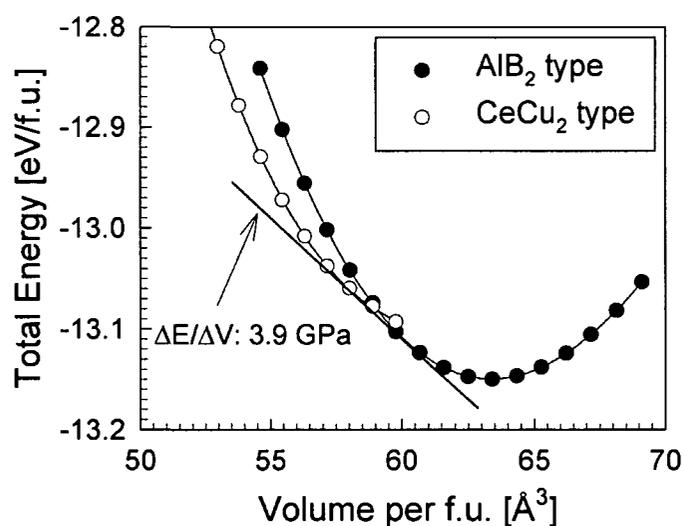


Abbildung 37: *Ab initio*-Gesamtenergie als Funktion des Volumens für LaCu_2 in den AlB_2 - und CeCu_2 -Strukturen (aus: Lindbaum u. a. 2000).

Struktur bei größeren Volumina ist, daß die Strukturparameter z_{SE} , y_{Cu} und z_{Cu} , die nicht durch die Symmetrie der Raumgruppe *Imma* (Nr. 74) festgelegt sind, zu den speziellen Werten $z_{SE} = 1/2$, $y_{Cu} = 0$ und $z_{Cu} = 1/6$ relaxieren. Das heißt: Die $CeCu_2$ -Struktur relaxiert dort, wo die AlB_2 -Struktur energetisch begünstigt ist, hinsichtlich der Strukturparameter während der Minimierung der Gesamtenergie zur AlB_2 -Struktur. Die AlB_2 -Struktur ist also ohne äußeren Druck die stabile Struktur für $LaCu_2$. Allerdings gibt es einen Schnittpunkt der beiden Kurven, der einen druckinduzierten Phasenübergang andeutet. Die Steigung der gemeinsamen Tangente der beiden Kurven ist $\frac{\Delta E}{\Delta V} = 3,9 \text{ GPa}$. Das bedeutet, daß die Strukturumwandlung bei diesem Druck stattfinden sollte.

4.1.2 Druckexperimente

Druckexperimente (Lindbaum u. a. 2000) haben gezeigt, daß dieser durch *ab initio*-Berechnungen der Gesamtenergie vorausgesagte strukturelle Phasenübergang von der AlB_2 - zur $CeCu_2$ -Struktur schon bei relativ geringem Druck stattfindet (siehe Abschnitt 1.3.3). Im Diffraktogramm zeigen sich bei etwa 1,6 GPa zusätzliche Linien, die eindeutig der $CeCu_2$ -Struktur zugeordnet werden können. Der Phasenübergang beginnt also schon etwa 2 GPa vor dem durch die theoretischen Berechnungen vorhergesagten Druck und ist bei 3,9 GPa abgeschlossen. Bei höheren Drücken zeigen sich keine weiteren Änderungen in der Kristallstruktur.

4.1.3 Chemischer Druck und Stabilität der Kristallstruktur

Um durch chemischen Druck die Druckexperimente zu simulieren, wurden Proben $La_{1-x}Y_xCu_2$ hergestellt, in denen Lanthan in unterschiedlichen Konzentrationen teilweise durch Yttrium ersetzt wurde. Eine der Proben zeigt in Analogie zu den Druckexperimenten, daß es bei einer Volumsänderung um etwa -3% zu einem strukturellen Phasenübergang von der AlB_2 - zur $CeCu_2$ -Struktur kommt. Die Volumina je Formeleinheit bei Raumtemperatur sind in

Abbildung 38 als Funktion der Yttrium-Konzentration x zu sehen. Die Phasenumwandlung vollzieht sich bei einem Yttrium-Anteil von $x = 0,26$. Das

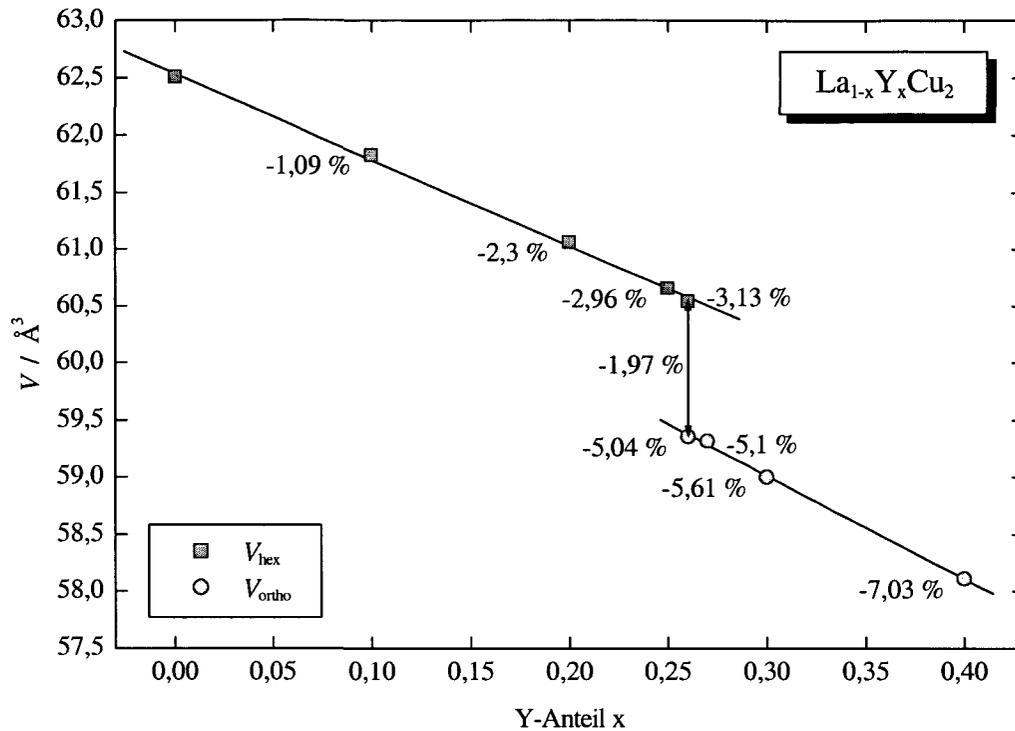


Abbildung 38: Volumina der pseudobinären Verbindungen $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$ bei Raumtemperatur als Funktion der Yttrium-Konzentration x .

Volumen dieser Verbindung in der AlB_2 -Struktur ist im Vergleich zu jenem von LaCu_2 um 3,13 % kleiner, was ziemlich gut mit dem Druckexperiment übereinstimmt. Ebenfalls im Einklang mit dem Druckexperiment, besteht die Probe bei Raumtemperatur aus zwei kristallographischen Phasen, wobei es beim Phasenübergang von der hexagonalen AlB_2 - zur orthorhombischen CeCu_2 -Struktur zu einer Volumsänderung von $-1,97\%$ kommt. Betrachtet man die Abhängigkeit des Volumens der SECu_2 -Verbindungen (vgl. Abbildung 5) von der Ordnungszahl des Seltene Erd-Atoms, so zeigt sich, daß LaCu_2 ein um 5 % zu großes Volumen hat. Das Volumen einer hypothetischen LaCu_2 -Verbindung mit der orthorhombischen CeCu_2 -Struktur müßte

also ein deutlich kleineres Volumen aufweisen. Die orthorhombische Phase der Verbindung mit dem Yttrium-Anteil von $x = 0,26$ zeigt im Vergleich zur Ausgangsverbindung LaCu_2 genau diese Volumsdifferenz von -5% .

4.2 Temperaturinduzierter struktureller Phasenübergang bei $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$

Im Rahmen der durchgeführten temperaturabhängigen Röntgendiffraktionsexperimente konnte in Analogie zu den Druckexperimenten ein struktureller Phasenübergang gefunden werden. Abgesehen von dem durch chemischen Druck hervorgerufenen Phasenübergang, ist bei drei Proben mit den Yttrium-Anteilen $x = 0,25, 0,26$ und $0,27$ ein temperaturinduzierter struktureller Phasenübergang zu beobachten. Wie bei den Druckexperimenten kommt es nicht zu einer sprunghaften Änderung in der Kristallstruktur, es bildet sich vielmehr immer ein Übergangsbereich mit zwei kristallographischen Phasen aus, bevor die Umwandlung zur anderen Struktur vollständig vollzogen ist.

Mit zunehmender Temperatur (das heißt: mit zunehmendem Volumen) ist bei allen drei Proben ein Übergang von der AlB_2 - zur CeCu_2 -Struktur aufgetreten. Erwartet wurde eigentlich das Gegenteil, weil die CeCu_2 -Struktur immer mit einem kleineren Volumen als die AlB_2 -Struktur verbunden ist. Die einfache Argumentation mit dem Volumen versagt also im Fall des temperaturinduzierten Übergangs. Dies deutet darauf hin, daß die Gitterschwingungen die treibende Kraft für den temperaturinduzierten Phasenübergang sind.

Der Phasenübergang ist immer mit einer Dehnung in a_{ortho} -Richtung verbunden, die durch eine Verkürzung in b_{ortho} -Richtung stark überkompensiert ist. Der Gitterparameter c_{hex} , der b_{ortho} entspricht, ist also von der Phasenumwandlung am stärksten betroffen. Das heißt: Die Änderung ist in c_{hex} -Richtung am größten. Die Änderung in c_{ortho} -Richtung liegt im Bereich von zehntel Prozent, ist also fast vernachlässigbar. Durch die Verschiebungen

kommt es insgesamt zu einem Sprung im Volumen von etwa -2% bis -3% . In Tabelle 12 sind diese relativen Änderungen der Gitterparameter und Volumina von $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$ dargestellt. Zum Vergleich sind die Werte für den druckinduzierten strukturellen Phasenübergang von LaCu_2 bei 1,6 GPa eingetragen. Die Werte zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den druck- und temperaturinduzierten strukturellen Phasenübergängen.

Tabelle 12: Relative Änderungen der Gitterparameter und Volumina von $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$ bei der temperaturinduzierten Strukturumwandlung von der AlB_2 - zur CeCu_2 -Struktur. Zum Vergleich: Ergebnisse aus den Druckexperimenten an LaCu_2 (aus: Lindbaum u. a. 2000).

Yttrium-Anteil x:	0,25	0,26	0,27	LaCu_2
Übergangstemperatur:	406 K	200 K	180 K	1,6 GPa
$a_{\text{hex}} \rightarrow a_{\text{ortho}}$	+1,2 %	+1,6 %	+1,7 %	+2,3 %
$2c_{\text{hex}} \rightarrow b_{\text{ortho}}$	-2,6 %	-3,6 %	-3,7 %	-4,4 %
$\sqrt{3}a_{\text{hex}} \rightarrow c_{\text{ortho}}$	-0,1 %	-0,2 %	-0,1 %	-0,6 %
$V_{\text{hex}} \rightarrow V_{\text{ortho}}$	-2,5 %	-2,2 %	-2,4 %	-2,7 %

4.3 Thermische Ausdehnung von $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$

Obwohl die c_{hex} -Richtung in LaCu_2 eine hohe Kompressibilität zeigt, ist die thermische Ausdehnung in diese Richtung fast Null. Das Ausdehnungsverhalten in a_{hex} -Richtung verläuft dagegen normal. Ein genau gegenteiliges Verhalten zeigt sich in der orthorhombischen CeCu_2 -Struktur: Die thermische Ausdehnung ist in b_{ortho} -Richtung am größten (entspricht c_{hex}), während a_{ortho} (entspricht a_{hex}) sich nur wenig ändert. Aufschluß über die vergleichsweise verschwindende thermische Ausdehnung in c_{hex} -Richtung geben *ab initio*-Berechnungen der Gesamtenergie. Diese wurden mit dem Vienna *ab initio*

simulation package VASP (Kresse und Hafner 1993; Kresse und Hafner 1994; Kresse und Furthmüller 1996a; Kresse und Furthmüller 1996b) durchgeführt. Es erlaubt, die Gesamtenergie in bezug auf das Volumen und die Form der Elementarzelle und die Atompositionen innerhalb der Zelle zu minimieren.

Wie bereits weiter oben gezeigt, kann durch *ab initio*-Rechnungen als Funktion des Volumens ein struktureller Phasenübergang vorhergesagt werden. Berechnet man jedoch die Gesamtenergie als Funktion der Gitterparameter, so kann man Aussagen über die lineare thermische Ausdehnung treffen. In den folgenden Abbildungen 39 und 40 sind die *ab initio*-Gesamtenergien als Funktionen der Gitterparameter a und c zu sehen. Die Ergebnisse zeigen, daß in c -Richtung die Gitterpotentiale in einem weiten Energiebereich harmonisch, also quadratisch verlaufen. Für die thermische Ausdehnung sind aber erst die Terme dritter Ordnung verantwortlich. Sind diese vergleichsweise klein, so führt dies zu einer stark reduzierten thermischen Ausdehnung. In a -Richtung hingegen zeigt sich sehr wohl eine signifikante Abweichung bei der Anpassung an die VASP-Werte ohne anharmonischen Term. Hier verläuft die thermische Ausdehnung normal. Die zu den Anpassungen in den Abbildungen 39 und 40 gehörenden Parameter sind in Tabelle 13 angegeben.

Die Gesamtenergien sind für den Grundzustand bei $T = 0$ K berechnet, es sind also keinerlei thermische Anregungen berücksichtigt. Der Effekt der verschwindenden thermischen Ausdehnung in c -Richtung liegt also in der statischen Struktur selbst begründet. Führt man dieselben Rechnungen für YCu_2 in der AlB_2 -Struktur durch, so ergibt sich ebenfalls eine verschwindende thermische Ausdehnung in c -Richtung.

Auch bei den übrigen Verbindungen $La_{1-x}Y_xCu_2$ zeigen jene, die in der hexagonalen AlB_2 -Struktur kristallisieren, über den gesamten erfaßten Temperaturbereich eine fast verschwindende, teilweise sogar negative thermische Ausdehnung in c_{hex} -Richtung, während die thermische Ausdehnung in a_{hex} -Richtung normal ist. Bei den Proben, die in der orthorhombischen $CeCu_2$ -Struktur kristallisieren, ist das Gegenteil der Fall: Die thermische Ausdeh-

nung ist in b_{ortho} -Richtung am größten (entspricht c_{hex}), der Gitterparameter a_{ortho} (entspricht a_{hex}) ändert sich wenig.

Tabelle 13: Fitparameter für die VASP-Berechnungen als Funktionen der Gitterparameter a und c für $LaCu_2$ mit und ohne kubischen Term (Lindbaum 2002).

Anpassung mit kubischem Term: $E = A + B(x - C)^2 + D(x - C)^3$

Anpassung ohne kubischen Term: $E = A + B(x - C)^2$

Gitterparameter a

Parameter	mit kub. Term	ohne kub. Term
A / eV	$-13,149 \pm 8,113 \cdot 10^{-5}$	$-13,149 \pm 0,016 \cdot 10^{-3}$
$B / \text{eV}/\text{\AA}^2$	$3,847 \pm 0,011$	$3,831 \pm 0,023$
$C / \text{\AA}$	$4,347 \pm 0,241 \cdot 10^{-3}$	$4,350 \pm 0,197 \cdot 10^{-3}$
$D / \text{eV}/\text{\AA}^3$	$-2,103 \pm 0,174$	–

Gitterparameter c

Parameter	mit kub. Term	ohne kub. Term
A / eV	$-13,149 \pm 7,689 \cdot 10^{-5}$	$-13,149 \pm 7,597 \cdot 10^{-5}$
$B / \text{eV}/\text{\AA}^2$	$1,164 \pm 0,011$	$1,164 \pm 0,011$
$C / \text{\AA}$	$3,868 \pm 0,001 \cdot 10^{-3}$	$3,869 \pm 0,310 \cdot 10^{-3}$
$D / \text{eV}/\text{\AA}^3$	$-0,077 \pm 0,166$	–

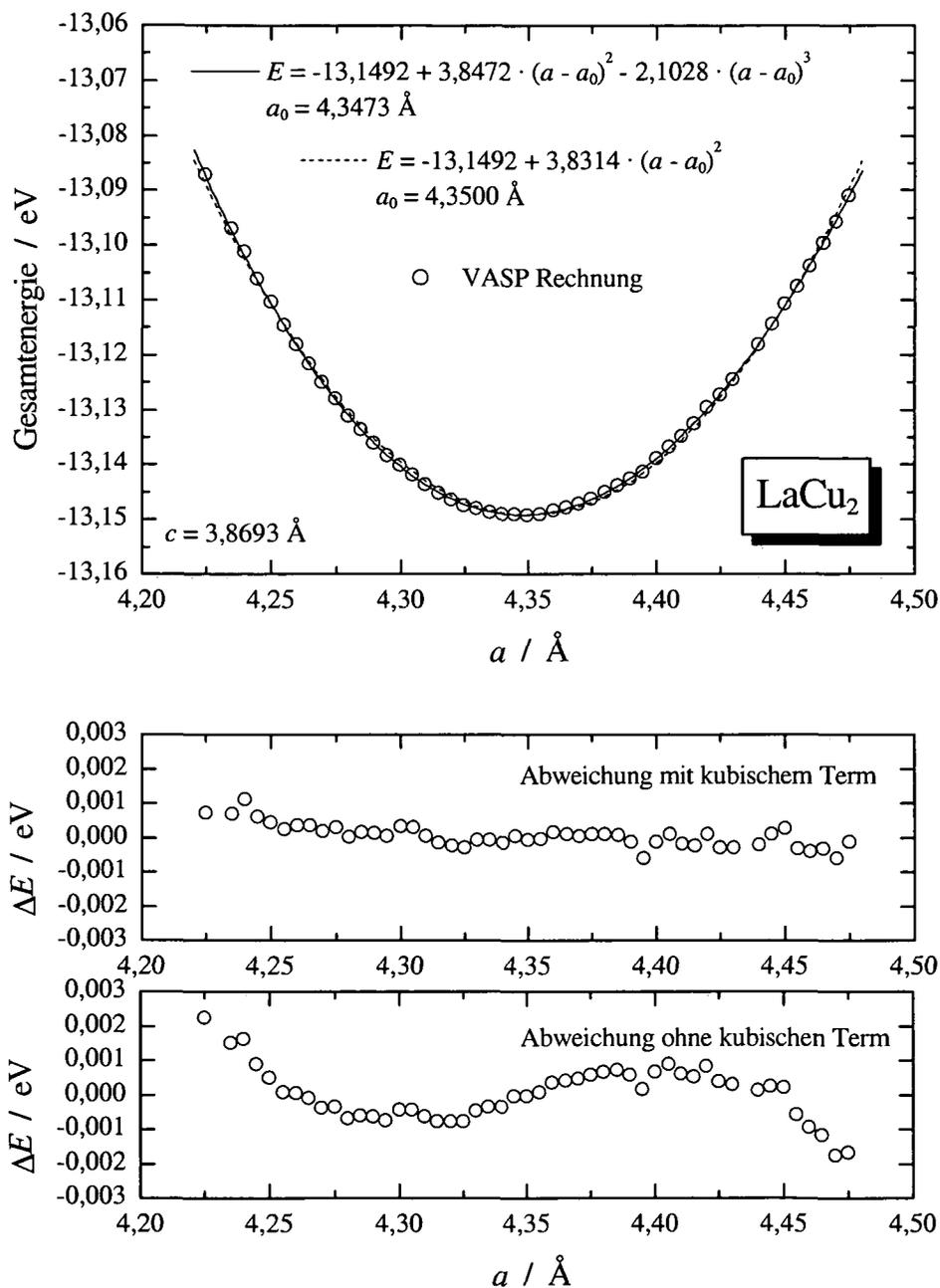


Abbildung 39: *Ab initio*-Gesamtenergie für LaCu_2 in der AlB_2 -Struktur, berechnet als Funktion der a -Richtung (Lindbaum 2002).

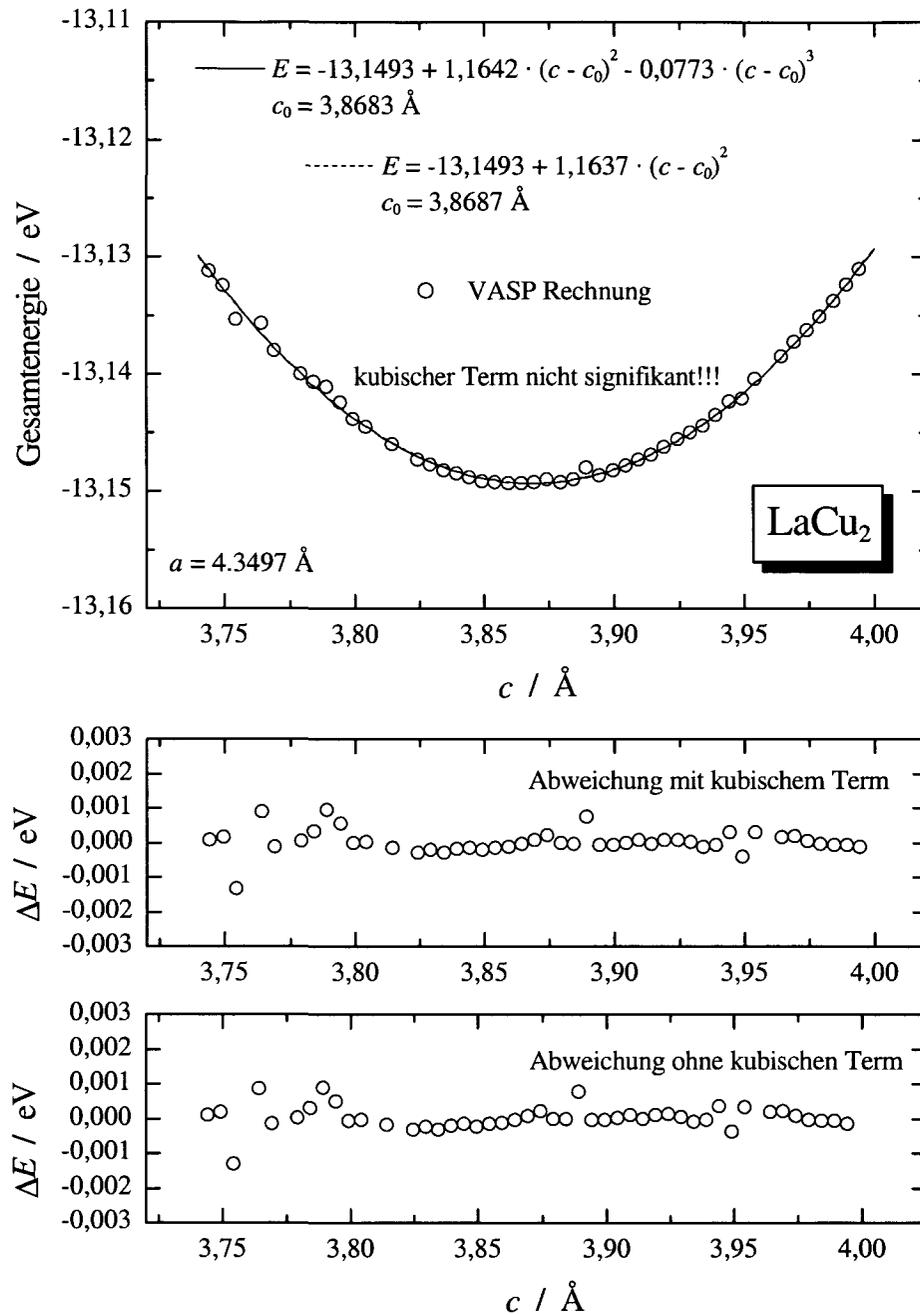


Abbildung 40: *Ab initio*-Gesamtenergie für $LaCu_2$ in der AlB_2 -Struktur, berechnet als Funktion der c -Richtung (Lindbaum 2002).

4.4 Stabilität der Kristallstruktur und thermische Ausdehnung von YCu_2

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, konnte bei Druckexperimenten an YCu_2 keine Strukturumwandlung von der CeCu_2 - zur MgCu_2 -Struktur beobachtet werden. Die Frage, ob es einen druckinduzierten Übergang zur AlB_2 -Struktur geben kann, kann auch hier durch *ab initio*-Rechnungen der Gesamtenergie beantwortet werden: In Abbildung 41 ist die berechnete Gesamtenergie als Funktion des Volumens für die AlB_2 - und CeCu_2 -Struktur zu sehen. Die CeCu_2 -Struktur ist in Übereinstimmung mit dem Experiment

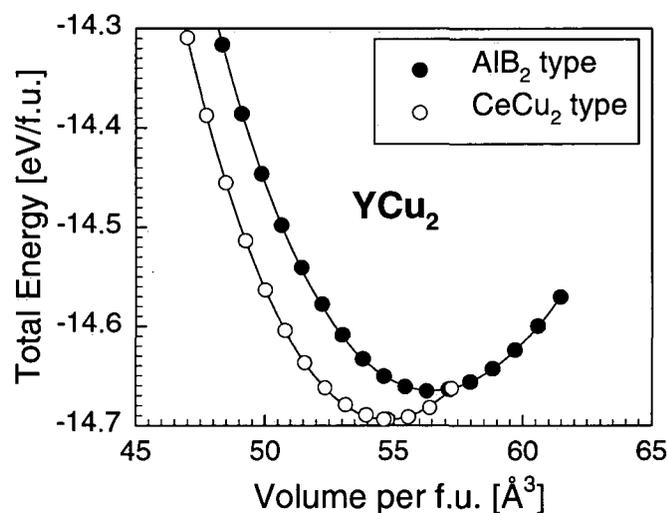


Abbildung 41: *Ab initio*-Gesamtenergie für YCu_2 als Funktion des Volumens in den AlB_2 - und CeCu_2 -Strukturen (aus: Lindbaum u. a. 2000).

schon bei Umgebungsdruck energetisch begünstigt. Das Gleichgewichtsvolumen der AlB_2 -Struktur wäre laut Theorie um 3 % größer. Das heißt: Die AlB_2 -Struktur ist auch hier wieder mit einem größeren Volumen verknüpft, also nicht nur für LaCu_2 . Ein druckinduzierter Übergang von der stabilen CeCu_2 - zur AlB_2 -Struktur findet daher nicht statt.

Die thermische Ausdehnung verläuft im Gegensatz zu $LaCu_2$ in allen Richtungen völlig normal. Während sich der Gitterparameter a temperaturbedingt am wenigsten ändert, ist die Änderung in b -Richtung am größten. Im Gegensatz zu $LaCu_2$ hat YCu_2 in b -Richtung, also in jener Richtung, die die größte thermische Ausdehnung aufweist, auch die größte Kompressibilität (Lindbaum u. a. 1998).

4.5 Druckinduzierter struktureller Phasenübergang bei $SEGa_2$ -Verbindungen

Alle $SEGa_2$ -Verbindungen kristallisieren in der hexagonalen AlB_2 -Struktur oder davon leicht verzerrten Varianten: $LuGa_2$ und $TmGa_2$ kristallisieren bei Umgebungsbedingungen in der KHg_2 -Struktur, einer zu $CeCu_2$ isotypen Struktur. Substituiert man geringe Mengen Gallium durch Übergangsmetalle oder ändert man das Seltene Erd-Atom, so kann es zu Änderungen in der Kristallstruktur dieser Verbindungen kommen. Diese Empfindlichkeit der Struktur gegenüber kleinen Änderungen der Zusammensetzung deutet die Möglichkeit eines druckinduzierten Phasenüberganges innerhalb der Klasse dieser Verbindungen an.

Bei $GdGa_2$ vollzieht sich beispielsweise durch Aufbringen von hydrostatischem Druck bei etwa 7,7 GPa ein Phasenübergang von der AlB_2 -Struktur ("high c/a -type") zu einer hexagonalen Hochdruckmodifikation. Diese resultiert aus einer 2,5 %-igen Dehnung in a -Richtung und einer Verkürzung von c um 8 % (Schwarz u. a. 2001). Durch diese Verschiebungen kommt es zu einer Änderung des c/a -Verhältnisses, die Hochdruckmodifikation ist isotyp mit der UHg_2 -Struktur ("low c/a -type"). Zusammengefaßt heißt das, daß sich eine Strukturumwandlung vollzieht, die mit einer ausgeprägten Verkleinerung des c/a -Verhältnisses verbunden ist, ohne jedoch die Topologie der Kristallstruktur zu ändern.

Ebenso verhält sich $HoGa_2$ unter Druckeinfluß: Es tritt bei ungefähr 4 GPa ein struktureller Phasenübergang von der AlB_2 - zur UHg_2 -Struktur

auf, der verbunden ist mit einer 10 %-igen Verkürzung der c -Achse und einer Dehnung von 2,5 % in a -Richtung (Schwarz u. a. 1998). Diese starke Anisotropie der Strukturumwandlung bewirkt eine Verringerung des c/a -Verhältnisses um 12 %. Die Gitterparameter in Abhängigkeit des angelegten Drucks sind in Abbildung 42 zu sehen.

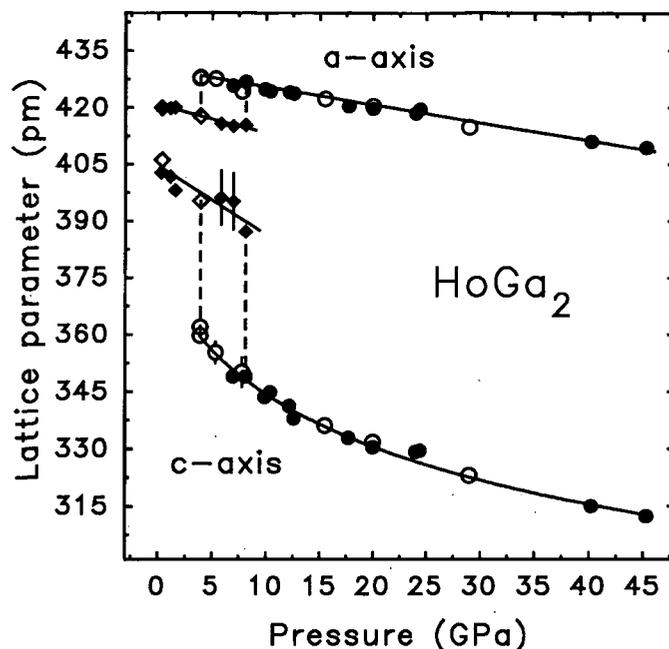


Abbildung 42: Gitterparameter von HoGa_2 als Funktionen des Drucks (aus: Schwarz u. a. 1998).

Im Gegensatz dazu vollzieht sich bei TmGa_2 , das in der zu CeCu_2 isotypen KHg_2 -Struktur kristallisiert, ein druckinduzierter Phasenübergang bei etwa 21 GPa zur AlB_2 -Struktur (Schwarz u. a. 1996). Das $c_{\text{ortho}}/a_{\text{ortho}}$ -Verhältnis nimmt mit steigendem Druck so lange ab, bis das Verhältnis $\sqrt{3}$ erreicht ist; die Elementarzelle ist mit der hexagonalen Symmetrie konsistent. Diese Verbindung verhält sich also unter Druck zu LaCu_2 völlig konträr: Es kommt zu einer Umwandlung von der orthorhombischen CeCu_2 -Struktur zur hexagonalen AlB_2 -Struktur. Bei KHg_2 tritt unter Druckeinfluß bei 2,5 GPa derselbe

Effekt auf. Es kommt zu einer Phasenumwandlung von der orthorhombischen Symmetrie zur hexagonalen AlB_2 -Struktur.

Bei allen besprochenen Verbindungen zeigen die Hochdruckmodifikationen einen auffallenden Unterschied zu den Umgebungsdruckmodifikationen in bezug auf die Elektronendichteverteilung. Es dürften also hauptsächlich elektronische Effekte für die Übergänge verantwortlich sein. Dies läßt vermuten, daß auch im Fall von $LaCu_2$ und $La_{1-x}Y_xCu_2$ elektronische Effekte für die beobachteten Übergänge verantwortlich sind.

4.6 Thermische Ausdehnung von MgB_2

Ein weiteres Beispiel für eine Verbindung, die in der AlB_2 -Struktur kristallisiert, ist der Supraleiter MgB_2 . Die Verbindung ist also aufgebaut aus graphitartigen Bor-Schichten, die durch hexagonal dichtest gepackte Metallschichten getrennt sind. Auch hier wird, ähnlich wie bei $LaCu_2$, eine unüblich große Anisotropie von thermischer Ausdehnung und Kompressibilität gefunden (Jorgensen u. a. 2001): Druckexperimente haben gezeigt, daß die Kompressibilität entlang der c -Achse um 64 % größer ist als entlang der a -Richtung. Die thermische Ausdehnung ist entlang der c -Achse etwa doppelt so groß wie entlang der a -Achse. Hier verläuft die thermische Ausdehnung also völlig anders im Vergleich zu $LaCu_2$, das eine verschwindende thermische Ausdehnung in c -Richtung hat. Allerdings sind hier die Gitterparameter a priori sehr verschieden: Während das c/a -Achsenverhältnis bei $LaCu_2$ ("low c/a -type") kleiner eins ist, liegt es für MgB_2 ("high c/a -type") über eins.

Literatur

- Barron u. a. 1980** BARRON, T. H. K. ; COLLINS, J. G. ; WHITE, G. K.: Thermal expansion of solids at low temperatures. In: *Advances in Physics* 29 (1980), Nr. 4, S. 609–730
- Debray 1973** DEBRAY, D.: Crystal Chemistry of the CeCu₂-Type Structure. In: *Journal of the Less-Common Metals* 30 (1973), S. 237–248
- Ebner 1993** EBNER, Richard: *Eine Höchsttemperaturkammer zur Röntgen-diffraktometrie bis 3000 K*. Wien, Technische Universität, Dissertation, 1993
- Hafner 1989** Kap. 3 In: DE BOER, F. R. (Hrsg.) ; PETTIFOR, D. G. (Hrsg.): *Cohesion and Structure*. Bd. 2: *The structures of binary compounds*. Amsterdam : North Holland, 1989, S. 147–286. – ISBN 0-444-87478-X
- Hashimoto u. a. 1994** HASHIMOTO, Y. ; KINDO, K. ; TAKEUCHI, T. ; SENDA, K. ; DATE, M. ; YAMAGISHI, A.: Conversion of the Ising Axis in DyCu₂ under High Magnetic Field. In: *Physical Review Letters* 72 (1994), Nr. 12, S. 1922–1924
- Jenkins und Snyder 1996** JENKINS, Ron ; SNYDER, Robert L.: *Chemical Analysis*. Bd. 138: *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. New York : Wiley, 1996. – ISBN 0-471-51339-3
- Jorgensen u. a. 2001** JORGENSEN, J. D. ; HINKS, D. G. ; SHORT, S.: Lattice properties of MgB₂ versus temperature and pressure. In: *Physical Review B* 63 (2001), Nr. 22, S. 224522(1–5)
- Kresse und Furthmüller 1996a** KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J.: Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. In: *Computational Materials Science* 6 (1996), Nr. 1, S. 15–50
- Kresse und Furthmüller 1996b** KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J.: Efficient Iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. In: *Physical Review B* 54 (1996), Nr. 16, S. 11169–11186
- Kresse und Hafner 1993** KRESSE, G. ; HAFNER, J.: Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. In: *Physical Review B* 48 (1993), Nr. 17, S. 13115–13118

- Kresse und Hafner 1994** KRESSE, G. ; HAFNER, J.: *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. In: *Physical Review B* 49 (1994), Nr. 20, S. 14251–14269
- Ladányi 2002** LADÁNYI, Christa: *Thermische Ausdehnung von Selten-Erd-Kupfer-Verbindungen mit 1:2 Stöchiometrie*. Wien, Technische Universität, Diplomarbeit, 2002
- Larson und Cromer 1961** LARSON, Allen C. ; CROMER, Don T.: The crystal structure of CeCu₂. In: *Acta Crystallographica* 14 (1961), S. 73–74
- Latroche u. a. 1990** LATROCHE, M. ; PAUL-BONCOUR, V. ; PERCHERON-GUÉGAN, A. ; ACHARD, J.-C.: Structure determination of Y_{0,95}Ni₂ by X-ray powder diffraction. In: *Journal of the Less Common Metals* 161 (1990), Nr. 1, S. L27–L31
- Lindbaum 1994** LINDBAUM, Andreas: *Thermische Ausdehnung und spontane Magnetostraktion in intermetallischen Selten-Erd-Verbindungen*. Wien, Technische Universität, Dissertation, 1994
- Lindbaum u. a. 1998** LINDBAUM, A. ; HAFNER, J. ; GRATZ, E. ; HEATHMAN, S.: Structural Stability of YM₂ compounds (M = Al, Ni, Cu) studied by *ab initio* total-energy calculations and high-pressure x-ray diffraction. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (1998), S. 2933–2945
- Lindbaum u. a. 1999** LINDBAUM, A. ; HAFNER, J. ; GRATZ, E.: *Ab initio* studies of the formation of a Y_{1-x}Ni₂ superstructure with ordered Y vacancies. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (1999), S. 1177–1187
- Lindbaum u. a. 2000** LINDBAUM, A. ; HEATHMAN, S. ; KRESSE, G. ; ROTTER, M. ; GRATZ, E. ; SCHNEIDEWIND, A. ; BEHR, G. ; LITFIN, K. ; BIHAN, T. L. ; SVOBODA, P.: Structural stability of LaCu₂ and YCu₂ studied by high-pressure x-ray diffraction and *ab initio* total energy calculations. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* (2000), Nr. 12, S. 3219–3228
- Lindbaum 2002** LINDBAUM, A.: 2002. – private Mitteilung

- Paul-Boncour u. a. 2002** PAUL-BONCOUR, V. ; LINDBAUM, A. ; GRATZ, E. ; LEROY, E. ; PERCHERON-GUÉGAN, A.: Structural study of the pseudobinary Y(Ni,Cu)₂ system. In: *Intermetallics* 10 (2002), S. 1011–1017
- Pearson 1979** PEARSON, W. B.: The stability of metallic phases and structures: phases with the AlB₂ and related structures. In: *Proceedings of the Royal Society of London A* 365 (1979), S. 523–535
- Rietveld 1969** RIETVELD, H. M.: A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. In: *Journal of Applied Crystallography* 2 (1969), S. 65–71
- Rodríguez-Carvajal 1993** RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J.: Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. In: *Physica B* 192 (1993), S. 55–69
- Schwarz u. a. 1996** SCHWARZ, U. ; BRÄUNINGER, S. ; GRIN, Yu. ; SYASSEN, K.: Structural phase transition of TmGa₂ at high pressure. In: *Journal of Alloys and Compounds* 245 (1996), S. 23–29
- Schwarz u. a. 1998** SCHWARZ, U. ; BRÄUNINGER, S. ; GRIN, Yu. ; SYASSEN, K. ; HANFLAND, M.: Structural phase transition of HoGa₂ at high pressure. In: *Journal of Alloys and Compounds* 268 (1998), S. 161–165
- Schwarz u. a. 2001** SCHWARZ, U. ; BRÄUNINGER, S. ; BURKHARDT, U. ; SYASSEN, K. ; HANFLAND, M.: Structural phase transition of GdGa₂ at high pressure. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 216 (2001), S. 331–336
- Siemens 1979** SIEMENS: *Diffraktometer D 500 : Handbuch*. Siemens Aktiengesellschaft, 1979
- Storm und Benson 1963** STORM, A. R. ; BENSON, K. E.: Lanthanide-copper intermetallic compounds having the CeCu₂ and AlB₂ structures. In: *Acta Crystallographica* 16 (1963), S. 701–702
- Svoboda u. a. 1999** SVOBODA, P. ; DOERR, M. ; LOEWENHAUPT, M. ; ROTTER, M. ; REIF, T. ; BOURDAROT, F. ; BOURLET, P.: Structural change in DyCu₂ single crystal induced by magnetic field. In: *Europhysics Letters* 48 (1999), Nr. 4, S. 410–414

- Touloukian u. a. 1977** TOULOUKIAN, Y. S. ; KIRBY, R. K. ; TAYLOR, R. E. ; DESAI, P.D.: *Thermophysical Properties of Matter*. Bd. 12: *Thermal Expansion: Metallic Elements and Alloys*. New York : IFI/Plenum, 1977. – ISBN 0-306-67032-1
- Villars u. a. 1989** Kap. 1 In: DE BOER, F. R. (Hrsg.) ; PETTIFOR, D. G. (Hrsg.): *Cohesion and Structure*. Bd. 2: *The structures of binary compounds*. Amsterdam : North Holland, 1989, S. 1–103. – ISBN 0-444-87478-X
- Villars und Calvert 1991** VILLARS, P. (Hrsg.); CALVERT, L. D. (Hrsg.): *Pearsons Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. Bd. 1. Materials Park, Ohio : ASM International, 1991. – ISBN 0-87170-417-X

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Natalia Marosi
 Geburtsdaten: 3. Oktober 1977 in Oberwart, Burgenland

Ausbildung

1983 – 1987 Volksschule Rechnitz
 1987 – 1995 Bundesrealgymnasium Oberschützen
 1995 – 2002 Diplomstudium Technische Physik an der TU Wien
 Juni 2002 Zweite Diplomprüfung mit Auszeichnung bestanden
 Thema der Diplomarbeit: Aufbau eines EDXRS-Mikroanalyse-Meßplatzes mit Polykapillaro­ptik
 seit Juli 2002 Doktoratsstudium der technischen Wissenschaften am Institut für Festkörperphysik der TU Wien
 Gebiet: Experimentelle Festkörperphysik

Studienbegleitende Tätigkeiten

März 1998 – Juni 2001 Studienassistentin beim Zentralen Informatikdienst der TU Wien
 Okt. 2002 – Jän. 2003 Studienassistentin am Institut für Festkörperphysik der TU Wien
 Okt. 2003 – Jän. 2004

Berufspraxis

Juli 2002 – Juni 2004 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Festkörperphysik der TU Wien
 seit Juli 2004 Wissenschaftliche Mitarbeiterin beim Österreichischen Forschungs- und Prüfzentrum Arsenal Ges.m.b.H. im Geschäftsfeld Verkehrswege