

## Abstract

The interplay between crystal structure, chemical composition, and electronic structure leads to a great variety of interesting physical properties in intermetallic compounds. The vast amount of possible combinations of two or more metallic or metalloid elements in different stoichiometries with different crystal structures allows to tune the properties of a material over a broad range. Many intermetallic compounds exhibit outstanding physical properties of great technological importance. NbSn<sub>3</sub> is used as superconducting material in coils for strong electromagnets. Rare earth transition metals show extraordinary magnetic properties of which use is made in permanent magnets and magnetostrictive devices. Doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> is used in most thermoelectric devices for peltier cooling or for electric power generation from the temperature difference between two heat reservoirs.

In this thesis, we want to investigate this interplay between crystal structure, chemical composition and electronic structure by analyzing the electronic structure of selected ternary equiatomic intermetallic compounds by photoelectron spectroscopy and LDA band structure calculations.

Equiatomic ternary intermetallic *RTX* compounds, where *R* is a rare earth, *T* is a transition metal and *X* is a main group element, provide the possibility to study this interplay by varying the chemical composition and crystal structure by substitution of all three constituents. To the time being, more than 1000 *RTX* compounds are known that crystallize in more than 30 different crystal structures.

We investigate therefor a series of *RTMg* intermetallics with *T*=Au or Ag and *R* = Eu, Gd, and Yb. By substituting the rare earth we can vary the ion size on the rare earth site and the valence of the ion. The crystal structure adopted in these compounds depends on the valence of the rare earth. Compounds with a divalent rare earth crystallize in the orthorhombic TiNiSi-type structure while for trivalent rare earths, the hexagonal ZrNiAl-type structure is adopted. We find that the spectral weight in the vicinity of the Fermi level is built up by a mix of Mg *s*-, Au/Ag *sp*- and *R spd*-bands. For the *RAuMg* and *RAgMg* compounds the spectral line shape of the noble metal *d*-electrons is found to be extraordinary sharp which indicates a high degree of localization as if the noble metals were impurities submerged in low density *sp* metal host. The bandstructure calculations indicate, that this effect is more pronounced for the divalent rare earths. We can establish spectroscopically that indeed Yb and Eu are divalent while Gd is trivalent in these compounds.

A similar series is given by *RAuSn* intermetallic compounds with *R* = Sc, Ce, Gd, Er, and Lu. Depending on the size of the rare earth these compounds crystallize in two different structures. For the smaller rare earths Sc, Tm, and Lu they occur in the cubic MgAgAs-type structure while compounds with the bigger rare earths La-Nd, Sm, and Gd-Dy crystallize in the hexagonal NdPtSb-type structure. As for the previous series, the rare earth *4f* and Au *5d* have well identified spectral features far away from the Fermi level. However, in comparison with the *RAuMg* series, the Au *5d* bands are not as narrow. The

spectral weight at the Fermi level is built up mainly of Au/Sn *sp*- and rare earth *spd*-bands. We find extremely low or vanishing spectral weight at the Fermi level and for ScAuSn and LuAuSn that crystallize in the MgAgAs type or half-Heusler structure, that an indirect band gap has evolved, consistent with their semiconducting behavior as revealed by temperature dependent resistivity measurements.

TiPtGe is an interesting example in which polymorphism occurs. At 1150 K, it undergoes a structural phase transition from the cubic MgAgAs-type structure to TiNiSi-type structure and thus connects the crystal structures of the *RTMg* and *RAuSn* compounds. We can establish that the structural transition is accompanied by an insulator to metal transition with an appreciable band broadening and band gap closing in the high temperature phase.

Further more, we study the electronic structure of SrPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub> that belongs to the material class of filled skutterudites. SrPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub> is superconducting with a transition temperature of 5.1 K and was chosen as a representative for a whole series of *MPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>* with *M*= Sr, Ba, La, and Pr. Besides superconductivity, this series shows interesting phenomena like non-Fermi liquid behavior, heavy Fermion behavior, or thermopower. By varying the photon energy, we can disentangle the orbital origin of the spectral features and find excellent agreement between the measured and the calculated valence band spectra. We establish that the states at the Fermi level originate predominantly from the Ge *4p* electrons and that the Pt *5d* shell is effectively full. Thereby we validate that band structure calculations in combination with photoelectron spectroscopy can provide a solid basis for the modeling of superconductivity in the compound series *MPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>*.

For the noble metal core levels, we find for all materials a shift to higher binding energies with respect to the energy position in the pure noble metal. This indicates that the electron density is reduced at the respective noble metal cores in the compounds in comparison with the pure metals. This shift is also found by the band structure calculations. In general, we find good agreement between the calculated density of states and the measured photoelectron spectra for all compounds, provided that for compounds comprising rare earth elements with only partially filled *4f* shell the electron-electron repulsion is accounted for by including Hubbard *U* in the calculation within the LDA+*U* scheme.

## Kurzzusammenfassung

Das Zusammenspiel von Kristallstruktur, chemischer Zusammensetzung und elektronischer Struktur führt zu einer großen Vielfalt von interessanten physikalischen Eigenschaften bei intermetallischen Verbindungen. Die enorme Anzahl an Möglichkeiten, zwei oder mehr metallische oder metalloide Elemente in verschiedenen stöchiometrischen Zusammensetzungen zu kombinieren, erlaubt es die physikalischen Eigenschaften eines Materials über einen weiten Bereich zu verändern. Einige intermetallische Verbindungen zeigen außergewöhnliche Eigenschaften von großer technologischer Bedeutung. So wird zum Beispiel  $\text{NbSn}_3$  als supraleitendes Material in Spulen für starke Elektromagnete verwendet. Seltene Erd-Übergangsmetall-Verbindungen weisen herausragende magnetische Eigenschaften auf und werden aufgrund ihrer permanentmagnetischen und magnetostriktiven Eigenschaften eingesetzt.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  wird in den meisten thermoelektrischen Bauelementen verwendet, welche zur Kühlung mittels des Peltiereffekts oder zur Stromgewinnung aus dem Temperaturunterschied zweier Wärmebäder eingesetzt werden.

In dieser Arbeit untersuchen wir das Zusammenspiel zwischen Kristallstruktur, chemischer Zusammensetzung und elektronischer Struktur durch Analyse der elektronischen Struktur mittels Photoelektronenspektroskopie und LDA Bandstrukturrechnungen an ausgewählten ternären equiatomaren intermetallischen Verbindungen. Equiatomare  $RTX$ -Verbindungen, wobei  $R$  ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden,  $T$  ein Übergangsmetall und  $X$  ein Hauptgruppenelement ist, ermöglichen es dieses Zusammenspiel durch Variation der Elemente auf allen drei Positionen zu untersuchen. Bisher sind mehr als 1000  $RTX$ -Verbindungen bekannt, die in mehr als 30 unterschiedlichen Kristallstrukturen kristallisieren.

Wir untersuchen dazu eine Serie von  $RTMg$  Verbindungen mit  $T = \text{Au}$  und  $\text{Ag}$  sowie  $R = \text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$  und  $\text{Yb}$ . Durch die Variation der Seltenen Erde kann die Größe und die Valenz der Ionen verändert werden. Die Bandstrukturrechnungen für diese Materialien ergeben, dass die elektronischen Zustände in der Nähe der Fermienergie hauptsächlich von  $\text{Mg } s$ -,  $\text{Au/Ag } sp$ - und  $R spd$ -Elektronen gebildet werden und dass die Edelmetall  $d$ -Elektronen außergewöhnlich schmale Bänder ausbilden, was auf einen hohen Grad der Lokalisierung hinweist. Dies wird durch die Photoelektronenspektren bestätigt. Ähnliche Linienformen findet man bei Edelmetallen, die sich als Verunreinigung in einem  $sp$ -Metall mit geringer Elektronendichte befinden. Die Bandstrukturrechnungen legen nahe, dass dieser Effekt verstärkt bei den Verbindungen mit divalenter Seltener Erde auftritt. Außerdem können wir spektroskopisch nachweisen, dass  $\text{Eu}$  und  $\text{Yb}$  tatsächlich divalent sind.

Eine ähnliche Serie untersuchen wir anhand von  $RAu\text{Sn}$ -Verbindungen. Die Seltenen Erden in dieser Serie sind  $\text{Sc}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Er}$  und  $\text{Lu}$ . Wie auch bei der vorangegangenen Serie zeigen die Valenzbandspektren eindeutig identifizierbare Strukturen mit  $\text{Au } 5d$ - und  $R 4f$ -Charakter, die deutlich von der Fermikante entfernt liegen. Im Vergleich mit der  $RTMg$ -Serie sind die  $\text{Au } 5d$ -Bänder weniger schmal. Das spektrale Gewicht in der Nähe der Fermikante

setzt sich hier hauptsächlich aus Au/Sn *sp*- sowie *R spd*-Bändern zusammen. Direkt an der Fermikante stellen wir eine extrem niedrige oder sogar verschwindende Zustandsdichte fest. Für ScAuSn und LuAuSn, die in der kubischen MgAgAs-Struktur kristallisieren, ergibt die Bandstrukturechnung eine indirekte Bandlücke. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Widerstandsmessungen überein, die halbleitendes Verhalten für diese Verbindungen zeigen.

TiPtGe ist ein interessantes Beispiel für eine Verbindung mit polymorphem Verhalten. Bei 1150 K tritt hier ein Phasenübergang von der kubischen MgAgAs-Struktur zur orthorhombischen TiNiSi-Struktur auf. Somit stellt dieses Material eine Verbindung zwischen den Kristallstrukturen der *RTMg*- und der *RAuSn*-Serie her. Es stellt sich heraus, dass mit dem strukturellen Phasenübergang ein Übergang von halbleitendem zu metallischem Verhalten einhergeht.

Außerdem untersuchen wir die elektronische Struktur von  $\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}$ , welches zur Materialklasse der gefüllten Skutterudite gehört.  $\text{SrPt}_4\text{Ge}_{12}$  ist supraleitend mit einer Sprungtemperatur von 5.1 K und gehört zu einer ganzen Serie von  $M\text{Pt}_4\text{Ge}_{12}$ -Verbindungen mit  $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}$  und  $\text{Pr}$ . Neben Supraleitung treten in dieser Verbindungsklasse auch andere physikalische Phänomene wie Nicht-Fermiflüssigkeits-Verhalten, Schweres-Fermionen-Verhalten und Thermoelektrizität auf. Durch Variation der Photonenenergie können wir die spektralen Beiträge von Pt *5d* und Ge *4s* und *4p* separieren und finden hervorragende Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Bandstrukturechnung. Wir bestätigen damit vorangegangene Studien, die vorhersagen, dass die Zustände an der Fermikante vornehmlich Ge *4p*-Charakter besitzen und dass die Pt *5d*-Schale effektiv voll ist. Es zeigt sich damit, dass Bandstrukturechnungen in Kombination mit Photoelektronenspektroskopie einen wertvollen Beitrag zur Modellierung von Supraleitung in der Verbindungsserie  $M\text{Pt}_4\text{Ge}_{12}$  liefern kann.

Bei den Edelmetall-Rumpfniveaus ergeben die Messungen bei allen untersuchten Verbindungen eine deutliche chemische Verschiebung zu höheren Bindungsenergien im Vergleich zu den reinen Metallen. Dies weist auf eine reduzierte Elektronendichte an den jeweiligen Edelmetallkernen hin. Diese Verschiebung ergibt sich auch aus den Bandstrukturechnungen. Insgesamt stellen wir eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Spektren und den berechneten Zustandsdichten fest. Dazu muss bei Verbindungen, die Seltene Erden mit partiell gefüllter *4f*-Schale enthalten, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt werden. Dies kann durch die Verwendung eines Hubbard-*U*-Terms in der LDA+*U*-Methode erreicht werden.