

**Untersuchungen zur Natur der Laves-Phasen in Systemen
der Übergangsmetalle**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von
Diplom-Chemiker Daniel Grüner
geboren am 10.02.1977 in Iserlohn

Gutachter:	Prof. Dr. J. Grin Prof. Dr. M. Ruck Prof. Dr. G. Miller
Eingereicht am:	17.08.2006
Tag der Verteidigung:	08.01.2007

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Juri Grin und Herrn Prof. Dr. R. Kniep für die Möglichkeit der Promotion am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (MPI-CPfS). Herrn PD Dr. Guido Kreiner und Herrn Prof. Dr. Juri Grin danke ich für die Betreuung meiner Arbeit.

Ohne die Hilfe meiner Kollegen am MPI-CPfS wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Ich danke besonders

Herrn Dr. Horst Borrmann, Herrn Dr. Raul Cardoso, Herrn Dr. Yuri Prots, Herrn Steffen Hückmann und Herrn Dr. Hui Zhang für Röntgenmessungen an Pulvern und Einkristallen,

Herrn Dr. Ulrich Burkhardt und Frau Monika Eckert für ihre Hilfe in der Metallographie,

Herrn Dr. Reiner Ramlau, Frau Petra Scheppan und Frau Katja Schulze für REM-, EDXS- und WDXS-Untersuchungen

Herrn Prof. Dr. Rainer Niewa, Herrn Dr. Stefan Hoffmann und Frau Susann Müller für DTA- und DSC-Messungen,

Frau Dr. Gudrun Auffermann, Frau Ulrike Schmidt, Frau Anja Völzke und Frau Bianca Wolf für chemische Analysen,

Herrn Dr. Walter Schnelle und Herrn Ralf Koban für die Messungen der Magnetisierung und des elektrischen Widerstandes,

Herrn Dr. Marcus Schmidt für die Hilfe bei der Messung von Röntgenabsorptionsspektren,

Herrn Dr. Alim Ormeci für die Durchführung von Bandstrukturechnungen nach der FPLO-Methode und

Frau Dr. Enkhsetseg Dashjav, Herrn Dr. Miroslav Kohout, Herrn Dr. Helge Rosner und Herrn Dr. Frank Wagner für die Einführung in das TB-LMTO-ASA-Programm und zahlreiche Diskussionen der chemischen Bindung.

Diese Arbeit ist im Rahmen der institutsübergreifenden Max-Planck-Forschungsinitiative *The Nature of Laves Phases – From Atomic to Mesoscopic Phenomena* entstanden. Einige der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind innerhalb dieser Initiative in Kooperation mit Gruppen außerhalb des MPI-CPfS entstanden. Mein Dank gilt Herrn Dr. Frank Stein, Herrn Dr. Martin Palm und Herrn Dr. Satoru Kobayashi (Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf) für EBSD-

Untersuchungen und viele interessante Gespräche über Laves-Phasen, Herrn Dr. Robert Dinnebier (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) und Herrn Dr. Andreas Leineweber (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart) für die Messung von Pulverdiffraktogrammen mit Synchrotronstrahlung sowie Herrn Prof. Dr. Osamu Terasaki und Herrn Dr. Tadahiro Yokosawa (Universität Stockholm) für TEM-Untersuchungen.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Kollegen am MPI-CPfS für ihre Gesprächsbereitschaft, ihre mir entgegengebrachte Unterstützung und das gute Arbeitsklima bedanken. Insbesondere danke ich Herrn Dr. Frank Haarmann, Herrn Bastian Ewald und Herrn Christian Kudla für zahlreiche anregende Diskussionen.

Mein herzlicher Dank gilt meinen Eltern für ihre langjährige Unterstützung und ihr Interesse an meiner Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

I	Allgemeiner Teil	1
1	Einleitung	1
2	Laves-Phasen	3
2.1	Nomenklatur	3
2.2	Kristallstrukturen	4
2.2.1	Einordnung der Kristallstrukturen	4
2.2.2	Beschreibung der Kristallstrukturen nach SAMSON	7
2.2.3	Nomenklatur zur Beschreibung der Kristallstrukturen	12
2.2.4	Beschreibung der Kristallstrukturen als Stapelfolge von 3^6 - und $5^3.3/3.5.3.5$ -Netzen	16
2.2.5	Der MgCu_2 -Typ (C15)	18
2.2.6	Der MgZn_2 -Typ (C14)	22
2.2.7	Der MgNi_2 -Typ (C36)	24
2.2.8	Stapelfolgen – Stapelfehler	26
2.2.9	Verzerrungen hexagonaler Laves-Phasen	29
2.3	Stabilitätskriterien	35
2.3.1	Bildungsbedingungen für Laves-Phasen	35
2.3.2	Stabilität der Polytypen der Laves-Phasen	38
2.3.3	Elektronische Struktur und chemische Bindung	40
2.4	Homogenitätsbereiche – Punktdefekte	42
2.5	Laves-Phasen in den Systemen Nb– <i>TM</i> und Nb–Cr– <i>TM</i>	43
2.5.1	Physikalisch-chemische Daten der Elemente Nb, Cr, Mn, Fe, Co und Ni	43
2.5.2	Das System Nb–Cr	44
2.5.3	Das System Nb–Mn	46
2.5.4	Das System Nb–Fe	47
2.5.5	Das System Nb–Co	49
2.5.6	Das System Nb–Cr–Co	51
2.5.7	Das System Nb–Cr–Ni	53
3	Methoden und Arbeitstechniken	55
3.1	Probenpräparation	55
3.2	Röntgenographische Untersuchungen	56
3.2.1	Pulverdiffraktometrie	56

3.2.2	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	57
3.3	Metallographie	58
3.4	Transmissions-Elektronenmikroskopie	58
3.4.1	Elektronenbeugung	59
3.4.2	Hochauflösende Elektronenmikroskopie an Laves-Phasen . . .	60
3.5	Thermische Analyse	61
3.6	Chemische Analyse	63
3.7	Messungen der Magnetisierung und des elektrischen Widerstandes . .	63
3.8	Röntgenabsorptionsspektroskopie	65
3.9	Berechnungen der elektronischen Struktur	67
3.9.1	Elektronen in Festkörpern	67
3.9.2	Die Extended-Hückel-Methode	69
3.9.3	Dichtefunktional-Theorie	72
3.9.4	Die LMTO-ASA-Methode	74
3.9.5	Die FPLO-Methode	75
3.9.6	Orbitalbasierte Analyse der Chemischen Bindung	77
3.9.7	Das DFSO-Konzept	79
II	Ergebnisse und Diskussion	81
4	Das System Nb–Co als Modellsystem	81
4.1	Stabilitätsbereiche der Laves-Phasen	81
4.2	C36-Nb _{1-x} Co _{2+x}	96
4.2.1	Einkristallstrukturanalyse von C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,265$) .	96
4.2.2	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	107
4.2.3	Physikalische Eigenschaften	112
4.2.4	Elektronische Struktur und chemische Bindung	114
4.2.5	Zusammenfassung	127
4.3	C15-Nb _{1-x} Co _{2+x}	128
4.3.1	Einkristallstrukturanalyse von C15-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0$ und $x = 0,12$)	128
4.3.2	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	131
4.3.3	Physikalische Eigenschaften	131
4.3.4	Elektronische Struktur und chemische Bindung	137
4.3.5	Zusammenfassung	140
4.4	C14-Nb _{1+x} Co _{2-x}	141
4.4.1	Einkristallstrukturanalyse von C14-Nb _{1+x} Co _{2-x} ($x = 0,07$) . .	141

4.4.2	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	146
4.4.3	Elektronische Struktur und chemische Bindung	146
4.4.4	Zusammenfassung	160
4.5	Elektronische Struktur von C14-, C15- und C36-NbCo ₂	161
5	Laves-Phasen in den Systemen Nb–Cr, Nb–Mn und Nb–Fe	167
5.1	Das System Nb–Cr	167
5.1.1	Phasenanalyse	167
5.1.2	Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur von C15-NbCr ₂	172
5.1.3	Elektrischer Widerstand von C15-NbCr ₂	172
5.1.4	Zusammenfassung	174
5.2	Das System Nb–Mn	175
5.2.1	Phasenanalyse	175
5.2.2	Einkristallstrukturanalyse von C14-Nb _{1-x} Mn _{2+x} ($x = 0$ und $x = 0,13$)	175
5.2.3	Zusammenfassung	180
5.3	Das System Nb–Fe	181
5.3.1	Phasenanalyse	181
5.3.2	Einkristallstrukturanalyse von C14-NbFe ₂	185
5.3.3	Elektrischer Widerstand von C14-NbFe ₂	188
5.3.4	Zusammenfassung	189
5.4	Metastabile Phasen in den Systemen Nb–Cr und Nb–Fe	189
6	Mischkristalle C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂ und C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)₂	193
6.1	Die Mischkristallreihe C14-Nb(Cr _{1-x} Co _x) ₂	193
6.1.1	Darstellung und Phasenanalyse	193
6.1.2	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	195
6.1.3	Physikalische Eigenschaften	199
6.1.4	Elektronische Struktur und chemische Bindung	200
6.1.5	Zusammenfassung	203
6.2	Darstellung und Kristallstruktur von C14-Nb(Cr _{1-x} Ni _x) ₂	203
6.2.1	Darstellung und Phasenanalyse	203
6.2.2	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	204
6.2.3	Elektronische Struktur und chemische Bindung	208
6.2.4	Zusammenfassung	208
7	Vergleichende Untersuchungen der Reihe NbTM₂	209
7.1	Röntgenabsorptionsspektroskopie	209

7.2	Elektronische Struktur und chemische Bindung	213
7.3	Strukturelle Verzerrungen hexagonaler Laves-Phasen	217
7.3.1	Phänomenologische Beschreibung der Verzerrungen	217
7.3.2	Analyse der Verzerrungen mit Hilfe der FPLO-Methode	219
7.3.3	Analyse der Verzerrungen mit Hilfe der COHP-Methode	220
7.4	Zusammenfassung	223
8	Zusammenfassung und Ausblick	225
	Literaturverzeichnis	229
	Abbildungsverzeichnis	251
	Tabellenverzeichnis	257
A	Anhang	263
A.1	Computerprogramme	263
A.2	Berechnung von Koeffizienten in Summenformeln, Molenbrüchen und Valenzelektronenkonzentrationen	264
A.3	Untersuchungen an Nb ₂ Co ₇	265
A.4	Verfeinerung der Kristallstruktur von C14-Nb _{1+x} Co _{2-x} an Hand von Pulverdaten	268
A.5	Kristallographische Daten von NbCo ₃ -Modellkristallen	269
A.6	Kristallographische Daten des Nb ₁₇ Co ₃₁ -Modellkristalls	271
A.7	Gitterparameter von C14-Modellkristallen	271

Teil I

Allgemeiner Teil

1 Einleitung

Laves-Phasen sind intermetallische Verbindungen der Zusammensetzung AB_2 , die in den Strukturtypen C14 ($MgZn_2$), C15 ($MgCu_2$), C36 ($MgNi_2$) oder deren Abkömmlingen kristallisieren. Diese sind Polytypen mit einem gemeinsamen grundlegenden Strukturmuster. Insgesamt sind über 1400 binäre und ternäre Laves-Phasen bekannt [1, 2]. Sie stellen damit die größte Gruppe der bislang bekannten intermetallischen Verbindungen dar. Laves-Phasen werden von nahezu allen Metallen des Periodensystems gebildet. Darüber hinaus können auch Halbmetalle wie z. B. Silicium Bestandteil ternärer Laves-Phasen sein.

Laves-Phasen wurden intensiv untersucht um grundlegende Aspekte der Phasenstabilität zu verstehen. Geometrische und elektronische Faktoren haben sich in ihrer Vorhersagekraft bezüglich des Auftretens und der Stabilität einer Laves-Phase aber nur in wenigen Fällen als hilfreich erwiesen. Insbesondere über die Chemie der von Übergangsmetallen gebildeten Laves-Phasen, die technologisch am interessantesten sind [3], ist wenig bekannt. Der Grund für das Auftreten von Homogenitätsbereichen und damit einhergehender struktureller Defekte ist in den meisten Fällen immer noch unklar und spiegelt grundsätzliche Probleme in der Chemie intermetallischer Verbindungen wider: Das unvollständige Bild der chemischen Bindung, die Tendenz zur Bildung ausgedehnter Homogenitätsbereiche sowie der Einfluss von Minoritätskomponenten auf Struktur und Phasenstabilität ist bei intermetallischen Verbindungen größer als bei vielen anderen Verbindungsklassen. Daher sind die Informationen über Struktur, Stabilität und physikalische Eigenschaften intermetallischer Verbindungen im Allgemeinen unvollständig und mitunter unzuverlässig oder widersprüchlich.

Mit einer grundlegenden Untersuchung der Laves-Phasen in einer begrenzten Anzahl von Systemen soll diese Arbeit einige dieser offenen Fragen beantworten. Als Modellsysteme wurden Laves-Phasen in den Systemen Nb- TM ($TM = Cr, Mn, Fe, Co$) und Nb-Cr- TM ($TM = Co, Ni$) ausgewählt. Das Ziel der Untersuchung ist, das Wechselspiel zwischen chemischer Bindung, Struktur und Phasenstabilität für die Laves-Phasen auf der Grundlage genauer experimenteller Daten zu beleuchten. Dazu wurde ein umfassendes Forschungsprogramm von der Optimierung der Probenpräparation über die metallographische und kristallographische Charakterisierung bis hin zur Analyse der chemischen Bindung mit modernen quantenmechanischen Methoden durchgeführt.

2 Laves-Phasen

Die Zuordnung einer Verbindung zur Klasse der Laves-Phasen erfolgt auf der Grundlage ihrer Kristallstruktur. Die Kristallstrukturen der Laves-Phasen spiegeln die von GOLDSCHMIDT und LAVES [4] formulierten kristallchemischen Stabilitätskriterien wider (aus [5]):

1. *Raumprinzip*. Die Bausteine ordnen sich in der Kristallstruktur so an, dass der Raum am dichtesten ausgefüllt wird (Prinzip der dichten Packung).
2. *Symmetriepinzip*. Die Anordnung der Bausteine strebt nach einer möglichst hohen Symmetrie.
3. *Wechselwirkungsprinzip*. Die Anordnung erfolgt so, dass die einzelnen Bausteine mit möglichst vielen anderen Bausteinen in Wechselwirkung stehen (d. h. benachbart sind).

Obwohl die Kristallstrukturen der Laves-Phasen den drei oben genannten Kriterien weitestgehend entsprechen, werden Abweichungen von der nach dem Hartkugelmmodell erwarteten Geometrie beobachtet, die auf elektronische Effekte zurückzuführen sind.

Die Vielfalt an möglichen Komponenten, die teils stark ausgeprägten Homogenitätsbereiche der Laves-Phasen und die große Bandbreite der Bildungsenthalpien (von 0 bis -350 kJ/mol) zeigen, dass die chemische Bindung innerhalb der Familie der Laves-Phasen sehr facettenreich sein muss und allgemein gültige Stabilitätskriterien daher schwierig zu formulieren sind.

In diesem Kapitel werden die Kristallstrukturen der Laves-Phasen beschrieben. Dies schließt die Beschreibung der Realstrukturen, also Verzerrungen der Strukturen und Defekte (v. a. Punkt- und Flächendefekte) ein. Darüber hinaus werden Ansätze zur Beschreibung der Stabilität und chemischen Bindung von Laves-Phasen vorgestellt und diskutiert. Schließlich werden die in dieser Arbeit untersuchten chemischen Systeme näher erläutert.

2.1 Nomenklatur

In Summenformeln intermetallischer Phasen sollen die Komponenten nach Vorschlag der IUPAC in alphabetischer Reihenfolge angegeben werden. Häufig werden die Elemente in der Summenformel entsprechend ihrer Elektronegativität angeordnet, die allerdings bei Übergangsmetallen – je nach verwendeter Elektronegativitätsskala – manchmal nicht eindeutig ist. Von einer gewählten Reihenfolge darf abgewichen werden um Gemeinsamkeiten hervorzuheben.

In dieser Arbeit wird immer die Schreibweise AB_2 verwendet, d. h. die Elemente werden gemäß der Besetzung der A - und B -Teilstrukturen angeordnet. Diese Anordnung wird auch bei der Benennung der Zweistoffsysteme angewendet, z. B. Nb–Cr, wobei Nb die A -Teilstruktur in einer Laves-Phase $NbCr_2$ bildet. In ternären Phasen oder binären Phasen mit Homogenitätsbereich erfolgt die Anordnung der Elemente, die dasselbe Untergitter besetzen, in der Reihenfolge ihrer Gruppennummer, z. B. $Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$. Hier besetzen Cr und Co die B -Lagen statistisch; die runde Klammer zeigt an, dass sich die Mischbesetzung nur auf die B -Teilstruktur bezieht. Für binäre Verbindungen mit Homogenitätsbereich, in denen eine Atomsorte in beiden Teilstrukturen auftritt, wird häufig auch eine kürzere Schreibweise der Form $A_{1-x}B_{2+x}$ verwendet. Hier wird die A -Teilstruktur in einem B -reichen Kristall teilweise mit B -Atomen besetzt.

2.2 Kristallstrukturen

2.2.1 Einordnung der Kristallstrukturen

Die Kristallstrukturen der intermetallischen Verbindungen $MgZn_2$ (C14), $MgCu_2$ (C15) und $MgNi_2$ (C36) wurden in der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts in Arbeiten von FRIAUF [6, 7] sowie LAVES und WITTE [8] beschrieben. In der letztgenannten Arbeit wird die enge Verwandtschaft der drei Kristallstrukturen hervorgehoben, aufgrund derer SCHULZE [9] diese drei Strukturtypen unter dem Begriff Laves-Phasen zusammengefasst hat.

FRANK und KASPER [10, 11] ordneten die Kristallstrukturen der Laves-Phasen der Familie der tetraedrisch-dicht gepackten (*tcp*, tetrahedrally close packed) Strukturen zu. Dies sind dichte Kugelpackungen verschieden großer Kugeln in festen Zahlenverhältnissen. Laves-Phasen repräsentieren die Packungen von zwei unterschiedlich großen Kugelarten im Zahlenverhältnis 1:2 (groß:klein), AB_2 . Die Kristallstrukturen der *tcp*-Phasen haben folgende Eigenschaften [12]: Sie enthalten ausschließlich Tetraederlücken, wobei die Tetraeder mit Atomen auf den Ecken im Allgemeinen verzerrt sind (mit einem Verhältnis der längsten zu kürzesten Kante von höchstens ca. $4/3$) und es treten nur vier unterschiedliche Koordinationspolyeder auf. Dies sind die so genannten Frank-Kasper-Polyeder, die in Abbildung 2.1 dargestellt sind. Diese Polyeder haben 12, 14, 15 und 16 Ecken. Die Kristallstrukturen der Laves-Phasen stellen die einfachsten der *tcp*-Strukturen dar, da hier nur Polyeder der Koordinationszahlen 12 und 16 vorliegen. Das Frank-Kasper-Polyeder mit der Koordinationszahl 12 ist ein verzerrtes Ikosaeder, das der Koordinationszahl 16 ein vierfach überkappter Tetraederstumpf. Das große A -Atom ist dabei von vier A -Atomen und

zwölf B -Atomen umgeben, während das kleine B -Atom von sechs A -Atomen und sechs B -Atomen umgeben ist.

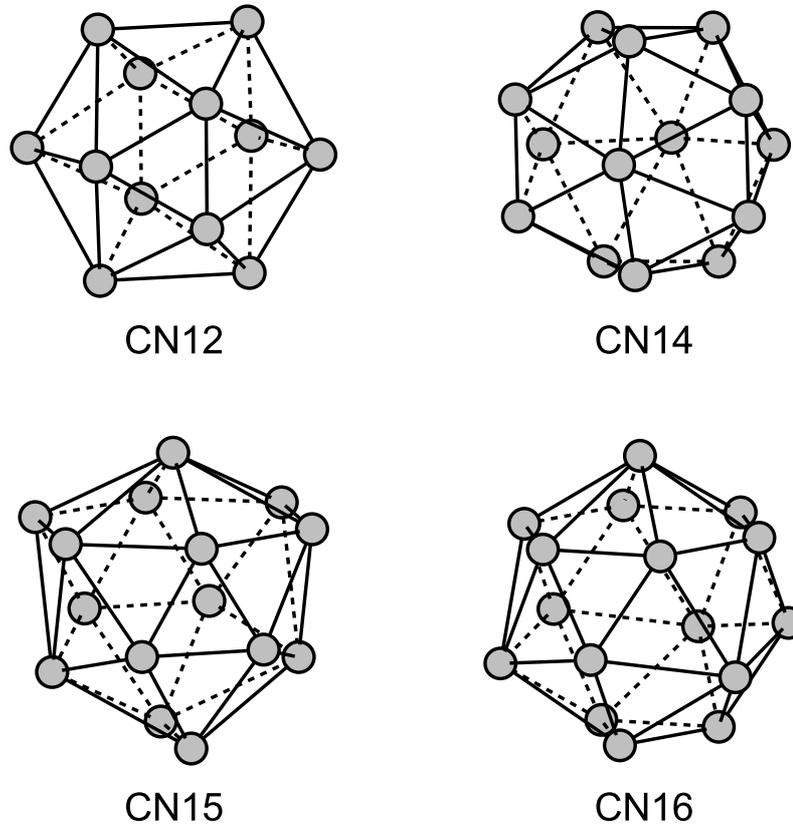


Abbildung 2.1: Frank-Kasper-Polyeder mit den Koordinationszahlen (CN) 12, 14, 15 und 16.

Viele Kristallstrukturen können als Stapelung zweidimensional-unendlich ausgehnter Strukturelemente, im einfachsten Fall ebener Netze, beschrieben werden. Eine solche Beschreibung ist auch für die Laves-Phasen möglich; das entsprechende Strukturelement wird in Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Analog zu den dichtesten Kugelpackungen gleich großer Kugeln, die von einer Reihe von Metallen realisiert werden, treten auch im Falle der Laves-Phasen unterschiedliche Stapelfolgen auf. Die häufigsten drei Stapelfolgen findet man in den Prototypen C14, C15 und C36 der Laves-Phasen. Darüber hinaus ist noch eine Vielzahl weiterer Stapelvarianten bekannt, die in ternären Systemen beobachtet wurden und mitunter eine lange Periodizität entlang der Stapelrichtung aufweisen. Die Kristallstrukturen einer Reihe solcher Phasen wurden von KOMURA erstmals systematisch beschrieben [13–21], sie heißen daher Komura-Phasen. Auch andere Autoren berichten über Stapelvarianten der Laves-Phasen [22–24] mit großer Translationsperiode.

Die Strukturtypen der Laves-Phasen können mit dem Prototyp, dem Strukturbericht-Symbol [25] oder dem Pearson-Symbol [26] bezeichnet werden. Insbesondere

zur Bezeichnung von komplizierten Stapelvarianten wird die von RAMSDELL eingeführte Notation [27] verwendet, in der die Anzahl der Schichten pro Elementarzelle und das Kristallsystem angegeben werden. Die verschiedenen Bezeichnungen für die Strukturtypen der Laves-Phasen und einiger Komura-Phasen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. In einigen Phasendiagrammen werden die Laves-Phasen mit dem Buchstaben λ bezeichnet, der Strukturtyp wird dann als Index angegeben (λ_1 : MgZn_2 , λ_2 : MgCu_2 , λ_3 : MgNi_2). In dieser Arbeit wird meist die Strukturbericht-Bezeichnung verwendet, die in der Literatur über Laves-Phasen weit verbreitet ist.

Tabelle 2.1: Bezeichnungen für die Stapelvarianten der Laves-Phasen und einiger Komura-Phasen.

Strukturtyp	Strukturbericht-Symbol	Pearson-Symbol	Ramsdell-Symbol
MgZn_2	C14	$hP12$	2H
MgCu_2	C15	$cF24$	3C
MgNi_2	C36	$hP24$	4H
$\text{Mg}(\text{Ni}_{0,45}\text{Cu}_{0,55})_2$	–	$hP36$	6H
$\text{Mg}(\text{Ag}_{0,03}\text{Zn}_{0,97})_2$	–	$hP48$	8H
$\text{Mg}(\text{Ag}_{0,07}\text{Zn}_{0,93})_2$	–	$hR54^a$	9R
$\text{Mg}(\text{Ag}_{0,10}\text{Zn}_{0,90})_2$	–	$hP60$	10H

^aDie Anzahl der Atome bezieht sich auf die konventionelle Elementarzelle.

Die Kristallstrukturen der Laves-Phasen und ihre Varianten lassen sich auf vielfältige Weise beschreiben, wobei jeweils unterschiedliche Aspekte hervorgehoben werden. Einige dieser Aspekte sind die enge Verwandtschaft der einzelnen Strukturtypen, die Möglichkeit der Strukturbeschreibung mit Hilfe der Stapelung ebener Netze, die dichte Raumerfüllung der Laves-Phasen, die lokale Umgebung der *A*- und *B*-Atome sowie die Darstellung der *A*- und *B*-Teilstrukturen. In den folgenden Abschnitten wird zunächst eine Strukturbeschreibung nach SAMSON vorgestellt und eine einheitliche Nomenklatur zur Beschreibung der Kristallstrukturen eingeführt. Weitere Systeme der Nomenklatur und alternative Möglichkeiten der Strukturbeschreibung werden diskutiert. Danach werden die Strukturtypen C14, C15 und C36 detailliert beschrieben.

2.2.2 Beschreibung der Kristallstrukturen nach Samson

Nach SAMSON [28] können die Kristallstrukturen der Laves-Phasen als dreidimensionale Parkettierung aus B_4 -Tetraedern und B_{12} -Tetraederstümpfen (Friauf-Polyeder¹⁾ 3.6^2) im Zahlenverhältnis 1:1 aufgefasst werden. Im Fall idealer Kristallstrukturen sind die B_4 -Tetraeder regulär. Die Kanten der Tetraederstümpfe sind gleich lang, sie entsprechen den Tetraederkanten. Die beiden Polyeder, deren Volumina sich dann wie 1:23 verhalten, füllen den Raum lückenlos ohne sich gegenseitig zu durchdringen. Die großen A -Atome liegen dabei in den Zentren der Friauf-Polyeder. Insgesamt spiegelt SAMSONS Beschreibung die Packung von Tetraedern als Charakteristikum der Kristallstrukturen der Laves-Phasen auf eine elegante Weise wider. Aus den B_4 - und AB_{12} -Einheiten lassen sich Schichtpakete aufbauen, die schließlich gestapelt werden um die dreidimensionalen Kristallstrukturen der Laves-Phasen zu erzeugen. Die Schichtpakete lassen sich aus den in Abbildung 2.2 dargestellten homoatomaren, ebenen Kagomé-Netzen (Schläfli-Symbol $3.6.3.6$)²⁾ aus B -Atomen und Dreiecksnetzen (3^6) aus A - oder B -Atomen aufbauen. Dreiecksnetze sind reguläre Netze (sie lassen sich auf ein einzelnes reguläres Polygon, das gleichseitige Dreieck, zurückführen), während Kagomé-Netze zu den archimedischen Netzen zählen (die aus unterschiedlichen regulären Polygonen, hier gleichseitige Dreiecke und reguläre Sechsecke, aufgebaut sind). Diese beiden Netze gehören zur Gruppe der 11 sogenannten Laves-Netze [29]. Ein Dreiecksnetz enthält einen Knoten, während ein Kagomé-Netz drei Knoten pro Elementarzelle enthält (s. Abbildung 2.6, S. 13). Die Konstruktion eines Schichtpakets wird in [11] beschrieben und ist in Abb. 2.3 dargestellt. Liegen die ebenen Netze parallel zur xy -Ebene, so sind diese folgendermaßen in z -Richtung gestapelt:

- a) Kagomé-Netz aus B -Atomen: $z = 0$
- b) 3^6 -Netz aus A -Atomen: $z = 3/8 \cdot h$
- c) 3^6 -Netz aus B -Atomen: $z = 1/2 \cdot h$
- d) 3^6 -Netz aus A -Atomen: $z = 5/8 \cdot h$
- e) Kagomé-Netz aus B -Atomen: $z = h$

Dabei entspricht h dem Abstand zweier benachbarter Kagomé-Netze und damit der Höhe eines Schichtpakets. Die A -Atome liegen ober- und unterhalb der Sechsecke der Kagomé-Netze, die B -Atome im 3^6 -Netz ober- und unterhalb der Dreiecke.

¹⁾Einige Autoren, darunter auch SAMSON selbst, bezeichnen das Frank-Kasper-Polyeder mit der Koordinationszahl 16 als Friauf-Polyeder.

²⁾Das Schläfli-Symbol eines Netzes gibt die Abfolge der Polygone an einem gemeinsamen Knoten (d. h. einer gemeinsamen Ecke) an. Jeder Knoten eines Kagomé-Netzes ist die gemeinsame Ecke zweier Dreiecke und zweier Sechsecke, die sich abwechseln. In einem 3^6 -Netz ist jeder Knoten die gemeinsame Ecke von sechs Dreiecken.

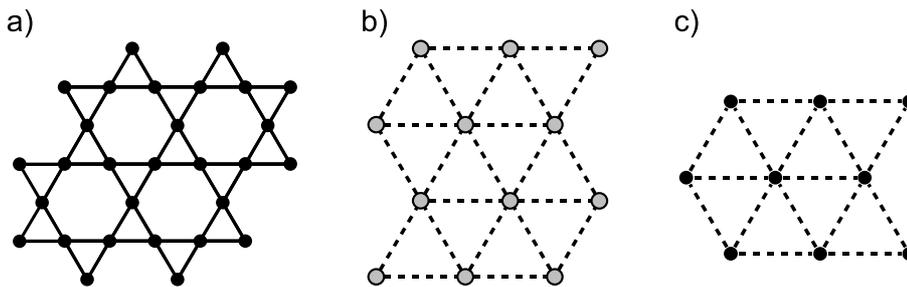


Abbildung 2.2: Ebene Atomschichten in den Kristallstrukturen der Laves-Phasen: a) Kagomé-Netz (3.6.3.6) aus B -Atomen; b) Dreiecksnetz (3^6) aus A - und c) aus B -Atomen. Die Kantenlänge der Dreiecksnetze ist doppelt so groß wie die der Kagomé-Netze.

Innerhalb eines Schichtpakets bilden die A -Atome ein gewelltes Honigwabennetz 6^3 (Abb. 2.3.d). Die beiden Kagomé-Netze, die das Schichtpaket begrenzen, sind so gegeneinander verschoben, dass ein Dreieck im Kagomé-Netz bei $z = h$ über einem Sechseck im Kagomé-Netz bei $z = 0$ liegt. Das heißt auch, dass benachbarte Schichtpakete gegeneinander verschoben sind. Wie Abbildung 2.3 zu entnehmen ist entspricht die Höhe h eines Schichtpakets der doppelten Höhe eines B_4 -Tetraeders. Die hier beschriebenen Schichtpakete werden im folgenden als Samson-Schichtpakete bezeichnet.

Polytype Strukturen können als Stapelvarianten eines gemeinsamen strukturellen Motivs beschrieben werden – im Falle der Laves-Phasen ist dies das Samson-Schichtpaket. Die Elementarzellen der Strukturtypen C14, C15³⁾ und C36 enthalten 2, 3 bzw. 4 Samson-Schichtpakete (vgl. die Ramsdell-Symbole in Tab. 2.1). Ein Samson-Schichtpaket trägt zwei Formeleinheiten AB_2 pro Elementarzelle bei. Die Stapelung der Samson-Schichtpakete in den Strukturtypen C14, C15 und C36 ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

Aus der Geometrie der Polyeder im Samson-Schichtpaket lassen sich die interatomaren Abstände in den Kristallstrukturen der Laves-Phasen berechnen⁴⁾. In Abschnitt 2.2.5 (S. 18) ist angegeben, wie diese Abstände durch eine geometrische Analyse der Kristallstruktur des C15-Typs bestimmt werden können. Zwischen den B -Atomen in den Kagomé-Netzen tritt der kürzeste interatomare Abstand $d_{\min} = d(B-B)$ auf, dieser entspricht $a_{\text{hex}}/2$ im Falle der hexagonalen Laves-Phasen und $a_{\text{cub}}/(2\sqrt{2})$ für den C15-Typ. Innerhalb der 3^6 -Netze ist der inter-

³⁾Rhomboedrisch mit hexagonalen Achsen aufgestellt. Die c -Achse ist dann parallel zur Stapelrichtung.

⁴⁾Diese Rechnungen sind nur im Falle der idealen Kristallstrukturen gültig, in denen jeweils alle nächsten $A-A$ -, $A-B$ - und $B-B$ -Abstände gleich lang sind. Dies ist für den C15-Typ immer der Fall, während in den C14- und C36-Phasen im Allgemeinen Abweichungen von den nach dem Hartkugelmodell erwarteten Geometrien auftreten (s. Abschnitt 2.2.9, S. 29).

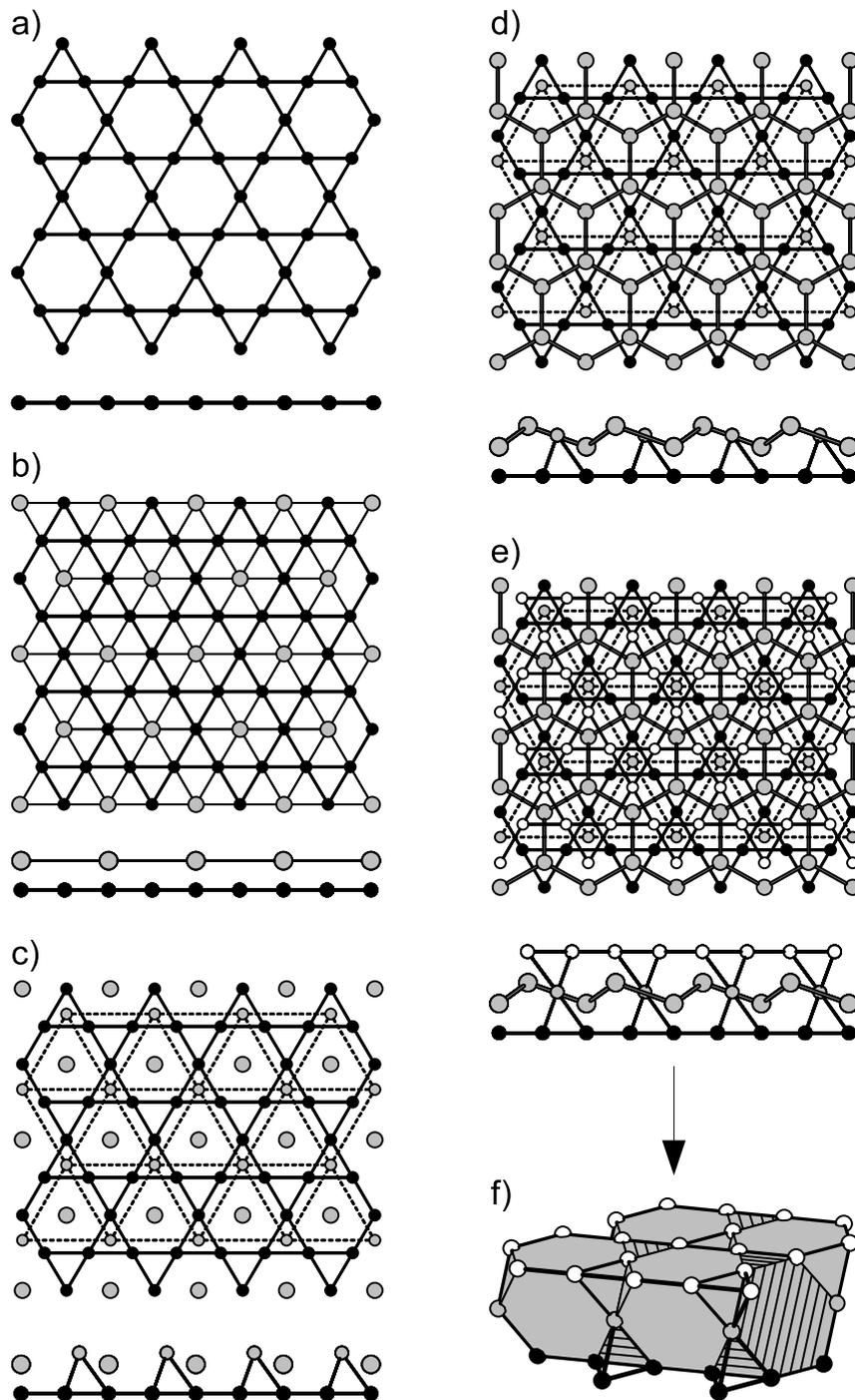


Abbildung 2.3: Aufbau eines Schichtpakets aus B_4 -Tetraedern und AB_{12} -Einheiten. Dargestellt ist jeweils die Aufsicht und die Seitenansicht. Das Schichtpaket wird durch Aufeinanderstapeln von ebenen Netzen erzeugt: a) 3.6.3.6-Netz aus B -Atomen; b) 3^6 -Netz aus A -Atomen; c) 3^6 -Netz aus B -Atomen; d) 3^6 -Netz aus A -Atomen; e) 3.6.3.6-Netz aus B -Atomen; f) perspektivische Darstellung des Schichtpakets. Die Farben kennzeichnen die z -Koordinate des jeweiligen ebenen Netzes: schwarz: $z = 0$, grau: $3/8h \leq z \leq 5/8h$, weiß: $z = h$.

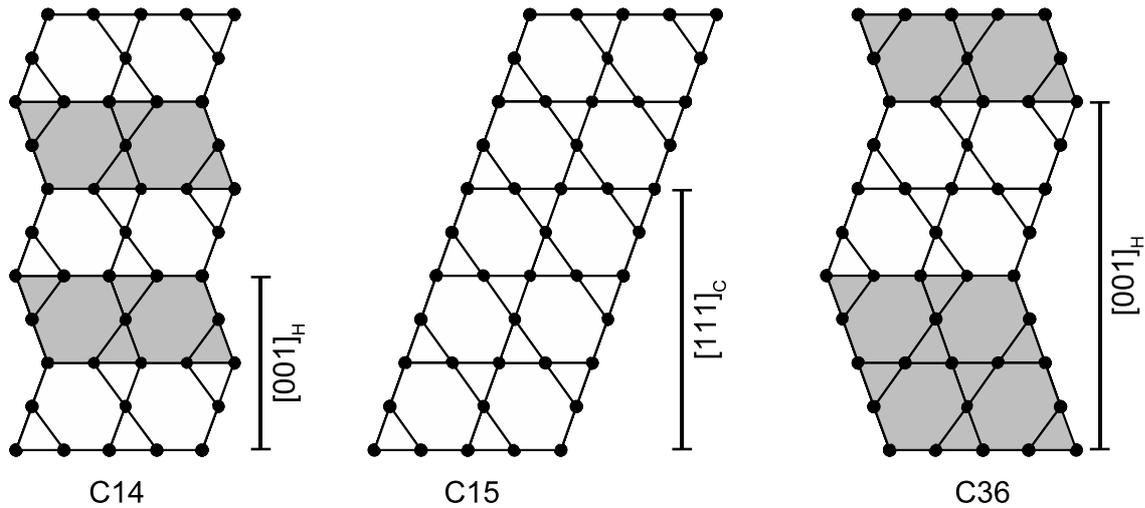


Abbildung 2.4: Stapelung und Orientierung von Samson-Schichtpaketen in den Polytypen der Laves-Phasen; die Kristallstrukturen von C14, C15 und C36 enthalten 2, 3 und 4 Samson-Schichtpakete pro Elementarzelle. Gleich orientierte Schichtpakete sind in gleicher Farbe dargestellt.

atomare Abstand doppelt so groß. Die Höhe h eines Samson-Schichtpakets beträgt $2\sqrt{2/3} \cdot d_{\min}$. Die Zentren zweier benachbarter Friauf-Polyeder sind $\sqrt{3/2} \cdot d_{\min}$ voneinander entfernt, dies entspricht dem Abstand zwischen zwei A -Atomen $d(A-A)$. Daraus ergibt sich das Radienverhältnis der Atome in den Laves-Phasen zu $d(A-A)/d(B-B) = \sqrt{3/2} \approx 1,225$. Der Abstand eines A -Atoms zum nächsten B -Atom beträgt $d(A-B) = \sqrt{22}/4 \cdot d_{\min} \approx 1,173 \cdot d_{\min}$. Dieser Abstand ist größer als die Summe der Atomradien $(d(A-A) + d(B-B))/2 \approx 1,112 \cdot d_{\min}$, so dass sich die beiden Teilstrukturen im Hartkugelmodell nicht berühren.

Die Raumerfüllung der Laves-Phasen ergibt sich aus dem Radienverhältnis und der Zusammensetzung AB_2 zu $(4\sqrt{2} + 3\sqrt{3})\pi/48 \approx 0,71$. Sie ist also etwas geringer als die Raumerfüllung der dichtesten Kugelpackungen von $\pi/\sqrt{18} \approx 0,74$ [30].

Aus den bisher vorgestellten geometrischen Überlegungen geht hervor, dass die interatomaren Abstände in den idealen Kristallstrukturen der Laves-Phasen in der ersten Koordinationssphäre gleich sein sollten. Die Kristallstrukturen unterscheiden sich aber in der Fernordnung, die sich in Unterschieden im Abstandsspektrum jenseits der ersten Koordinationssphäre der A - und B -Atome äußert. In Abbildung 2.5 sind Histogramme der auf d_{\min} normierten interatomaren Abstände der Strukturtypen C15, C14 und C36 dargestellt. Um die Polytypen vergleichen zu können beziehen sich die Häufigkeiten auf eine Formeleinheit AB_2 .

Die kürzesten drei Abstände treten in allen drei Kristallstrukturen mit der gleichen Häufigkeit auf, da die erste Koordinationssphäre sowohl der A - als auch der

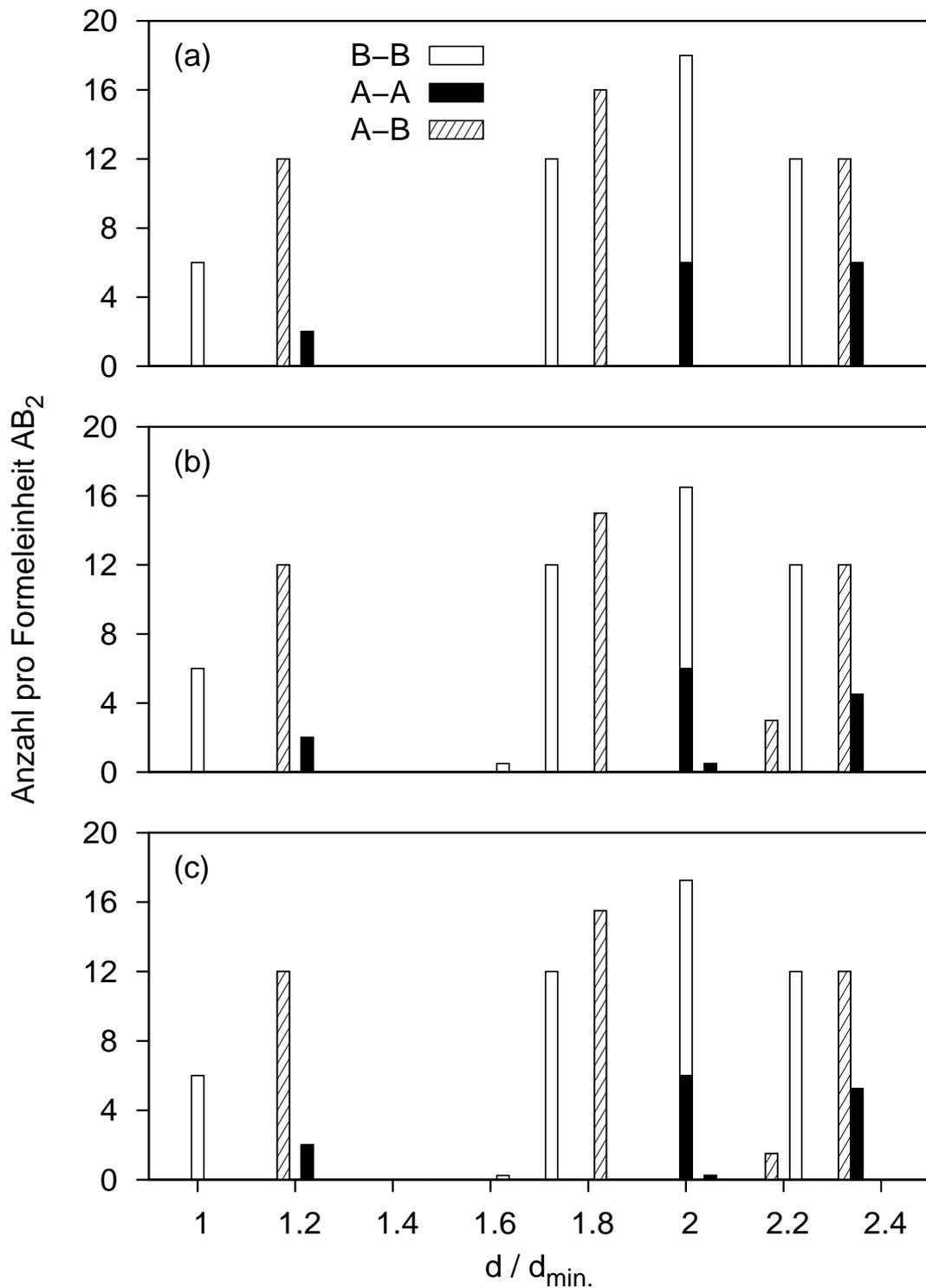


Abbildung 2.5: Histogramme der auf d_{\min} normierten interatomaren Abstände in den Polytypen (a) C15, (b) C14 und (c) C36. Die Beiträge der unterschiedlichen Typen (A-A, A-B oder B-B) zur Gesamtzahl für einen Abstand sind angegeben.

B -Atome in Bezug auf die interatomaren Abstände⁵⁾ in allen Polytypen der Laves-Phasen gleich ist. Die Histogramme unterscheiden sich erst ab Abständen oberhalb von ca. $1,6 \cdot d_{\min}$. Dies entspricht der Höhe einer Samson-Schicht ($2\sqrt{2/3} \cdot d_{\min} \approx 1,633 \cdot d_{\min}$). Da das Samson-Schichtpaket allen Polytypen der Laves-Phasen gemein ist, werden unterschiedliche interatomare Abstände erst durch verschiedene Anordnungen von Samson-Schichtpaketen erzeugt. Dies gilt ebenfalls nur im Fall idealisierter Strukturparameter.

2.2.3 Nomenklatur zur Beschreibung der Kristallstrukturen

Die homoatomaren, ebenen Netze können mit Hilfe einer einheitlichen Nomenklatur benannt werden, die von PEARSON [26] vorgeschlagen und in ähnlicher Weise von ALLEN *et al.* [31] sowie JOHNSTON und HOFFMANN [32] und verwendet wurde. In dieser Arbeit wird ebenfalls eine modifizierte Variante dieser Notation benutzt. In Tabelle 2.2 werden die verschiedenen Nomenklatorsysteme verglichen.

Tabelle 2.2: Vergleich der Nomenklatorsysteme zur Bezeichnung der Netze in den Kristallstrukturen der Laves-Phasen.

Atom- sorte	Schläfli- Symbol	diese Arbeit	ALLEN	J & H ^a	PEARSON ^b
A	3^6	A	α	A	A
		B	β	C	C
		C	γ	B	B
B	3^6	a	a	\underline{A}	\underline{A}
		b	b	\underline{C}	\underline{C}
		c	c	\underline{B}	\underline{B}
B	3.6.3.6	α	A	α	α
		β	B	γ	γ
		γ	C	β	β

^aJOHNSTON und HOFFMANN.

^bDie Symbole bezeichnen die Topologie und Lage der Netze. Für binäre Verbindungen können die Netze, deren Knoten mit der in der Formel zuerst genannten Atomsorte besetzt werden, durch Unterstreichen hervorgehoben werden.

Die aus den (kleinen) B -Atomen aufgebauten Netze werden mit kleinen Buchstaben bezeichnet⁶⁾, die Netze aus (großen) A -Atomen mit Großbuchstaben. Grie-

⁵⁾Die Anordnung der A, B -Atome auf den Ecken der Koordinationspolyeder der B -Atome kann sich unterscheiden, s. Abschnitt 2.2.5 bis 2.2.7, S. 18ff.

⁶⁾Nach PEARSON werden 6^3 -Netze mit kleinen Buchstaben bezeichnet, die in den Kristallstrukturen der Laves-Phasen jedoch nicht auftreten. Daher werden hier große und kleine Buchstaben zur Unterscheidung großer A - und kleiner B -Atome verwendet.

chische Buchstaben bezeichnen Kagomé-Netze, während 3^6 -Netze durch lateinische Buchstaben gekennzeichnet sind. Die Stellung des Buchstabens im Alphabet kennzeichnet die Lage der Knoten der Netze (entsprechend den Atompositionen) relativ zum Ursprung einer hexagonalen Elementarzelle. Die Atompositionen der kubischen Laves-Phasen (MgCu₂-Typ, C15) lassen sich in der rhomboedrischen Aufstellung mit hexagonalen Achsen angeben. Die Atompositionen in den einzelnen Netzen sind gegeben durch **A**, $\mathbf{a} = (0, 0, z)$; **B**, $\mathbf{b} = (2/3, 1/3, z)$; **C**, $\mathbf{c} = (1/3, 2/3, z)$ (3^6 -Netze) und $\alpha = (1/2, 0, z)$; $\beta = (1/6, 1/3, z)$; $\gamma = (5/6, 2/3, z)$ (3.6.3.6-Netze). Die Lage der 3^6 - und 3.6.3.6-Netze in der hexagonalen Elementarzelle ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

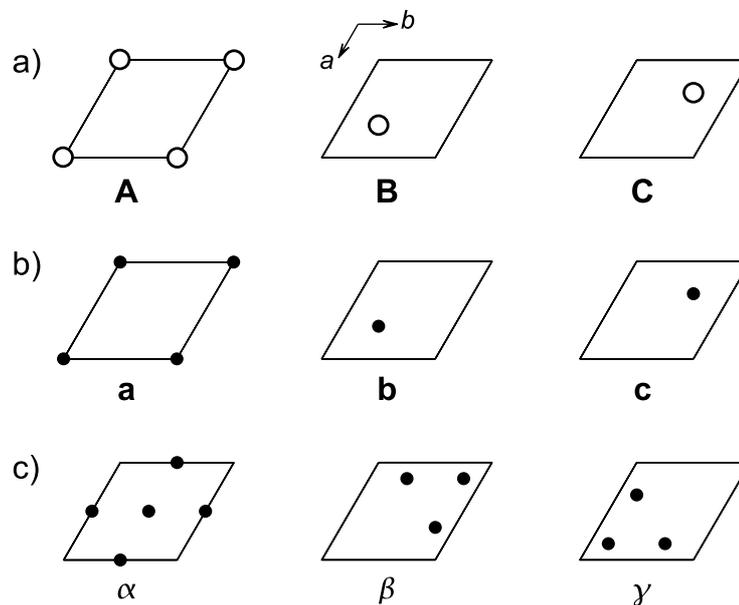


Abbildung 2.6: Lage der a) *A*- und b) *B*-Atome in 3^6 -Netzen sowie c) der *B*-Atome in 3.6.3.6-Netzen mit Angabe der Bezeichnung (nach [13]); große, offene Kreise: *A*-Atome, kleine, gefüllte Kreise: *B*-Atome.

Ein Vergleich der fraktionellen Koordinaten zeigt, dass die Netze **B** und **C** um $\frac{1}{3}[\bar{1}10]$ bzw. $\frac{2}{3}[\bar{1}10]$ vom Ursprung der hexagonalen Elementarzelle verschoben sind. Dies gilt analog für die Netze aus *B*-Atomen. Mit Hilfe dieses Koordinatensatzes können sämtliche Stapelvarianten der Laves-Phasen beschrieben werden. Die ebenen Netze werden entlang z gestapelt, wobei die in Abbildung 2.7 schematisch dargestellten Regeln gelten.

Die Kristallstrukturen des C14-, C15- und C36-Typs mit Angabe des Stapelfolge-Symbols sind in Abb. 2.8 gegenübergestellt. Aus dem Stapelfolge-Symbol kann das Jagodzinski-Wyckoff-Symbol [33] an Hand der Positionen der Kagomé-Netze abgeleitet werden: Ein Kagomé-Netz erhält das Symbol h (c), wenn das darüber und das darunter liegende Kagomé-Netz gleiche (unterschiedliche) Stapelfolge-Symbole ha-

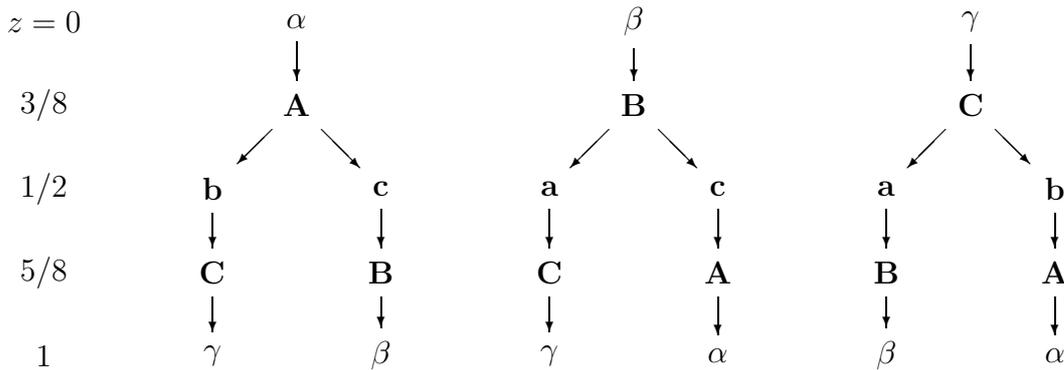


Abbildung 2.7: Mögliche Stapelfolgen von Kagomé- und 3^6 -Netzen in den Kristallstrukturen der Laves-Phasen. Der Parameter z ist als Bruchteil des Abstands zweier benachbarter Kagomé-Netze angegeben.

ben. Für die Kristallstrukturen des C14-, C15- und C36-Typs lauten das vollständige Stapelfolge-Symbol, die Positionen der Kagomé-Netze und das entsprechende Jagodzinski-Wyckoff-Symbol:

$$\begin{aligned}
 \text{C14: } & \dots \mathbf{a B} \beta \mathbf{B a C} \gamma \mathbf{C} \dots & \rightarrow & \dots \beta \gamma \dots & \rightarrow & h \\
 \text{C15: } & \dots \mathbf{a C} \gamma \mathbf{C b A} \alpha \mathbf{A c B} \beta \mathbf{B} \dots & \rightarrow & \dots \gamma \alpha \beta \dots & \rightarrow & c \\
 \text{C36: } & \dots \alpha \mathbf{A c B} \beta \mathbf{B c A} \alpha \mathbf{A b C} \gamma \mathbf{C b A} \dots & \rightarrow & \dots \alpha \beta \alpha \gamma \dots & \rightarrow & ch
 \end{aligned}$$

Die hier vorgestellte Nomenklatur und die Beschreibung der Kristallstrukturen als Stapelung ebener Netze erweitert die Beschreibung mit Hilfe von Samson-Schichtpaketen dahingehend, dass sie – durch Angabe der Atompositionen – eine kristallographische Beschreibung der Strukturen enthält. Die Wahl der Stapelfolgesymbole erfolgte so, dass die Abfolge die Atompositionen in einer konventionell aufgestellten Elementarzelle⁷⁾ entsprechend dem Programm STRUCTURE TIDY [P6] erzeugen.

Die Samson-Schichten werden von zwei Kagomé-Netzen (entsprechend griechischen Buchstaben) begrenzt, ihre Anzahl in der Elementarzelle entspricht daher der Anzahl der Kagomé-Netze. Die Buchstaben α , β oder γ spiegeln die Position bezüglich des Ursprungs der hexagonalen Elementarzelle wider. Die Höhe h einer Samson-Schicht entspricht $c/2$, $c_H/3$ und $c/4$ für C14, C15 bzw. C36.

KOMURA [13] hat sechs fundamentale Schichtpakete zur Beschreibung der Stapelfolge der Laves-Phasen vorgeschlagen, die aus zwei 3^6 -Netzen aus A-Atomen, einem Kagomé-Netz und einem 3^6 -Netz aus B-Atomen aufgebaut sind. Da die A-Atome immer ober- und unterhalb der Sechsecke der Kagomé-Netze liegen (z. B. mit

⁷⁾Im Falle von C15 werden die Atompositionen in einer obers-rhomboedrischen Zelle mit hexagonalen Achsen erzeugt.

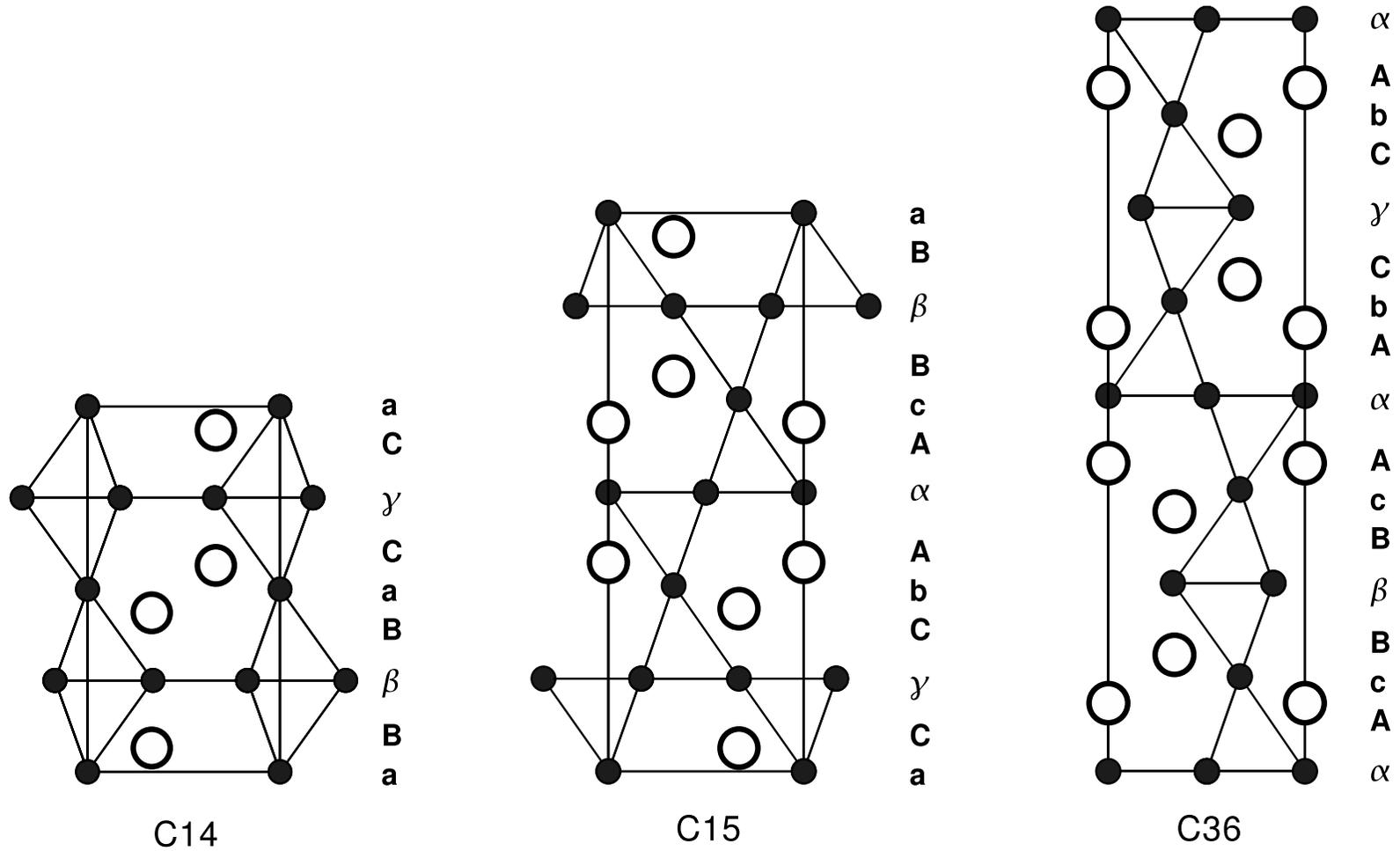


Abbildung 2.8: Darstellung der Kristallstrukturen der Laves-Phasen mit Angabe der Stapelfolge. Große, offene Kreise: *A*-Atome, kleine Kreise: *B*-Atome. Die Atompositionen und *B*-*B*-Bindungen sind auf die $(2\bar{1}0)$ -Ebene projiziert, die Blickrichtung ist $[\bar{1}00]$. Erläuterung der Symbole: siehe Text.

der Folge $\mathbf{A} \alpha \mathbf{A}$), sind die sechs Schichten eindeutig durch die Abfolge der Netze aus B -Atomen bestimmt. Zu jeder der drei möglichen Position eines Kagomé-Netzes existieren zwei Orientierungen des 3^6 -Netzes aus B -Atomen, z. B. Kagomé-Netz $\alpha \rightarrow 3^6$ -Netz \mathbf{b} oder \mathbf{c} (s. Abbildung 2.7). Zur Unterscheidung von den ebenen Netzen werden die fundamentalen Schichtpakete hier mit kursiven Großbuchstaben A, A', B, \dots bezeichnet⁸⁾. Die Stapelfolgesymbole der sechs fundamentalen Schichten sind

$$\begin{aligned} A &= \mathbf{A} \alpha \mathbf{A} \mathbf{c} & A' &= \mathbf{A} \alpha \mathbf{A} \mathbf{b} \\ B &= \mathbf{B} \beta \mathbf{B} \mathbf{a} & B' &= \mathbf{B} \beta \mathbf{B} \mathbf{c} \\ C &= \mathbf{C} \gamma \mathbf{C} \mathbf{b} & C' &= \mathbf{C} \gamma \mathbf{C} \mathbf{a} \end{aligned}$$

Die sechs fundamentalen Schichtpakete sind in Abbildung 2.9 dargestellt. Wie der Abbildung zu entnehmen ist enthält ein fundamentales Schichtpaket zwei Formel-einheiten AB_2 pro Elementarzelle.

KOMURAS Nomenklatur eignet sich gut zur Beschreibung von Stapelvarianten der Laves-Phasen, aber auch von Stapelfehlern, bei denen die Ordnung innerhalb der fundamentalen Schichtpakete erhalten bleibt.

FRANK und KASPER [11] verwenden zur Beschreibung der Stapelfolge die Symbole Δ und ∇ , die die Orientierung der Dreiecke im Kagomé-Netz angeben, die durch B -Atome in 3^6 -Netzen überkappt werden. Dabei besteht folgender Zusammenhang mit den sechs fundamentalen Schichten: $A, B, C \rightarrow \Delta$ und $A', B', C' \rightarrow \nabla$. Die Angaben der Stapelfolge in den drei Polytypen C14, C15 und C36 gemäß den hier vorgestellten Systemen sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Stapelfolge der Laves-Phasen nach verschiedenen Systemen der Nomenklatur.

Strukturtyp	Abfolge der Kagomé-Netze	Jagodzinski-Wyckoff-Symbol	KOMURA	FRANK und KASPER
MgZn ₂ (C14)	$\dots\beta\gamma\dots$	h	BC'^a	$\Delta\nabla$
MgCu ₂ (C15)	$\dots\alpha\beta\gamma\dots$	c	ABC	Δ
MgNi ₂ (C36)	$\dots\alpha\beta\alpha\gamma\dots$	hc	$AB'A'C$	$\Delta\nabla\nabla\Delta$

^aKOMURA gibt die Stapelfolge mit AB' an, wobei die Atomlageparameter jedoch nicht in der Standardaufstellung angegeben werden.

2.2.4 Beschreibung der Kristallstrukturen als Stapelfolge von 3^6 - und 5^3 /3.5.3.5-Netzen

Neben der verbreiteten Beschreibung der Kristallstrukturen der Laves-Phasen als Stapelungen von Kagomé- und 3^6 -Netzen gibt es noch eine weitere, die auf der

⁸⁾Anstelle der Buchstaben A, B und C verwenden einige Autoren auch X, Y und Z .

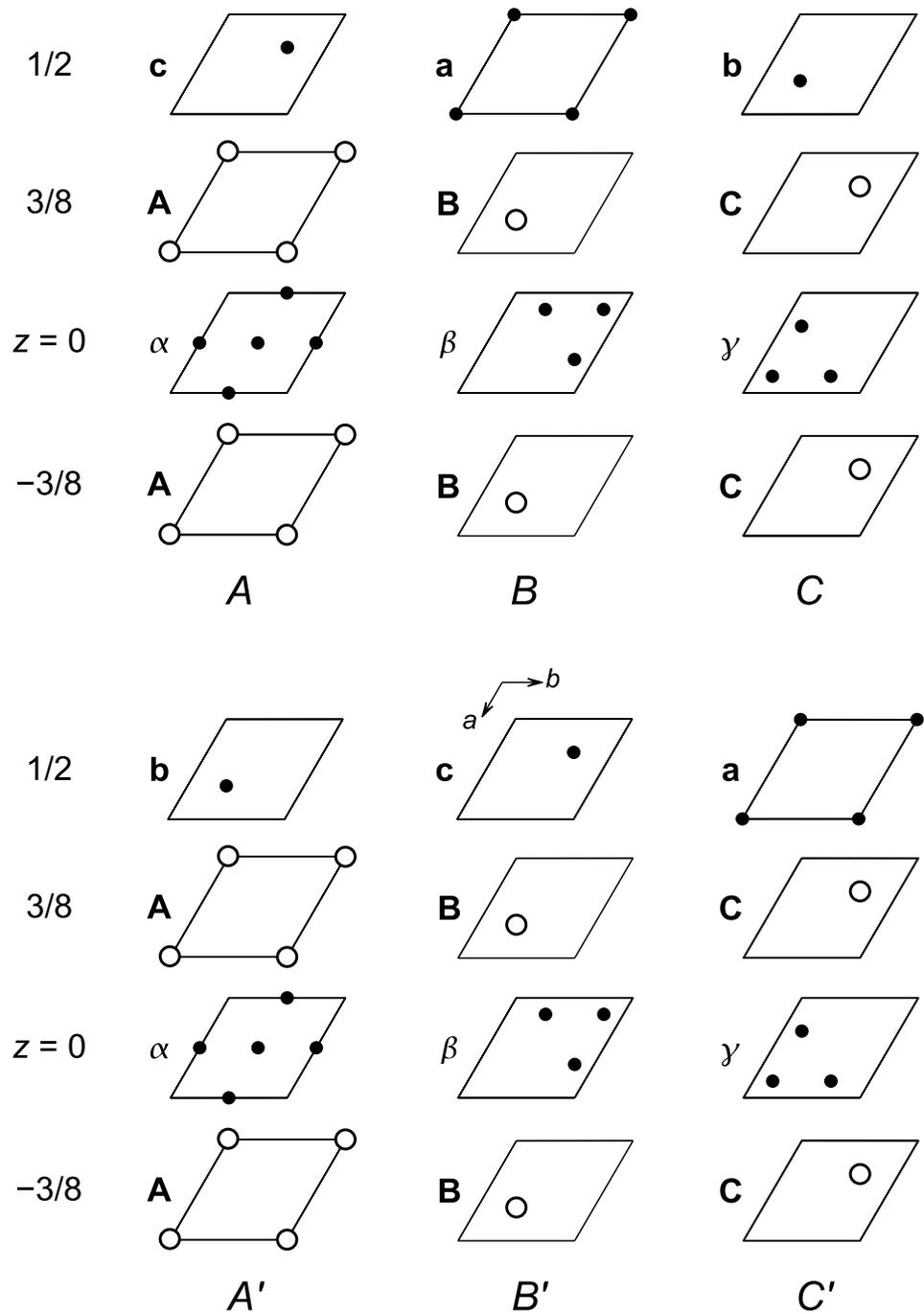


Abbildung 2.9: Sechs fundamentale Schichtpakete, jeweils aufgebaut aus einem Kagomé-Netz und drei 3^6 -Netze (nach [13]) mit Angabe des Stapelfolgesymbols. Der Parameter z ist als Bruchteil des Abstands zweier Kagomé-Netze angegeben. Große, offene Kreise: A-Atome, kleine, gefüllte Kreise: B-Atome.

Stapelung ebener Netze der Topologie $5^3.3/3.5.3.5$ und 3^6 beruht [11, 34]. In Abbildung 2.10 sind Projektionen dieser Netze auf die (110)-Ebene für die Strukturtypen C15, C14 und C36 dargestellt.

Die Knoten der 3^6 -Netze sind ausschließlich mit B -Atomen besetzt, während die inäquivalenten Knoten in den $5^3.3/3.5.3.5$ -Netzen mit A - und B -Atomen besetzt sind. Die A -Atome besetzen die Knoten mit $5^3.3$ -Konfiguration, während die $3.5.3.5$ -Knoten mit B -Atomen besetzt werden. Die $5^3.3/3.5.3.5$ -Netze liegen in (110), die 3^6 -Netze liegen im Abstand $d(B-B)_{\min}/2$ (s. Abschnitt 2.2.2, S. 7) parallel dazu. Die 3^6 -Netze sind nicht regulär, sondern die Dreiecke sind lediglich gleichschenkelig, wobei sich die beiden Seitenlängen wie $1 : \frac{1}{2}\sqrt{3}$ verhalten. Die Strukturtypen C14, C15 und C36 unterscheiden sich in der Anordnung der Drei- und Fünfecke in den $5^3.3/3.5.3.5$ -Netzen, nicht jedoch in der Stapelfolge der $5^3.3/3.5.3.5$ - und 3^6 -Netze.

Nachdem nun eine einheitliche Nomenklatur zur Beschreibung der Kristallstrukturen vorgestellt und die enge Verwandtschaft der Strukturtypen C14, C15 und C36 dargelegt wurde, werden in den folgenden Abschnitten die Kristallstrukturen im Einzelnen beschrieben.

2.2.5 Der MgCu_2 -Typ (C15)

Der Prototyp des C15-Strukturtyps, MgCu_2 , kristallisiert im kubisch-flächenzentrierten Bravaisgitter in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Dabei sind alle A - bzw. B -Atome (Mg bzw. Cu) symmetrieäquivalent. Der Vergleich mit anderen Strukturtypen der Laves-Phasen wird erleichtert, wenn die Kristallstruktur in der rhomboedrischen Aufstellung mit hexagonalen Achsen beschrieben wird. Die Atomlageparameter des C15-Typs sind in Tabelle 2.4 sowohl für die kubische Standardaufstellung als auch für die rhomboedrische Aufstellung angegeben. Die im vorherigen Abschnitt eingeführten Stapelfolgesymbole werden darin den kristallographischen Lagen zugeordnet.

In Abbildung 2.11 ist die kubische Elementarzelle und das Verknüpfungsmuster der B -Atome dargestellt. Der Ursprung der Elementarzelle ist der Übersicht halber um $-(1/8, 1/8, 1/8)$ gegenüber der kubischen Standardaufstellung verschoben. Diese Darstellung entspricht der alternativen Aufstellung (Origin Choice 1) der Elementarzelle. Die A -Atome sind angeordnet wie die Kohlenstoffatome im Diamant. Die B -Atome bilden ein dreidimensional-unendliches Netz aus eckenverknüpften Tetraedern. Die Zentren der leeren B_4 -Tetraeder sind dabei ebenfalls wie die Kohlenstoffatome im Diamant angeordnet. Im rechten Teil der Abbildung sind das Verknüpfungsmuster der B_4 -Tetraeder sowie die Stapelung der Kagomé-Netze schematisch dargestellt. Die im Ausschnitt des B -Netzes eingezeichnete Zelle entspricht

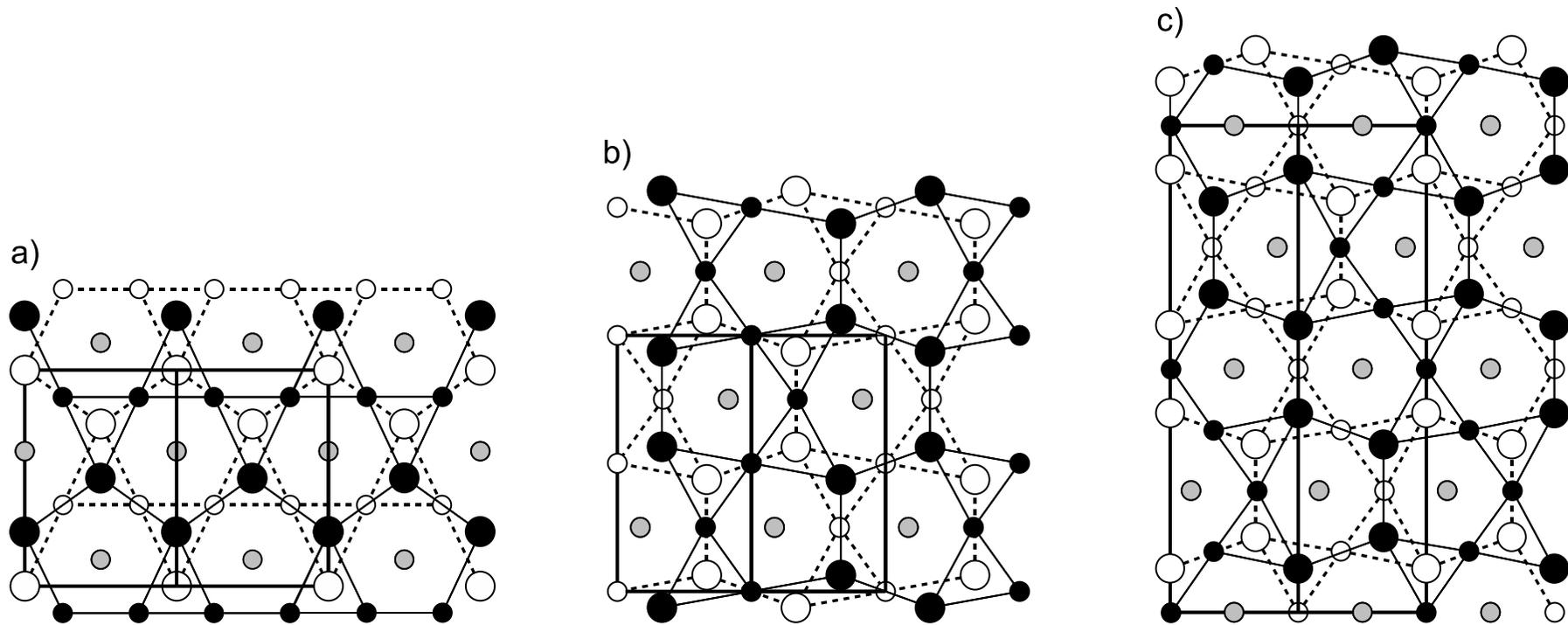


Abbildung 2.10: $5^3.3/3.5.3.5$ - und 3^6 -Netze in den Kristallstrukturen der Laves-Phasen (a) C15, (b) C14 und (c) C36. Die Atompositionen (große Kreise: A -Atome, kleine Kreise: B -Atome) und Kanten der Elementarzelle sind auf (110) projiziert, die Farben geben den Abstand der Netze bezüglich der (110) -Ebene $z_{(110)}$ in Einheiten des kürzesten B - B -Abstandes an: weiß, gestrichelte Linien: $5^3.3/3.5.3.5$ -Netze, $z_{(110)} = 0$; grau: 3^6 -Netze, $z_{(110)} = \pm 1/2$; schwarz, durchgezogene dünne Linien: $5^3.3/3.5.3.5$ -Netze, $z_{(110)} = \pm 1$.

Tabelle 2.4: Atomkoordinaten des C15-Strukturtyps in kubischer und rhomboedrischer Aufstellung mit hexagonalen Achsen.

kubische Aufstellung: $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227), Origin Choice 2, $Z = 8$							
Atom	Lage ^a	Symmetrie ^b	x	y	z		
<i>B1</i>	$16c$	$\bar{3}m$	0	0	0		
<i>A1</i>	$8b$	$\bar{4}3m$	$3/8$	$3/8$	$3/8$		
rhomboedrische Aufstellung ^c : $R\bar{3}m$ (Nr. 166), $Z = 6$, $c/a = \sqrt{6}$							
Atom	Lage	Symmetrie	x	y	z	ideal	Symbol ^d
<i>B1</i>	$9d$	$.2/m$	$1/2$	0	$1/2$		α, β, γ
<i>A1</i>	$6c$	$3m$	0	0	z	$z = 5/8$	A, B, C
<i>B2</i>	$3a$	$\bar{3}m$	0	0	0		a, b, c

^aWyckoff-Position.

^bLagensymmetrie.

^cObvers-rhomboedrische Aufstellung mit hexagonalen Achsen

$$(\vec{a}_h, \vec{b}_h, \vec{c}_h) = (\vec{a}_c, \vec{b}_c, \vec{c}_c) \mathbf{P} \quad \text{mit} \quad \mathbf{P} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 1 \end{pmatrix}$$

^dStapelfolgesymbol, siehe Text.

der Elementarzelle in der Standardaufstellung (Origin Choice 2). Die Stapelung der Kagomé-Netze erfolgt in der C15-Struktur entlang $\langle 111 \rangle$, in der Abbildung wurde die Richtung $[\bar{1}11]$ ausgewählt. Die *A*-Atome liegen je $\sqrt{3}a/8$ ober- und unterhalb der Mitten der Sechsecke der Kagomé-Netze (vgl. Abb. 2.3), sie wurden in dieser Darstellung der Übersicht halber weggelassen.

Wegen der festgelegten Atompositionen im C15-Typ sind die B_4 -Tetraeder und Friauf-Polyeder regulär, d. h. die interatomaren Abstände können mit Hilfe der im Abschnitt 2.2.2 angegebenen Formeln berechnet werden. Eine geometrische Analyse der interatomaren Abstände in der C15-Struktur wird von SCHULZE [9] angegeben. Dazu wird ein Schnitt durch die (110)-Ebene der kubischen Elementarzelle betrachtet. Die Atomanordnung in diesem Schnitt ist in Abbildung 2.12 dargestellt.

In Einheiten des Gitterparameters a der kubischen Elementarzelle sind die interatomaren Abstände gegeben durch:

$$d(B-B) = \frac{a}{2\sqrt{2}} \quad (2.1)$$

$$d(A-A) = \frac{a\sqrt{3}}{4} = d(B-B) \cdot \sqrt{\frac{3}{2}} \quad (2.2)$$

$$d(A-B) = \frac{a\sqrt{11}}{8} = d(B-B) \cdot \frac{\sqrt{22}}{4} \quad (2.3)$$

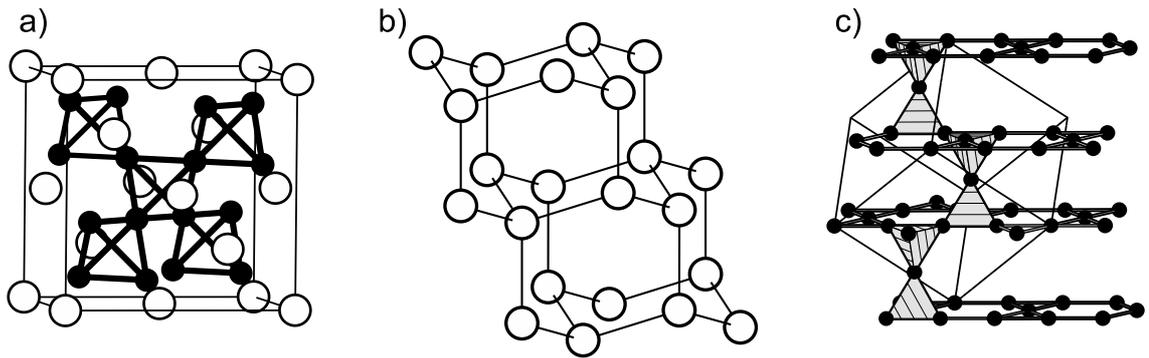


Abbildung 2.11: a) Elementarzelle (Origin Choice 1) des C15-Strukturtyps (große, offene Kreise: A, kleine Kreise: B); b) Ausschnitt aus dem diamantartigen A-Netz; c) schematische Darstellung des B-Tetraedernetzes mit Betonung der darin enthaltenen Kagomé-Netze (Elementarzelle: Origin Choice 2).

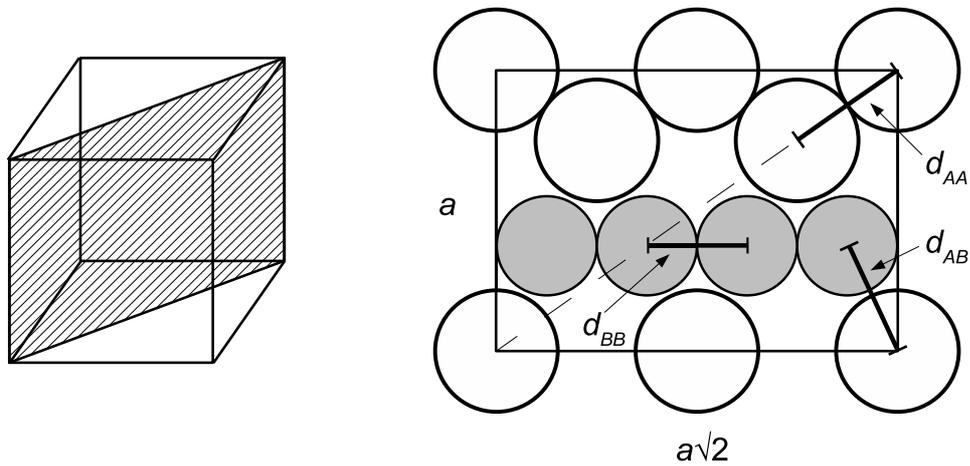


Abbildung 2.12: Schnitt entsprechend (110) der Elementarzelle (Origin Choice 1) des C15-Typs (nach [9]). Die eingezeichneten interatomaren Abstände lassen sich aufgrund geometrischer Überlegungen als Funktion des Gitterparameters a ausdrücken.

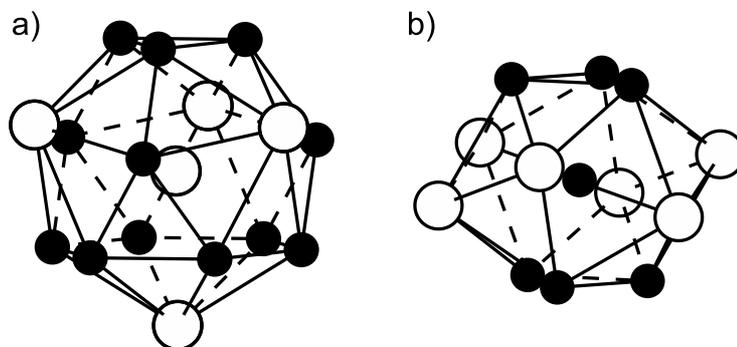


Abbildung 2.13: Koordinationspolyeder im C15-Typ. a) Frank-Kasper-Polyeder mit der Koordinationszahl 16; b) verzerrtes Ikosaeder (große, offene Kreise: A, kleine Kreise: B).

Im C15-Typ liegen nur zwei unterschiedliche Koordinationspolyeder vor, das Ikosaeder mit einem B -Atom im Zentrum und das Frank-Kasper-Polyeder mit der Koordinationszahl 16 um das A -Atom. Die Koordinationspolyeder sind in Abb. 2.13 dargestellt. Die ein B -Atom umgebenden sechs A - und sechs B -Atome sind so angeordnet, dass die A -Atome einen Sechsring in Sessel-Konformation bilden. Da die A - B -Abstände größer sind als die B - B -Abstände ist das Ikosaeder entlang einer dreizähligen Achse gestaucht.

2.2.6 Der MgZn_2 -Typ (C14)

Der Prototyp des C14-Strukturtyps, MgZn_2 , kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Alle A -Atome sind symmetrieäquivalent, während die B -Atome zwei unterschiedliche kristallographische Lagen besetzen, die den Positionen der Knoten in den 3^6 -Netzen bzw. den Kagomé-Netzen entsprechen. Die Atomkoordinaten mit Angabe der Stapelfolgesymbole sind in Tabelle 2.5 angegeben.

Tabelle 2.5: Atomkoordinaten des C14-Strukturtyps.

$P6_3/mmc$ (Nr. 194), $Z = 4$, ideales Achsverhältnis $c/a = \sqrt{8/3}$							
Atom	Lage	Symmetrie	x	y	z	ideal	Symbol
$B1$	$6h$	$mm2$	x	$2x$	$1/4$	$x = 1/6$	β, γ
$A1$	$4e$	$3m.$	$1/3$	$2/3$	z	$z = 9/16$	C, B
$B2$	$2a$	$\bar{3}m.$	0	0	0		a

In Abbildung 2.14 ist die Elementarzelle des C14-Typs, ein Ausschnitt aus der A -Teilstruktur und das Verknüpfungsmuster der B_4 -Tetraeder dargestellt. Die A -Atome sind angeordnet wie die Kohlenstoffatome im hexagonalen Diamanten. Die B -Atome bilden Tetraeder, die abwechselnd über Flächen und Ecken zu Strängen entlang c verknüpft sind. Dies führt dazu, dass sich in den Kagomé-Netzen ober- und unterhalb der Ebene überkappte Dreiecke mit nicht überkappten abwechseln.

Anders als der C15-Typ, in dem alle B -Atome und alle B - B -Abstände symmetrieäquivalent sind erlaubt der C14-Typ die trigonale Verzerrung von Kagomé-Netzen durch Abweichungen des Atomlageparameters $x(B1)$ vom idealen Wert, d. h. die Kantenlängen der überkappten und nicht überkappten Dreiecke können unterschiedlich sein. Darüber hinaus ist der Abstand eines B -Atoms im 3^6 -Netz **a** zu den benachbarten Kagomé-Netzen vom c/a -Verhältnis abhängig. Auch die z -Koordinate des A -Atoms ist variabel, so dass in der A -Teilstruktur Verzerrungen in Form unterschiedlich großer A - A -Abstände auftreten können. In [35] ist angegeben, wie die

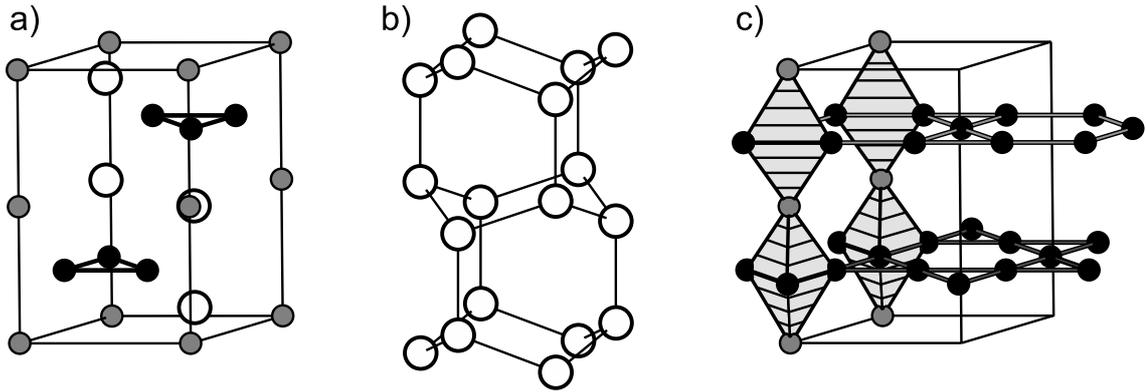


Abbildung 2.14: a) Elementarzelle des C14-Strukturtyps (große, offene Kreise: A1, kleine schwarze Kreise: B1, kleine graue Kreise: B2); b) Ausschnitt aus der A-Teilstruktur (hexagonale Diamantstruktur); c) schematische Darstellung des B-Tetraedernetzes mit Betonung der darin enthaltenen Kagomé-Netze.

interatomaren Abstände im C14-Typ aus den Atomlage- und Gitterparametern berechnet werden können. Die entsprechenden Beziehungen sind hier so angegeben, dass die Parameter x und z der Standardaufstellung einzusetzen sind:

$$d(B1-B1) = (1 - 3x)a \quad (2.4)$$

$$d(B1-B1') = 3xa \quad (2.5)$$

$$d(B1-B2) = \sqrt{3(1/3 - x)^2 a^2 + c^2/16} \quad (2.6)$$

$$d(A-A) = (3/2 - 2z)c \quad (2.7)$$

$$d(A-A') = \sqrt{a^2/3 + (2(z - 1/2))^2} \quad (2.8)$$

$$d(A-B1) = \sqrt{(2/3 - x + 3(1/3 - x)^2)a^2 + (3/4 - z)^2 c^2} \quad (2.9)$$

$$d(A-B1') = \sqrt{3(2/3 - x)^2 a^2 + (z - 1/4)^2 c^2} \quad (2.10)$$

$$d(A-B2) = \sqrt{a^2/3 + (z - 1/2)^2 c^2} \quad (2.11)$$

In Abschnitt 2.2.9 (S. 29) werden die möglichen Verzerrungen, die sich aus den Abweichungen von x , z und c/a von den idealen Werten ergeben, näher beschrieben und die Verzerrungen einiger Verbindungen mit C14-Struktur verglichen.

Im C14-Typ gibt es drei unterschiedliche Koordinationspolyeder, das Frank-Kasper-Polyeder mit der Koordinationszahl 16 um die A-Atome sowie zwei Ikosaeder um B1 und B2, die sich in der Anordnung der A- und B-Atome an den Ecken unterscheiden. Während die sechs A-Atome um ein B1-Atom wannenförmig angeordnet sind, sind die um ein B2-Atom angeordneten A-Atome sesselförmig angeordnet. Die Koordinationspolyeder im C14-Strukturtyp sind in Abbildung 2.15 dargestellt.

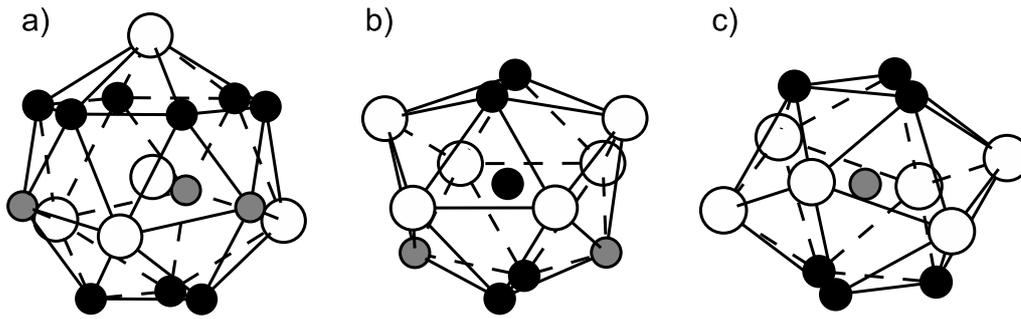


Abbildung 2.15: Koordinationpolyeder im C14-Typ (große, offene Kreise: $A1$, kleine schwarze Kreise: $B1$, kleine graue Kreise: $B2$). a) Frank-Kasper-Polyeder mit der Koordinationszahl 16; b) verzerrtes Ikosaeder um $B1$; c) verzerrtes Ikosaeder um $B2$.

2.2.7 Der $MgNi_2$ -Typ ($C36$)

Der $C36$ -Typ kann als Bindeglied zwischen dem $C14$ - und dem $C15$ -Typ aufgefasst werden, da die vier Samson-Schichten in der Elementarzelle abwechselnd in hexagonaler und kubischer Stapelfolge angeordnet sind. Der Prototyp, $MgNi_2$, kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Atomkoordinaten des $C36$ -Strukturtyps mit Angabe der Stapelfolgesymbole sind in Tabelle 2.6 aufgeführt.

Tabelle 2.6: Atomkoordinaten des $C36$ -Strukturtyps.

$P6_3/mmc$ (Nr. 194), $Z = 8$, ideales Achsverhältnis $c/a = 2\sqrt{8/3}$							
Atom	Lage	Symmetrie	x	y	z	ideal	Symbol
$B1$	$6h$	$mm2$	x	$2x$	$1/4$	$x = 1/6$	β, γ
$B2$	$6g$	$.2/m.$	$1/2$	0	0		α
$B3$	$4f$	$3m.$	$1/3$	$2/3$	z	$z = 1/8$	c, b
$A1$	$4f$	$3m.$	$1/3$	$2/3$	z	$z = 21/32$	C, B
$A2$	$4e$	$3m.$	0	0	z	$z = 3/32$	A

In Abbildung 2.16 sind die Elementarzelle des $C36$ -Typs, ein Ausschnitt aus der A -Teilstruktur sowie das Verknüpfungsmuster von B_4 -Tetraedern dargestellt. Insbesondere in der B -Teilstruktur ist die Stellung des $C36$ -Typs als Bindeglied zwischen $C14$ und $C15$ deutlich, da sich Kagomé-Netze mit den oben beschriebenen Anordnungen der B -Atome in 3^6 -Netzen abwechseln. Die Kagomé-Netze, bei denen die 3^6 -Netze ober- und unterhalb der Netzebene gleich angeordnet sind ($\{\mathbf{c} \beta \mathbf{c}\}$ und $\{\mathbf{b} \gamma \mathbf{b}\}$) erhalten das Symbol h , diejenigen mit unterschiedlicher Anordnung der 3^6 -Netze ($\{\mathbf{b} \alpha \mathbf{c}\}$ und $\{\mathbf{c} \alpha \mathbf{b}\}$) das Symbol c . So ergibt sich auch aus der Lage der 3^6 -Netze bezüglich einem der Kagomé-Netze das Jagodzinski-Wyckoff-Symbol

ch für den C36-Typ.

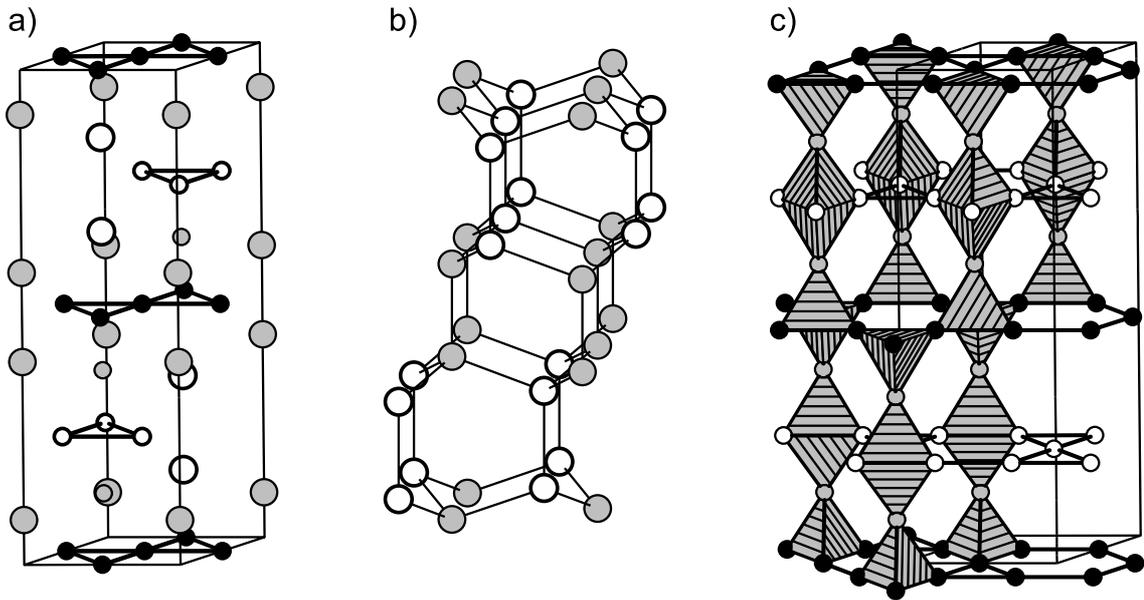


Abbildung 2.16: a) Elementarzelle des C36-Strukturtyps (große offene Kreise: $A1$, große graue Kreise: $A2$, kleine offene Kreise: $B1$, kleine schwarze Kreise: $B2$, kleine graue Kreise: $B3$); b) Ausschnitt aus der A -Teilstruktur; c) schematische Darstellung des B -Tetraedernetzes.

Bemerkenswert ist, dass das Kagomé-Netz α mit Jagodzinski-Wyckoff-Symbol c aus Symmetriegründen unverzerrt ist, wie es auch in der C15-Struktur der Fall ist. Im Unterschied zur C15-Struktur kann hier allerdings der Abstand eines Atoms im Kagomé-Netz zu einem benachbarten B -Atom aus dem 3^6 -Netz anders sein als der Abstand zweier benachbarter Atome innerhalb des Kagomé-Netzes.

Ähnlich wie der C14-Typ erlaubt auch der C36-Typ Abweichungen von der idealen Kristallstruktur aufgrund von freien Parametern der Atome $A1$, $A2$, $B1$ und $B3$ sowie dem c/a -Verhältnis. Die Natur der möglichen Verzerrungen ist dabei die gleiche wie beim C14-Typ mit dem Unterschied, dass die Anzahl der freien Parameter im C36-Typ größer ist. Die in Verbindungen mit C36-Struktur auftretenden Verzerrungen werden in Abschnitt 2.2.9 (S. 29) beschrieben.

Anders als im C14- und im C15-Typ enthält ein Samson-Schichtpaket im C36-Typ zwei kristallographisch unabhängige Friauf-Polyeder. Die Symmetrie der beiden Polyeder ist allerdings die gleiche, $3m$. Zerlegt man ein Samson-Schichtpaket, z. B. $\{\alpha \mathbf{A} \mathbf{c} \mathbf{B} \beta\}$ in Friauf-Polyeder, so erhält man die Sequenzen $\{\alpha \mathbf{c} \mathbf{B} \beta\}$ und $\{\alpha \mathbf{A} \mathbf{c} \beta\}$ für $A1$ bzw. $A2$. Ergänzt man die vier benachbarten A -Atome des zentralen Atoms, so erhält man die in Abbildung 2.17 dargestellten Koordinationspolyeder von $A1$ und $A2$.

Entsprechend den drei kristallographischen B -Lagen enthält die Kristallstruktur

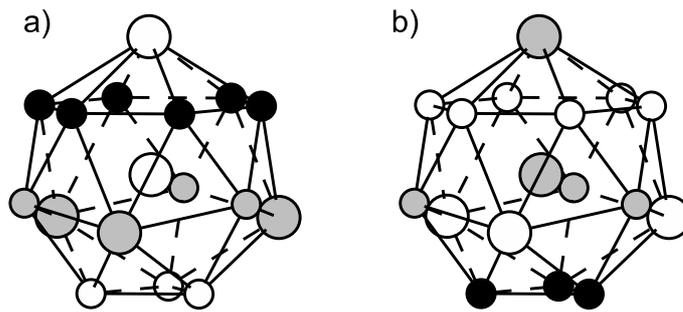


Abbildung 2.17: Frank-Kasper-Polyeder mit der Koordinationszahl 16 im C36-Typ (große offene Kreise: $A1$, große graue Kreise: $A2$, kleine offene Kreise: $B1$, kleine schwarze Kreise: $B2$, kleine graue Kreise: $B3$): a) $A1$; b) $A2$.

des C36-Typs unterschiedliche Ikosaeder um $B1$, $B2$ und $B3$. Im Ikosaeder um $B1$ sind die A -Atome in Wannenkonformation angeordnet, während in den beiden Ikosaedern um $B2$ und $B3$ jeweils Sesselkonformation vorliegt. Sie unterscheiden sich in den beteiligten Atomen. In den Koordinationspolyedern um $B1$ und $B2$ spiegelt sich abermals die Rolle des C36-Strukturtyps als Bindeglied zwischen der C14- und der C15-Struktur wider.

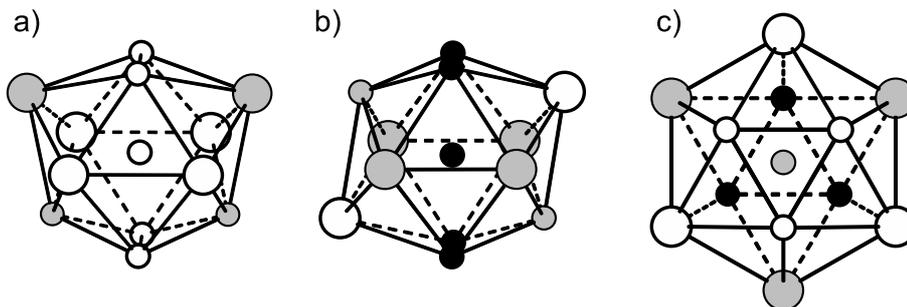


Abbildung 2.18: Koordinationspolyeder (verzernte Ikosaeder) der B -Atome im C36-Typ (große offene Kreise: $A1$, große graue Kreise: $A2$, kleine offene Kreise: $B1$, kleine schwarze Kreise: $B2$, kleine graue Kreise: $B3$): a) $B1$; b) $B2$; c) $B3$.

2.2.8 Stapelfolgen – Stapelfehler

Mit Hilfe der im Abschnitt 2.2.3 eingeführten Nomenklatur können sämtliche Stapelvarianten der Laves-Phasen beschrieben werden. Darüber hinaus enthält die hier für die Strukturtypen C14, C15 und C36 verwendete Notation alle Informationen, die zur Beschreibung komplizierterer Stapelfolgen erforderlich sind. Auch lokale Abweichungen von der Stapelfolge (Stapelfehler) können mit der genannten Nomenklatur beschrieben werden.

Für die Bildung von Stapelfehlern in Laves-Phasen wird ein Mechanismus diskutiert, der als *synchro-shear* bezeichnet wird [31, 36, 37]. Stapelfehler werden da-

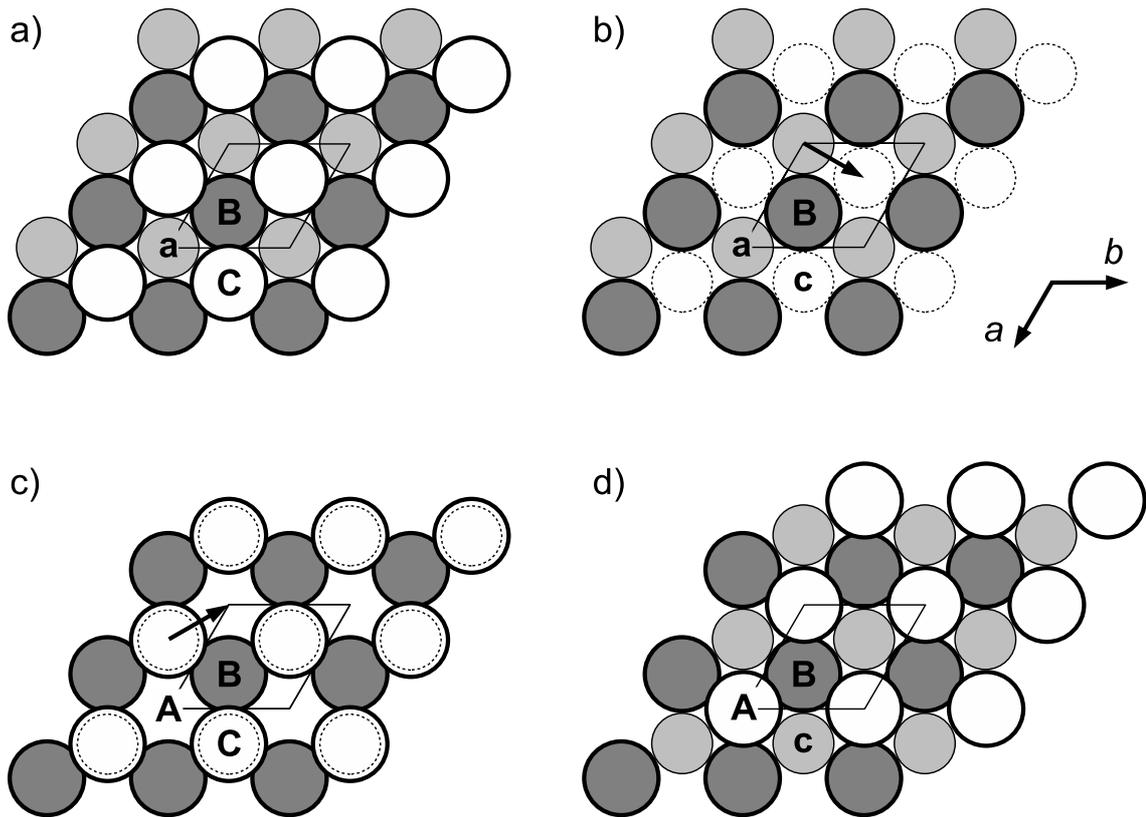


Abbildung 2.19: Der *synchro-shear*-Mechanismus: Aus einem Schichtpaket aus drei 3^6 -Netzen mit der Stapelfolge **B a C** (a) wird durch die gleichzeitig ablaufenden Schritte (b) und (c) ein Schichtpaket **B c A** (d) erzeugt; weitere Erläuterungen: s. Text.

bei durch simultane Verschiebung eines 3^6 -Netzes aus *A*-Atomen und eines aus *B*-Atomen verursacht. Der *synchro-shear*-Mechanismus kann mit Hilfe der in den vorangehenden Abschnitten vorgestellten Nomenklatur beschrieben werden. Betrachtet man das Stapelfolge-Symbol⁹⁾ des C14-Typs,

$$\dots aB \beta BaC \gamma CaB \beta \underline{BaC} \gamma CaB \beta BaC \gamma Ca \dots,$$

so wird ein Stapelfehler an der unterstrichenen Position wie in Abbildung 2.19 dargestellt erzeugt: In einem Stapel aus drei 3^6 -Netzen (**B a C**, Abb. 2.19.a) wird die unterste Schicht (**B**) als fest angenommen. Die folgende Schicht aus *B*-Atomen kann sich nun von Position *a* in Position *c* bewegen (Abb. 2.19.b). Da die Abstände zwischen benachbarten 3^6 -Netzen deutlich kleiner sind als ein Atomdurchmesser, die Schichten selbst aber nicht dicht gepackt sind, ist diese Verschiebung nur möglich,

⁹⁾Die Jagodzinski-Wyckoff-Symbole für die Umgebung der Kagomé-Netze sind oberhalb des Stapelfolge-Symbols angegeben.

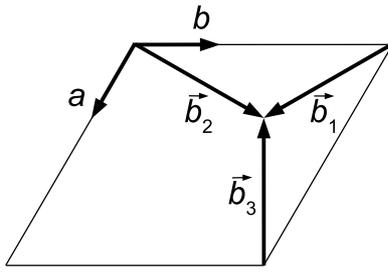


Abbildung 2.20: Burgers-Vektoren der Shockley-Versetzungen im hexagonalen Achsensystem: $\vec{b}_1 = \frac{1}{3}[1 \bar{1} 0]$, $\vec{b}_2 = \frac{1}{3}[1 2 0]$ und $\vec{b}_3 = \frac{1}{3}[\bar{2} \bar{1} 0]$.

wenn gleichzeitig die darüber liegende Schicht aus A -Atomen verschoben wird. Dies führt zu einem Wechsel von Position C nach Position A (Abb. 2.19.c). Hierbei ist zu beachten, dass sich die beiden Schichten nicht gegeneinander bewegen.

Die Verschiebung der Schichten, die zu dem geänderten Stapelfolgesymbol führt, kann auf zwei Shockley-Versetzungen zurückgeführt werden, die den Kristall auf dicht beieinander liegenden Gleitebenen durchlaufen. Die Burgers-Vektoren einer Shockley-Versetzung sind im hexagonalen Achsensystem durch $\vec{b}_1 = \frac{1}{3}[1 \bar{1} 0]$, $\vec{b}_2 = \frac{1}{3}[1 2 0]$ und $\vec{b}_3 = \frac{1}{3}[\bar{2} \bar{1} 0]$ gegeben (s. Abb. 2.20). Im hier diskutierten Beispiel wird die Schicht aus B -Atomen von einer Shockley-Versetzung mit Burgers-Vektor \vec{b}_2 und gleichzeitig die Schicht aus A -Atomen von einer Versetzung mit Burgers-Vektor \vec{b}_3 durchlaufen. Aus der Vektorsumme der Burgers-Vektoren der beiden Shockley-Versetzungen ergibt sich der Burgers-Vektor für eine *synchro-Shockley*-Versetzung \vec{b}_s zu

$$\vec{b}_s = \vec{b}_2 + \vec{b}_3 = -\vec{b}_1 \quad (2.12)$$

Die in Abbildung 2.19.d dargestellte Verschiebung kann so auf eine *synchro-Shockley*-Versetzung mit Burgers-Vektor $-\vec{b}_1$ zurückgeführt werden, die den gesamten Kristall durchlaufen hat. Der Kern dieser Versetzung erstreckt sich über zwei benachbarte Gleitebenen. Dieselbe resultierende Stapelfolge des Schichtpakets wird von *synchro-Shockley*-Versetzungen mit Burgers-Vektor $-\vec{b}_2$ oder $-\vec{b}_3$ erzeugt.

Die *synchro-Shockley*-Versetzung führt dazu, dass der Teil des Kristalls oberhalb der Versetzung verschoben wird, wobei die Stapelfolge erhalten bleibt. Für das hier gewählte Beispiel ergibt sich die Stapelfolge zu

$$\dots \text{aB } \overset{h}{\beta} \text{BaC } \overset{c}{\gamma} \text{CaB } \underbrace{\overset{h}{\beta} \text{BcA } \overset{h}{\alpha} \text{AbC } \overset{h}{\gamma} \text{CbA } \overset{h}{\alpha} \text{Ab}}_{\text{C15-artiger Block}} \dots$$

Ein Stapelfehler führt zum Einbau eines C15-artigen Blocks in die C14-Struktur. Da die Abmessungen eines solchen Blocks deutlich größer sind als der eigentliche Stapelfehler können letztere gut im Transmissions-Elektronenmikroskop erkannt werden.

2.2.9 Verzerrungen hexagonaler Laves-Phasen

In den hexagonalen Laves-Phasen vom C14- und C36-Typ treten im Allgemeinen Abweichungen von den nach dem Hartkugelmodell erwarteten Atompositionen auf. Die Verzerrungen äußern sich einerseits in Abweichungen vom idealen c/a -Verhältnis und andererseits in Abweichungen der Atomlageparameter der B -Atome in Kagomé-Netzen β und γ mit Jagodzinski-Wyckoff-Symbol c und der A -Atome von den in Tabelle 2.5 (S. 22) und Tabelle 2.6 (S. 24) angegebenen idealen Werten. Diese Verzerrungen führen nicht zu einer Symmetriereduktion, d. h. die Raumgruppe ($P6_3/mmc$) bleibt erhalten.

Das Verzerrungsmuster der Kagomé-Netze ist in Abbildung 2.21 dargestellt. Ein unverzerrtes Netz hat die Symmetrie der planaren Gruppe $p6mm$, und die Punktlage $3c$ mit den Koordinaten $(1/2, 0)$ ist besetzt. Eine leichte Abweichung der Position der Knoten von diesen Koordinaten führt zum Verlust der hexagonalen Achse senkrecht zur Netzebene, das verzerrte Netz hat nur noch dreizählige Symmetrie der planaren Gruppe $p3m1$. Im Raumgruppentyp der Strukturtypen C14 und C36, $P6_3/mmc$, werden verzerrte und unverzerrte Kagomé-Netze erzeugt, wenn die Punktlagen $6h$ bzw. $6g$ besetzt werden¹⁰⁾.

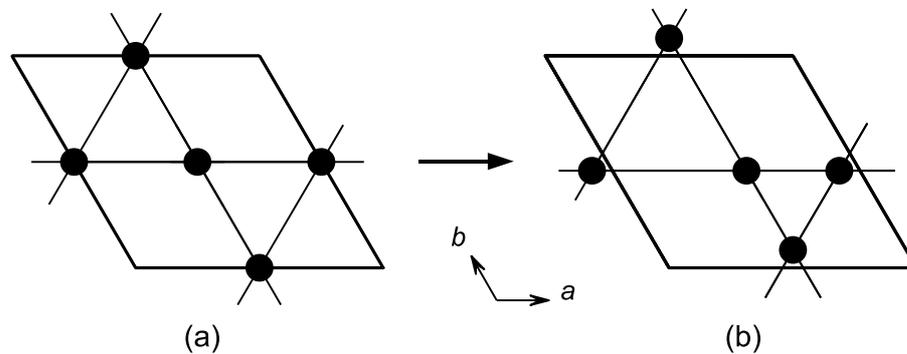


Abbildung 2.21: a) Elementarzelle eines unverzerrten Kagomé-Netzes der Symmetrie $p6mm$; b) verzerrtes Kagomé-Netz ($p3m1$); schwarze Kreise zeigen die Position der Knoten an (nach [32]).

Um die Verzerrung der Kagomé-Netze verschiedener Kristallstrukturen zu vergleichen wird in [32] die relative Verzerrung wie folgt eingeführt:

$$\Delta B_{11} = \frac{2(B_{11}^c - B_{11}^u)}{B_{11}^c + B_{11}^u} = \frac{B_{11}^c - B_{11}^u}{a/2} \quad (2.13)$$

¹⁰⁾Da der Raumgruppentyp $P6_3/mmc$ nicht symmorph ist, existiert zwar keine Punktlage mit der Holoedrie des hexagonalen Kristallsystems, aber Netze mit hexagonaler Symmetrie sind als Strukturelemente möglich. Der einzige Strukturtyp der Laves-Phasen mit ausschließlich aus Symmetriegründen unverzerrten Kagomé-Netzen ist C15 (kubisches Kristallsystem).

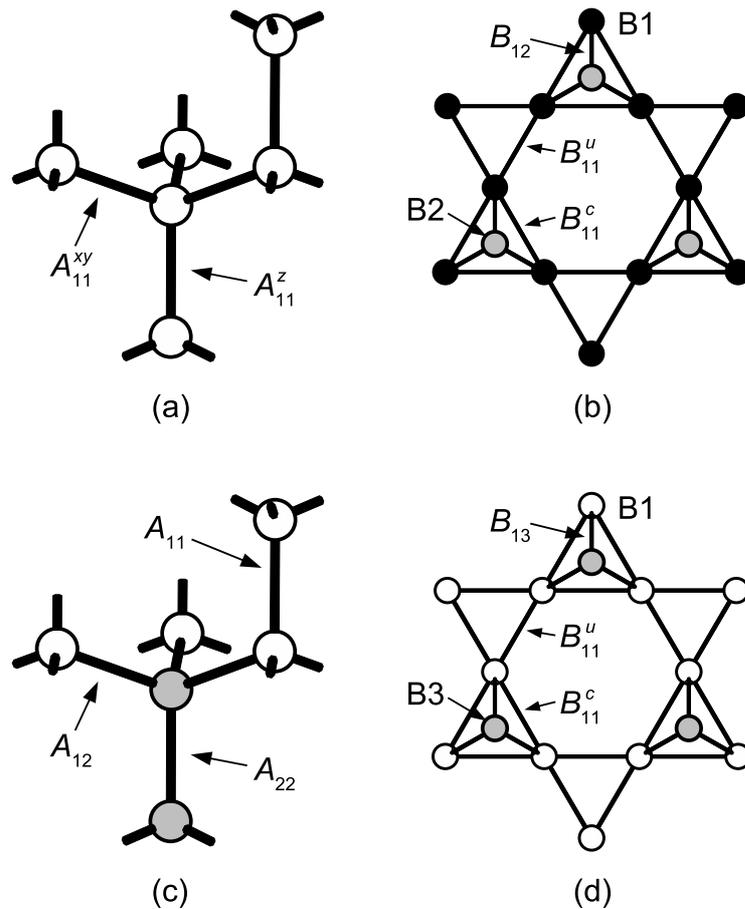


Abbildung 2.22: Symbole für interatomare Abstände in der (a) A-Teilstruktur und (b) B-Teilstruktur des C14-Typs, (c) der A-Teilstruktur des C36-Typs und (d) in B3–B1–B3-Schichtpaketen im C36-Typ.

Darin sind B_{11}^c und B_{11}^u die Kantenlängen der überkappten (*capped*) und nicht überkappten (*uncapped*) Dreiecke im Kagomé-Netz (nach [32]: B_{11} bezeichnet den Abstand zwischen zwei B1-Atomen; diese Nomenklatur wird hier auch für A–A-Abstände verwendet) und a ein Gitterparameter. Für den Abstand zwischen B-Atomen im Kagomé-Netz zu Atomen in benachbarten 6^3 -Netzen wird das Symbol B_{12} (C14) bzw. B_{13} (C36) verwendet. Die Symbole für die unterschiedlichen B–B-Abstände sind in Abbildung 2.22 (b) und (d) in Ausschnitten der Kristallstrukturen gezeigt. Sind die Atomlageparameter in der Standardaufstellung angegeben, so kann ΔB_{11} ausgedrückt werden durch

$$\Delta B_{11} = 2 \cdot (6x - 1) \text{ (C14)} \quad \text{und} \quad \Delta B_{11} = 2 \cdot (1 - 6x) \text{ (C36)} \quad (2.14)$$

Die relative Verzerrung der Kagomé-Netze ist also unabhängig vom c/a -Verhältnis, während Abweichungen der Abstände B_{12} und B_{13} sowohl von der Verzerrung der Kagomé-Netze als auch vom c/a -Verhältnis abhängen.

In einer verzerrten A -Teilstruktur sind die Atome nicht mehr tetraedrisch von vier A -Atomen umgeben (wie in der C15-Struktur mit Lagesymmetrie $\bar{4}3m$), sondern in Form einer trigonalen Pyramide ($3m$). Darin treten zwei unterschiedliche A - A -Abstände auf: Zentrum–Spitze ($1\times$), der mit dem Symbol A_{11}^z bezeichnet wird und Zentrum–Basis ($3\times$) mit dem Symbol A_{11}^{xy} . Die relative Verzerrung dieser Abstände kann für den C14-Typ analog zu Gleichung 2.13 definiert werden:

$$\Delta A = \frac{4(A_{11}^{xy} - A_{11}^z)}{3A_{11}^{xy} + A_{11}^z} \quad (2.15)$$

Darin ist A_{11}^z der A - A -Abstand entlang der c -Achse, d. h. der Abstand zwischen zwei A -Atomen in benachbarten 6^3 -Netzen mit dem selben Symbol (**B–B** oder **C–C**), während A_{11}^{xy} der entsprechende Abstand zwischen den Netzen **B** und **C** ist (s. Abbildung 2.22.a). Im C36-Typ ist die Verzerrung der A -Teilstruktur komplizierter. Da es zwei kristallographisch unabhängige A -Atome gibt, liegen hier drei unterschiedliche Abstände vor: A_{11} , A_{12} und A_{22} (s. Abbildung 2.22.c). Je nachdem, welcher Aspekt der Verzerrung hier betont werden soll, kann entweder die Abweichung von der Tetraedergeometrie für eine Lage gemäß Gleichung 2.15 (für A_{11}^z ist dann A_{11} oder A_{22} , für A_{11}^{xy} ist A_{12} einzusetzen) oder die Abweichung der einzelnen Abstände vom Abstand in einer unverzerrten Kristallstruktur bestimmt werden.

In einer unverzerrten Laves-Phasen-Kristallstruktur hängen die interatomaren Abstände in der ersten Koordinationssphäre nur vom Molvolumen ab, nicht von der Stapelvariante. Sie können daher aus dem Volumen der Elementarzelle der verzerrten Struktur erhalten werden, indem die entsprechenden Abstände in einer hypothetischen Verbindung mit C15-Struktur gleichen Molvolumens berechnet werden. Das Volumen der Elementarzelle dieser als C15* bezeichneten Verbindung ist dann $V_{\text{EZ}}(\text{C15}^*) = 2V_{\text{EZ}}(\text{C14})$ oder $V_{\text{EZ}}(\text{C15}^*) = V_{\text{EZ}}(\text{C36})$. Aus dem Volumen der Elementarzelle wird der ideale B - B -Abstand $d(B-B)_{\text{id.}} = \sqrt[3]{V_{\text{EZ}}}/(2\sqrt{2})$ berechnet, den idealen A - A -Abstand $d(A-A)_{\text{id.}}$ erhält man mit Hilfe von Gleichung 2.2 auf Seite 20. Die Verzerrungen der A - A - und B - B -Abstände in der realen Kristallstruktur, ΔA_i und ΔB_i , können dann als relative Differenz der realen zu den idealen Abständen ausgedrückt werden:

$$\Delta A_i = \frac{A_i}{d(A-A)_{\text{id.}}} - 1 \quad \text{und} \quad \Delta B_i = \frac{B_i}{d(B-B)_{\text{id.}}} - 1 \quad (2.16)$$

Mit dem Index i werden dabei die verschiedenen A - A - und B - B -Abstände bezeichnet, z. B. $B_i = B_{11}^c$. Die Angabe der Verzerrung nach Gleichung 2.16 erlaubt eine umfassende Beschreibung¹¹⁾, während nach Gleichung 2.13 bis 2.15 lokale Aspekte

¹¹⁾Insbesondere werden Abweichungen vom c/a -Verhältnis auch für die interatomaren Abstände

hervorgehoben werden.

Die meisten binären Laves-Phasen vom C14-Typ, deren mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse oder Rietveld-Profilanpassung verfeinerte Kristallstrukturen veröffentlicht wurden, weisen die oben beschriebenen Verzerrungen auf. In der Übersicht in den Tabellen 2.8 und 2.9 sind die idealen interatomaren Abstände, die relativen Abweichungen davon und die c/a -Verhältnisse der bislang verfeinerten Kristallstrukturen zusammengefasst. Für einige Kristallstrukturen wurden Strukturverfeinerungen von verschiedenen Autoren berichtet, für die entsprechenden Verbindungen enthalten die Tabellen mehrere Einträge.

Tabelle 2.7: Relative Abweichungen nach Gleichung 2.13 bzw. 2.15 (in %) von idealen interatomaren Abständen in binären Laves-Phasen vom C36-Typ.

Verbindung	a/pm	c/pm	c/a			
MgNi ₂	482,4	1582,6	3,2807			
NbZn ₂	505	1632	3,232			
	$d_{A-A}^{\text{id.}}/\text{pm}$	ΔA_{11}	ΔA_{12}	ΔA_{22}		
MgNi ₂	295,9	0,7	-0,2	0,5		
NbZn ₂	308,2	-3,8	1,1	-2,6		
	$d_{B-B}^{\text{id.}}/\text{pm}$	ΔB_{11}^u	ΔB_{11}^c	ΔB_{13}	ΔB_{22}	ΔB_{23}
MgNi ₂	241,6	-1,6	1,2	0,5	-0,2	0,2
NbZn ₂	251,6	3,4	-2,7	0,2	0,4	-1,9

Im Falle von binären Verbindungen mit C36-Struktur sind bisher nur die Strukturverfeinerungen von MgNi₂ [18] und NbZn₂ [61] veröffentlicht worden. Die Verzerrungen der A - und B -Teilstrukturen dieser beiden Kristallstrukturen sind in Tabelle 2.7 angegeben.

Die Kristallstrukturen der hier aufgeführten Verbindungen weisen mannigfaltige Verzerrungsmuster auf. Dennoch sind einige Tendenzen zu erkennen:

1. Für die meisten Kristallstrukturen gilt $B_{11}^c > B_{11}^u$. Ausnahmen sind EuMg₂ (C14) und NbZn₂ (C36).
2. Die Verzerrung der B -Teilstruktur ist meistens größer als die der A -Teilstruktur, A_{11}^z kann dabei größer oder kleiner sein als A_{11}^{xy} .
3. In Kristallstrukturen von Laves-Phasen, die ausschließlich aus Hauptgruppenelementen bestehen, ist die Verzerrung der A -Teilstruktur klein.

im Kagomé-Netz berücksichtigt.

Tabelle 2.8: Relative Abweichungen nach Gleichung 2.13 bzw. 2.15 (in %) von idealen interatomaren Abständen in binären Laves-Phasen vom C14-Typ mit Seltenerd- und Hauptgruppenelementen als Komponenten. Negative Werte für ΔA_i und ΔB_i kennzeichnen eine Kontraktion, positive eine Dehnung. $(c/a)_{\text{ideal}} \approx 1,6330$.

Phase AB_2	a / pm	c / pm	c/a	$d(B-B)_{\text{id.}}$ / pm	$d(A-A)_{\text{id.}}$ / pm	ΔB_{11}^u	ΔB_{11}^c	ΔB_{12}	ΔA_{11}^z	ΔA_{11}^{xy}	Lit.
CaLi ₂	626,8	1021,9	1,6303	313,2	383,6	-0,1	0,3	0,0	-0,2	0,1	[38]
BaNa ₂	739,3	1199,9	1,6230	368,9	451,8	-2,2	2,6	0,6	-0,1	0,0	[39]
CaMg ₂	625,28	1014,35	1,6222	312,0	382,1	-1,1	1,5	0,2	-0,1	0,0	[40]
	626,13	1015,7	1,6222	312,4	382,6	-1,0	1,4	0,2	-0,1	0,0	[41]
SrMg ₂	648,45	1045,58	1,6124	322,9	395,4	0,2	0,5	-0,4	0,1	0,0	[40]
	648,38	1045,14	1,6119	322,8	395,3	0,3	0,5	-0,4	0,1	0,0	[42]
BaMg ₂	667,86	1061,33	1,5892	330,9	405,3	-1,8	3,6	-1,8	1,0	-0,3	[40]
	666,99	1060,2	1,5895	330,5	404,8	-1,7	3,5	-1,8	1,0	-0,3	[42]
YMg ₂	603,7	975,2	1,6154	300,8	368,4	-4,2	4,9	-1,9	-0,8	0,2	[43]
Y _{0,82} Mg ₂	602,4	974,8	1,6182	300,3	367,8	-3,8	4,4	1,1	-0,8	0,3	[44]
EuMg ₂	638,77	1032,23	1,6160	318,3	389,8	0,8	-0,1	-0,2	0,5	-0,2	[40]
HoMg ₂	601,5	974,6	1,6203	300,0	367,4	-1,9	2,4	0,5	-0,7	0,2	[45]
TmMg ₂	598,08	969,5	1,6210	298,3	365,4	-2,4	2,9	0,7	-0,5	0,2	[45]
YbMg ₂	623,38	1010,01	1,6202	310,9	380,7	-1,5	2,1	0,4	0,0	0,0	[40]
	625,51	1012,0	1,6179	311,8	381,9	-1,0	1,6	0,1	0,0	0,0	[45]

Tabelle 2.9: Relative Abweichungen nach Gleichung 2.13 bzw. 2.15 (in %) von idealen interatomaren Abständen in binären Laves-Phasen vom C14-Typ mit Übergangsmetallen als A - und/oder B -Komponenten. Negative Werte für ΔA_i und ΔB_i kennzeichnen eine Kontraktion, positive eine Dehnung. $(c/a)_{\text{ideal}} \approx 1,6330$.

Phase AB_2	a / pm	c / pm	c/a	$d(B-B)_{\text{id.}}$ / pm	$d(A-A)_{\text{id.}}$ / pm	ΔB_{11}^u	ΔB_{11}^c	ΔB_{12}	ΔA_{11}^z	ΔA_{11}^{xy}	Lit.
KAg ₂	558,91	947,61	1,6955	283,0	346,6	-4,1	1,6	2,2	-1,6	0,7	[46]
KAu ₂	562,3	979,1	1,7412	287,2	351,8	-2,3	-1,9	2,3	5,2	-1,7	[47]
MgIr ₂	516,9	838,5	1,6222	257,9	315,8	-2,9	3,4	0,9	-3,1	1,1	[48]
MgZn ₂	522,1	856,7	1,6409	261,5	320,2	-1,8	1,5	0,7	0,1	0,0	[18]
	522,3	856,6	1,6401	261,5	320,3	-1,8	1,6	0,7	0,1	0,0	[49]
	522,34	855,62	1,6381	261,4	320,2	-1,9	1,7	0,7	0,0	0,0	[50]
FeBe ₂	422,24	687,00	1,6270	210,9	258,3	-1,7	1,9	0,5	-0,1	0,2	[51]
ScZn ₂	525,09	847,74	1,6145	261,5	320,3	-2,0	2,8	0,5	-0,6	0,2	[52]
TiFe ₂	479,4	783,4	1,6341	239,8	293,6	-2,3	2,3	0,8	-1,1	0,4	[53]
	478,5	779,9	1,6299	239,1	292,8	-2,3	2,5	0,8	-2,5	0,9	[54]
	478,70	781,50	1,6325	239,3	293,1	-2,6	2,6	0,9	-0,8	0,3	[55]
	478,8	781,0	1,6312	239,3	293,1	-2,5	2,6	0,8	-0,9	0,3	[56]
TiMn ₂	483,33	793,84	1,6424	242,1	296,5	-3,5	3,1	1,3	-0,4	0,2	[57]
	482,0	791,5	1,6421	241,4	295,7	-4,0	3,6	1,5	-0,9	0,3	[58]
	483,10	793,9	1,6433	242,1	296,5	-2,3	1,8	0,9	-0,5	0,2	[55]
ZrCr ₂	510,2	827,3	1,6215	254,5	311,7	-2,4	2,8	0,6	-0,8	2,4	[59]
	511,3	830,9	1,6251	255,2	312,6	-8,1	8,4	2,7	-0,4	0,1	[60]

OHBA *et al.* [49] führen die Verzerrung der *B*-Teilstruktur auf unterschiedliche Atomradien der basalen und der apicalen Atome der trigonalen Bipyramiden zurück. Mögliche Gründe für diese Unterschiede werden jedoch nicht genannt. Darüber hinaus werden elektronische Ursachen für die Verzerrung diskutiert. Aufgrund der Vielfalt der chemischen Systeme ist es jedoch schwierig, die beobachteten Verzerrungsmuster einem allgemein gültigen Konzept folgend zu interpretieren. In Abschnitt 2.3.3 werden einige Ansätze näher beschrieben.

2.3 Stabilitätskriterien

Um die Frage nach der Phasenstabilität der Laves-Phasen zu beantworten wurde bereits eine Reihe möglicher Stabilitätskriterien diskutiert, die meist auf einfachen Modellen beruhen. Eine ausführliche Darstellung befindet sich in den Übersichtsartikeln [62,63]. An dieser Stelle sollen Faktoren, die Struktur und Stabilität bestimmen, insbesondere im Hinblick auf die Nb-basierten Laves-Phasen vorgestellt werden. Vorab sei jedoch angemerkt, dass es in Anbetracht der Vielzahl von Laves-Phasen und den chemischen Unterschieden ihrer Konstituenten schwierig ist, für Laves-Phasen allgemein gültige Stabilitätskriterien zu formulieren. Da die Frage nach der Phasenstabilität auch die Frage nach der chemischen Bindungssituation einschließt werden allgemeine Konzepte zur Beschreibung der chemischen Bindung in Laves-Phasen vorgestellt.

Die Frage nach den Stabilitätskriterien der Laves-Phasen lässt sich in drei Teile gliedern:

1. In welchen Systemen bilden sich Laves-Phasen?
2. Welcher Polytyp bildet oder welche Polytypen bilden sich?
3. Welche Struktur-Bindungs-Beziehungen gibt es?

2.3.1 Bildungsbedingungen für Laves-Phasen

PETTIFOR hat die Elemente des Periodensystems in einer phänomenologisch bestimmten Reihenfolge neu angeordnet [64, 65]. Die Platznummer der Elemente in dieser Reihe wird dabei als *Mendeleev-Nummer* bezeichnet. Für verschiedene Zusammensetzungen von Verbindungen, z. B. AB_2 , sind Strukturkarten erstellt worden, in denen die Mendeleev-Nummern der Konstituenten *A* und *B* als Parameter verwendet werden. Verbindungen, die im selben Strukturtyp kristallisieren, sind dann idealerweise in einem zusammenhängenden Gebiet auf der Karte zu finden. Der

Strukturtyp einer neuen Verbindung kann dann anhand ihrer Lage auf der Strukturkarte vorhergesagt werden.

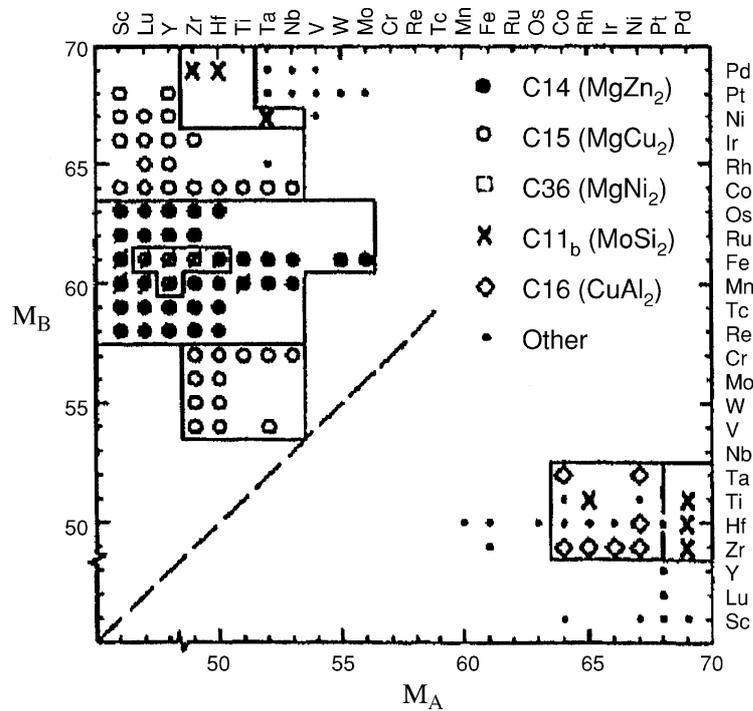


Abbildung 2.23: Ausschnitt aus einer Strukturkarte für AB_2 -Verbindungen im Bereich der Übergangsmetalle als A - und B -Komponenten (aus [62]; im hier gezeigten Ausschnitt der Strukturkarte wird keine Verbindung mit C36-Struktur bei der Zusammensetzung AB_2 beobachtet).

In der Strukturkarte für AB_2 -Verbindungen ist die Mehrzahl der Laves-Phasen in einem engen Bereich zu finden, insbesondere Laves-Phasen mit Übergangsmetallen als Komponenten [66]. In Abbildung 2.23 ist eine solche Strukturkarte wiedergegeben. Die Abweichungen betreffen vor allem Laves-Phasen, die wenigstens ein Hauptgruppenelement enthalten und spiegeln die unterschiedliche Bindungssituationen in den Laves-Phasen wider.

Auf Grund der Kristallstrukturen (siehe Abschnitt 2.2.1) wurde das Radienverhältnis als entscheidender Faktor für die Bildung von Laves-Phasen vorgeschlagen. Die beteiligten Elemente sollten sich darüber hinaus auf Grund der hohen Packungsdichte in den Laves-Phasen nur wenig in ihren Elektronegativitäten unterscheiden, wobei die Komponente B im Allgemeinen die elektronegativere ist. Tatsächlich wurde die Existenz einer Laves-Phase KNa_2 vorhergesagt, da das Radienverhältnis $r(K)/r(Na)$ nahe am idealen Wert liegt. Später wurde diese Verbindung experimentell nachgewiesen [67]. Man findet allerdings eine ganze Reihe von Laves-Phasen, deren Komponenten deutlich von den genannten Kriterien abweichen. So sind Laves-Phasen mit Radienverhältnissen von 1,05 bis 1,68 bekannt [68].

Beispiele sind NbZn_2 (MgNi_2 -Typ, $r(\text{Nb})/r(\text{Zn})^{12}) = 1,05$) [61], KAu_2 (Hochdruckphase¹³), MgZn_2 -Typ, $r(\text{K})/r(\text{Au}) = 1,65$). Einige Laves-Phasen bilden sich, obwohl die Komponenten beträchtliche Elektronegativitätsunterschiede $\Delta\chi$ aufweisen, z. B. in der Reihe ABi_2 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [70, 71] mit $\Delta\chi \approx 0,8$ (Allred-Rochow-Skala). Bemerkenswerterweise liegen in diesen Systemen Zintl-Phasen und Laves-Phasen nebeneinander vor, die Laves-Phasen dabei bei höherem Bi-Gehalt. Elektronegativitätsdifferenzen und Radienverhältnis sollten darüber hinaus nicht unabhängig betrachtet werden. Vielmehr ist bei Konstituenten mit stark abweichenden Elektronegativitäten eine Änderung des Radienquotienten infolge des Ladungsübertrags zu erwarten [72]. Allgemein wird die große Bandbreite möglicher Radienverhältnisse der Fähigkeit der Atome zugeschrieben, durch Kompression oder Expansion ihre effektiven Radien so zu ändern, dass sie das Radienverhältnis von 1,225 erreichen. Eine Auftragung der Bildungsenthalpien der Laves-Phasen gegen den Radienquotienten ist in Abbildung 2.24 wiedergegeben. Sie zeigt in der Tendenz ein Minimum bei dem Radienverhältnis 1,225, da bei diesem Wert keine Kompression oder Expansion der Atome stattfinden muss, die nach [73] den Betrag der Bindungsenthalpie verringert.

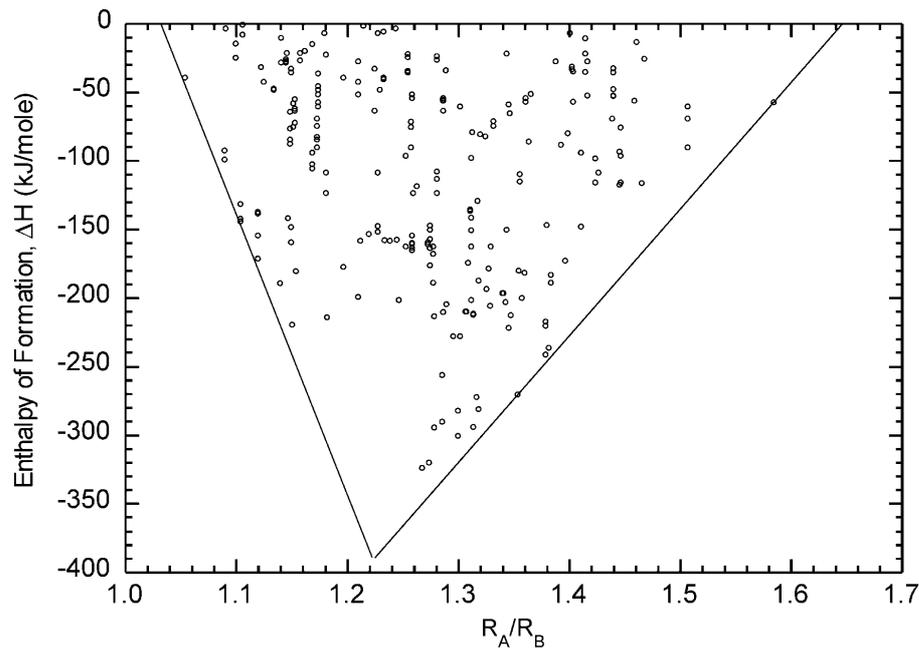


Abbildung 2.24: Auftragung der Standardbildungsenthalpien binärer Laves-Phasen gegen das Radienverhältnis ihrer Konstituenten (aus [73]).

Neben dem Radienverhältnis werden auch elektronische Faktoren für die Stabilität

¹²)Die Werte der Metallatomradien für die Koordinationszahl 12 wurden der Literatur [69] entnommen.

¹³)Bei Hochdruckphasen ist zu beachten, dass sich der Radienquotient mit dem Druck ändert, wenn sich die Kompressibilitäten der beteiligten Elemente unterscheiden.

von Laves-Phasen diskutiert, da in einigen binären Systemen trotz passenden Radienquotienten und kleiner Elektronegativitätsdifferenz keine Laves-Phase gefunden wird. Insbesondere in binären Systemen mit zwei Übergangsmetallen als Komponenten ist offenbar auch die Valenzelektronenkonzentration VEK für die Bildung einer Laves-Phase entscheidend: Hier wird eine Stabilitätsgrenze von 8 Elektronen pro Atom beobachtet, oberhalb derer sich keine Laves-Phasen bilden, obwohl das Radienverhältnis dies zuließe [74]. Darüber hinaus werden ternäre Laves-Phasen in einigen Dreistoffsystemen gebildet, in denen keine binären Laves-Phasen gefunden werden. Im Falle der Übergangsmetalle ist dies z. B. das System Nb–V–Ni [75, 76]. Alle bisher bekannten intermediären ternären Laves-Phasen kristallisieren im C14-Typ. Die Ursache dafür ist noch nicht bekannt.

2.3.2 Stabilität der Polytypen der Laves-Phasen

Die Stabilität der einzelnen Polytypen der Laves-Phasen wurden bereits von LAVES und WITTE mit elektronischen Faktoren, speziell der VEK, in Verbindung gebracht [77]. Grundlage dafür sind Studien an ternären Magnesiumlegierungen $Mg(B1, B2)_2$, wobei eine Änderung des Stoffmengenverhältnisses $B1$ zu $B2$ zu einer Änderung der VEK, die ab einem gewissen kritischen Wert einen anderen Polytyp der Laves-Phase stabilisiert. Später wurde die Stabilisierung verschiedener Polytypen durch bestimmte VEK auch in vielen anderen ternären Systemen beobachtet.

Anders als bei den Hume-Rothery-Phasen liegen die Grenzen der Stabilitätsbereiche der einzelnen Polytypen nicht bei stets denselben Elektronenkonzentrationen [35]. Vielmehr findet man zwar ähnliche, aber doch für jedes quasibinäre System verschiedene kritische Elektronenkonzentrationen. So ist eine Vorhersage des stabilen Polytyps ausgehend von der VEK allein nicht möglich. Zur Lösung dieses Problems wurden Valenzelektronenzahlen für Übergangsmetalle empirisch bestimmt (s. unten), die zur Vorhersage des stabilen Polytyps allerdings nur begrenzt geeignet sind.

In Reihen binärer Systeme mit Übergangsmetallen als Komponenten, u. a. auch den in dieser Arbeit behandelten Systemen Nb– TM mit $TM = Cr, Mn, Fe, Co$, beobachtet man qualitativ eine Abfolge $C15 \rightarrow C14 \rightarrow C15$ mit steigender VEK. Die kritischen VEK sind dabei allerdings abhängig vom A -Element unterschiedlich. Darüber hinaus treten in einigen binären Systemen, insbesondere in solchen mit Übergangsmetallen als Komponenten, mehrere Polytypen der Laves-Phasen in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung auf. In diesen Systemen ist die Raumtemperaturmodifikation bei der Zusammensetzung AB_2 vom C15-Typ. Die oben genannte Abfolge bezieht sich auf den bei Raumtemperatur und der stöchio-

metrischen Zusammensetzung stabilen Polytyp. Abbildung 2.25 zeigt die Abfolge der Polytypen der Laves-Phasen in einigen binären Systemen mit Übergangsmetallen als Komponenten. In ähnlichen Auftragungen [68] wurden die Reihen von Laves-Phasen mit dem selben *A*-Element entlang einer Kurve angeordnet, die sogenannte Stabilitätsbänder der Laves-Phasen durchläuft: Die Ordinate eines einer bestimmten Laves-Phase zugeordneten Punktes gibt ihren Strukturtyp an. Kurven unterschiedlicher *A*-Elemente laufen näherungsweise parallel. Die Reihenfolge der Kurven ist allerdings rein phänomenologisch festgelegt, sie erfolgt so, dass die Abfolge der Polytypen für jede Kurve richtig wiedergegeben wird. Ähnlich wie bei den Strukturkarten ist die strukturbestimmende physikalische Größe dem Diagramm nicht zu entnehmen.

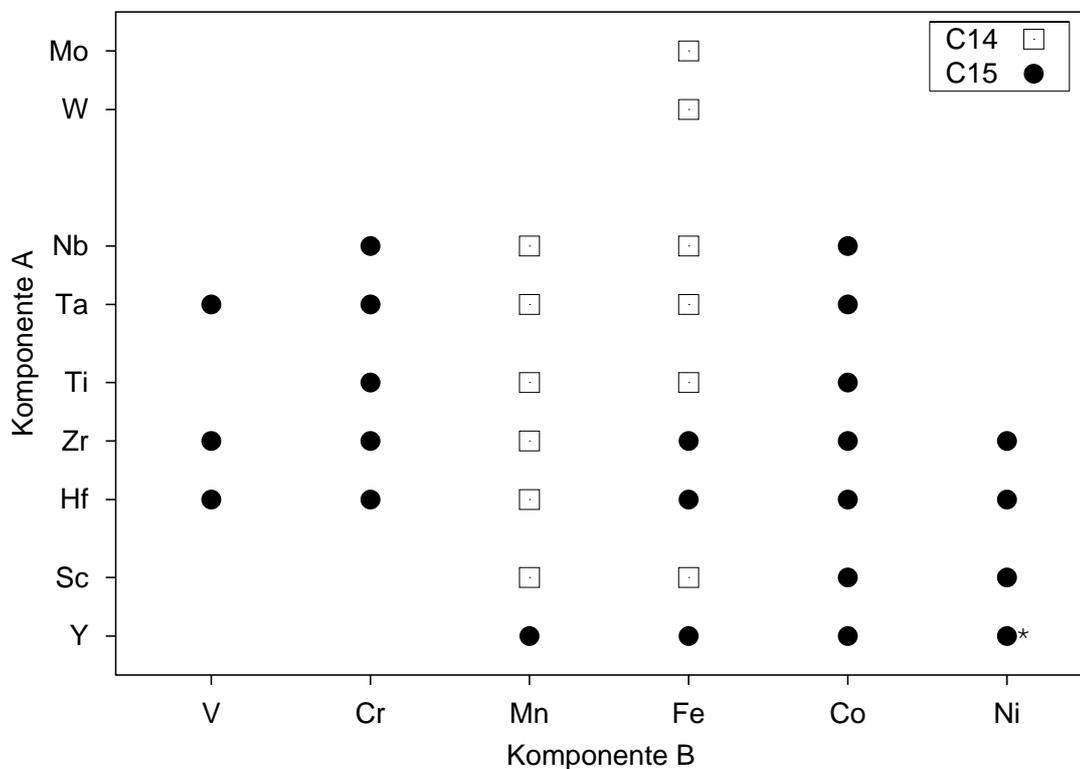


Abbildung 2.25: Strukturtypen der Laves-Phasen AB_2 mit Übergangsmetallen der Gruppen 3–6 als *A*-Komponente und *3d*-Metallen als *B*-Komponenten (Daten aus [78]). $Y_{0,95}Ni_2$ (*) kristallisiert in einer Überstrukturvariante des C15-Typs, dem $TmNi_2$ -Typ [79–82].

Ähnlich wie in den Reihen binärer Systeme Nb–*TM* mit unterschiedlicher Komponente *TM* wird auch in den ternären Systemen Nb–Cr–*TM* mit *TM* = Fe, Co, Ni die Stabilisierung unterschiedlicher Polytypen der Laves-Phase in Abhängigkeit von der VEK beobachtet. So wird in Legierungen mit 33,3 at.-% Nb im System Nb–Cr–Fe mit steigendem Fe-Gehalt ein Wechsel vom C15- zum C14-Polytyp be-

obachtet. Untersuchungen an Nb-reichen Legierungen zeigen darüber hinaus, dass auch der C36-Polytyp durch Zulegieren von Eisen stabilisiert werden kann [83]. Im System Nb–Cr–Co findet der Wechsel C14/C15 sogar zweimal statt. Während sowohl NbCr₂ als auch NbCo₂ bei 1000 °C im C15-Strukturtyp kristallisieren und eine gewisse Löslichkeit für Co bzw. Cr besitzen, hat die intermediäre ternäre Phase Nb(Cr,Co)₂ die C14-Struktur.

Die Stabilität der Polytypen C14 und C15 in Mischkristallreihen Nb(Cr_{1-x}TM_x)₂ mit $TM = \text{Fe, Co, Ni}$ wurde mit der Elektronenkonzentration korreliert [74, 84], da die Grenzen der Stabilitätsbereiche unabhängig von der Komponente TM bei den gleichen kritischen Elektronenkonzentrationen auftreten. Die in dieser Untersuchung bestimmten Stabilitätsbereiche für die Polytypen C14 und C15 geben auch den Verlauf des Auftretens dieser Polytypen in den binären Systemen mit Nb als A -Komponente wieder. Allerdings lassen sich die an Hand dieser Untersuchungen bestimmten Stabilitätsgrenzen der Polytypen C14 und C15 nicht auf Reihen mit anderen A -Komponenten übertragen.

Aus den Stabilitätsbereichen einiger ternärer Laves-Phasen mit Ti und Zr als A -Komponente wurden die Valenzelektronenzahlen der $3d$ -Metalle von Ti bis Cu und von Zr berechnet [85], mit deren Hilfe der stabile Polytyp einer Laves-Phase mit der VEK korreliert werden kann. Diese Valenzelektronenzahlen wurden allerdings rein empirisch für die betrachteten Systeme bestimmt.

2.3.3 Elektronische Struktur und chemische Bindung

Aufgrund der Vielfalt chemischer Systeme ist es schwierig, allgemein gültige Konzepte für die chemische Bindung in Laves-Phasen zu formulieren. Das große Intervall der Standardbildungsenthalpien (0 bis -350 kJ/mol, s. Abb. 2.24) deutet nach [73] ein breites Spektrum von Bindungssituationen mit metallischen, kovalenten und ionischen Anteilen an. Zwar ist es nicht möglich, von der Bildungsenthalpie direkt auf die chemische Bindung zu schließen, im Hinblick auf die Vielzahl möglicher Konstituenten von Laves-Phasen erscheint die Folgerung jedoch gerechtfertigt.

Die experimentell beobachtete systematische Variation des stabilen Polytyps mit der VEK wird als Folge des Füllungsgrades der Brillouin-Zone interpretiert, die für die einzelnen Polytypen eine charakteristische Form und Größe hat [86]. Diese Interpretation ist im Einklang mit einem metallischen Charakter der chemischen Bindung. Ähnlich wird auch argumentiert, dass die elektronischen Zustandsdichten der Strukturtypen C14, C15 und C36 zwar eine sehr ähnliche Form haben, aber die kleinen Unterschiede im Betrag der Zustandsdichte an der Fermi-Energie vorliegen, die für die Stabilität des Polytyps entscheidend sind [32]. Im Falle von Laves-Phasen mit

Übergangsmetallen der Gruppen 3–10 als Komponenten wurde die Gesamtenergie der Polytypen in Abhängigkeit von der VEK berechnet [87]. Demnach ist die Abfolge der Polytypen C15–C14–C36–C15–C36 zu erwarten. In der Mehrzahl der Laves-Phasen ist die Form der elektronischen Zustandsdichte durch die B -Komponente bestimmt. Es gibt allerdings auch Ausnahmen, z. B. $ZrZn_2$ [88], $ScZn_2$ oder $NbZn_2$, deren Zustandsdichten nahe der Fermi-Energie vor allem durch die $4d$ -Metalle geprägt sind.

Extended-Hückel-Rechnungen an den Laves-Phasen $CaAl_2$ [38] und $TiFe_2$ [32] zeigen einen oszillatorischen Verlauf der Energiedifferenz $E(C14) - E(C15)$ mit der VEK. Die Nullstellen dieser Kurve, also die Grenzen der Stabilitätsbereiche, stimmen nur mit einer eng begrenzten Auswahl realer Systeme überein. Neben den Stabilitätsbereichen der Polytypen werden in den beiden Arbeiten auch die unterschiedliche Besetzung gemischt besetzter Atomlagen in Mischkristallen $Ca(Li_xAl_{1-x})_2$ und die trigonale Verzerrung von Kagomé-Netzen in Laves-Phasen vom C14-Typ mit der VEK korreliert. Beide Effekte lassen sich auf lokale Effekte, mit anderen Worten eine kovalente Bindungssituation zurückführen.

Experimentelle [49] und theoretische [89] Untersuchungen zeigen den Aufbau von Deformations-Elektronendichte¹⁴⁾ in den Zentren der B_4 -Tetraeder der C15-Phasen ($MgCu_2$ bzw. $CaAl_2$) und in den trigonalen Bipyramiden in C14-Phasen ($MgZn_2$ bzw. KNa_2 , $MgZn_2$, $CaMg_2$ und $CaLi_2$). In der theoretischen Arbeit [89] wurde die Gesamtenergie bezüglich der Atomlageparameter minimiert. Die Kagomé-Netze sind demnach besonders stark verzerrt, wenn die Elektronendichte in den trigonalen Bipyramiden groß ist. Die Verzerrung der Kagomé-Netze nimmt in der Reihe $CaLi_2 \rightarrow KNa_2 \rightarrow CaMg_2 \rightarrow MgZn_2$ zu. Diese Tendenz stimmt gut mit der experimentell beobachteten überein (vgl. Tab. 2.8, S. 33).

In einer weiteren experimentellen Untersuchung an $MgCu_2$ [90] wird Elektronendichte entlang der Cu–Cu-Verbindungslinien beobachtet, die als Indiz kovalenter Bindungsanteile interpretiert werden. Die homogene Dichteverteilung zwischen der Mg- und der Cu-Teilstruktur wird dagegen als metallische Bindung gedeutet. Obwohl die Untersuchung der Elektronendichte Hinweise liefern kann, ist eine abschließende Bewertung der Bindungssituation auf dieser Grundlage nicht möglich.

¹⁴⁾Der Begriff *Deformations-Elektronendichte* ist hier so zu verstehen, dass die beobachtete Elektronendichte an den genannten Positionen größer ist als diejenige, die sich aus der Überlappung der sphärischen Elektronendichten der neutralen A - und B -Atome ergibt.

2.4 Homogenitätsbereiche – Punktdefekte

Etwa ein Viertel der bislang bekannten binären Laves-Phasen weist Homogenitätsbereiche auf. In binären Systemen tritt ein Homogenitätsbereich besonders häufig auf, wenn das Verhältnis der Radien der beiden Komponenten nahe am für die Bildung einer Laves-Phase idealen Wert von $\sqrt{3/2}$ liegt [91]. Die Homogenitätsbereiche sind dabei meistens sowohl zur A - als auch zur B -reichen Seite hin ausgedehnt. In Systemen mit einem breiten Homogenitätsbereich der Laves-Phase ist dieser mitunter asymmetrisch bezüglich der Zusammensetzung AB_2 zur B -reichen Seite ausgedehnt. Zur thermodynamischen Modellierung der Laves-Phasen ist die Kenntnis der Defektmechanismen erforderlich. Eine Übersicht über die verwendeten Modelle ist in [2] zu finden. Für Laves-Phasen mit C15-Struktur wird zumeist ein Modell mit zwei Untergittern der Form $(A, B)_1(A, B)_2$ verwendet, d. h. sowohl die bezüglich der Zusammensetzung AB_2 A -reiche als auch die B -reiche Seite des Homogenitätsbereichs wird durch Substitution erzeugt. Auch für die C14- und C36-Phasen wird ein solches Modell verwendet; für die C14-Phase werden aber auch Modelle mit drei Untergittern entsprechend den drei in der C14-Struktur besetzten kristallographischen Punktlagen verwendet. Als Beispiel wird die C14-Phase im System Zr–Cr mit einem Modell der Form $B_2(A, B)_4(A, B)_6$ beschrieben [92], d. h. auf der Zr-reichen Seite wird Cr nur auf der $6h$ -Lage (Kagomé-Netze) substituiert. In [2] wird auch darauf hingewiesen, dass kristallographische Daten insbesondere im Falle von ternären Laves-Phasen häufig nicht vorliegen. Ist jedoch nicht bekannt, auf welchen Punktlagen Mischbesetzung auftritt oder ob es zu bevorzugter Besetzung von Punktlagen mit einer bestimmten Atomsorte kommt, so kann kein geeignetes Modell für die thermodynamische Beschreibung gefunden werden.

Als Ursache der Homogenitätsbereiche binärer Laves-Phasen werden im Falle der B -reichen Seite Punktdefekte vom *anti-site*-Typ festgestellt, also B -Atome auf A -Teilstrukturplätzen. Streng genommen handelt es sich hier also nicht um Punktdefekte, sondern um chemische Substitution. In der materialwissenschaftlichen Literatur wird der Begriff Punktdefekt auch für derartige Substitution verwendet, insbesondere wenn diese zur Bildung eines Homogenitätsbereichs führt. Dieser Sprachgebrauch wird auch in dieser Arbeit verwendet. Für die A -reiche Seite werden dagegen unterschiedliche Defektmechanismen diskutiert. Neben *anti-site*-Defekten analog zur B -reichen Seite kommen auch strukturelle Leerstellen in der B -Teilstruktur in Frage. Auch komplexere Modelle für die Defektstrukturen sind vorgeschlagen worden, darunter die Substitution von drei B -Atomen durch ein A -Atom. Da der Homogenitätsbereich auf der A -reichen Seite aber oft nur wenig ausgedehnt ist, ist ein Nachweis des Defektmechanismus hier schwieriger als auf der B -reichen Seite.

Ein weiterer Defektmechanismus wird in der Kristallstruktur von $Y_{0,95}Ni_2$ beobachtet [80]. Hier liegen strukturelle Leerstellen im *A*-Untergitter vor. Die Verteilung der Leerstellen ist dabei nicht statistisch, sondern es kommt zur Ausordnung in einer Überstruktur mit verdoppelter *a*-Achse gegenüber der C15-Struktur. Die Ausordnung der Leerstellen geht mit einer lokalen Verzerrung der Struktur in der Nähe der Leerstellen einher.

In den meisten Fällen ist der Mechanismus der Bildung des Homogenitätsbereichs an Hand von Messungen der Gitterparameter und der Dichte bestimmt worden. So können zwar im günstigen Fall die einzelnen Mechanismen unterschieden werden, über die Feinstruktur, also Verzerrungen im Bereich der Defekte können aber keine Informationen erhalten werden.

Auch im Falle von ternären Systemen sind Laves-Phasen mit ausgeprägten Homogenitätsbereichen bekannt. Die Stabilitätsfelder können hier komplizierte Formen annehmen (z. B. im System Al-Ni-Ti [93]).

Für die Verbindungen $ZrCr_2$ und $ZrMn_2$ mit C14- und C15-Struktur wurden die zur Erzeugung von Punktdefekten notwendigen Energien mit Hilfe von Dichtefunktional-Rechnungen abgeschätzt [94, 95]. In allen untersuchten Fällen sind *anti-site*-Defekte energetisch günstiger als strukturelle Leerstellen. Dies gilt sowohl für die *A*- als auch die *B*-Teilstruktur.

2.5 Laves-Phasen in den Systemen Nb-TM (*TM* = Cr, Mn, Fe, Co) und Nb-Cr-TM (*TM* = Co, Ni)

Aus der Vielzahl binärer Systeme, die Laves-Phasen enthalten, wurden für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen die binären Systeme Nb-TM (*TM* = Cr, Mn, Fe, Co) ausgewählt. Darüber hinaus wurden auch Legierungen ausgewählter Zusammensetzungen in den ternären Systemen entlang der Schnitte $Nb(Cr, TM)_2$ (*TM* = Co, Ni) untersucht. Im folgenden werden zunächst einige physikalisch-chemische Daten der beteiligten Elemente vorgestellt, die im Zusammenhang mit der Stabilität der Laves-Phasen diskutiert werden (vgl. Abschnitt 2.3, S. 35). Danach werden die genannten Zwei- und Dreistoffsysteme, insbesondere die darin enthaltenen Laves-Phasen, vorgestellt.

2.5.1 Physikalisch-chemische Daten der Elemente Nb, Cr, Mn, Fe, Co und Ni

In Tabelle 2.10 sind einige physikalisch-chemische Daten der Elemente Nb, Cr, Mn, Fe, Co und Ni zusammengefasst. Insbesondere das Radienverhältnis, die Elektro-

negativität sowie die Anzahl der Valenzelektronen werden im Zusammenhang mit der Stabilität und Bildung von Laves-Phasen diskutiert. Zum Vergleich der physikalischen Eigenschaften der Laves-Phasen mit denen ihrer Konstituenten sind ausgewählte physikalische Daten angegeben. Im System Nb–Ni bildet sich keine Laves-Phase, jedoch ist Ni Komponente ternärer Laves-Phasen im System Nb–Cr–Ni.

Tabelle 2.10: Physikalisch-chemische Daten von Nb, Cr, Mn, Fe, Co und Ni.

Element <i>TM</i>	Nb	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Rel. Atommasse	92,906	51,996	54,938	55,845	58,933	58,693
Kristallstruktur ^a	bcc	bcc	α -Mn	bcc	hcp	fcc
a^b / pm	329,86	288,46	891,39	286,65	250,7	352,38
c^b / pm					406,9	
$r(M)^c$ / pm	147	129	137	126	125,3	124,6
$r(\text{Nb})/r(TM)$	–	1,14	1,07	1,17	1,17	1,18
Valenzelektronen ^d	5	6	7	8	9	10
χ_{AR}^e	1,23	1,56	1,60	1,64	1,70	1,75
$\chi_{\text{abs.}}^f$ / eV	4,0	3,72	3,72	4,06	4,3	4,40
Dichte (293 K) ^g / g cm ⁻³	8,57	7,19	7,44	7,87	8,9	8,902
Schmelzpunkt ^g / °C	2468	1860	1244	1535	1495	1453
Siedepunkt ^g / °C	4742	2672	1962	2750	2870	2732
$\rho_{\text{el}}(293 \text{ K})^h$ / $\mu\Omega \text{ cm}$	12,5	12,7	185,0	9,71	6,24	6,84

^aKristallstruktur des bei Raumtemperatur stabilen Allotrops.

^bGitterparameter (Daten aus [96]).

^cMetallatomradius für die Koordinationszahl 12 (Daten aus [69]).

^dZahl der $5s + 4d$ -Elektronen von Nb bzw. der $4s + 3d$ -Elektronen von Cr, Mn, Fe, Co, Ni.

^eElektronegativität nach ALLRED und ROCHOW [97].

^fElektronegativität nach PEARSON [98] (absolute Skala, Daten aus [96]).

^gDaten aus [96].

^hSpezifischer elektrischer Widerstand (Daten aus [96]).

2.5.2 Das System Nb–Cr

Das System Nb–Cr ist in den vergangenen 50 Jahren häufig untersucht worden [99–108]. Neben den terminalen festen Lösungen Nb(Cr) und Cr(Nb) wird über eine Hochtemperaturmodifikation (C14-Typ) und eine Raumtemperaturmodifikation (C15-Typ) der Laves-Phase berichtet. Von THOMA und PEREPEZKO [109] wird darüber hinaus über eine weitere Laves-Phase vom C36-Typ berichtet, deren Stabilitätsbereich vermutlich zwischen dem der C14- und der C15-Phase liegt und die mittels Pulverdiffraktometrie in schnell gekühlten Nb–Cr-Legierungen mit Zusammensetzungen nahe 33,3 at.-% Nb beobachtet wird. Die Arbeit enthält jedoch

keine Angaben über die Temperaturen der invarianten Reaktionen, an denen die C36-Phase beteiligt ist. In Tabelle 2.11 sind die im System Nb–Cr beobachteten kristallinen Phasen aufgeführt.

Tabelle 2.11: Im System Nb–Cr beobachtete kristalline Phasen.

Phase	at.-% Nb ^a	Strukturtyp	Raumgruppe	Pearson-Symbol
Cr(Nb)	0–7	W (bcc)	$Im\bar{3}m$	$cI2$
NbCr ₂ rt	29–35	MgCu ₂ (C15)	$Fd\bar{3}m$	$cF24$
NbCr ₂ ht1	29–35	MgZn ₂ (C14)	$P6_3/mmc$	$hP12$
NbCr ₂ ht2	– ^b	MgNi ₂ (C36)	$P6_3/mmc$	$hP24$
Nb(Cr)	75–100	W (bcc)	$Im\bar{3}m$	$cI2$

^aMaximale Ausdehnung des Homogenitätsbereichs.

^bIm derzeit akzeptierten Phasendiagramm wird nicht über eine C36-Phase berichtet.

Der Homogenitätsbereich der Laves-Phasen hängt stark von der Temperatur ab und weist bei 1620 °C eine maximale Breite von 6 at.-% (29–35 at.-% Nb) auf. An Hand von Messungen der Gitterparameter und der Dichte an einphasigen C15-NbCr₂-Legierungen wurde gezeigt [110], dass der Homogenitätsbereich wahrscheinlich sowohl auf der Cr- als auch der Nb-reichen Seite auf *anti-site*-Defekte zurückzuführen ist. Die Tieftemperaturphase kristallisiert im kubischen C15-Typ und wandelt sich bei der Zusammensetzung NbCr₂ oberhalb 1570 °C in die Hochtemperaturphase im C14-Typ um. Diese schmilzt kongruent bei 1720 °C. Das Phasendiagramm des Systems Nb–Cr ist in Abb. 2.26 dargestellt.

Das System Nb–Cr ist von besonderem Interesse, da zweiphasige Legierungen aus Cr(Nb) und C15-NbCr₂ eine hohe Festigkeit und Korrosionsstabilität verbunden mit hohem Schmelzpunkt und vergleichsweise geringer Dichte (vergleichbar mit Stahl) aufweisen. Dies macht die Laves-Phase NbCr₂ zu einem viel versprechenden Kandidaten für die Entwicklung neuer Hochtemperaturwerkstoffe [106].

Wegen des technischen Interesses sind besonders die mechanischen Eigenschaften von C15-NbCr₂ sowohl experimentell [111–115] als auch in theoretischen Studien [116–119] untersucht worden. Weitere theoretische Arbeiten befassen sich mit der Phasenstabilität der Polytypen C15 und C14 sowie der Stapelfehlerenergie [120,121]. Für die polymorphe Reaktion C14 → C15 ist der *synchro-shear*-Mechanismus auf Grundlage einer TEM-Untersuchung vorgeschlagen worden [37] (s. Abschnitt 2.2.8). Neben den Untersuchungen an binärem NbCr₂ wurde der Effekt einer dritten Legierungskomponente ebenfalls im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften, Stabilität [84,122–124] und elektronische Struktur [125] der Laves-Phase untersucht.

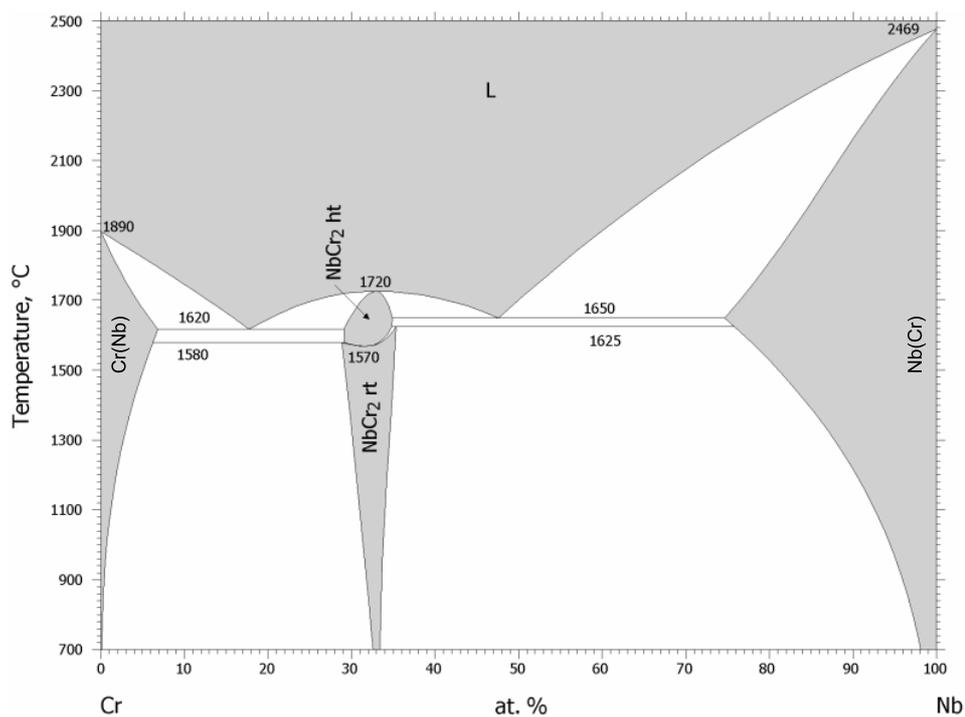


Abbildung 2.26: Phasendiagramm Nb–Cr [108].

2.5.3 Das System Nb–Mn

Über das System Nb–Mn liegen nur wenige experimentelle Daten vor. Das Phasendiagramm wurde im Bereich von 0–50 at.-% Nb bestimmt [126–131]. Für die Nb-reiche Seite sind bisher keine Daten verfügbar. Im System Nb–Mn bildet sich eine Laves-Phase vom C14-Typ mit einem Homogenitätbereich von max. 28–40 at.-% Nb. Sie schmilzt kongruent bei 1500 °C. Tabelle 2.12 enthält eine Liste der im System Nb–Mn beobachteten Phasen. Das Phasendiagramm des Systems Nb–Mn ist in Abb. 2.27 dargestellt.

Tabelle 2.12: Im System Nb–Mn beobachtete kristalline Phasen.

Phase	at.-% Nb ^a	Strukturtyp	Raumgruppe	Pearson-Symbol
α -Mn(Nb) (rt)	0–1	α -Mn	$I43m$	$cI58$
β -Mn(Nb) (ht1)	0–2	β -Mn	$P4_132$	$cP20$
γ -Mn(Nb) (ht3)	0–0,5	Cu (fcc)	$Fm\bar{3}m$	$cF4$
δ -Mn(Nb) (ht4)	0–2	W (bcc)	$Im\bar{3}m$	$cI2$
NbMn ₂	28–40	MgZn ₂ (C14)	$P6_3/mmc$	$hP12$
Nb(Mn)	– ^b	W (bcc)	$Im\bar{3}m$	$cI2$

^aMaximale Ausdehnung des Homogenitätbereichs.

^bDie Löslichkeit von Mn in Nb wurde bisher nicht bestimmt.

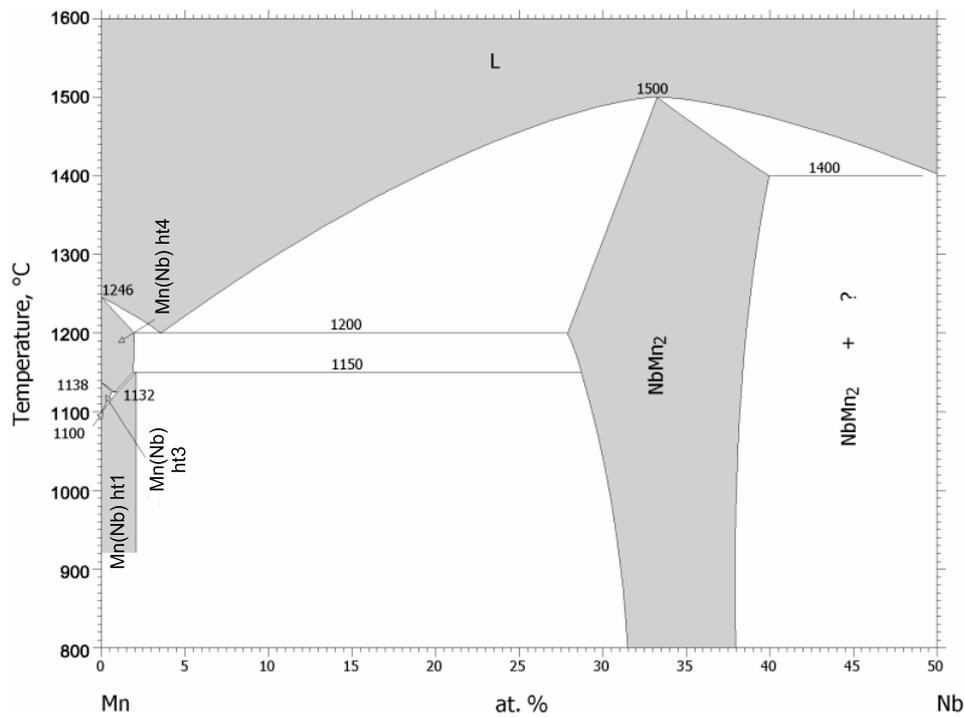


Abbildung 2.27: Phasendiagramm Nb–Mn von 0–50 at.-% Nb [130].

2.5.4 Das System Nb–Fe

Da Niob ein wichtiger Legierungsbestandteil vieler Stähle ist, wurde das System Nb–Fe häufig untersucht [132–145]. Neben den terminalen festen Lösungen Nb(Fe) und Fe(Nb) wird über drei intermediäre Phasen in diesem System berichtet. Neben der Laves-Phase NbFe₂ im C14-Typ sind dies die μ -Phase Nb_{6,33}Fe_{6,67} (W₆Fe₇-Strukturtyp) sowie eine metastabile Phase Nb₃Fe₂ mit Ti₂Ni-Struktur, die vermutlich durch Sauerstoff stabilisiert wird [133, 146–148] (s. auch Abschnitt 5.4, S. 189). In Tabelle 2.13 sind die im System Nb–Fe beobachteten Phasen zusammengestellt.

Die C14-Phase hat einen Homogenitätsbereich von maximal 32–40 at.-% Nb. Die Angaben über die Breite des Homogenitätsbereichs schwanken allerdings stark. Sie schmilzt kongruent bei 1630 °C. Der Homogenitätsbereich ist auf *anti-site*-Defekte sowohl auf der Nb- als auch der Fe-reichen Seite zurückzuführen [149]. Die μ -Phase bildet sich bei 1520 °C in einer peritektischen Reaktion aus der Laves-Phase und der Schmelze. Auch die μ -Phase hat einen Homogenitätsbereich; seine maximale Breite liegt bei 48–54 at.-% Nb. Das Phasendiagramm des Systems Nb–Fe ist in Abb. 2.28 dargestellt.

Neben dem T - x -Diagramm war das magnetische Phasendiagramm der Laves-Phase NbFe₂ mehrfach Gegenstand experimenteller [150–156] und theoretischer [157] Untersuchungen. Die magnetischen Eigenschaften von NbFe₂ zeigen eine deutli-

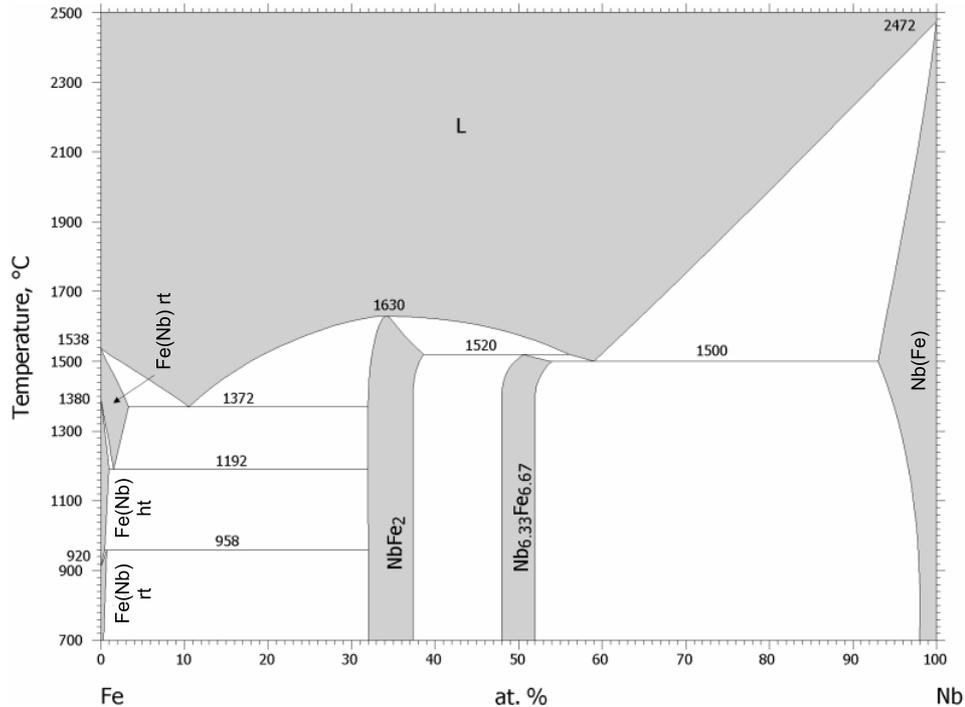
Tabelle 2.13: Im System Nb–Fe beobachtete kristalline Phasen.

Phase	at.-% Nb ^a	Strukturtyp	Raumgruppe	Pearson-Symbol
α -Fe(Nb)	0–1	W (bcc)	$Im\bar{3}m$	<i>cI2</i>
γ -Fe(Nb)	0–1	Cu (fcc)	$Fm\bar{3}m$	<i>cF4</i>
δ -Fe(Nb)	0–3	W (bcc)	$Im\bar{3}m$	<i>cI2</i>
NbFe ₂	32–40	MgZn ₂ (C14)	$P6_3/mmc$	<i>hP12</i>
Nb _{6,33} Fe _{6,67}	48–54	W ₆ Fe ₇ (μ)	$R\bar{3}m$	<i>hR39</i> ^b
Nb ₃ Fe ₂ ^c	–	Ti ₂ Ni (η)	$Fd\bar{3}m$	<i>cF96</i>
Nb(Fe)	93–100	W (bcc)	$Im\bar{3}m$	<i>cI2</i>

^aMaximale Ausdehnung des Homogenitätbereichs.

^bDie Anzahl der Atome bezieht sich auf die konventionelle Elementarzelle.

^cVermutlich wird diese Phase durch Sauerstoff stabilisiert, s. Text.

**Abbildung 2.28:** Phasendiagramm Nb–Fe [145].

che Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Während die Laves-Phase nahe der Zusammensetzung NbFe₂ antiferromagnetisch ist [158], führen bereits kleine Abweichungen von dieser Zusammensetzung zur Nb-reichen oder zur Fe-reichen Seite des Homogenitätsbereichs zum Auftreten von Ferromagnetismus. Die magnetische Struktur von NbFe₂ ist allerdings unbekannt.

2.5.5 Das System Nb–Co

Im System Nb–Co [159–172] bilden sich abhängig von Zusammensetzung und Temperatur Laves-Phasen der drei Polytypen C14, C15 und C36. Weitere binäre Systeme, in denen alle drei Polytypen beobachtet werden, sind Sc–Fe [173, 174], Ti–Cr [175–177], Zr–Cr [92, 178–180], Hf–Fe [181], Ta–Cr [182], und Ta–Co [183–188] sowie möglicherweise Nb–Cr (s. Abschnitt 2.5.2, S. 44). Auf der Nb-reichen Seite wird neben der terminalen festen Lösung Nb(Co) eine μ -Phase mit einem Homogenitätsbereich von 49–55 at.-% Nb beobachtet, die bei 1435 °C kongruent schmilzt. Auf der Co-reichen Seite wird über eine intermediäre Phase der ungefähren Zusammensetzung NbCo₄ mit bislang unbekannter Kristallstruktur berichtet, die sich bei 1052 °C in einer peritektoiden Reaktion aus der festen Lösung Co(Nb) und der Laves-Phase vom C36-Strukturtyp bildet. Mittels Elektronenmikroskopie und -beugung wurden drei verschiedene Varianten (vermutlich Polytypen) dieser Phase beobachtet, die hexagonal oder trigonal kristallisieren [189]. Diese Phase wird im folgenden als Nb₂Co₇ bezeichnet. Die im System Nb–Co beobachteten kristallinen Phasen sind in Tabelle 2.14 aufgeführt.

Tabelle 2.14: Im System Nb–Co beobachtete kristalline Phasen.

Phase	at.-% Nb ^a	Strukturtyp	Raumgruppe	Pearson-Symbol
ϵ -Co(Nb)	0–1	Mg (hcp)	$P6_3/mmc$	$hP2$
α -Co(Nb)	0–6	Cu (fcc)	$Fm\bar{3}m$	$cF4$
Nb ₂ Co ₇	20–23		$-^b$	
Nb _{0,75} Co _{2,25}	25	MgNi ₂ (C36)	$P6_3/mmc$	$hP24$
NbCo ₂	26–35	MgCu ₂ (C15)	$Fd\bar{3}m$	$cF24$
Nb _{1,1} Co _{1,9}	36–37	MgZn ₂ (C14)	$P6_3/mmc$	$hP12$
Nb _{6,5} Co _{6,5}	49–55	W ₆ Fe ₇ (μ)	$R\bar{3}m$	$hR39^c$
Nb(Co)	95–100	W (bcc)	$Im\bar{3}m$	$cI2$

^aMaximale Ausdehnung des Homogenitätsbereichs.

^bKristallographische Daten liegen bisher nicht vor, s. Text.

^cDie Anzahl der Atome bezieht sich auf die konventionelle Elementarzelle.

Die C36-Phase Nb_{0,75}Co_{2,25} ist die Co-reichste der drei in diesem System auftretenden Laves-Phasen. Sie bildet sich nahe der Zusammensetzung NbCo₃ bei 1240 °C

in einer peritektischen Reaktion aus der C15-Phase und einer Co-reichen Schmelze. Über einen Homogenitätbereich dieser Phase wird nicht berichtet. Die C36-Phase bildet sich als Hochtemperaturphase, bei 1000 °C reagiert sie eutektoid zu C15 und Nb_2Co_7 . Die C15-Phase weist einen ausgeprägten Homogenitätbereich auf, der mit einer maximalen Breite von 26–35 at.-% Nb die Zusammensetzung NbCo_2 asymmetrisch einschließt. Sie schmilzt kongruent bei 1520 °C. Bei höherem Nb-Gehalt von ca. 36 at.-% bildet sich die C14-Phase $\text{Nb}_{1,1}\text{Co}_{1,9}$ als weitere Hochtemperaturphase zwischen 1420 °C und 1200 °C. Das Phasendiagramm des Systems Nb–Co ist in Abb. 2.29 dargestellt.

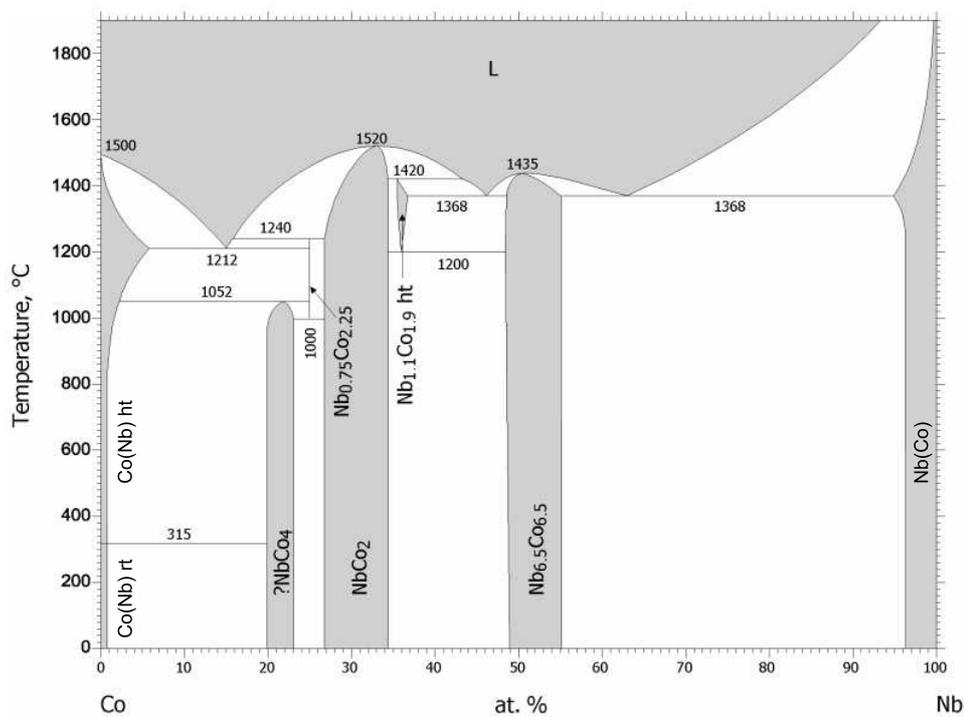


Abbildung 2.29: Phasendiagramm Nb-Co [162].

Die Punktdefekte sowohl in C36- $\text{Nb}_{0,75}\text{Co}_{2,25}$ als auch in C15- NbCo_2 auf beiden Seiten des Homogenitätbereichs sind vom *anti-site*-Typ. Der Defektmechanismus wurde an Hand von Messungen der Gitterparameter und der Dichte bestimmt [170, 190], lokale Verzerrungen oder ähnliche Einflüsse der Punktdefekte auf die Kristallstruktur wurden bislang nicht untersucht. Über Punktdefekte in der C14-Phase $\text{Nb}_{1,1}\text{Co}_{1,9}$, die ebenso wie die C36-Phase nicht bei der Zusammensetzung NbCo_2 stabil ist, ist nichts bekannt.

Neben dem Defektmechanismus wurde die Abhängigkeit einiger physikalischer und mechanischer Eigenschaften von der Zusammensetzung der C15-Phase untersucht. Die Vickers-Härte nimmt nach beiden Seiten des Homogenitätbereiches zu

(*anti-site hardening*) [190]. Dasselbe Verhalten wurde auch für NbCr₂ und NbFe₂ beobachtet. Die Diffusionskoeffizienten wurden an Proben auf der Co-reichen Seite des Homogenitätsbereichs mittels Radiotracer-Technik bestimmt [163,167]. Die Diffusionskoeffizienten von Co sind dabei größer als die von Nb, und sie nehmen mit steigendem Co-Gehalt zu. Der elektrische Widerstand und die magnetische Suszeptibilität von C15-NbCo₂ wurden an einer nahezu stöchiometrischen Probe und einer Probe mit 67,7 at.-% Co untersucht [191]. Die Co-Atome auf dem Nb-Untergitter tragen zusätzlich zum elektrischen Widerstand bei. Dieser Beitrag beträgt bei niedrigen Temperaturen (unter 30 K) 38 $\mu\Omega$ cm/at.-% und nimmt bei höheren Temperaturen ab. Der zusätzliche Widerstand wird auf das magnetische Moment von Co-Antistrukturatomen zurückgeführt, das zu temperaturabhängigem Paramagnetismus (Curie-Weiss-Gesetz) führt. Berechnungen der elektronischen Zustandsdichte zeigen einen großen Beitrag der Co-Antistrukturatome an der Fermi-Energie, der mit einem lokalen magnetischen Moment vereinbar ist [192]. Stöchiometrisches C15-NbCo₂ ist schwach Pauli-paramagnetisch.

2.5.6 Das System Nb-Cr-Co

Über das Zustandsdiagramm des Dreistoffsystems Nb-Cr-Co liegen nur wenige Daten vor. Neben einem isothermen Schnitt bei 1200 °C [193] für den Co-reichen Bereich (0–55 at.-% Co) wurde das Phasendiagramm im gesamten Konzentrationsbereich bei 1000 °C untersucht [194]. Der isotherme Schnitt bei 1000 °C ist in Abbildung 2.30 dargestellt. Tabelle 2.15 fasst die bei 1000 °C beobachteten Phasen zusammen.

Im System Nb-Cr-Co liegen bei 1000 °C neben den festen Lösungen Nb(Cr,Co), Cr(Nb,Co) und Co(Nb,Cr) und den intermetallischen Phasen σ -(Co,Cr) und μ -Nb₆Co₇ Laves-Phasen vom C14- und C15-Typ vor. Die Löslichkeit von Nb in der σ -Phase liegt bei maximal 20 at.-%, während sich maximal 5 at.-% Cr in der μ -Phase lösen. Die Laves-Phasen befinden sich auf dem Schnitt NbCr₂-NbCo₂ (mit ca. ± 5 at.-% Homogenitätsbereich bezüglich des Nb-Gehalts), so dass in Näherung Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂ als allgemeine Formel angegeben werden kann. Der sich bildende Polytyp der Laves-Phase hängt vom Substitutionsgrad x ab. Man beobachtet folgenden Verlauf:

$0,00 \leq x < 0,05$: C15
$0,05 \leq x < 0,12$: C15 + C14
$0,12 \leq x < 0,92$: C14
$0,92 \leq x < 0,96$: C14 + C15
$0,96 \leq x \leq 1,00$: C15

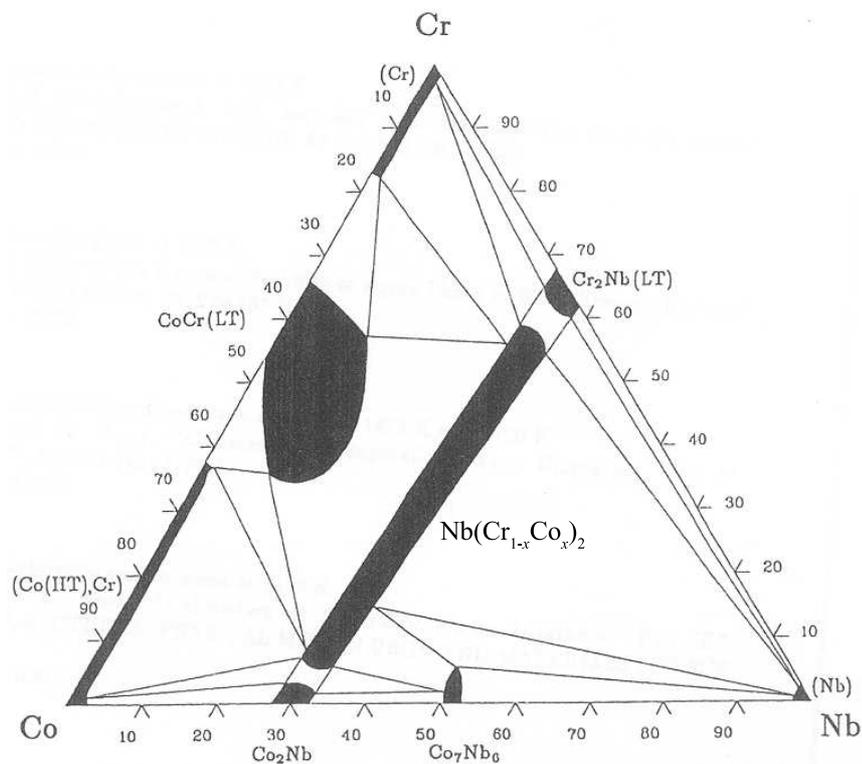


Abbildung 2.30: Isothermer Schnitt des Phasendiagramms Nb–Cr–Co bei 1000 °C [194].

Tabelle 2.15: Bei 1000 °C im System Nb–Cr–Co beobachtete Phasen.

Phase	Strukturtyp	Raumgruppe	Pearson-Symbol
α -Co(Nb,Cr)	Cu (fcc)	$Fm\bar{3}m$	$cF4$
Cr(Nb,Co)	W (bcc)	$Im\bar{3}m$	$cI2$
Nb(Cr,Co)	W (bcc)	$Im\bar{3}m$	$cI2$
CrCo lt	$(Cr_{0,49}Co_{0,51}) (\sigma)$	$P4_2/mnm$	$tP30$
NbCr ₂ rt	MgCu ₂ (C15)	$Fd\bar{3}m$	$cF24$
NbCo ₂	MgCu ₂ (C15)	$Fd\bar{3}m$	$cF24$
Nb _{6,5} Co _{6,5}	W ₆ Fe ₇ (μ)	$R\bar{3}m$	$hR39^a$
Nb(Cr _{1-x} Co _x) ₂	MgZn ₂ (C14)	$P6_3/mmc$	$hP12$

^aDie Anzahl der Atome bezieht sich auf die konventionelle Elementarzelle.

Diese dem Phasendiagramm entlang des Schnitts bei 33,3 at.-% Nb entnommenen Werte für die Stabilitätsbereiche der Polytypen C15 und C14 stimmen gut mit den Werten aus [84] überein, die für den Konzentrationsschnitt $\text{Nb}(\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ bestimmt wurden (vgl. Abschnitt 2.3, S. 35).

2.5.7 Das System Nb–Cr–Ni

Das System Nb–Cr–Ni ist zwar häufig untersucht worden, jedoch liegen experimentelle Daten meist nur über den Nb-armen Bereich Cr– NbCr_2 – NbNi_3 –Ni vor [100, 195–198]. Darüber hinaus wurden Untersuchungen an Diffusionspaaren durchgeführt, in denen Nb mit verschiedenen zusammengesetzten Cr–Ni-Legierungen in Kontakt stand [199]. Für den gesamten Konzentrationsbereich berechnete Phasendiagramme befinden sich in [200, 201]. Ein isothermer Schnitt bei 1275 K (1002 °C) ist in Abbildung 2.31 dargestellt.

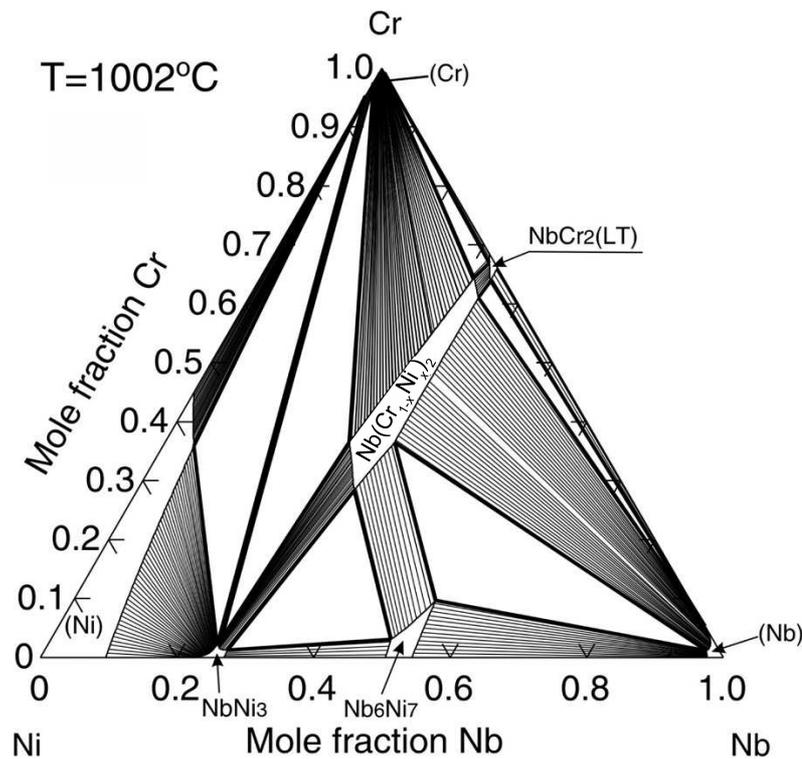


Abbildung 2.31: Isothermer Schnitt des Phasendiagramms Nb–Cr–Ni bei 1002 °C [201].

Neben den festen Lösungen $\text{Nb}(\text{Cr}, \text{Ni})$, $\text{Cr}(\text{Nb}, \text{Ni})$ und $\text{Ni}(\text{Nb}, \text{Cr})$ und den binären Randphasen NbNi_3 , $\mu\text{-Nb}_7\text{Ni}_6$ und NbCr_2 wird in [196] über eine ternäre Phase der Zusammensetzung $\text{Cr}_5\text{Nb}_2\text{Ni}_8$ mit unbekannter Kristallstruktur berichtet, die zwischen 1075 °C und 1060 °C stabil ist. Andere Autoren berichten nicht über diese Phase. In Tabelle 2.16 sind die bei 1002 °C beobachteten Phasen aufgeführt.

Tabelle 2.16: Bei 1002 °C im System Nb–Cr–Ni beobachtete Phasen.

Phase	Strukturtyp	Raumgruppe	Pearson-Symbol
(Cr)	W (bcc)	$Im\bar{3}m$	$cI2$
(Nb)	W (bcc)	$Im\bar{3}m$	$cI2$
(Ni)	Cu (fcc)	$Fm\bar{3}m$	$cF4$
NbCr ₂ rt	MgCu ₂ (C15)	$Fd\bar{3}m$	$cF24$
Nb ₇ Ni ₆	W ₆ Fe ₇ (μ)	$R\bar{3}m$	$hR39^a$
NbNi ₃	TiCu ₃	$Pmmn$	$oP8$
Nb(Cr _{1-x} Ni _x) ₂	MgZn ₂ (C14)	$P6_3/mmc$	$hP12$

^aDie Anzahl der Atome bezieht sich auf die konventionelle Elementarzelle.

Die Laves-Phase NbCr₂ löst Nickel unter Bildung von Mischkristallen der allgemeinen Formel Nb(Cr_{1-x}Ni_x)₂, wobei der Homogenitätsbereich bezüglich des Nb-Gehalts vernachlässigt wird. Dabei wird bei 1002 °C der C15-Typ bis $x = 0,03$ beibehalten, während ab $x = 0,07$ der C14-Typ die stabile Modifikation ist. Die maximale Löslichkeit von Ni in der Laves-Phase ist bei $x = 0,58$ erreicht. Die Hochtemperaturmodifikation von NbCr₂ (C14-Typ) wird demnach bei tiefen Temperaturen durch Substitution von Cr durch Ni stabilisiert. Anders als im System Nb–Cr–Co wird bei hohem Ni-Gehalt kein zweiter Stabilitätsbereich der C15-Struktur beobachtet.

3 Methoden und Arbeitstechniken

3.1 Probenpräparation

Die Proben wurden durch Aufschmelzen hochreiner Elemente im elektrischen Lichtbogenofen (Centorr Series 5BJ, Centorr Vacuum Industries) hergestellt. Die verwendeten Elemente mit Angaben zu Herkunft und Reinheit sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Die Gehalte der Verunreinigungen wurden mit Hilfe der in Abschnitt 3.6 beschriebenen Methoden bestimmt.

Tabelle 3.1: Verwendete Ausgangsmaterialien.

Element	Hersteller	Reinheit	Hauptverunreinigungen (Gehalt in ppm)
Nb	Starck	99,9 %	Ta (290), K (210), W (50)
Cr	GfE	99,39 %	O (4000), Al (3000), Fe (1900), N (1200)
Cr	Chempur	99,99 %	O (410)
Mn	GfE	99,9 %	S (1300), O (1100), Si (330)
Fe	Chempur	99,997 %	– ^a
Co	Chempur	99,995 %	Si (300), Fe (77), Zn (7)
Ni	Chempur	99,99 %	N (i 150)

^aDie Gehalte der analysierten Nebenbestandteile lagen unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze.

Das Mangan wurde vor der Verwendung nach dem von BOSTRÖM [202] angegebenen Verfahren durch Glühen in einer Quarzglasampulle von der Oxidschicht befreit. Die übrigen Elemente wurden ohne weitere Behandlung eingesetzt.

Vor der Probenpräparation wurde der Lichtbogenofen dreimal evakuiert und anschließend mit Argon gefüllt. Die Schmelzvorgänge wurden unter leicht reduziertem Argondruck von ca. 700 mbar durchgeführt. Um die Atmosphäre im Ofen zu reinigen wurde ein Stück Titan mehrere Male aufgeschmolzen, bevor die Proben präpariert wurden. Die Reguli wurden mehrere Male aufgeschmolzen und danach gewendet, um homogene Präparate zu erhalten. Die Anzahl der Schmelzvorgänge wurde dabei dem jeweiligen System angepasst. Hierzu wurden für jedes System mehrere Legierungen mit 33,3 at.-% Nb verschieden häufig aufgeschmolzen und anschließend pulverdiffraktometrisch untersucht. Wurde dabei kein nicht umgesetztes Ausgangsmaterial festgestellt, so wurde die Anzahl der Schmelzvorgänge als ausreichend angesehen. Die Legierungen im System Nb–Cr wurden achtmal aufgeschmolzen, während im System Nb–Fe fünfmaliges und im System Nb–Co zwei- bis dreimaliges Aufschmelzen genügte. Im System Nb–Mn wurden Mn-reiche Legierungen dreimal aufgeschmolzen. Die Masse der einzelnen Präparate lag bei ca. 2 g. Typische Masseverluste beim Aufschmelzen lagen bei 0,2 % für Nb–Fe- und Nb–Co-Legierungen und ca. 1 % für

Nb–Cr-Legierungen. Im Falle des Systems Nb–Mn lagen die Verluste bei 5% und mehr. Die so hergestellten Proben wurden entweder direkt charakterisiert oder einer Wärmebehandlung unterzogen.

Zur Wärmebehandlung wurden die Proben in mit Königswasser gereinigte Niob-Ampullen (Innendurchmesser 10 mm, Plansee AG, Österreich) gefüllt, die unter Argon gasdicht verschweißt wurden. Für Wärmebehandlungen bis 1200 °C im Kammerofen (Nabertherm) wurden die Niob-Ampullen in Quarzglasampullen überführt, die evakuiert und anschließend mit Argon bis zu einem Druck von ca. 250 mbar gefüllt und abgeschmolzen wurden.

Wärmebehandlungen bei Temperaturen bis zu 1500 °C wurden in einem Röhrenofen mit Korund-Arbeitsrohr (HTM Reetz GmbH, Berlin) unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Niob-Ampullen wurden hierzu in einem Korundschißchen in das Arbeitsrohr eingebracht.

Im Falle des System Nb–Mn wurde die Laves-Phase aus Mn-reichen zweiphasigen Legierungen durch Auflösen der festen Lösung Mn(Nb) mit verdünnter Salzsäure isoliert um für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Einkristalle auszuwählen. Im Unterschied zu den übrigen untersuchten Systemen wurde hier kein kompaktes, einphasiges Material der Laves-Phase erhalten, da die Zusammensetzung aufgrund der hohen Verluste beim Aufschmelzen nicht kontrolliert werden konnte.

3.2 Röntgenographische Untersuchungen

3.2.1 Pulverdiffraktometrie

Zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen wurden die gemörserten Präparate auf eine mit Vaseline überzogene Mylar-Trägerfolie aufgepudert. Die Diffraktogramme wurden bei Raumtemperatur mit einer Guinier-Kamera (Huber G670) mit Quarzmonochromator aufgenommen. Je nach Absorption der Probe wurden Diffraktogramme mit Cu-, Cr-, Fe- oder Co-K α_1 -Strahlung aufgenommen. Die entsprechenden Wellenlängen sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Tabelle 3.2: In der Pulverdiffraktometrie verwendete monochromatische Röntgenstrahlung mit Angabe der Wellenlänge der K α_1 -Emissionslinie.

Anodenmaterial	Wellenlänge in pm [203]
Cr	228,9726(3)
Fe	193,6041(3)
Co	178,8996(1)
Cu	154,05929(5)

Zur Bestimmung von Gitterparametern wurden den Proben Silicium (NIST SRM 640c, $a = 543,119(1)$ pm) oder LaB_6 (NIST SRM 660a, $a = 415,692(1)$ pm) als interner Standard zugesetzt. Die Reflexlagen wurden mit dem Programm WINXPOW [P1] bestimmt und kalibriert. Die Gitterparameter wurden mit dem Programm PPLP [P2] durch Anpassung der berechneten an beobachtete Reflexlagen im Bereich $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Reflexintensitäten wurden mit dem Programm WINXPOW [P1] berechnet. Zur Verfeinerung von Kristallstrukturen an Hand von Pulverdiffraktogrammen nach der Rietveld-Methode wurde das Programm JANA2000 [P3] verwendet.

3.2.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Für Röntgenbeugungsexperimente vorgesehene Kristalle wurden mit Zweikomponentenkleber (UHU plus schnellfest, UHU, Bühl) auf Lindemann-Glaskapillaren geklebt und anhand von Laue-Aufnahmen auf ihre Qualität überprüft. Die Einzelheiten zu den Messungen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Einkristalle sind bei der Diskussion der jeweiligen Ergebnisse angegeben.

Für die Strukturlösung mit Direkten Methoden wurden die Programmsysteme SHELXS97 [P4] und SIR2002 [P5] benutzt. Die Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe und die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde mit Hilfe des Programms SHELXL97 [P4] durchgeführt. Fourierkarten wurden mit dem Programmpaket JANA2000 [P3] berechnet. Kristallographische Daten wurden mit Hilfe des Programms STRUCTURE TIDY [P6] überprüft. Sie werden in dieser Arbeit in der Standardaufstellung angegeben. Sämtliche Abbildungen von Kristallstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND in der Version 2.1 [P7] angefertigt.

Kristallographische Daten der in dieser Arbeit behandelten Verbindungen werden in tabellarischer Form angegeben. Das Format entspricht dabei dem der Mustertabelle 3.3.

Tabelle 3.3: Mustertabelle für die Angabe kristallographischer Daten.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Occ.
------	------	-----	-----	-----	-----------------	------

Die Spalten der Tabelle enthalten die Atomsymbole (bestehend aus Elementsymbol und Laufzahl), Wyckoff-Position, fraktionelle Koordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} und die Besetzungsfaktoren. Im Falle von gemischt besetzten Atomlagen wird im Atomsymbol ein M anstelle des Elementsymbols angegeben.

Splitlagen erhalten das gleiche Atomsymbol, erweitert mit Kleinbuchstaben, die die Aufspaltung dieser Lage andeuten. Die äquivalenten Auslenkungsparameter U_{eq} entsprechen einem Drittel der Spur des orthogonalisierten \mathbf{U} -Tensors,

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 U_{ii} \quad (3.1)$$

Wurde die Auslenkung eines Atoms in isotroper Näherung verfeinert, so wird der isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} in der Spalte mit den äquivalenten thermische Auslenkungsparametern angegeben.

3.3 Metallographie

Die Proben für metallographische Untersuchungen wurden wie folgt präpariert. Probenstücke mit ca. 5 mm Durchmesser wurden in elektrisch leitfähigem Phenolharz eingebettet. Die Proben wurden mit Siliciumcarbid-Schleifpapier der Körnungen 500 und 1000 nass geschliffen und mit Suspensionen von Diamantpulver der Partikelgrößen $9 \mu\text{m}$ und $3 \mu\text{m}$ in einer Mischung aus 80 % Ethanol, 10 % Propanol und 10 % Ethandiol poliert. Für den letzten Polierschritt wurde eine Suspension von kolloidalem Siliziumdioxid in Wasser verwendet. Zwischen den einzelnen Arbeitsschritten wurden die Präparate mit Wasser gewaschen um anhaftende Partikel zu entfernen.

Die Mikrostrukturen wurden mittels optischer Mikroskopie (Axioplan 2, Zeiss, Oberkochen) im Hell- und Dunkelfeld, im polarisierten Licht und im differenziellen Interferenzkontrast sowie mittels Elektronenmikroskopie (Philips SL 30, Philips, Niederlande) untersucht. Die Zusammensetzungen der einzelnen Phasen wurden durch EDXS (Philips XL 30 mit integriertem Spektrometer) und WDXS (Cameca SX 100, Cameca, Frankreich) mit den Elementen Nb, Cr, Fe, Co und Ni als Standards bestimmt.

3.4 Transmissions-Elektronenmikroskopie

Mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) können Informationen über die Realstruktur erhalten werden [21, 31]. Mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops können sowohl Abbildungen mit einer Auflösung von ca. 0.2 nm (HREM, *high resolution electron microscopy*) als auch Elektronenbeugungsdiagramme aufgenommen werden. Die in dieser Arbeit beschriebenen elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden von Dr. TADAHIRO YOKOSAWA und Prof. Dr. OSAMU TERASAKI an der Universität Stockholm durchgeführt. Im Folgenden werden die Grundzüge der Elektronenbeugung und der hochauflösenden Mikroskopie an Laves-

Phasen kurz beschrieben. Dabei werden folgende Aspekte hervorgehoben, die für die Diskussion der Ergebnisse bedeutsam sind.

3.4.1 Elektronenbeugung

Beugungsdiagramme werden nach zwei unterschiedlichen Verfahren aufgenommen. Bei der Feinbereichsbeugung (SAED, *selected area electron diffraction*) wird ein Bereich der Probe mit ca. 500 nm Durchmesser senkrecht von einem parallel verlaufenden Elektronenstrahl durchleuchtet. Im Beugungsbild eines Kristalls erscheinen scharfe, punktförmige Reflexe. Bei der Elektronenbeugung mit konvergentem Strahl (CBED, *convergent beam electron diffraction*) [204–206] trifft ein konischer Elektronenstrahl auf einen Probenbereich mit ca. 10 nm Durchmesser. Anstelle scharfer Reflexe zeigt das Beugungsbild eines Kristalls ein Muster von Scheiben. Darüber hinaus kann das Beugungsbild noch weitere Effekte wie Kikuchi-Linien oder -Bänder enthalten, die auf inelastische Streuung zurückzuführen sind. Ein vollständiges CBED-Diagramm besteht aus Reflexen der Laue-Zone nullter Ordnung (ZOLZ, *zeroth-order Laue zone*) und den Laue-Zonen höherer Ordnung (HOLZ, *higher-order Laue zone*). Abb. 3.1 veranschaulicht dies an Hand der EWALDschen Konstruktion.

Ein CBED-Diagramm spiegelt die Symmetrieeigenschaften des Kristalls auf verschiedene Weisen wider. Die Symmetrie des gesamten Beugungsbildes (ZOLZ- und HOLZ-Reflexe) gibt Aufschluss über die dreidimensionalen Symmetrieelemente der Kristallstruktur um die Zonenachse, die zum einfallenden Strahl parallel verläuft. Werden nur die ZOLZ-Reflexe betrachtet (und die durch diese verlaufenden scharfen Linien, die von den HOLZ-Reflexen verursacht werden, vernachlässigt), so zeigen diese die Symmetrie der längs der Zonenachse projizierten Kristallstruktur. Alle 32 kristallographischen Punktgruppen können eindeutig an Hand von zwei oder drei CBED-Diagrammen identifiziert werden. Die Diagramme werden dazu entlang niedrig indizierter Zonenachsen aufgenommen und hinsichtlich der vollen Symmetrie und/oder der Symmetrie der Projektion untersucht [205, 207].

Um die Raumgruppe zu identifizieren werden Symmetrieelemente mit Translationsanteil wie folgt bestimmt. Reflexe, die kinematisch aufgrund von Schraubenachsen oder Gleitspiegelebenen verboten sind, treten häufig in SAED-Diagrammen infolge dynamischer Beugung auf. In einem CBED-Diagramm allerdings kann die systematische Auslöschung beobachtet werden, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. der Elektronenstrahl fällt senkrecht zu einer Schraubenachse oder parallel zu einer Gleitspiegelebene ein, wobei der Translationvektor der Gleitspiegelebene parallel zur Strahlrichtung verläuft

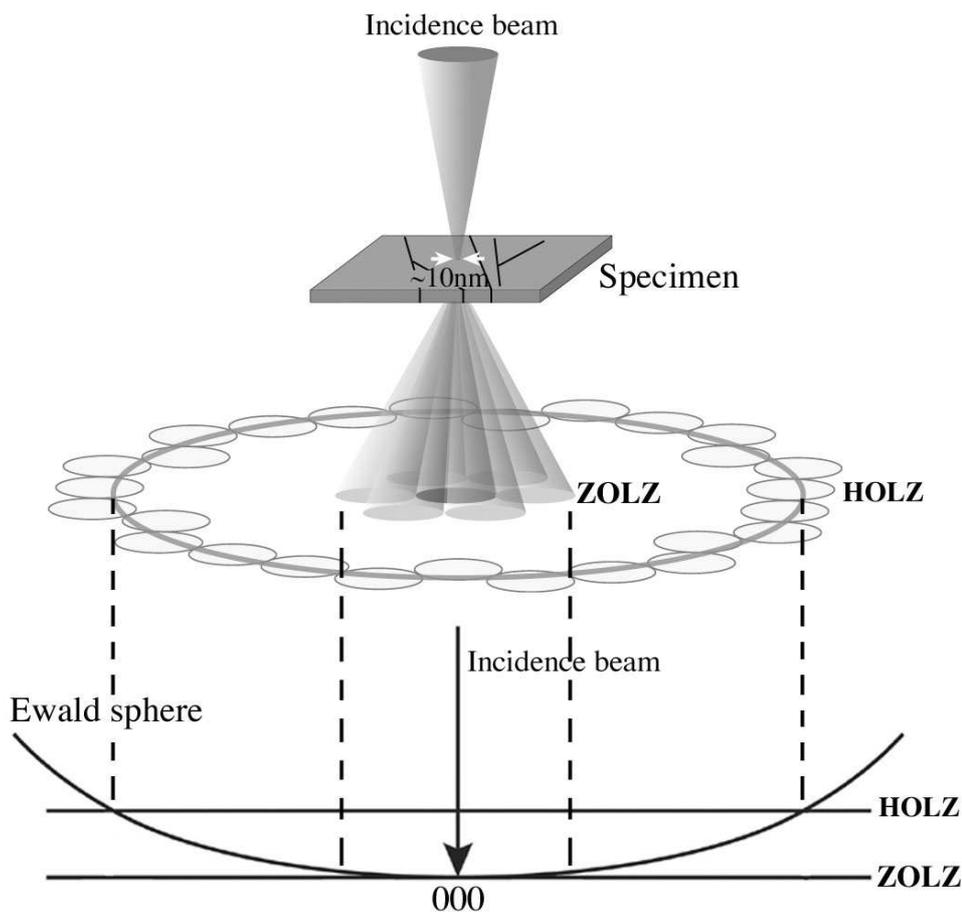


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines CBED-Beugungsbildes und der entsprechenden EWALDschen Konstruktion im reziproken Raum.

2. Mehrfachstreupfade (s. Abbildung 3.2.a) erzeugen dynamische Auslöschung (*Umweganregung*)

Die dynamische Auslöschung ist in den scheibenförmigen Reflexen als dunkle, sogenannte Gjønnes-Moodie (GM)-Linie sichtbar [208] (s. Abbildung 3.2.b). Wird die dynamische Auslöschung bei der Symmetrieanalyse der CBED-Diagramme berücksichtigt, so ist es möglich die Raumgruppe eindeutig zu bestimmen.

3.4.2 Hochauflösende Elektronenmikroskopie an Laves-Phasen

In Abbildung 3.3 sind simulierte HREM-Aufnahmen (*high resolution electron microscopy*) von NbCo_2 mit C14-, C15- und C36-Struktur mit Einstrahlrichtung $[100]_{\text{H}}$ dargestellt. Die Simulationen wurden von Dr. W. CARILLO-CABRERA (MPI CPfS) mit Hilfe des Programmpakets jEMS [P8] durchgeführt. Die rechte Seite der Abbildung zeigt eine schematische Darstellung der jeweiligen Kristallstruktur, die über dem HREM-Bild liegt. Die Anordnung der hellen Punkte in den simulierten HREM-

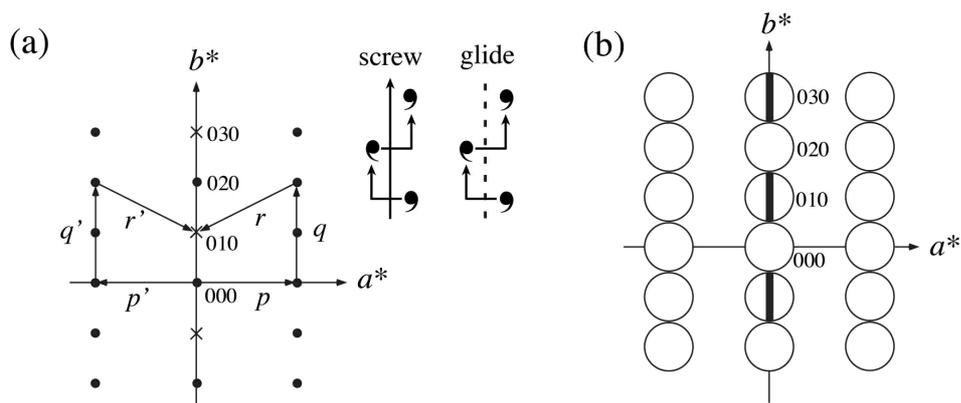


Abbildung 3.2: Dynamische Auslöschung: (a) aufgrund einer Schraubenachse oder Gleitspiegelebene tragen zwei Mehrfachstreupfade pqr und $p'q'r'$ mit gleicher Amplitude, aber entgegengesetztem Vorzeichen zum 010-Reflex bei und erzeugen eine Gjønnnes-Moodie (GM)-Linie; (b) GM-Linien sind in Reflexen $0k0$, k ungerade, sichtbar, wenn Bedingung (a) erfüllt ist.

Bildern spiegelt die Stapelfolge des jeweiligen Polytyps wider (Pfeilspitzen und gestrichelte Linien in der Abbildung).

Das in dieser Arbeit verwendete Stapelfolgesymbol nach KOMURA (s. Abschnitt 2.2.3, S. 12) kann durch einen Vergleich des HREM-Bildes mit einem Ausschnitt der jeweiligen Kristallstruktur bestimmt werden. Die hellen Bereiche in den simulierten HREM-Bildern entsprechen den im Ausschnitt der Kristallstruktur hervorgehobenen Sechsecken. Die Anordnung dieser Sechsecke spiegelt die Stapelung von Kagomé-Netzen und damit die Abfolge der fundamentalen Schichtpakete wider, aus der sich das Stapelfolgesymbol ergibt. Das Stapelfolgesymbol ist für jeden Polytyp am linken Bildrand angegeben.

Neben der Unterscheidung der einzelnen Polytypen der Laves-Phasen ermöglichen HREM-Aufnahmen auch Abweichungen von der Stapelfolge, z. B. Stapelfehler oder Zwillingsgrenzen, zu beobachten (s. z. B. Abbildung 4.23, S. 109).

3.5 Thermische Analyse

DTA- und DSC-Messungen (DTA: STA 449c; DSC: STA 404C; Netzsch, Selb) wurden an pulverisierten Proben in Korundtiegeln unter Argonatmosphäre im Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis maximal $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei einer Heiz-/Kühlrate von 10 K/min durchgeführt. Die Kalorimeter wurden mit Hilfe der Schmelzpunkte von Sn ($231,928\text{ }^{\circ}\text{C}$), Zn ($419,527\text{ }^{\circ}\text{C}$), Al ($660,323\text{ }^{\circ}\text{C}$), Ag ($961,78\text{ }^{\circ}\text{C}$) und Au ($1064,18\text{ }^{\circ}\text{C}$) kalibriert¹⁵). Für Messungen bis maximal $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Netzsch DTA 404)

¹⁵Die Schmelzpunkte dieser Referenzmaterialien stellen Fixpunkte der ITS-90 (Internationale Temperaturskala von 1990) dar [209].

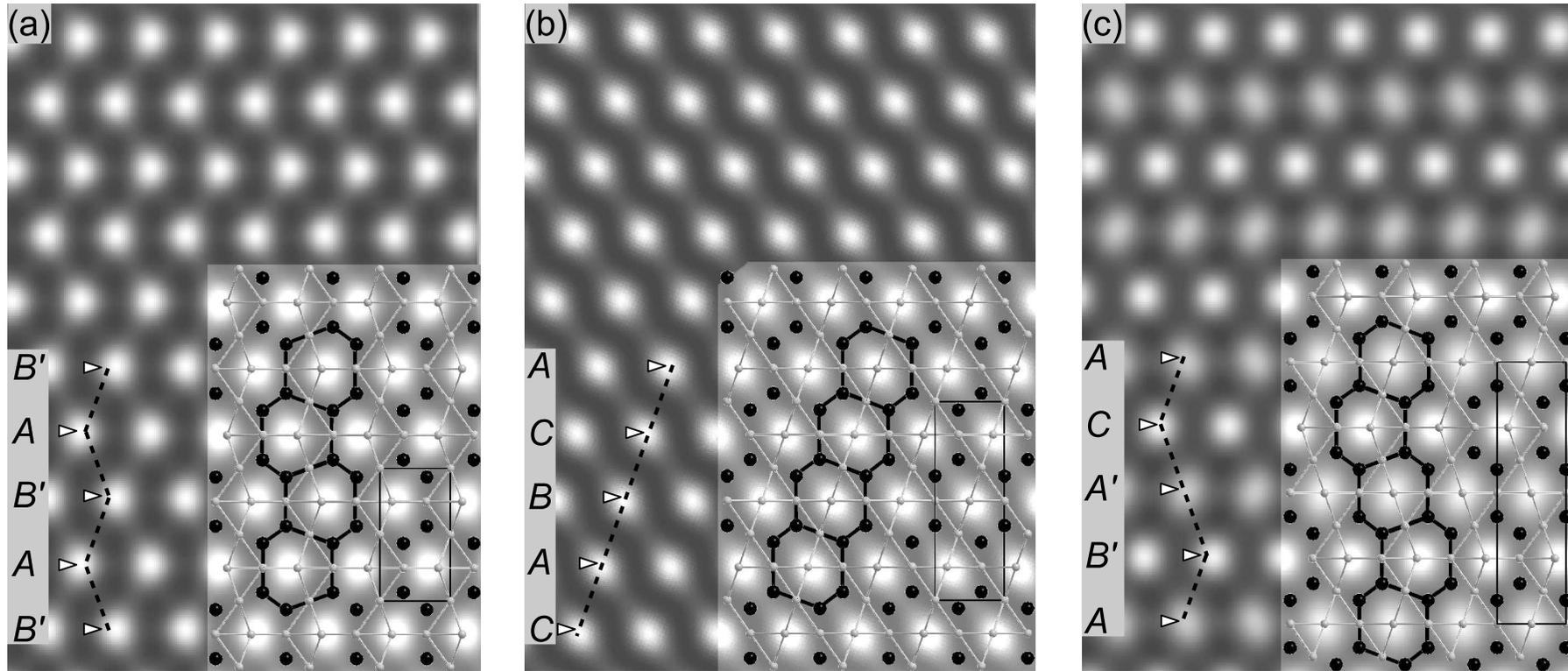


Abbildung 3.3: Simulierte HREM-Aufnahmen von (a) C14-NbCo₂, (b) C15-NbCo₂ und (c) C36-NbCo₂; Strahlrichtung $[100]_{\text{hex}}$. Die Pfeilspitzen auf der jeweils linken Seite zeigen die Anordnung der weißen Punkte in der HREM-Abbildung. Ein Vergleich mit einem Ausschnitt der jeweiligen Kristallstruktur zeigt, dass diese Anordnung die Orientierung der Sechsecke aus Nb-Atomen widerspiegelt. Die Stapelfolge (am jeweils linken Rand angegeben) kann so der HREM-Abbildung entnommen werden.

wurden Yttriumoxid-Tiegel (HTM Reetz, Berlin) verwendet. Die Heizrate lag aufgrund der geringen Empfindlichkeit des Thermoelements bei 20 K/min. Zur Kalibrierung dienten die Schmelzpunkte von Pd (1554,8 °C) und Pt (1768,2 °C)¹⁶⁾.

Die Temperaturen der invarianten Reaktionen wurden an Hand der Onset-Temperaturen in der Aufheizkurve bestimmt. Im Falle unzugänglicher Onset-Temperaturen (bei schwachen Signalen) wurde die Peaktemperatur verwendet.

3.6 Chemische Analyse

Sowohl die Ausgangsmaterialien für Synthesen als auch die Präparate wurden mittels chemischer Analyse charakterisiert. Die Gehalte der nichtmetallischen Verunreinigungen H, C, N und O wurden nach dem Verbrennungsverfahren (C: Leco C-200 CHLH, Leco, Mönchengladbach) bzw. dem Trägergas-Heißextraktionsverfahren (H: Leco RH-402; N, O: Leco TC-436 DR) bestimmt.

Beim Verbrennungsverfahren wird die Probe in einem Hochfrequenzofen im Sauerstoffstrom verbrannt. Der Kohlenstoff wird dann als CO oder CO₂ mit Infrarotdetektoren nachgewiesen. Zur Bestimmung von Wasserstoff nach dem Trägergas-Heißextraktionsverfahren wird die Probe in einem Graphittiegel im Elektrodenofen im Argonstrom aufgeheizt ($T_{\max.} \approx 3000$ °C). Der Wasserstoffgehalt wird mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren bestimmt. Die Gehalte an Stickstoff und Sauerstoff können simultan ebenfalls mit dem Trägergas-Heißextraktionsverfahren bestimmt werden. Als Trägergas wird hier Helium benutzt. Sauerstoff wird als CO oder CO₂ mit Infrarotdetektoren, Stickstoff mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren nachgewiesen.

Die Zusammensetzung der Präparate und die Gehalte der metallischen Verunreinigungen wurden mittels optischer Emissionsspektroskopie mit Plasmaanregung (ICP-OES, Vista RL, Varian, Darmstadt) bestimmt. Für die Analyse wurden ca. 20 mg Probe in einer Mischung aus Salpetersäure und Flusssäure gelöst.

3.7 Messungen der Magnetisierung und des elektrischen Widerstandes

Die Magnetisierung wurde an Probenstücken von ca. 50–100 mg Masse im Temperaturbereich von 1,8 K bis 400,0 K in einem SQUID-Magnetometer (MPMS XL-7, Quantum Design, USA) gemessen.

Das Messprinzip ist wie folgt [211]: Kernstück des Magnetometers ist ein SQUID

¹⁶⁾Schmelzpunkte aus [210]. Für Temperaturen über ca. 1100 °C enthält die ITS-90 keine Fixpunkte, so dass andere Materialien für die Kalibrierung benutzt werden müssen. Hier haben sich die Platinmetalle bewährt.

(*superconducting quantum interference device*), d. h. ein supraleitender Ring, der an einer Stelle durch einen dünnen Normalleiter oder Isolator unterbrochen ist (sog. Josephson-Kontakt). An dieser Stelle fällt eine Spannung ab, wenn die Stromstärke im Ring groß genug ist. In dem Ring ist der magnetische Fluss quantisiert. Eine Änderung des äußeren Magnetfeldes führt dazu, dass sich der Strom im Ring und damit der Spannungsabfall ändert, um die Flussquantisierung aufrecht zu erhalten. So entsteht ein Wechselstrom, dessen Periode der Flussänderung um ein Flussquant entspricht. Dieser Wechselstrom wird mit Hilfe eines Schwingkreises, der an den SQUID-Ring gekoppelt ist, registriert. Mit einem SQUID-Sensor können also Änderungen des Magnetfeldes gemessen werden.

Im Magnetometer wird die Änderung des Magnetfeldes durch die magnetische Suszeptibilität der Probe bewirkt. Diese wird bei konstantem äußeren Feld durch eine Messspule geführt, welche über eine Koppelspule induktiv an den SQUID-Sensor gekoppelt ist. Die magnetische Suszeptibilität der Probe kann so aus der Änderung des Magnetfeldes innerhalb der Spule bestimmt werden. Das Magnetometer erlaubt Messungen bei verschiedenen Temperaturen und externen Magnetfeldern.

Für Messungen des elektrischen Widerstandes wurden Probenstücke mit den ungefähren Abmessungen $1 \times 1 \times 5 \text{ mm}^3$ entweder aus Bruchstücken ausgewählt oder mit einer Bandsäge aus einem Regulus herausgeschnitten. Der elektrische Widerstand wurde im Temperaturbereich von 4 K bis 320 K nach der Vierpunktmethode gemessen. Das Messprinzip der Vierpunktmethode ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt.

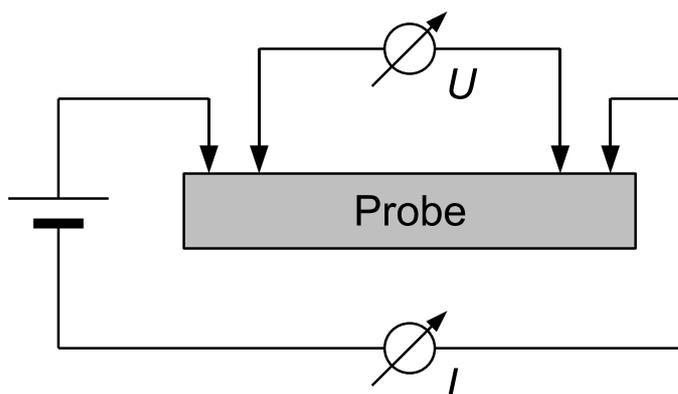


Abbildung 3.4: Prinzipskizze der Vierpunktmethode zur Messung des elektrischen Widerstands.

Die Probe wird mit vier in Reihe angeordneten Kontakten versehen. Über die beiden äußeren Kontakte wird ein Gleichstrom I durch die Probe geleitet, während der Spannungsabfall U an den inneren Kontakten gemessen wird. So ist gewährleistet, dass die Kontaktwiderstände (die für einige Materialien den größten Beitrag

zum elektrischen Widerstand liefern) nicht berücksichtigt werden müssen. Aus dem Widerstand der Probe wird unter Berücksichtigung der Probengeometrie und des Abstands der inneren Kontakte der spezifische Widerstand berechnet.

3.8 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (*X-ray absorption spectroscopy*, XAS) können Informationen sowohl zur elektronischen Struktur als auch zur Nahordnung einer Probe erhalten werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode angewandt, um Abweichungen der mittleren Oxidationsstufe von Nb sowie Cr, Mn, Fe und Co in den Laves-Phasen im Vergleich zu den reinen Metallen zu bestimmen. Die mittlere Oxidationsstufe eines Übergangsmetalls lässt sich an Hand der Lage der K-Absorptionslinie feststellen. Wegen ihrer Form bezeichnet man die Absorptionslinien in der Röntgenabsorptionsspektroskopie auch als Kanten. Die K-Kante entsteht, wenn $1s$ -Elektronen durch Röntgenquanten in unbesetzte p -Zustände nahe der Fermi-Energie angeregt werden. Die dazu erforderliche Energie liegt bei 5,989–7,709 keV für die untersuchten $3d$ -Metalle bzw. 18,986 keV für Nb [212]. Aus dem XAS-Spektrum erhält man also Informationen über einen angeregten elektronischen Zustand, so dass Grundzustandseigenschaften nur bedingt abgeleitet werden können. In Metallen wird jedoch das Loch in der $1s$ -Schale im Allgemeinen besser abgeschirmt als in Isolatoren, so dass Vielteilcheneffekte, die auf das angeregte Elektron und das Loch zurückzuführen sind, weniger ausgeprägt sind [213].

Da für die Spektroskopie polychromatische Röntgenstrahlung hoher Intensität benötigt wird, wurden die entsprechenden Messungen mit Synchrotronstrahlung (HASYLAB am DESY, Hamburg) durchgeführt. Obwohl die Messungen an verschiedenen Messplätzen durchgeführt wurden (Cr, Mn, Fe, Co: Beamlines E4 und A1; Nb: Beamline X1), war der experimentelle Aufbau prinzipiell gleich. Er ist in Abb. 3.5 schematisch dargestellt.

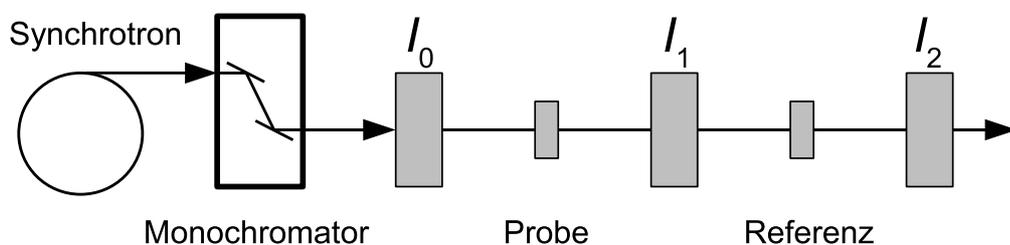


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau eines Röntgenabsorptionsspektroskopie-Experiments.

Mit dem Monochromator wird aus der polychromatischen Synchrotronstrahlung

eine Wellenlänge ausgewählt. Der monochromatische Röntgenstrahl durchläuft nacheinander die Probe und ein Referenzmaterial, das benutzt wird, um die Energieskala zu kalibrieren. Die Intensität des Röntgenstrahls wird mit gasgefüllten Ionisationskammern vor (I_0) und hinter (I_1) der Probe sowie hinter dem Referenzmaterial (I_2) gemessen. Die Absorption A von Probe und Referenz ergibt sich nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz zu

$$A(\text{Probe}) = \ln(I_0/I_1) \quad (3.2)$$

$$A(\text{Referenz}) = \ln(I_1/I_2) \quad (3.3)$$

Ein XAS-Spektrum wird aufgenommen, indem die Absorption energieabhängig in der Nähe der Absorptionskante gemessen wird.

Die Absorption der Probe sollte für ein gutes Signal/Untergrund-Verhältnis möglichst groß sein. Andererseits muss die Probe durchlässig genug sein, da die Ionisationskammern sowie das Referenzmaterial den Strahl ebenfalls schwächen. Erfahrungsgemäß sollte die Probe eine optische Dicke (linearer Absorptionskoeffizient \times Probendicke) von ca. 4 haben. Die erforderliche Probenmasse hängt von der Absorption der Probe bei der Energie der Absorptionskante des zu untersuchenden Elements ab; sie wurde mit Hilfe des Programms XAFSmass [P9] berechnet. Die eingesetzten Probenmassen sind in Tabelle 3.4 angegeben.

Tabelle 3.4: Probenmassen für die Röntgenabsorptionsspektroskopie.

Verbindung	Kante	m / mg	Kante	m / mg
NbCr ₂ (C15)	Nb–K	74,8	Cr–K	9,9
NbMn ₂ (C14)	Nb–K	38,5	Mn–K	11,6
NbFe ₂ (C14)	Nb–K	71,7	Fe–K	13,3
NbCo ₂ (C15)	Nb–K	70,9	Co–K	15,4
Nb _{0,735} Co _{2,265} (C36)	Nb–K	78,7	Co–K	14,6
Nb _{1,07} Co _{1,93} (C14)	Nb–K	68,8	Co–K	15,3

Die Proben wurden fein gemörsert, mit Borcarbidpulver vermengt und in geschmolzenem Paraffin (Schmelzpunkt 60 – 80 °C) aufgeschlämmt. Sobald die Masse zu erstarren begann, wurde sie auf den Probenträger gebracht. Der Probenträger wurde in die Probenkammer eingebracht, während als Referenz eine dünne Folie des zu messenden Metalls eingesetzt wurde. Die Absorption wurde im Bereich von ca. 50 eV unterhalb bis ca. 200 eV oberhalb der Absorptionskante gemessen. Die Lage der Kante wurde an Hand der Lage des ersten Wendepunkts bestimmt und anschließend mit Hilfe der Referenzmessung (reines Metall) kalibriert. Hierzu wurde

eine Demonstrationsversion des Programms WinXAS [P10] benutzt.

3.9 Berechnungen der elektronischen Struktur

3.9.1 Elektronen in Festkörpern

Die Bewegung von Elektronen in einem Kristall ist ein besonderer Fall des Vielteilchenproblems, das nicht exakt lösbar ist. Die Bewegung der Elektronen wird nicht nur durch die Wechselwirkungen der Elektronen mit den Kernen beeinflusst, sondern auch durch Wechselwirkungen der Elektronen untereinander. Diese Wechselwirkung kann allgemein durch ein effektives Potenzial V , das auf ein einzelnes Elektron wirkt, beschrieben werden. Dies ist die Näherung unabhängiger Elektronen. Aufgrund der räumlichen Periodizität von Kristallen ergeben sich jedoch einige besondere Eigenschaften der Eielektronen-Wellenfunktionen gegenüber denjenigen, die aus der Molekülorbitaltheorie bekannt sind. Diese besonderen Eigenschaften werden ausgenutzt, um die Berechnung der elektronischen Struktur von Kristallen (die als sehr große Moleküle aufgefasst werden können) erheblich zu vereinfachen. Die in diesem Abschnitt vorgestellte Darstellung basiert auf [214], wo eine ausführliche Diskussion zu finden ist. In einem Kristall hat das Potenzial V die gleiche Translationsymmetrie wie das Kristallgitter, d. h.

$$V(\vec{r} + \vec{t}) = V(\vec{r}) \quad (3.4)$$

für alle primitiven Translationen des Bravais-Gitters \vec{t} . Die Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\psi = (\hat{T} + V(\vec{r}))\psi = E\psi \quad (3.5)$$

können so gewählt werden, dass sie die Form einer ebenen Welle, multipliziert mit einer Funktion u mit der Periodizität des Kristallgitters, haben:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.6)$$

Dies ist das BLOCHsche Theorem. Der Wellenvektor \vec{k} hat den Charakter einer Quantenzahl mit einem diskreten Wert, der sich aus periodischen Randbedingungen nach BORN und VON KÁRMÁN ergibt:

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{g}_i \quad (3.7)$$

Darin sind N_i die Abmessungen des Kristalls entlang und in Einheiten der Basisvektoren der primitiven Elementarzelle, m_i ganze Zahlen und \vec{g}_i die Basisvektoren der primitiven Zelle im reziproken Raum. Durch Addition eines reziproken Gittervektors kann \vec{k} stets so gewählt werden, dass er in der ersten Brillouin-Zone liegt. Dies ist eine Wigner-Seitz-Zelle im reziproken Raum, d. h. die Menge aller Punkte, die näher an einem bestimmten reziproken Gitterpunkt (z. B. dem Ursprung des reziproken Gitters) liegen als an jedem beliebigen anderen¹⁷⁾. In Abbildung 3.6 ist die erste Brillouin-Zone des kubisch-flächenzentrierten¹⁸⁾ und des hexagonalen Bravaisgitters dargestellt. Im folgenden bezieht sich der Begriff Brillouin-Zone stets auf die erste Brillouin-Zone, es sei denn, es wird ausdrücklich etwas anderes angegeben.

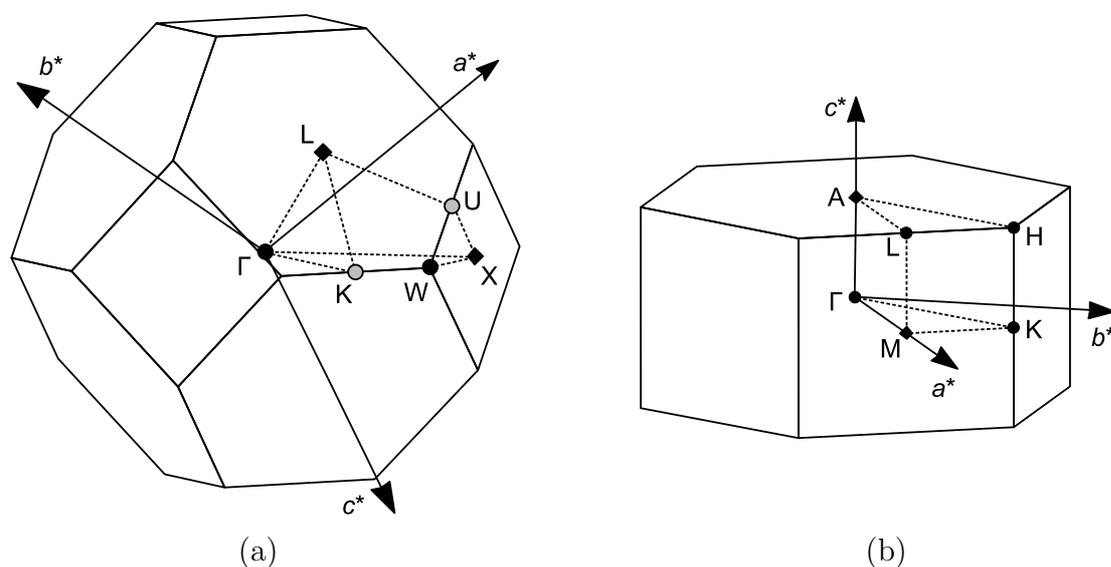


Abbildung 3.6: Die erste Brillouin-Zone (a) des kubisch-flächenzentrierten und (b) des hexagonalen Bravaisgitters (hier gezeigt für $c/a = \sqrt{8/3}$). Der irreduzible Teil ist mit gestrichelten Linien eingezeichnet.

In den Abbildungen der beiden Brillouin-Zonen sind einige Punkte hervorgehoben, die als Symmetriepunkte bezeichnet werden¹⁹⁾. Der Schwerpunkt der Brillouin-Zone ist ein reziproker Gitterpunkt, er wird immer mit Γ bezeichnet. Die gestrichelten Linien kennzeichnen den irreduziblen Teil der Brillouin-Zone, aus dem sich durch Anwendung der Symmetrioperationen der Punktgruppe des jeweiligen Bravaisgitters (d. h. der Holoedrie) die gesamte Brillouin-Zone erzeugen lässt. Werden alle Zustände mit Hilfe eines Vektors \vec{k} in der Brillouin-Zone beschrieben, so wird

¹⁷⁾Die Flächen, Kanten und Ecken der ersten Brillouin-Zone sind gleich weit von zwei oder mehr reziproken Gitterpunkten entfernt.

¹⁸⁾In der Abbildung sind die reziproken Basisvektoren der *primitiven* Elementarzelle dargestellt.

¹⁹⁾Die in Abb. 3.6 grau dargestellten Punkte sind keine Symmetriepunkte i. e. S., sondern nur Ecken des irreduziblen Teils der Brillouin-Zone (s. [215], S. 109)

diese Darstellung als *reduziertes Zonenschema* bezeichnet.

Zu einem Wert von \vec{k} im reduzierten Zonenschema existieren unendlich viele Lösungen mit diskreten Eigenwerten $E_{n,\vec{k}}$, die mit dem sogenannten *Bandindex* n gekennzeichnet werden. Im Grenzfall eines unendlich ausgedehnten Kristalls wird \vec{k} zu einer kontinuierlichen Variable, und die Energieeigenwerte können als Funktion von \vec{k} geschrieben werden. Die Auftragung dieser $E_n(\vec{k})$ gegen \vec{k} entlang von Symmetrielinien zwischen Symmetriepunkten in der Brillouin-Zone wird als *Bandstruktur* (oder *Dispersionsrelation* der Elektronen) bezeichnet, die Gruppe der Energieeigenwerte zu einem bestimmten Wert von n als *Band*. In den in dieser Arbeit dargestellten Bandstrukturen werden die Symmetrielinien und -punkte entsprechend der in [215] angegebenen Nomenklatur bezeichnet.

Die Bandstruktur von Festkörpern mit mehreren Atomen in der Elementarzelle, insbesondere von Verbindungen mit Übergangsmetallen als Komponenten, kann unter Umständen sehr kompliziert werden. Daher wird zur Analyse der elektronischen Struktur häufig auch die elektronische Zustandsdichte DOS (*density of states*) herangezogen.

3.9.2 Die Extended-Hückel-Methode

Die Extended-Hückel-Methode (EHT) [216–218] ist ein semiempirisches Verfahren zur Berechnung von Bandstrukturen und daraus abgeleiteter Größen. Sie ist eine Variante der *tight-binding*-Verfahren (TB), da die Basisfunktionen an den Atomen lokalisiert sind. Die Molekülorbitale (Kristallorbitale in Festkörpern) werden durch Linearkombination von Atomorbitalen konstruiert (LCAO-Ansatz). Da die Berechnung von Bandstrukturen nach der EHT für Chemiker sehr anschaulich ist, hat die Methode zum Verständnis der Bindungssituation in einer Reihe von Verbindungen wichtige Beiträge geleistet. Da an Hand der EHT auch allgemein der Ursprung von Energiebändern sowie der elektronischen Zustandsdichte und damit das Bindungsmodell von Festkörpern sehr anschaulich dargestellt wird, sollen hier die Grundzüge des Verfahrens basierend auf der ausführlichen Darstellung in [219] skizziert werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten EHT-Rechnungen wurde das Programm YAeHMOP [P11] benutzt.

In der EHT werden die Atomorbitale $\phi_{nlm}(\vec{r})$ durch Bahnorbitale vom Slater-Typ (STO) angenähert, im Falle von s - und p -Orbitalen je durch ein STO, im Falle von d -Orbitalen durch eine Linearkombination von zwei STO. STO haben die allgemeine Form

$$\chi_{nlm}(\vec{r}) = N(n, \zeta) r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.8)$$

mit dem Normierungsfaktor N^{20} , der Hauptquantenzahl n , der Bahndrehimpulsquantenzahl l , der magnetischen Quantenzahl m und dem Slater-Exponenten ζ . Der Exponent ζ wird als fester Parameter der Basisfunktion vorgegeben, er bestimmt die räumliche Ausdehnung des Orbitals. Y_{lm} ist eine Kugelflächenfunktion zu den Quantenzahlen l und m bzw. eine Linearkombination aus Kugelflächenfunktionen zu $\pm m$ im Falle von $l = 2, m \neq 0$ (d -Orbitale außer d_{z^2}). Als weiteren Parameter gibt man das Coulombintegral $H_{ii} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle$ vor, das die Energie des Orbitals bestimmt.

Für die Parameter ζ und H_{ii} , die traditionell an experimentell abgeleitete Daten angepasst wurden, ist eine Vielzahl von Werten tabelliert. Für die Berechnung der elektronischen Strukturen von Metallen oder intermetallischen Verbindungen sind die meisten dieser Werte jedoch ungeeignet. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen wurden Parameter verwendet, die an die berechneten Bandstrukturen der reinen Elemente angepasst und von CERDÁ und SORIA [220] zusammengestellt wurden. Sie sind in Tabelle 3.5 aufgelistet.

Tabelle 3.5: Parameter für Extended-Hückel-Rechnungen aus [220].

Element	Orbital	H_{ii} / eV	ζ_1	c_1	ζ_2	c_2
Nb	5s	-7,768	1,615			
	5p	-5,246	1,285			
	4d	-9,318	1,761	0,587	4,335	0,603
Cr	4s	-8,492	1,426			
	4p	-6,269	1,210			
	3d	-10,635	1,676	0,502	4,688	0,683
Mn	4s	-8,700	1,468			
	4p	-6,283	1,233			
	3d	-10,823	1,683	0,477	4,534	0,720
Co	4s	-9,683	1,561			
	4p	-6,894	1,282			
	3d	-11,669	1,724	0,393	4,765	0,769
Ni	4s	-9,523	1,616			
	4p	-6,553	1,307			
	3d	-11,774	1,775	0,329	5,328	0,785

²⁰⁾ $N(n, \zeta) = \sqrt{(2\zeta)^{2n+1} / (2n)!}$

Für jeden \vec{k} -Punkt werden die Überlappungsintegrale $\mathbf{S}(\vec{k})$ berechnet:

$$\mathbf{S}(\vec{k}) = \sum_{\vec{t}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{t}) \mathbf{S}(\vec{t}) \quad (3.9)$$

Die Summe läuft dabei über die Translationsvektoren des Bravaisgitters \vec{t} . Da das Überlappungsintegral im Realraum $S_{ij}(\vec{t}) = \langle \phi_i(\vec{0}) | \phi_j(\vec{t}) \rangle$ mit wachsender Entfernung zwischen den beteiligten Zentren kleiner wird, kann ein Abbruchkriterium eingeführt werden, das die Anzahl der zu berücksichtigenden Zellen in jeder Richtung begrenzt.

Im nächsten Schritt werden die Elemente der Hamilton-Matrix $\mathbf{H}(\vec{k})$ mit Hilfe der Wolfsberg-Helmholtz-Gleichung berechnet:

$$H_{ij}(\vec{k}) = \frac{1}{2}K(H_{ii} + H_{jj}) S_{ij}(\vec{k}) \quad (3.10)$$

Der Faktor K wird gemäß der Empfehlung in [220] auf den Wert 2,3 gesetzt. Im Rahmen der EHT ist also der effektive Eielektronen-Hamilton-Operator nicht explizit, sondern nur durch seine entweder als Parameter eingesetzten oder mit Hilfe der Näherung 3.10 bestimmten Matrixelemente H_{ii} und H_{ij} gegeben.

Zuletzt werden die Entwicklungskoeffizienten der Kristallorbitale und die Energieeigenwerte durch Lösen folgender Gleichung bestimmt:

$$\mathbf{H}(\vec{k})\mathbf{C}(\vec{k}) = \mathbf{S}(\vec{k})\mathbf{C}(\vec{k})\vec{E}(\vec{k}) \quad (3.11)$$

Die Matrix $\mathbf{C}(\vec{k})$ enthält die Koeffizienten der Kristallorbitale, der Vektor $\vec{E}(\vec{k})$ die Energieeigenwerte. Schreibt man die Koeffizienten dieses Vektors als $E_n(\vec{k})$ so erhält man die Dispersionsrelation in der üblichen Darstellung mit dem Bandindex n . Die Zeilenvektoren der Matrix $\mathbf{C}(\vec{k})$ enthalten dann die Entwicklungskoeffizienten der entsprechenden Kristallorbitale $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ nach den Basisfunktionen (Atomorbitale).

In der EHT werden für die Intergration der Brillouin-Zone spezielle \vec{k} -Punkte verwendet, die nach der geometrischen Methode von RAMIREZ und BÖHM [221,222] bestimmt wurden.

Die Beiträge der Atomorbitale zu den Kristallorbitalen sind die Elemente der Matrix $\mathbf{Q}(\vec{k})$, die im englischen als *charge matrix* bezeichnet wird. Sie sind gegeben durch

$$Q_{ij}(\vec{k}) = C_{ij}^* \sum_{k=1}^{N_{\text{KO}}} C_{ik} S_{jk}(\vec{k}), \quad (3.12)$$

wobei N_{KO} die Anzahl der Kristallorbitale ist. Aus den Matrixelementen von \mathbf{Q} kann die Brutto-Besetzung n_j (*gross orbital population*) eines Atomorbitals ϕ_j berechnet

werden:

$$n_j = \frac{1}{WN_{\vec{k}}} \sum_{\vec{k}} w(\vec{k}) \sum_{i=1}^{N_{\text{KO}}} n_i Q_{ij}(\vec{k}) \quad (3.13)$$

Darin ist n_i die Anzahl der Elektronen im Kristallorbital ψ_i . Die innere Summe läuft über alle Kristallorbitale, die äußere über die $N_{\vec{k}}$ \vec{k} -Punkte. Die \vec{k} -Punkte werden gemäß ihrer Symmetrie mit dem Faktor $w(\vec{k})$ gewichtet, W steht für die Summe der $w(\vec{k})$.

3.9.3 Dichtefunktional-Theorie

Ein Ansatz zur Lösung des Vielteilchenproblems quantenmechanisch wechselwirkender Teilchen ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT), die die Grundlage für die meisten modernen *ab-initio*-Verfahren zur Berechnung der elektronischen Struktur von Festkörpern darstellt. Die DFT beruht auf zwei Theoremen von HOHENBERG und KOHN [223]. Sie besagen, dass die Elektronendichte zu einem externen Potenzial V_{ext} den gleichen Informationsgehalt besitzt wie die Wellenfunktion und dass die Elektronendichte des Grundzustands auf dem gleichen Wege, nämlich dem Variationsprinzip, gefunden werden kann wie die Wellenfunktion des Grundzustands. Das Funktional der Gesamtenergie hat die Form

$$E_{V_{\text{ext}}} = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.14)$$

es lässt sich also in einen vom externen Potenzial abhängigen Teil und einen Teil, der nur Beiträge der Elektronen enthält, aufteilen. Letzterer, als Hohenberg-Kohn-Funktional $F_{\text{HK}}[\rho]$ bezeichneter Teil ist daher universell für jedes Mehrelektronensystem und beinhaltet die kinetische Energie $T_0[\rho]$ der Elektronen sowie Energiebeiträge auf Grund von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen. Die Wechselwirkungen zwischen Elektronen lassen sich weiter aufteilen in das Hartree-Potenzial V_{H} (das elektrostatische Potenzial aller Elektronen) und Austausch-Korrelations-Wechselwirkungen mit dem Energiebeitrag E_{xc} . Der entsprechende Hamilton-Operator ist dann gegeben durch

$$\hat{H}_{\text{KS}} = \hat{T}_0 + \hat{V}_{\text{H}} + \hat{V}_{\text{xc}} + \hat{V}_{\text{ext}} \quad (3.15)$$

wobei das Austausch-Korrelations-Potenzial \hat{V}_{xc} durch die Ableitung

$$\hat{V}_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.16)$$

gegeben ist.

Mit dieser Formulierung der Theoreme von HOHENBERG und KOHN durch KOHN

und SHAM [224]²¹⁾ ist es möglich, das Vielteilchenproblem durch die Lösungen von Schrödinger-Gleichungen der Form

$$\hat{H}_{\text{KS}}\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (3.17)$$

zu lösen. Die Elektronendichte des N -Elektronensystems ist dann durch

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad (3.18)$$

gegeben, wobei die Summe über die Einteilchen-Wellenfunktionen mit den N niedrigsten Energien nach Gleichung 3.17 läuft. Da die Form des Hamilton-Operators (3.15) von seinen Lösungen, d. h. den Eigenfunktionen, abhängt, kann das Problem nur iterativ gelöst werden. Dazu wird die Methode des selbstkonsistenten Feldes (*self consistent field*, SCF) angewandt: Zunächst wird ein Startwert, beispielsweise für die Elektronendichte, eingesetzt. Daraus werden die Potentiale berechnet, und die Kohn-Sham-Gleichungen (3.17) werden gelöst. Aus den Wellenfunktionen wird gemäß Gleichung (3.18) eine neue Elektronendichte berechnet. Diese wird im nächsten Zyklus benutzt um die Potentiale zu berechnen. Dieser Kreislauf wird fortgesetzt, bis sich die eingesetzte und die aus den neu berechneten Wellenfunktionen bestimmte Dichte nicht mehr unterscheiden²²⁾.

Bisher wurde die genaue Form des Austausch-Korrelations-Beitrags zur Gesamtenergie des Mehrelektronensystems nicht angegeben. Eine häufig benutzte Näherung für das Austausch-Korrelations-Funktional ist die lokale-Dichte-Näherung LDA (*local density approximation*),

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{\text{xc}}(\rho)d\vec{r} \quad (3.19)$$

in der $\epsilon_{\text{xc}}(\rho)$ die Austausch-Korrelations-Energie eines homogenen Elektronengases der Dichte ρ ist, deren Funktionswerte aus Monte-Carlo-Simulationen bekannt sind.

In einem Festkörper können die Einteilchen-Schrödinger-Gleichungen, sobald die Dichte berechnet wurde, unabhängig für jeden \vec{k} -Punkt gelöst werden. Dies führt dazu, dass die Größe der Säkular determinante nur von der Anzahl der Basisfunktionen in einer Elementarzelle abhängt. Um die Elektronendichte genau zu berechnen

²¹⁾Daher wird der Hamilton-Operator in Gleichung 3.15 auch als Kohn-Sham-Hamilton-Operator bezeichnet

²²⁾Da es sich um ein iteratives Verfahren handelt, kann als Konvergenzkriterium beispielsweise auch die Änderung der Gesamtenergie oder eine andere innerhalb der Zyklen variierende Größe benutzt werden

ist es allerdings erforderlich, die Lösungen für einen ausreichend großen Satz von \vec{k} -Punkten zu bestimmen.

3.9.4 Die LMTO-ASA-Methode

Die LMTO-ASA-Methode (*linear muffin-tin orbital-atomic sphere approximation*) [225, 226] ist eine in der Festkörperchemie verbreitete Methode zur Berechnung der elektronischen Struktur im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie.

Das Potenzial der Atomkerne wird zunächst durch ein so genanntes Muffin-Tin-Potenzial approximiert, das innerhalb eines Radius r_{MT} (der MT-Kugel) kugelsymmetrisch und außerhalb konstant ist. Die Basisfunktionen sind an den Atomen zentrierte Muffin-Tin-Orbitale (MTO), die zwar innerhalb und außerhalb der Kugeln eine unterschiedliche Form haben, aber stetig und differenzierbar sind. Die MTO stellen eine minimale Basis dar, d. h. für jede Atomposition und Drehimpulsquantenzahl werden $(2l+1)$ Orbitale benötigt. Innerhalb der MT-Kugeln werden die MTO aus Lösungen $\phi_l(E, \vec{r})$ der radialen skalar-relativistischen Dirac-Gleichung konstruiert. Um das Eigenwertproblem zu linearisieren werden die ϕ_l durch eine Linearkombination von $\phi_l(E_\nu, \vec{r})$ und $\dot{\phi}_l(E_\nu, \vec{r})$ mit der festen, aber beliebigen Energie E_ν ersetzt. Die so erhaltenen linearen MTO (LMTO) sind zwar nicht mehr exakte Eigenfunktionen zum MT-Potenzial, aber der Fehler in den Wellenfunktionen ist von der Ordnung $(E - E_\nu)^2$, in den Energien $(E - E_\nu)^4$, so dass er in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann. Die Kristallorbitale werden durch Linearkombination der atomzentrierten Basisfunktionen (TB-LMTOs [227]) erhalten (*tight-binding-* oder LCAO-Ansatz).

In der ASA wird zur Berechnung des Kristallpotenzials der Wirkungsbereich eines Atoms durch eine Kugel gleichen Volumens ersetzt, die als Wigner-Seitz-Kugel bezeichnet wird. Innerhalb dieser Kugel mit dem Wigner-Seitz-Radius r_{WS} wird das Potenzial (wie im Falle des Muffin-Tin-Potenzials) als kugelsymmetrisch angenommen. Bereiche außerhalb der Kugeln werden vernachlässigt. Die durch diese Näherungen bedingten Fehler werden durch Korrekturen (*combined corrections*) ausgeglichen. Für dicht gepackte Strukturen ist die ASA gut geeignet, aber auch offene Strukturen können durch Einfügen von Leerkugeln (Wellenfunktionen ohne Atomkerne) beschrieben werden. Im Fall der Kristallstrukturen der Laves-Phasen werden jedoch keine Leerkugeln benötigt.

Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TB-LMTO47 [P12] unter AIX auf einer IBM RS/6000 durchgeführt. Als Basissätze wurden $3d4s4p$ für Cr, Mn, Fe, Co und Ni sowie $4d5s5p$ für Nb verwendet. Die $4f$ -Funktionen des Nb wurden durch *Löwdin-downfolding* [228] berücksichtigt. Die ASA-Kugelradien wurden automatisch

bestimmt. Ausgehend von atomaren Hartree-Potenzialen erfolgten Iterationen bis zur Selbstkonsistenz. Für Integrationen im \vec{k} -Raum wurde die Tetraeder-Methode [229] verwendet.

3.9.5 Die FPLO-Methode

Zur Untersuchung insbesondere der Phasenstabilität wurde die FPLO- (*full-potential local orbital*) Methode [230] im Rahmen der lokale-Dichte-Näherung (LDA) der Dichtefunktionaltheorie angewandt. Die Rechnungen wurden von Dr. A. ORMECI (MPI CPfS) durchgeführt und ausgewertet.

An dieser Stelle soll die FPLO-Methode basierend auf der gut verständlichen Darstellung in [231] kurz vorgestellt werden. In der FPLO-Methode werden an den Atomen lokalisierte Orbitale als Basisfunktionen verwendet. Diese sind Lösungen einer Schrödinger-Gleichung, die derer für freie Atome ähnelt, zum sphärisch gemittelten Kristallpotenzial. Die Basisfunktionen werden anhand ihrer Überlappung in innere und Valenzorbitale eingeteilt, wobei innere Orbitale nicht mit Zuständen benachbarter Atome überlappen. Alle anderen Orbitale werden als Valenzzustände behandelt. Die Basisfunktionen der Valenzzustände werden mit Hilfe eines zusätzlichen Potenzials der Form $(r/r_0)^4$ in ihrer räumlichen Ausdehnung begrenzt [232]. Der Parameter r_0 hängt dabei wie folgt von der Kristallstruktur ab: $r_0 = (x_0 r_{\text{NN}}/2)^{3/2}$, wobei r_{NN} der Abstand nächster Nachbarn ist. Die Parameter x_0 werden in den Iterationen zur Selbstkonsistenz für jede Drehimpulsquantenzahl optimiert. Auf diese Weise sind die Basisfunktionen nicht mehr orthogonal, aber der Basissatz ist auf der einen Seite minimal und auf der anderen Seite durch die Optimierungsmöglichkeit flexibel.

Die Elektronendichte und das Kristallpotenzial werden als Gittersumme überlappender, nicht sphärisch symmetrischer Beiträge dargestellt. Dazu werden die lokalen Beiträge in Kugelflächenfunktionen bis zu einer (wählbaren) maximalen Drehimpulsquantenzahl L_{max} entwickelt. Aufgrund der überlappenden lokalen Beiträge wird das Potenzial ohne Näherungen wie zum Beispiel Atomkugeln behandelt. Zur Berechnung der Elektronendichte aus den Wellenfunktionen werden zwei Beiträge berücksichtigt. Der erste (*net density*) wird von Orbitalen, die an demselben Atom zentriert sind, geliefert. Der zweite Beitrag (*overlap density*) wird von überlappenden Orbitalen unterschiedlichen Atome geliefert, die nach einem Aufteilungsschema auf die beiden beteiligten Zentren verteilt werden. Das Austausch-Korrelations-Potenzial muss ebenfalls in lokale Beiträge aufgeteilt und um die einzelnen Atompositionen in Kugelflächenfunktionen entwickelt werden.

Eine geeignete Wahl für diese Aufteilung ist, den Raum in Zellen mit den einzel-

nen Atompositionen im Schwerpunkt aufzuteilen, die analog zu den Wirkungsbereichen (Voronoi-Zellen) definiert sind, aber das achtfache Volumen haben. In diesen Zellen wird das Potenzial mit einer geeigneten Funktion (*shape function*) multipliziert, die zum Zellenrand hin auf null abfällt. Die Geschwindigkeit, mit der diese Funktion auf null abfällt, kann im Vorfeld der Rechnungen an Hand eines Parameters optimiert werden.

Die Gesamtenergie eines Systems im Grundzustand lässt sich mit der FPLO-Methode sehr genau berechnen, da das Kristallpotenzial ohne Näherungen verwendet wird. So können einerseits verschiedene Strukturtypen mit der gleichen Zusammensetzung verglichen werden, andererseits ist bei gegebener Kristallstruktur die Minimierung der Energie im Konfigurationsraum möglich. Dabei werden verschiedene Parameter der Struktur, z. B. Gitterparameter, c/a -Verhältnis oder Atomlageparameter optimiert.

Zur Beschreibung von Systemen mit chemischer Unordnung (substitutioneller Fehlordnung) sind im FPLO-Programmpaket sowohl die VCA- (*virtual crystal approximation*) als auch die CPA-Methode (*coherent potential approximation*) implementiert.

Chemische Unordnung in einer ungeordneten Legierung (A, B) aus $x_A A$ und $x_B B$ wird in den beiden Methoden wie folgt berücksichtigt: In der VCA wird ein fiktives Atom mit einer mittleren Kernladungszahl als den Anteilen entsprechend gewichtetes arithmetisches Mittel der Kernladungszahlen von A und B bestimmt. Dieses fiktive Atom kann eine gebrochen rationale Kernladungs- und Elektronenzahl haben. Die mittlere Kernladungszahl erzeugt ein mittleres Potenzial um jede Atomposition im Kristallgitter. Demgegenüber wird chemische Unordnung in der CPA durch geeignete Konstruktion eines effektiven oder kohärenten Kristallpotenzials berücksichtigt. Dieses Potenzial wird erhalten, indem das tatsächliche Potenzial für den gesamten Kristall durch ein effektives, noch unbekanntes Potenzial v_0 ersetzt wird. Bezogen auf dieses effektive Potenzial kann das Potenzial des Atoms A oder B als Störung des effektiven Potenzials $v_A - v_0$ bzw. $v_B - v_0$ aufgefasst werden. An diesen Störungen wird ein durch den Kristall laufendes Bloch-Elektron gestreut. Das effektive Potenzial jedoch wird aus den mit den Anteilen x_A und x_B gewichteten Beiträgen der Atome A und B , jeweils eingebettet in dieselbe effektive Umgebung, bestimmt. Mit dieser Randbedingung kann eine Definition für das effektive Potenzial erhalten werden: Bei Verwendung des effektiven Potenzials verschwinden im Durchschnitt die Streubeiträge der unterschiedlichen Atome A und B , d. h. die Wirkung der Atome A und B auf ein durch den Kristall laufendes Bloch-Elektron wird innerhalb des gesamten Kristalls durch das effektive Potenzial beschrieben. Im Gegen-

satz zum reellen, energieunabhängigen Potenzial in der VCA ist das CPA-Potenzial komplex und energieabhängig. In Abbildung 3.7 ist die Berechnung des gemittelten Potenzials (VCA) der Konstruktion des effektiven Potenzials (CPA) schematisch gegenübergestellt.

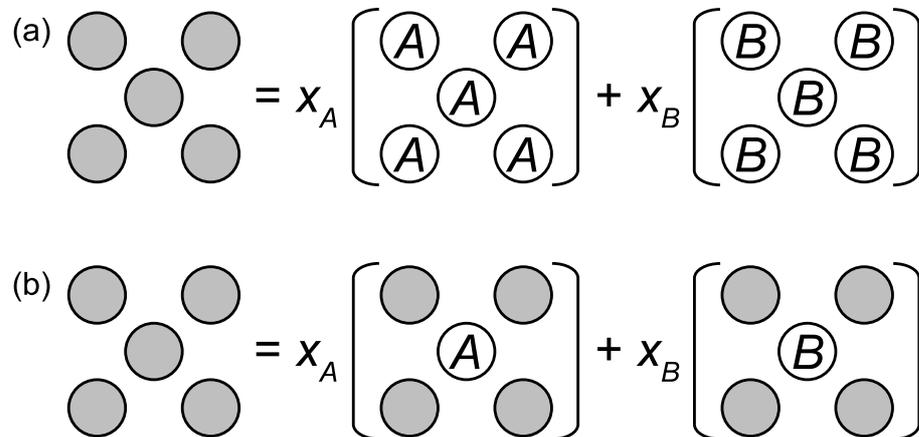


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung (a) der Berechnung des mittleren Potenzials (VCA) und (b) der Konstruktion des effektiven Potenzials (CPA), jeweils als graue Kreise dargestellt (nach [233]). Das mittlere Potenzial wird als gewichtetes Mittel der Potenziale der Atome A und B auf jedem Gitterplatz erhalten, während das effektive Potenzial die Eigenschaften der Atome A und B in einer gemittelten Umgebung berücksichtigt (s. Text).

Die VCA wird erfolgreich eingesetzt um z. B. Mischbesetzung von Lagen mit benachbarten Elementen des Periodensystems zu beschreiben, sie versagt jedoch wenn eine Lage statistisch mit Elementen sehr unterschiedlicher Kernladungszahl besetzt wird. Mit der CPA hingegen können auch solche Fälle behandelt werden. Darüber hinaus werden langreichweitige Effekte der chemischen Unordnung durch die Definition des kohärenten Potenzials für den gesamten Kristall berücksichtigt. Die CPA in Verbindung mit einer *full-potential*-Methode wie FPLO ist die derzeit genaueste Methode zur Berechnung elektronischer Strukturen von Kristallen mit chemischer Unordnung. Die Methode ist jedoch sehr zeitaufwändig, da das kohärente Potenzial für verschiedene Energien von der Unterkante des Valenzbandes bis zur Fermi-Energie iterativ bestimmt werden muss.

3.9.6 Orbitalbasierte Analyse der Chemischen Bindung

Sowohl für die EHT- als auch die LMTO-ASA-Methode wurden Verfahren entwickelt, die Kristallorbitale hinsichtlich ihrer Beiträge zur chemischen Bindung zu charakterisieren. Diese beiden Verfahren heißen COHP (*crystal orbital hamilton population*) und COOP (*crystal orbital overlap population*).

In der älteren COOP-Methode, die von HUGHBANKS und HOFFMANN im Rahmen der Extended-Hückel-Theorie eingeführt [234] wurde, wird die Mulliken-Populationsanalyse für alle Kristallorbitale in einem bestimmten Energieintervall durchgeführt. So wird eine mit der Überlappungspopulation gewichtete Zustandsdichte erzeugt, in der alle Zweizentren-Wechselwirkungen durch Multiplikation der Überlappungsintegrale mit den Elementen der DOS-Matrix ausgewertet werden. Die Bindungscharakteristik wird dann als Funktion der Energie erhalten, wobei ein negatives Vorzeichen antibindende, ein positives bindende Zustände kennzeichnet. Für nichtbindende Zustände hat die COOP den Wert null (keine Überlappung der entsprechenden Wellenfunktionen).

Die COHP-Methode wurde von DRONSKOWSKI und BLÖCHL [235] entwickelt, um einen zur COOP analogen Bindungsindikator für Bandstrukturrechnungen nach der Dichtefunktional-Theorie zu schaffen. Da die Überlappungspopulation in diesem Fall von der Wahl des Basissatzes abhängt, werden stattdessen die Elemente der Hamilton-Matrix analog zur COOP-Methode ausgewertet. Da in der COHP bindende Zustände ein negatives, antibindende ein positives Vorzeichen haben, wird in graphischen Darstellungen meist $-COHP$ gegen die Energie aufgetragen, so dass diese den COOP-Diagrammen ähneln.

Es ist sehr einfach, die COHP-Methode in der EHT zu realisieren (vgl. die Berechnung der Hamilton-Matrix, Gl. 3.10 auf S. 71). Mit dem EHT-Programm YAeHMOP [P11] können sowohl COOP als auch COHP berechnet werden. In [236] werden die molekularen Analoga (MOOP und MOHP) dieser Bindungsindikatoren verglichen.

JOHNSTON und HOFFMANN haben mit Hilfe der COOP-Methode die Verzerrungen der B -Teilstruktur, insbesondere der Kagomé-Netze in den C14-Laves-Phasen $TiMn_2$ und $TiFe_2$ analysiert [32]. Sie konnten zeigen, dass die Verzerrung auf die unterschiedliche COOP der Kontakte B_{11}^u und B_{11}^c zurückgeführt werden kann, die zu unterschiedlichen Bindungsstärken führt. Darüber hinaus korreliert der Umfang der Verzerrungen mit der Differenz der Überlappungspopulationen der Kontakte B_{11}^u und B_{11}^c : die B -Teilstruktur von $TiMn_2$ ist stärker verzerrt als die von $TiFe_2$, und in $TiMn_2$ ist die Differenz der Überlappungspopulationen größer. Dieses Konzept wird in dieser Arbeit auf die Nb-basierten Laves-Phasen mit C14-Struktur übertragen und auf die Analyse der Verzerrungen in Verbindungen mit C36-Struktur und der A -Teilstrukturen erweitert. Zur Analyse der Bindungsverhältnisse wird die COHP-Methode auf Grundlage von LMTO-ASA-Rechnungen verwendet. Die Berechnung der COHP erfolgte mit einem Zusatzmodul [P13] zum LMTO-ASA-Programm [P12].

3.9.7 Das DFSO-Konzept

Zum Verständnis der statistischen Besetzung von Atomlagen mit unterschiedlichen Elementen in quasibinären Verbindungen hat sich der DFSO-Ansatz bewährt. Eine quasibinäre Verbindung $(A,B)_mX_n$ wird durch unterschiedliche, gemischte Besetzung der Atomlagen (*differential fractional site occupation*, DFSO) stabilisiert, wenn folgende Kriterien erfüllt sind [237, 238]:

1. Alle Metallatomlagen sind ungeordnet mit zwei verschiedenen Metallatomsorten besetzt
2. Die Besetzung dieser Lagen unterscheidet sich von einer Lage zur anderen
3. Der Strukturtyp der quasibinären Verbindung tritt nicht in den binären Systemen auf

Verbindungen, an denen der DFSO-Ansatz getestet wurde und sich bewährt hat, sind beispielsweise Sulfide [237, 239], Phosphide [238, 239] und Germanide [240] der frühen Übergangsmetalle. Darin können die A - und B -Atome sowohl Elemente benachbarter Perioden der gleichen Gruppe (z. B. Nb und Ta) als auch Elemente aus verschiedenen Gruppen (z. B. Hf und Nb) sein.

In diesen Verbindungen konkurrieren Entropie (die bei statistischer Verteilung maximal ist) und chemische Bindung (die in geordneten Strukturen optimal ist) miteinander [237]. Um den Einfluss der chemischen Bindung (oder elektronischer Faktoren) auf die Elementverteilung zu untersuchen werden Modellrechnungen an den binären Verbindungen A_mX_n und B_mX_n mit dem beobachteten Strukturtyp der ternären Verbindung $(A,B)_mX_n$ durchgeführt. An Hand der Überlappungspopulation werden dann die unterschiedlichen Atomlagen hinsichtlich der unterschiedlichen Stärke der Metall-Nichtmetall-Bindungen bei Besetzung mit A - oder B -Atomen untersucht. Dabei wird im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung mit den Bindungsordnungen nach PAULING [241] beobachtet, insbesondere wenn die beiden Elemente, die Positionen gemischt besetzen, ähnliche Radien haben.

Ergänzend zur Analyse der Überlappungspopulation wird die der Atomorbitalpopulation (AOP) vorgeschlagen [242]. Zur Bestimmung der AOP wird eine EHT-Rechnung an einer hypothetischen Verbindung durchgeführt, bei der alle zu untersuchenden Atomlagen mit der gleichen Atomsorte besetzt sind. Die Anzahl der Valenzelektronen in der Elementarzelle kann in der EHT frei gewählt werden. Sie wird auf den Wert gesetzt, den sie in der realen Verbindung unter Berücksichtigung der chemischen Unordnung annimmt. Nachdem die Rechnung durchgeführt wurde

werden die AOP der zu untersuchenden Atomlagen ausgewertet. Das elektronegativere Element besetzt in der realen Verbindung dann bevorzugt die Positionen, die in der Modellrechnung eine große AOP haben. Dies wird als *topologische Ladungsstabilisierung* bezeichnet. Dieses Verfahren ist nicht an die DFSSO-Verbindungen gebunden, sondern ist ein allgemeineres Konzept, das sowohl für Moleküle als auch für Festkörper angewandt werden kann. Es wurde unter anderem für Laves-Phasen im System Ca–Li–Al [38] angewandt.

In dieser Arbeit wird das Konzept der topologischen Ladungsstabilisierung auf binäre Laves-Phasen mit *anti-site*-Defekten übertragen. Da nur in einer der beiden Teilstrukturen Antistrukturatome vorliegen, kann die Formel einer Laves-Phase mit *B*-Überschuss als $(A, B)B_2$, die einer mit *A*-Überschuss als $(A, B)_2A$ geschrieben werden. Die oben genannten Kriterien gelten dann auch für diese binären Phasen.

Teil II

Ergebnisse und Diskussion

4 Das System Nb–Co als Modellsystem

4.1 Stabilitätsbereiche der Laves-Phasen

Das System Nb–Co ist zur Untersuchung der Defektstrukturen der Laves-Phasen besonders geeignet, da im Konzentrationsbereich von ca. 25–36 at.-% Nb Laves-Phasen vom C36-, C15- und C14-Typ vorliegen. Da die Angaben in der Literatur über die Stabilitätsfelder der Laves-Phasen schwanken und über die Homogenitätsbereiche insbesondere der hexagonalen Polytypen wenig bekannt ist, wurde das Phasendiagramm im Bereich der Laves-Phasen neu bestimmt.

Hierzu wurden Legierungen mit Nb-Gehalten von 20–40 at.-% hergestellt und sowohl pulverdiffraktometrisch als auch mit metallographischen Methoden analysiert. Die Ergebnisse der Phasenanalyse wärmebehandelter Nb–Co-Legierungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Für eine Untersuchung des Verlaufs der Gitterparameter der Laves-Phasen innerhalb der jeweiligen Homogenitätsbereiche wurde eine große Zahl von Proben bei 1100 °C wärmebehandelt. Ergänzend wurden auch Untersuchungen an einigen Proben durchgeführt, die keiner Wärmebehandlung unterzogen wurden. Die Temperaturen der invarianten Reaktionen wurden mittels thermischer Analyse ausgewählter Legierungen bestimmt. Im Phasendiagramm und im Text werden die Mittelwerte der einzelnen Messungen auf 5 °C gerundet angegeben. Der überarbeitete Teil des Phasendiagramms des Systems Nb–Co ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Im folgenden werden die Homogenitätsbereiche der Laves-Phasen in der Reihenfolge steigenden Nb-Gehalts beschrieben. Nahe der Zusammensetzung NbCo_3 (25 at.-% Nb) bildet sich eine Laves-Phase vom C36-Typ bei 1275 °C in einer peritektischen Reaktion aus der C15-Phase und der Schmelze gemäß $L + \text{C15} \rightarrow \text{C36}$. Sie bildet mit der festen Lösung $\text{Co}(\text{Nb})$ ein bei 1245 °C erstarrendes Eutektikum. Die C36-Phase kristallisiert mit einem schmalen Homogenitätsbereich von 24,9–25,5 at.-% Nb bei 1100 °C. Diese Phase wird im folgenden als $\text{C36-Nb}_{1-x}\text{Co}_{2+x}$ bezeichnet. In Abbildung 4.2 ist ein Pulverdiffraktogramm einer einphasigen Legierung der Zusammensetzung $\text{Nb}_{25}\text{Co}_{75}$ (Nr. 11) dargestellt. Die Gefügaufnahme dieser Legierung ist in Abbildung 4.3 wiedergegeben.

In Abbildung 4.4 ist die Gefügaufnahme einer bei 1100 °C wärmebehandelten Legierung der Zusammensetzung $\text{Nb}_{24}\text{Co}_{76}$ (Nr. 10) dargestellt. Neben der Haupt-

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Phasenanalyse wärmebehandelter Nb-Co-Legierungen.

Nr.	Phasenbestand	Nb-Gehalt / at.-%			Gitterparameter der Laves-Phase / pm ^a
		nominell	ICP-OES	WDXS	
800 °C					
1	Nb ₂ Co ₇ + C15	25,0	-	C15: 27,9(4)	673,00(7)
2	C15 + μ ^b	36,0	-	C15: 33,9(2)	678,68(4)
1000 °C					
3	Nb ₂ Co ₇ + C36	22,7	-	Nb ₂ Co ₇ : 22,6(1)	-
4	Nb ₂ Co ₇ + C36	25,0	-	C36: 25,6(1)	474,70(9), 1547,5(3)
5	C15 + μ ^c	36,0	-	C15: 34,4(2)	679,15(4)
1100 °C					
6	Co(Nb) + C36	20,0	-	-	474,1(2), 1546,6(5)
7	Co(Nb) + C36	21,0	-	-	474,1(2), 1545,5(5)
8	Co(Nb) + C36	22,0	-	-	474,1(2), 1545,4(4)
9	Co(Nb) + C36	23,0	-	-	474,15(8), 1545,9(3)
10	Co(Nb) + C36	24,0	24,3(3)	C36: 25,1(1)	474,14(4), 1545,8(1)
11	C36	25,0	25,0(2)	C36: 25,9(1)	474,3(1), 1546,2(4)
12	C36	25,2	24,9(4)	C36: 25,9(2)	474,5(1), 1547,1(4)
13	C15 + C36	25,5	-	-	C15: 671,60(8)
14	C15 + C36	26,0	-	C15: 26,7(1)	C15: 671,67(9) ^d
15	C15 ^e	27,0	-	-	672,25(8)
16	C15	28,0	27,5(2)	C15: 28,3(1)	673,12(8)
17	C15	29,0	28,8(3)	C15: 29,6(1)	674,35(8)
18	C15	30,0	29,9(2)	C15: 30,8(2)	675,37(5)
19	C15	31,0	31,0(3)	C15: 31,8(1)	676,16(3)
20	C15	32,0	32,0(2)	C15: 32,9(1)	676,96(9)
21	C15 ^f	33,0	32,9(3)	C15: 33,5(1)	677,76(9)
22	C15 ^g	33,3	-	C15: 34,0(1)	678,35(4)
23	C15 ^h	34,0	33,9(2)	-	679,31(6)
24	C15 + μ	34,5	-	C15: 34,8(1)	679,55(3)
25	C15 + μ ^b	35,0	-	C15: 34,5(1)	679,58(9)
26	C15 + μ ^c	36,0	-	-	679,55(9)
27	C15 + μ ^c	37,0	-	-	679,6(2)
28	C15 + μ ^c	38,0	-	-	679,6(2)
29	C15 + μ ^c	39,0	-	-	679,6(1)
30	C15 + μ ^c	40,0	-	-	679,8(2)
1300 °C					
31	C15 + C14 ^g	35,0	-	C15: 35,4(2)	C15: 680,23(6) ⁱ
1380 °C					
32	C14 ^j	36,0	36,5(3)	C14: 37,1(1)	483,29(5), 784,69(8)

^aa und c für die hexagonalen Phasen (C14 und C36), a für die kubische C15-Phase.

^bSpuren der C14-Phase und einer weiteren Phase (vermutlich Ti₂Ni-Typ).

^cSpuren der C14-Phase.

^dC36: 474,7(2), 1548,4(7).

^eSpuren der C36-Phase.

^fSpuren einer Nb-reichen Phase in einem kleinen Teil der Probe.

^gSpuren einer Nb-reichen Nebenphase.

^hSpuren einer Nebenphase (vermutlich Ti₂Ni-Typ).

ⁱC14: 482,4(7), 785(2).

^jSpuren der μ-Phase.

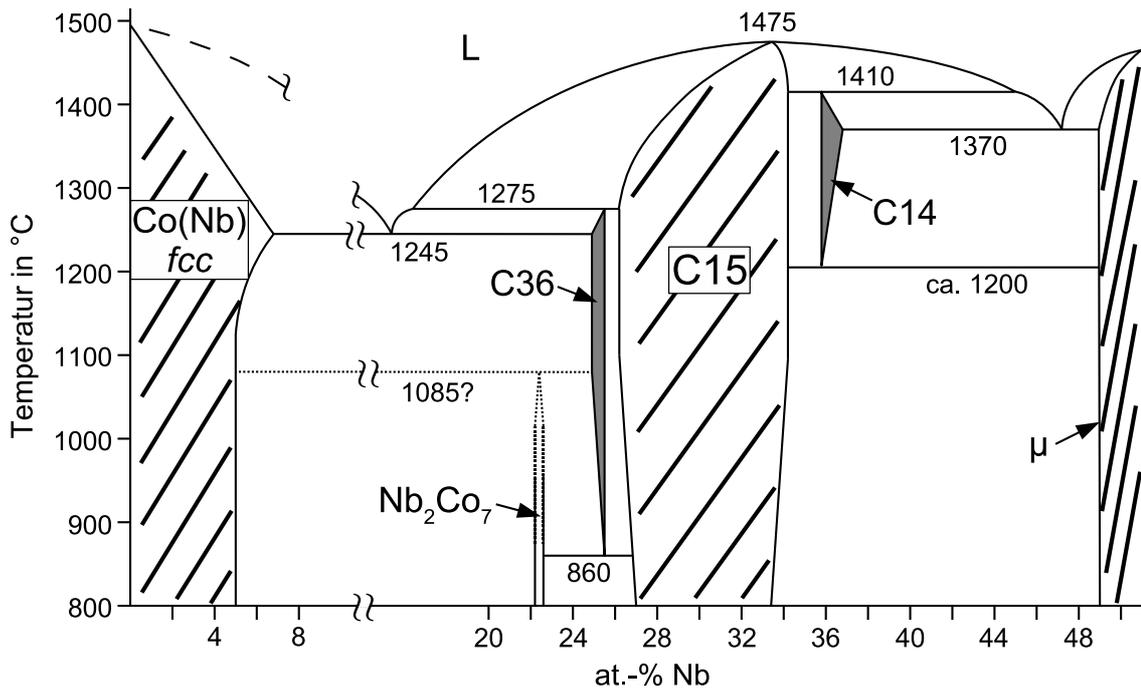


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Phasendiagramms des Systems Nb-Co im Bereich von 0–51 at.-% Nb basierend auf den Ergebnissen der Phasenanalyse.

phase (C36-Nb_{1-x}Co_{2+x}) liegt die feste Lösung Co(Nb) vor. Abbildung 4.5 zeigt eine Auftragung des DSC-Signals dieser Legierung gegen die Temperatur. In der Aufheizkurve wird ein Signal bei 1245 °C beobachtet, das der eutektischen Reaktion Co(Nb) + C36 → L zugeordnet werden kann, sowie ein Signal der peritektischen Reaktion C36 → C15 + L bei 1275 °C. Darüber hinaus wird ein schwaches Signal bei 860 °C beobachtet, das der eutektoiden Reaktion Nb₂Co₇ + C15 → C36 zugeordnet wird (s. unten). Die Gefügeaufnahme einer Legierung der Zusammensetzung Nb₂₆Co₇₄ (Nr. 14) ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Im Hellfeld sieht die Legierung einphasig aus. Im polarisierten Licht sind neben der Hauptphase (C15) Körner der polarisierenden C36-Phase zu erkennen.

Der Verlauf der Gitterparameter der C36-Phase ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Die gestrichelten vertikalen Linien geben den Homogenitätsbereich wieder, den man durch Extrapolation der Gitterparameter der Proben in den beiden Zweiphasengebieten und dem Einphasengebiet auf die Schnittpunkte erhält. Bei 1100 °C hat C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} einen Homogenitätsbereich von 24,9–25,5 at.-% Nb. Die durch Extrapolation von *a* oder *c* bestimmten Grenzen des Homogenitätsbereichs unterscheiden sich um weniger als 0,1 at.-%. WDXS-Messungen zeigen systematisch einen höheren Nb-Gehalt. Sie lassen sich daher nur relativ zueinander vergleichen. Im folgenden wird, wenn nicht anders angegeben, die nominelle Konzentration verwendet.

Die Löslichkeit von Co in der C36-Phase nimmt mit fallender Temperatur ab. So

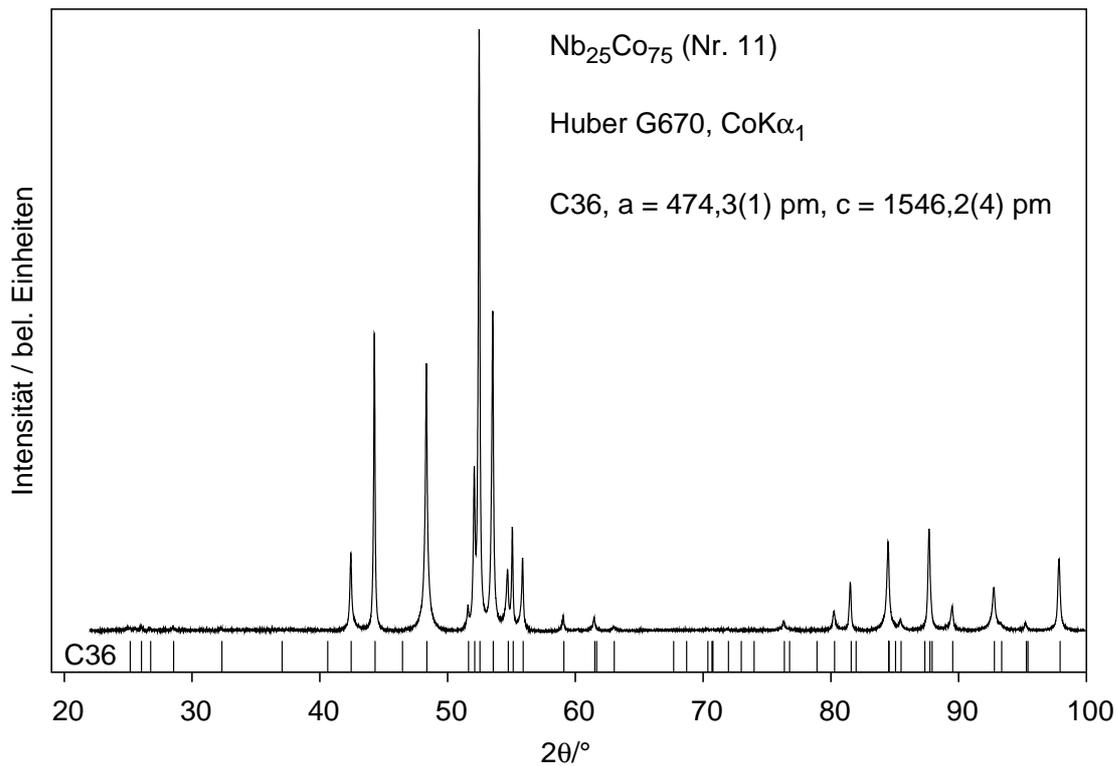


Abbildung 4.2: Pulverdiffraktogramm der wärmebehandelten Legierung $\text{Nb}_{25}\text{Co}_{75}$ (Nr. 11): Alle Reflexe können C36- $\text{Nb}_{1-x}\text{Co}_{2+x}$ zugeordnet werden. Das hier gezeigte Diffraktogramm wurde ohne internen Standard aufgenommen.



Abbildung 4.3: Gefüge von $\text{Nb}_{25}\text{Co}_{75}$ (Nr. 11) im differentiellen Interferenzkontrast (DIC): einphasig C36- $\text{Nb}_{1-x}\text{Co}_{2+x}$ mit wenigen Löchern (hell).

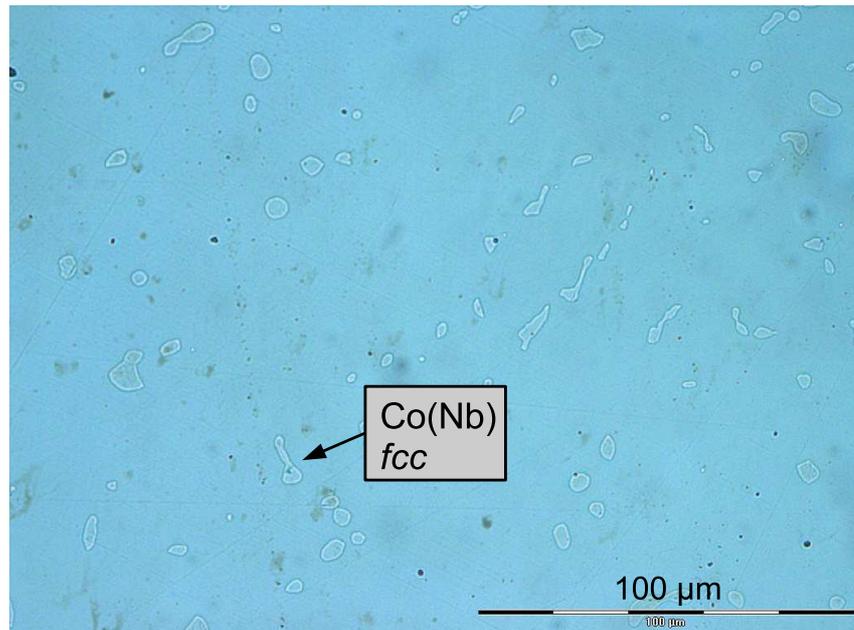


Abbildung 4.4: Gefüge von $\text{Nb}_{24}\text{Co}_{76}$ (Nr. 10) im Hellfeld: Neben der Hauptphase mit C36-Struktur liegt die feste Lösung $\text{Co}(\text{Nb})$ vor, die laut Pulverdiffraktogramm im Cu-Typ (fcc) kristallisiert.

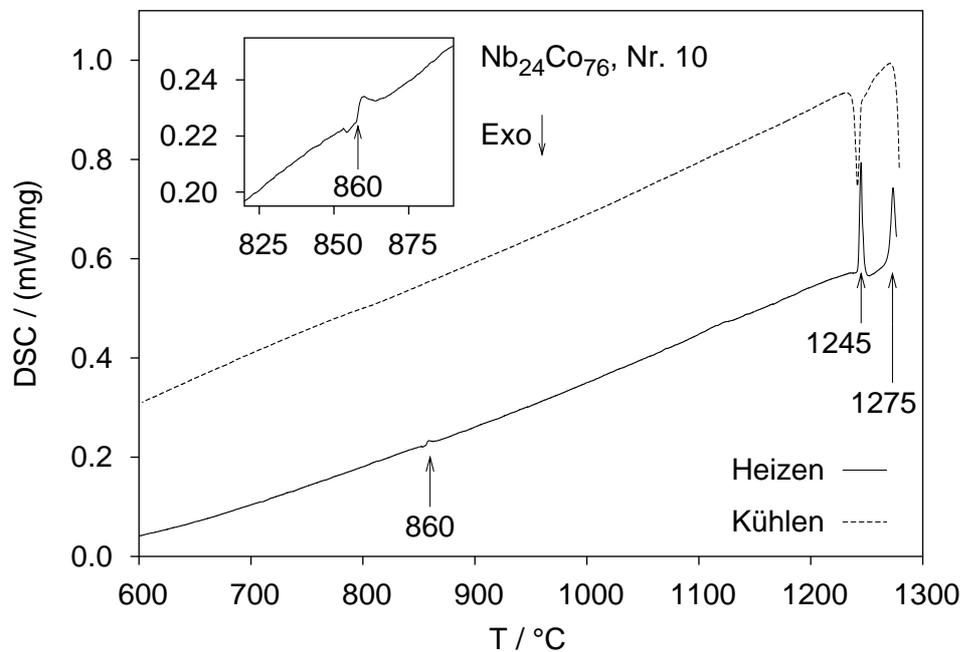


Abbildung 4.5: DSC-Kurven von $\text{Nb}_{24}\text{Co}_{76}$ (Nr. 10): Für die in der Aufheizkurve beobachteten Signale sind Onset-Temperaturen angegeben. Die Signale werden folgenden invarianten Reaktionen zugeordnet: 860 °C: $\text{C36} \rightarrow \text{Nb}_2\text{Co}_7 + \text{C15}$, 1245 °C: $\text{Co}(\text{Nb}) + \text{C36} \rightarrow \text{L}$ und 1275 °C: $\text{C36} \rightarrow \text{C15} + \text{L}$.

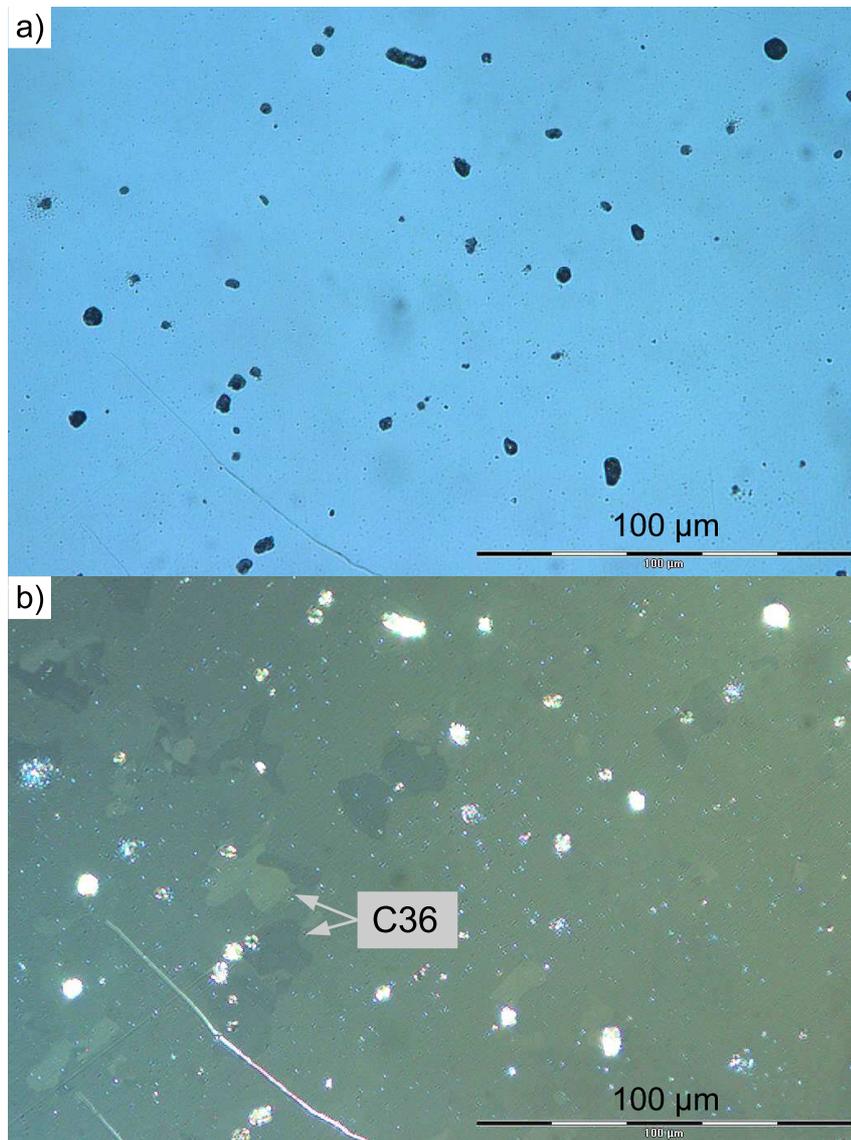


Abbildung 4.6: Gefügeaufnahmen von $\text{Nb}_{26}\text{Co}_{74}$ (Nr. 14): Während die Legierung im Hellfeld (a) einphasig aussieht, sind im polarisierten Licht (b) Körner der C36-Phase in der Matrix (C15) zu erkennen. Poren der Probe erscheinen im Hellfeld dunkel und im polarisierten Licht hell.

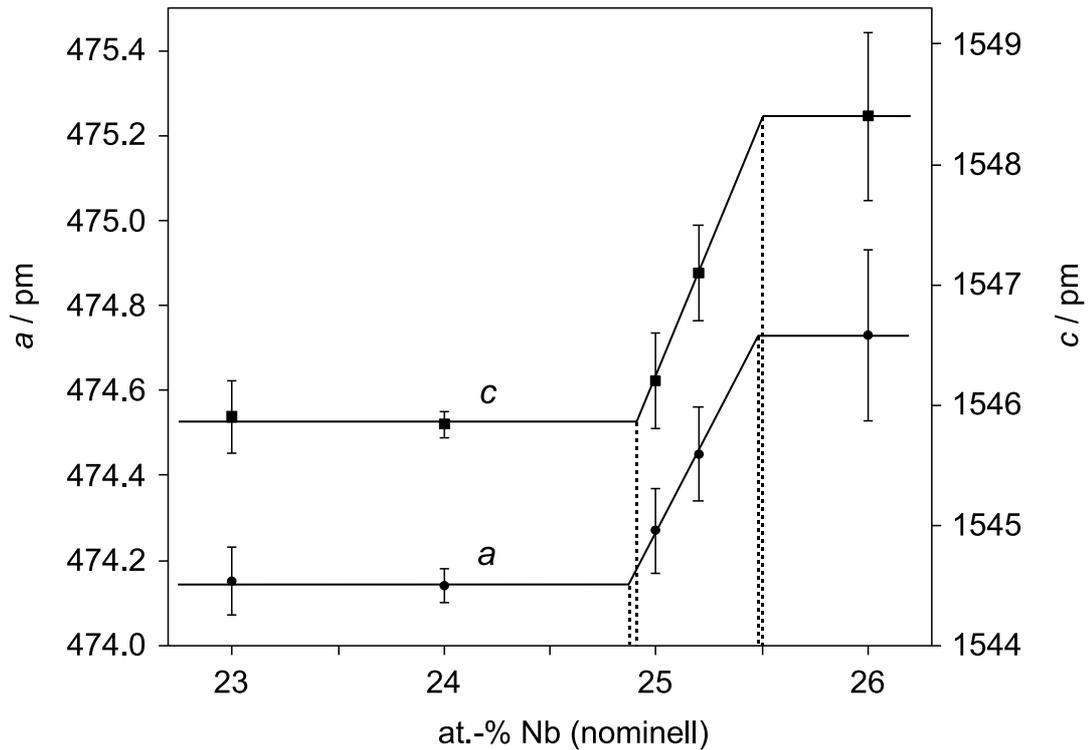


Abbildung 4.7: Verlauf der Gitterparameter der C36-Phase in Abhängigkeit vom nominellen Nb-Gehalt bei 1100 °C. Um die Breite des Homogenitätsbereichs zu bestimmen wurden die Gitterparameter der Proben in den beiden Zweiphasengebieten und dem Einphasengebiet auf die Schnittpunkte extrapoliert.

liegt die Co-reiche Grenze des Homogenitätsbereichs bei 1000 °C bei 25,6 at.-% Nb (WDXS). Die Gitterparameter steigen entsprechend an. Unterhalb von ca. 860 °C ist die C36-Phase nicht stabil, sie reagiert eutektoid gemäß $C36 \rightarrow Nb_2Co_7 + C15$. Die Temperatur kann nur abgeschätzt werden, da die eutektoiden Reaktion langsam verläuft. DSC-Messungen einer Legierung der nominellen Zusammensetzung $Nb_{24}Co_{76}$ (s. Abbildung 4.5) zeigen ein schwaches Signal bei 860 °C, das dieser Reaktion zugeordnet werden kann. Darüber hinaus liegt in einer bei 1000 °C wärmebehandelten Legierung der nominellen Zusammensetzung $Nb_{25}Co_{75}$ (Nr. 4) die C36-Phase neben Nb_2Co_7 vor, während eine bei 800 °C wärmebehandelten Legierung derselben Zusammensetzung (Nr. 1) die C15-Phase neben Nb_2Co_7 enthält. Die Kristallstruktur der hier als Nb_2Co_7 bezeichneten Phase ist bisher unbekannt, und auch die Angaben über Zusammensetzung und Stabilitätsbereich sind nicht eindeutig. Im Zuge der hier vorgestellten Untersuchungen wurde die Nb-reiche Grenze des Stabilitätsbereichs zu 22,6 at.-% Nb bestimmt (WDXS, Nr. 3). Die Kristallstruktur konnte nicht abschließend verfeinert werden, jedoch konnte aufgrund der Verwandtschaft des Pulvermusters der Zr_2Ni_7 -Strukturtyp [243] identifiziert werden. Die Untersuchungen an Nb_2Co_7 werden in Abschnitt A.3 im Anhang (S. 265) eingehend beschrieben.

Die kubische Laves-Phase vom C15-Typ weist einen breiten, bezüglich der Zusammensetzung NbCo₂ stark asymmetrischen Homogenitätsbereich auf. Diese Phase wird im folgenden als C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} bezeichnet²³⁾. Sie schmilzt bei der Zusammensetzung NbCo₂ kongruent bei 1475 °C. Die Co-reiche Seite des Homogenitätsbereichs bei 1100 °C reicht bis zu einer Nb-Konzentration von 26,3 at.-%, so dass zwischen der C36- und der C15-Phase ein sehr schmales Zweiphasengebiet von 0,8 at.-% liegt. Die Löslichkeit von Nb in der C15-Phase ist deutlich geringer als die von Co, bei 1100 °C liegt sie bei 34,2 at.-%. In Abbildung 4.8 ist eine Gefügeaufnahme einer bei 1100 °C wärmebehandelten Legierung der Zusammensetzung Nb_{34,5}Co_{65,5} (Nr. 24) dargestellt. C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} steht mit der μ -Phase mit W₆Fe₇-Struktur im Gleichgewicht. Diese gehört ebenso wie die Laves-Phasen zur Gruppe der Frank-Kasper-Phasen und kristallisiert rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}m$. Die Gitterparameter auf der Co-reichen Seite für die μ -Phase bei 1100 °C sind $a = 490,5(2)$ pm und $c = 2622,4(8)$ pm.

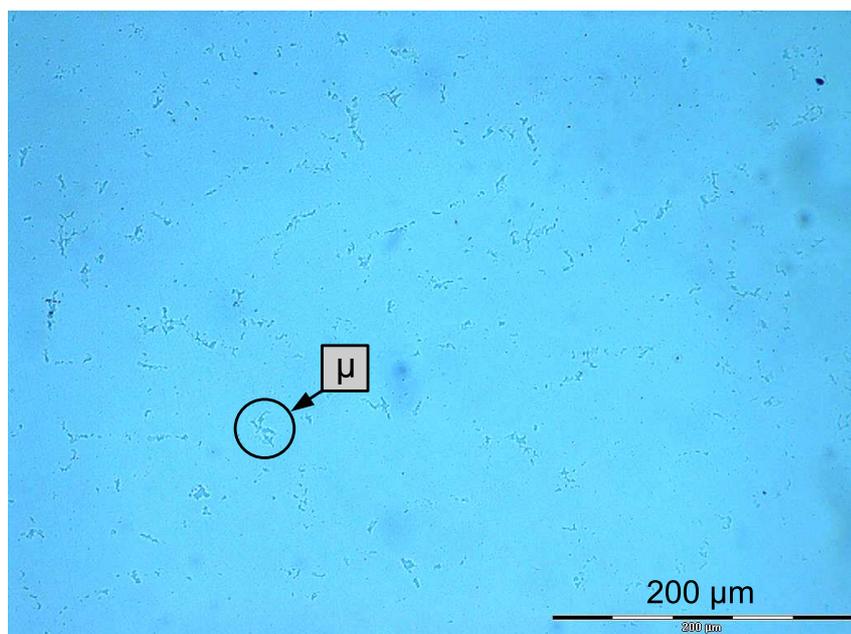


Abbildung 4.8: Gefüge von Nb_{34,5}Co_{65,5} (Nr. 24) im Hellfeld: Neben der Hauptphase mit C15-Struktur liegt μ -NbCo vor.

Betrachtet man den Verlauf der mittleren Atomvolumina²⁴⁾ im Bereich der C15-Phase bei 1100 °C in Abhängigkeit von der Nb-Konzentration (siehe Abb. 4.12), so unterscheiden sich die Steigungen auf der Co- und der Nb-reichen Seite. Auf

²³⁾ Der Defektmechanismus für die Nb-reiche Seite ($x < 0$) des Homogenitätsbereichs konnte noch nicht abschließend geklärt werden. An Hand von Messungen der Gitterparameter und der Dichte schlagen ZHU *et al.* [190] Nb-Antistrukturatome vor. Die hier gewählte Schreibweise spiegelt diesen Vorschlag wider.

²⁴⁾ $V_{\text{Atom}} = V_{\text{EZ}}/3Z$, C15: $Z = 8$. In Abb. 4.12 wird das mittlere Atomvolumen verwendet, um Vergleichbarkeit der Strukturtypen C36, C15 und C14 zu gewährleisten.

der Co-reichen Seite wird der Homogenitätsbereich durch Co-Antistrukturatome erzeugt [169, 170, 190]. Laut [190] kann sich die Steigung für die Co- und die Nb-reiche Seite unterscheiden. Eine größere Steigung auf der Nb-reichen Seite ist dann auf Nb-Antistrukturatome zurückzuführen. Da für die Nb-reiche Seite nur wenige Datenpunkte vorliegen ist jedoch zu bedenken, dass die Steigung auf der Nb-reichen Seite nur abgeschätzt werden kann. Die Steigung auf der Co-reichen Seite genügt in guter Näherung der VEGARDSchen Regel: Das mittlere Atomvolumen in Abhängigkeit vom Nb-Stoffmengenanteil x folgt der linearen Beziehung

$$V_{\text{Atom}}/(10^6 \text{ pm}^3) = 5,3(2)x + 11,24(5) \quad (4.1)$$

In Abbildung 4.9 und 4.10 sind Gefügebildungen ausgewählter Legierungen innerhalb des Homogenitätsbereichs der C15-Phase gezeigt. Mit steigendem Nb-Gehalt nimmt die Porosität der im Lichtbogenofen hergestellten und anschließend bei 1100 °C wärmebehandelten Legierungen ab. Bei 33 at.-% Nb werden nur wenige Löcher beobachtet. Obwohl die Zusammensetzung innerhalb des Homogenitätsbereichs der C15-Phase liegt, liegen in der untersuchten Legierung Spuren einer Nb-reichen Phase (vermutlich der μ -Phase) vor, die möglicherweise infolge der schnellen Abkühlung im Lichtbogenofen gebildet wurde. Der Anteil dieser Nebenphase ist zu klein um mittels Pulverdiffraktometrie detektiert zu werden. Das Pulverdiffraktogramm der Legierung mit 33 at.-% Nb ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Alle Reflexe können einer Laves-Phase mit C15-Struktur zugeordnet werden (zur Bestimmung der Gitterparameter wurde Si als interner Standard zugesetzt).

Ähnlich wie bei C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} nehmen die Löslichkeiten von Co und Nb auch im Falle von C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} mit fallender Temperatur ab. Bei 800 °C liegt der Homogenitätsbereich der C15-Phase zwischen 27,9 und 33,9 at.-% Nb (WDXS).

Bei höheren Nb-Konzentrationen (ca. 36 at.-% Nb) bildet sich eine weitere Laves-Phase vom C14-Typ in einer peritektischen Reaktion bei 1410 °C aus der C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} und der Schmelze gemäß C15 + L → C14. Diese Phase wird im folgenden als C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} bezeichnet. Abbildung 4.13 zeigt DTA-Kurven einer Legierung mit 36,0 at.-% Nb (*as-cast*), die C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} und die μ -Phase als Minoritätsphase enthält. Unterschiedliche Gitterparameter von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} in Proben mit 36,0 at.-% Nb (Nr. 32, $a = 483,29(5)$ pm, $c = 784,69(8)$ pm) und 40,0 at.-% Nb (*as-cast*, $a = 484,7(3)$ pm, $c = 786,2(4)$ pm) zeigen einen schmalen Homogenitätsbereich an. Unterhalb von ca. 1200 °C ist C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} nicht stabil und zersetzt sich in einer eutektoiden Reaktion gemäß C14 → C15 + μ . Die eutektoide Reaktion verläuft langsam, so dass in der thermischen Analyse kein dieser Reaktion zuzuordnendes Signal beobachtet wird. Darüber hinaus finden sich Spuren von

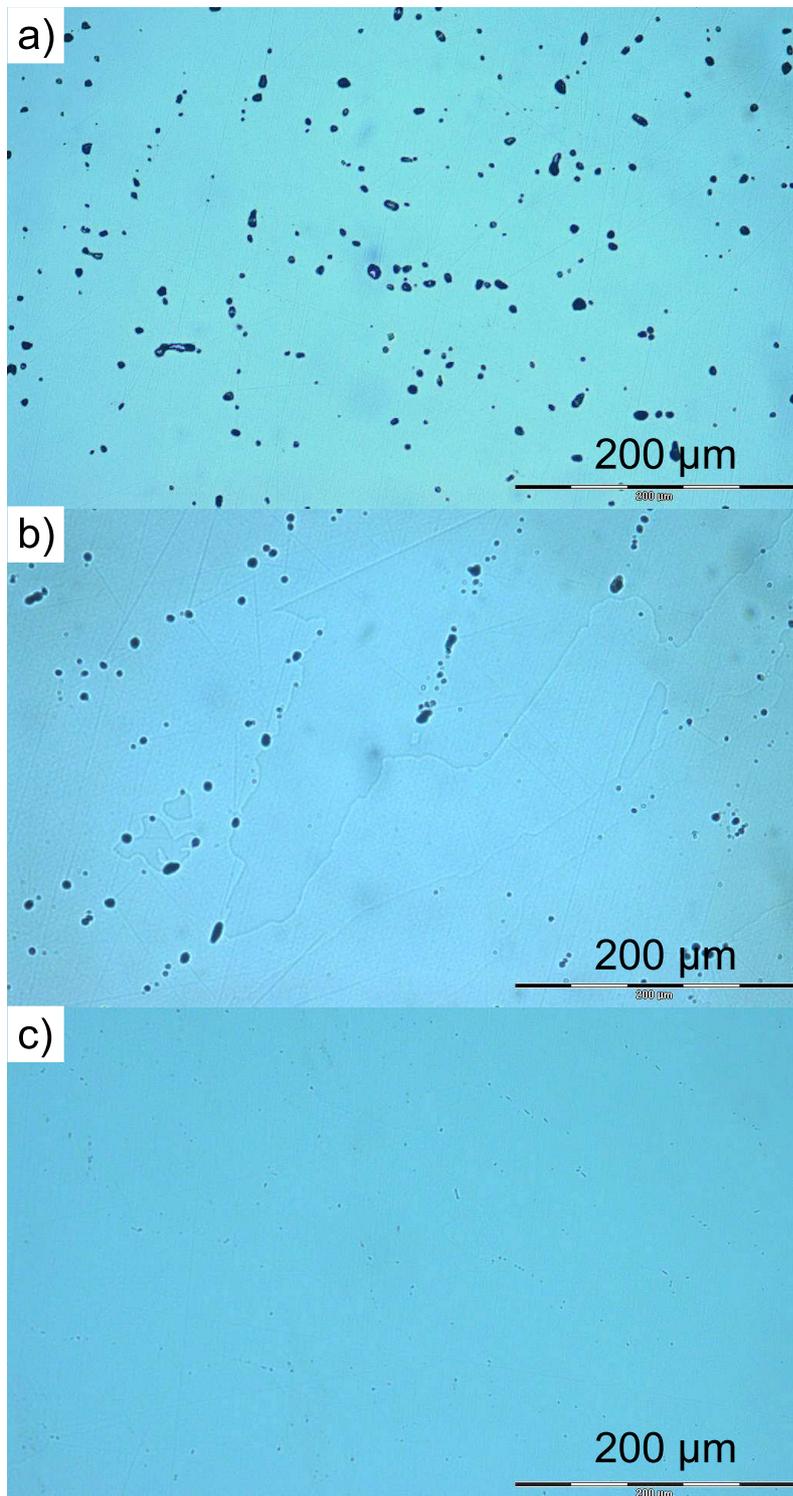


Abbildung 4.9: Gefüge von (a) $\text{Nb}_{28}\text{Co}_{72}$ (Nr. 16), (b) $\text{Nb}_{30}\text{Co}_{70}$ (Nr. 18) und (c) $\text{Nb}_{32}\text{Co}_{68}$ (Nr. 20) im Hellfeld: einphasig mit C15-Struktur.

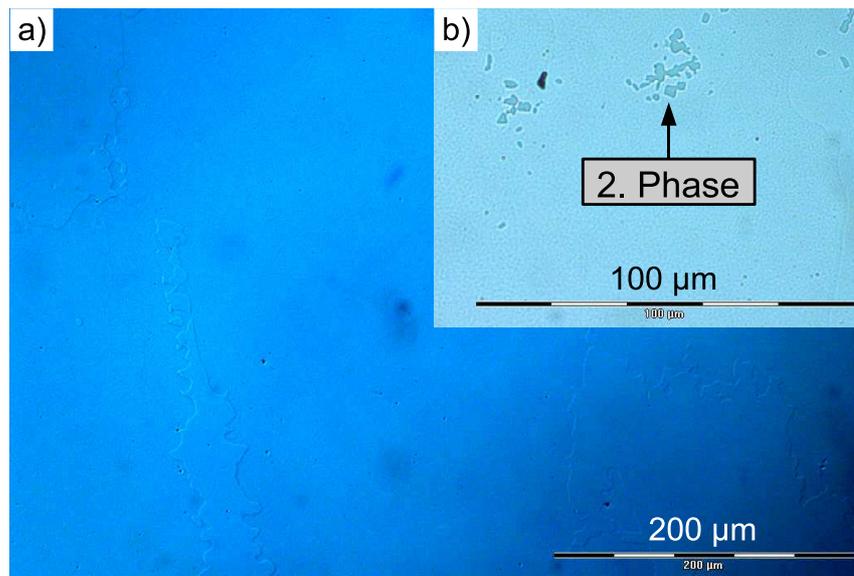


Abbildung 4.10: Gefüge von Nb₃₃Co₆₇ (Nr. 21) im Hellfeld: a) Die Probe ist nahezu einphasig; b) eine Nebenphase tritt in einem kleinen Bereich der Probe auf.

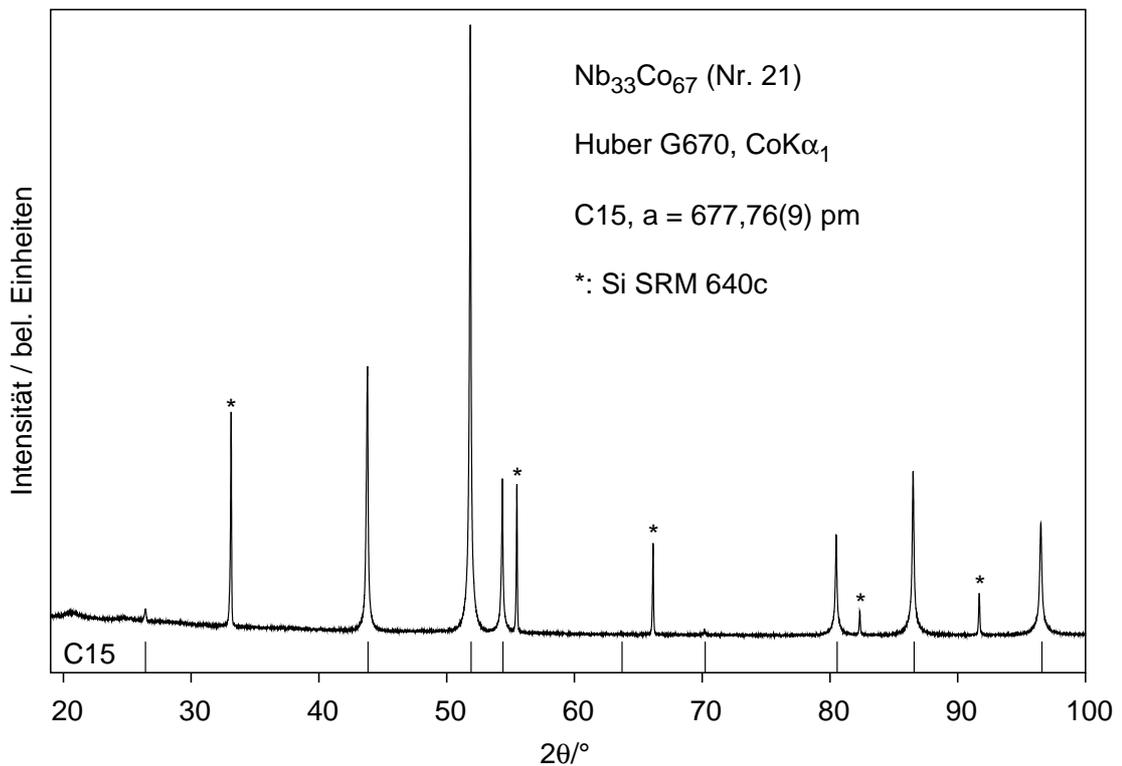


Abbildung 4.11: Pulverdiffraktogramm der wärmebehandelten Legierung Nb₃₃Co₆₇ (Nr. 21): Alle Reflexe der Legierung können einer Verbindung mit C15-Struktur zugeordnet werden; die Reflexe des internen Si-Standards sind mit einem Stern gekennzeichnet.

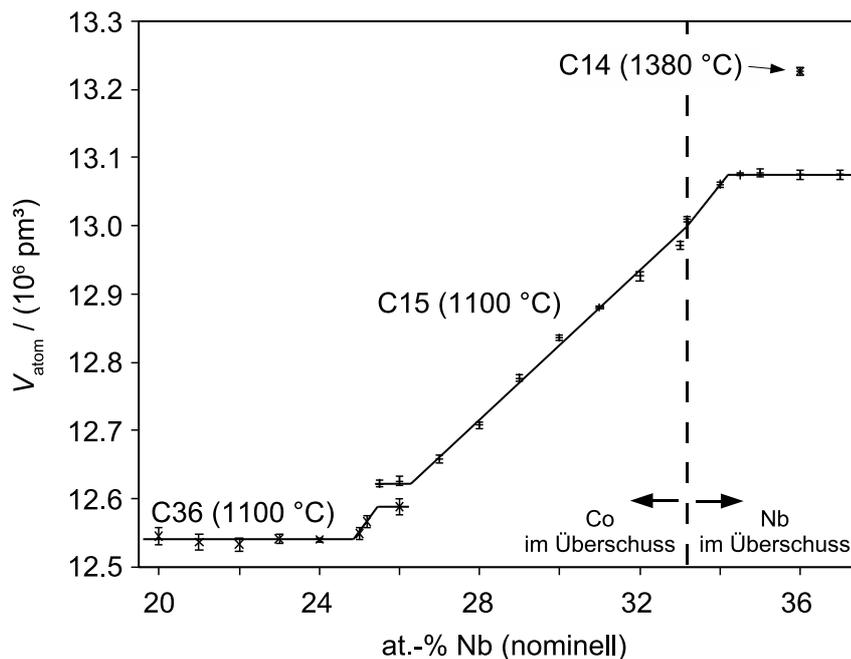


Abbildung 4.12: Verlauf der mittleren Atomvolumina der Laves-Phasen in Abhängigkeit vom Nb-Gehalt bei 1100 °C (C36 und C15) bzw. 1380 °C (C14).

C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} auch in Präparaten, die unterhalb von 1200 °C wärmebehandelt wurden, insbesondere Probe Nr. 2, die auch nach 30 Tagen Wärmebehandlung bei 800 °C nicht im Gleichgewicht ist. Der Anteil der C14-Phase in diesen Proben ist jedoch geringer als in *as-cast*- oder oberhalb von 1200 °C wärmebehandelten Proben derselben Zusammensetzung. Daher wird hier die in [162] bestimmte Temperatur von 1200 °C für die eutektoide Reaktion C14 → C15 + μ übernommen.

Durch Wärmebehandlung einer Probe mit einem nominellen Nb-Gehalt von 36,0 at.-% (Nr. 32) bei 1380 °C und nachfolgendes langsames Abkühlen im Ofen konnte C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} röntgenographisch phasenrein erhalten werden. Berechnete und gemessene Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Ausgehend von den Atomlageparametern aus der Einkristallstrukturverfeinerung (s. Abschnitt 4.4.1, S. 141) wurden die Atomlage-, Auslenkungs- und Besetzungsparameter verfeinert. Die Ergebnisse sind im Anhang (Abschnitt A.4, S. 268) zusammengefasst.

Eine metallographische Untersuchung dieser Legierung zeigt kleine Domänen der μ -Phase an den Korngrenzen der C14-Phase. Die Gefügebildung ist in Abbildung 4.15 wiedergegeben. Im optischen Mikroskop sind Körner der C14-Phase gut zu erkennen. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt die im BSE-Kontrast hellere und daher Nb-reichere μ -Phase an den Korngrenzen.

Der Nb-Gehalt (in at.-%) der nahezu einphasigen Legierung wurde mit verschiedenen analytischen Methoden bestimmt: ICP-OES – 36,5(3), EDXS – 36,2(2),

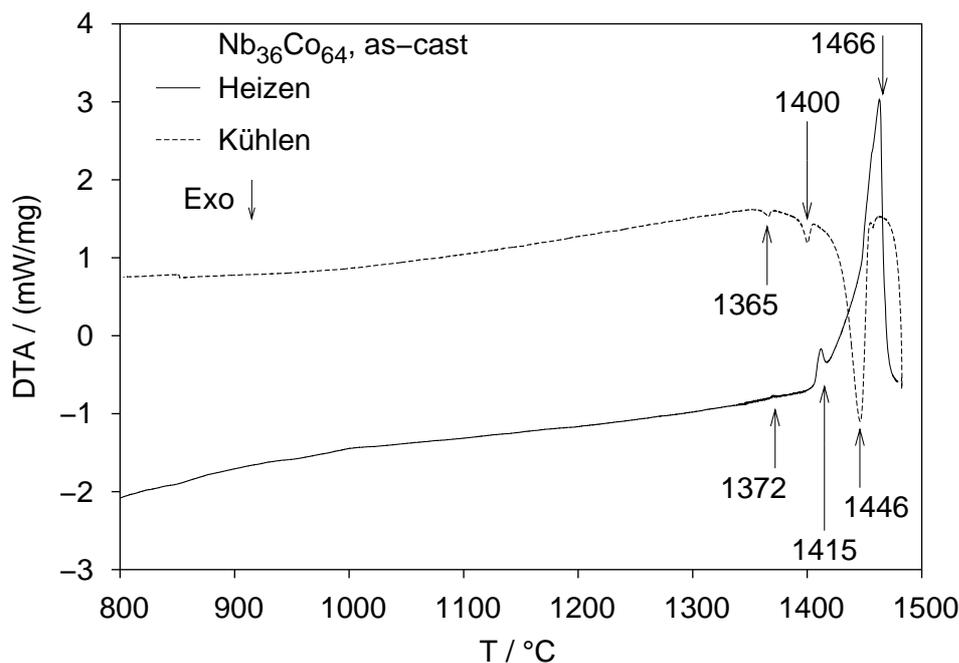


Abbildung 4.13: DTA-Kurven von Nb₃₆Co₆₄ (*as-cast*): Für die beobachteten Signale sind Peaktemperaturen angegeben. Das schwache Signal bei 1372 °C in der Aufheizkurve kann der eutektischen Reaktion $C14 + \mu \rightarrow L$ zugeordnet werden, das Signal bei 1415 °C (Onset-Temperatur 1410 °C) wird der peritektischen Reaktion $C14 \rightarrow C15 + L$ zugeordnet.

WDXS – 37,1(1), Rietveld-Profilverfeinerung – 35,5(5) und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse – 35,7(4). Die Ergebnisse der EDXS, ICP-OES und der Strukturverfeinerungen stimmen innerhalb einer Standardabweichung mit dem nominellen Nb-Gehalt der Legierung überein. Die Abweichung des WDXS-Messergebnisses von ca. 1 at.-% wird möglicherweise durch Matrixeffekte hervorgerufen. Für die WDXS-Messungen wurden die Elemente Nb und Co als Standard verwendet. Eine etwas geringere Abweichung von ca. 0,7 at.-% wurde bereits bei den einphasigen Legierungen mit 28–33 at.-% (C15-Phase) beobachtet.

In einigen Proben mit $\geq 33,3$ at.-% Nb (Nr. 2, 22, 23 und 25) tritt eine Nb-reiche Nebenphase in sehr geringen Anteilen (nahe der Nachweisgrenze der Pulverdiffraktometrie) auf, die möglicherweise im Ti₂Ni-Strukturtyp kristallisiert. Diese Phase wird auch in den Systemen Nb–Cr und Nb–Fe beobachtet. Das Auftreten dieser Phase wird in Abschnitt 5.4 (S. 189) eingehend diskutiert.

Zum Vergleich mit den hier vorgestellten Ergebnisse der Phasenanalyse können Untersuchungen an Diffusionspaaren Co/C15-NbCo₂ und C15-NbCo₂/Nb von Dr. F. STEIN, Dr. M. PALM und J. KONRAD (Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf) herangezogen werden²⁵⁾.

²⁵⁾Genauere Angaben in GRÜNER, D. *et al.*, *Z. Kristallogr.* 221 (2006) 319–333.

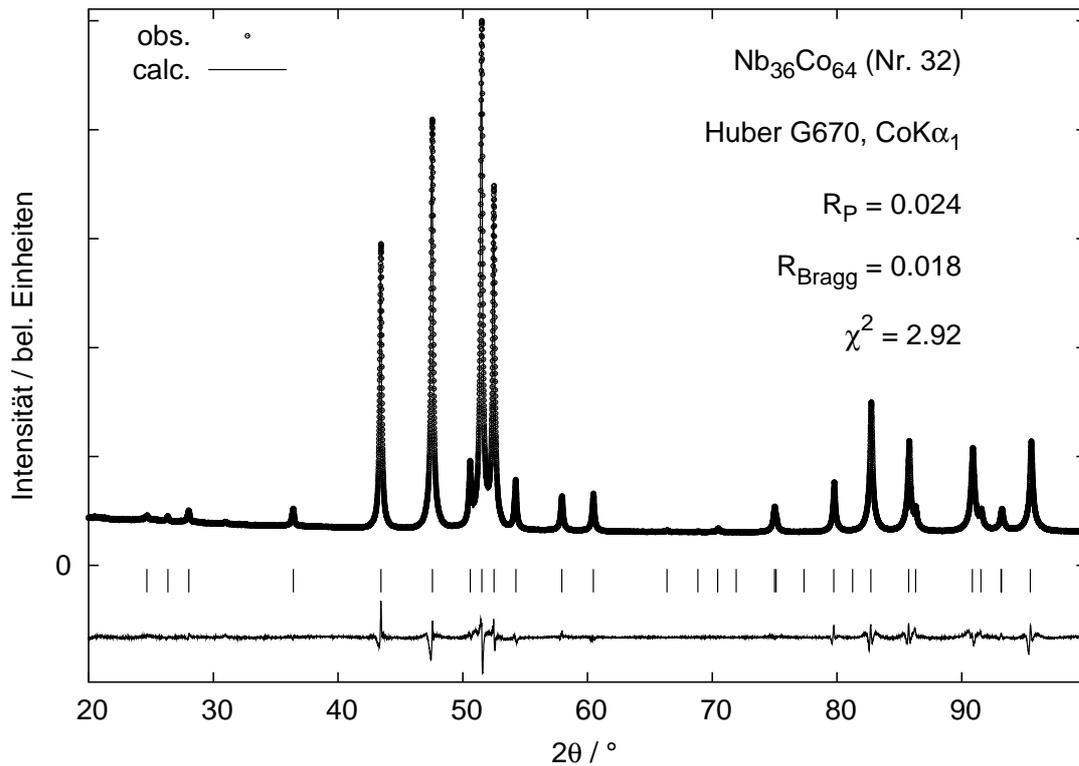


Abbildung 4.14: Gemessene (obs.) und berechnete (calc.) Pulverdiffraktogramme von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} (nominelle Zusammensetzung Nb₃₆Co₆₄, Nr. 32). Daten s. Abschnitt A.4 (S. 268).

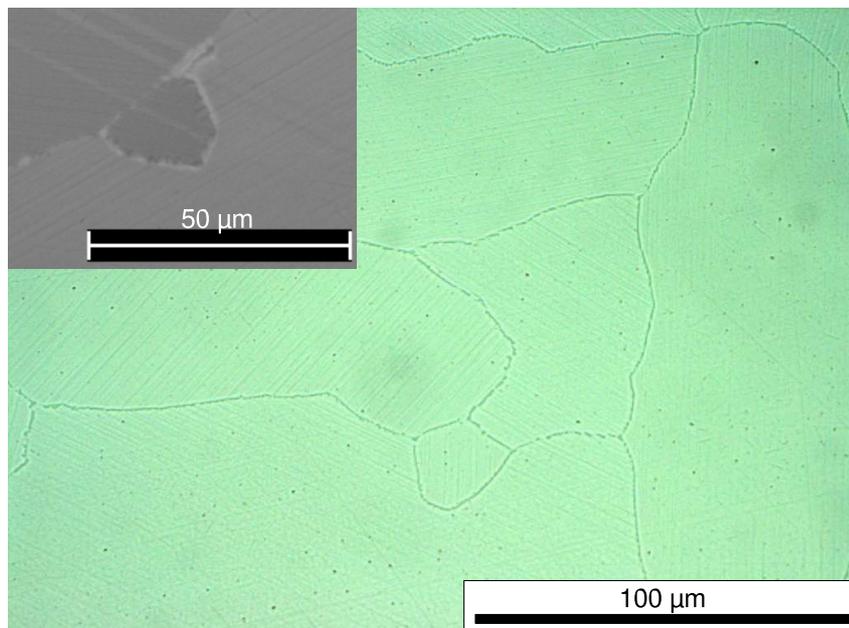


Abbildung 4.15: Gefügeaufnahme einer bei 1380 °C wärmebehandelten Nb₃₆Co₆₄-Legierung (Nr. 32). Im BSE-Kontrast im Elektronenmikroskop (Einschub) erscheint die Nebenphase (μ -Phase) heller, ihr Nb-Gehalt ist also höher als der der C14-Phase.

In einem Diffusionspaar wird die Zusammensetzung der einzelnen Phasen entlang der Diffusionsrichtung mittels Elektronenstrahl-Mikroanalyse bestimmt. Aus diesem Konzentrationsprofil können die Homogenitätsbereiche der einzelnen Phasen bei der Temperatur der jeweiligen Wärmebehandlung ermittelt werden.

Tabelle 4.2 enthält Angaben über die Homogenitätsbereiche der in Diffusionspaaren Co/C15-NbCo₂ bei 1020 °C und 1150 °C beobachteten Phasen, während Tabelle 4.3 entsprechende Angaben für Diffusionspaare C15-NbCo₂/Nb bei 1280 °C und 1350 °C enthält.

Tabelle 4.2: Homogenitätsbereiche der in Diffusionspaaren Co/C15-NbCo₂ beobachteten Phasen (n. b.: nicht beobachtet).

Phase	Nb-Gehalt in at.-%	
	1020 °C (72 h)	1150 °C (16 h)
Co(Nb)	0–2,1	0–4,3
Nb ₂ Co ₇	22,6	n. b.
C36	n. b.	24,6–25,3
C15	26,0–	ca. 25,8–

Tabelle 4.3: Homogenitätsbereiche der in Diffusionspaaren C15-NbCo₂/Nb beobachteten Phasen.

Phase	Nb-Gehalt in at.-%	
	1280 °C (24 h)	1350 °C (16 h)
C15	–35,4	–35,2
C14	36,3–37,2	36,2–37,8
μ	46,9–56,2	47,3–56,5
Nb(Co)	95,7–100	94,9–100

Der am Co/NbCo₂-Diffusionspaar bei 1150 °C bestimmte Homogenitätsbereich von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} stimmt gut mit dem in dieser Arbeit an wärmebehandelten Legierungen bestimmten überein. Im Diffusionspaar ist kein deutlicher Sprung im Konzentrationsprofil an der Phasengrenze C36/C15 zu erkennen, so dass das Zweiphasengebiet höchstens 0,5 at.-% breit ist.

In den Diffusionspaaren NbCo₂/Nb bei 1280 °C und 1350 °C werden für die Grenzen der Homogenitätsbereiche von C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} (Nb-reiche Grenze) und C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} (Co-reiche Grenze) mittels Elektronenstrahl-Mikroanalyse höhere Nb-Gehalte bestimmt als diejenigen, die mittels Phasenanalyse wärmebehandelter Legierungen bestimmt wurden. Die Untersuchungen an den Diffusionspaaren zeigen jedoch ebenfalls ein schmales Zweiphasengebiet C15/C14 (ca. 1 at.-%). Die Breite

des Homogenitätsbereichs von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} beträgt 0,9 at.-% bei 1280 °C und 1,6 at.-% bei 1350 °C.

4.2 C36-Nb_{1-x}Co_{2+x}

4.2.1 Einkristallstrukturanalyse von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$)

Ein xenomorpher, metallisch glänzender Einkristall von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} wurde aus einem grob gemörserten Präparat der nominellen Zusammensetzung Nb_{24,0}Co_{76,0} (Nr. 10) isoliert. Entsprechend der Phasenanalyse ist das Präparat bei 1100 °C zweiphasig mit den Bestandteilen C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} und Co(Nb). Daher sollte die C36-Phase den maximalen Gehalt an Co aufweisen. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 4.4, die Atomlageparameter und äquivalenten Auslenkungsparameter in Tabelle 4.5 und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Tabelle 4.7 enthält ausgewählte interatomare Abstände.

Als Startmodell für die Strukturverfeinerung wurden die idealen Atomlageparameter aus Tabelle 2.6 auf Seite 24 verwendet, wobei die *A*-Lagen mit Nb und die *B*-Lagen mit Co besetzt wurden. Zur Kontrolle wurde auch eine Strukturlösung mit Direkten Methoden durchgeführt, die zu dem selben Strukturmodell führt. Die Verfeinerung der Atomlage-, Besetzungs- und Auslenkungsparameter zeigt eine Mischbesetzung der beiden kristallographisch unabhängigen *A*-Lagen mit Nb und überschüssigem Co. Die drei *B*-Lagen sind vollständig mit Co besetzt.

Eine genaue Analyse der Differenz-Fourier-Karten im Bereich der Nb-Lagen zeigt eine nicht-sphärische Elektronendichte, die mit Atom-Splitlagen zu beschreiben ist. Konturliniendiagramme, die die Nb1- und Nb2-Lage einschließen, sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Im Fall der Nb1-Lage auf der Wyckoff-Position $4f$ kann die Elektronendichteverteilung als trigonal-pyramidal beschrieben werden. Das Maximum der Elektronendichte liegt dabei an der Spitze der Pyramiden, es entspricht einer Wahrscheinlichkeit von 0,84, auf dieser Lage Nb zu finden. Die Elektronendichte der basalen Fläche mit Maxima an den Ecken (Wyckoff-Position $12k$) entspricht einer Wahrscheinlichkeit von 0,16, dass die Nb1-Lage mit Co besetzt ist, also $0,16/3$ für jede Ecke. Nahe der Nb2-Lage zeigt das Konturliniendiagramm eine hantelförmige Verteilung der Elektronendichte, wobei die Achse der Hantel parallel zur *c*-Achse der Elementarzelle verläuft. Das Maximum der Elektronendichte entspricht einer Wahrscheinlichkeit von 0,63, auf dieser Lage Nb zu finden, der zweite Wulst entspricht einer Co-Position, die mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,37 besetzt ist. Die Besetzungsfaktoren der Splitpositionen, die im Folgenden als $M1 = M1a(Nb) +$

Tabelle 4.4: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$).

Kristallographische Daten	
Zusammensetzung	Nb _{0,735} Co _{2,265(4)} , 24,5(4) at.-% Nb
Z	8
Mol. Masse / g·mol ⁻¹	268,85
$F(000)$	729,8
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/mmc$
a / pm	474,14(4)
c / pm	1545,8(1)
Volumen / nm ³	0,30096(4)
Dichte / g·cm ⁻³	8,9
Kristallgröße / μm^3	$41 \times 57 \times 64$
Datensammlung	
Diffraktometer	Rigaku AFC7, Mercury CCD
Strahlung, Wellenlänge	MoK α , $\lambda = 71,073$ pm
Monochromator	Graphit
Temperatur / K	293(2)
Scan	ψ, ω
Braggwinkelbereich 2θ	$5,28^\circ - 65,54^\circ$
Indexbereiche	$-6 \leq h \leq 6, -6 \leq k \leq 6, -11 \leq l \leq 21$
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	29,49
$T_{\text{max.}}, T_{\text{min.}}$	0,561, 0,473
Gemessene Reflexe	2361
Unabhängige Reflexe	226
R_{int}	0,029
Beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	218
Verfeinerung	
Methode	full-matrix-block least-squares gegen F^2
Parameter	24
$R(F) / R(F^2)$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,036 / 0,082
$R(F) / R(F^2)$ (alle Daten)	0,037 / 0,083
Goodness-of-fit von F^2	1,257
Extinktionskoeffizient k (Sheldrick)	0,0058(9)
Restelektronendichte / 10^{-6} e·pm ⁻³	-1,87 / 1,47

Tabelle 4.5: Atomlageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$	Occ.
Co1	6h	0,1634(1)	2x	1/4	80(2)	1
Co2	6g	1/2	0	0	88(2)	1
Co3	4f	1/3	2/3	0,12576(8)	91(3)	1
Nb(M1a)	4f	1/3	2/3	0,6551(2)	112(4)	0,842(1)
Co(M1b)	12k	0,311(2)	1 - x	0,652(2)	$U_{\text{eq}}(\text{M1a})$	0,053(4)
Nb(M2a)	4e	0	0	0,0927(2)	130(7) ^a	0,630(1)
Co(M2b)	4e	0	0	0,0852(4)	83(14) ^a	0,370

^aIn isotroper Näherung verfeinert.**Tabelle 4.6:** Anisotrope Auslenkungsparameter (in pm²) von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co1	90(3)	72(5)	72(4)	0	0	$U_{22}/2$
Co2	100(4)	78(5)	80(4)	6(4)	3(2)	$U_{22}/2$
Co3	105(4)	U_{11}	64(6)	0	0	$U_{22}/2$
M1a, M1b	118(5)	U_{11}	99(5)	0	0	$U_{22}/2$
M2a, M2b	isotrop verfeinert					

Tabelle 4.7: Interatomare Abstände ($d < 320$ pm, in pm) in C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$).

Co1 – 2	Co1	232,4(2)	M1b – 2	Co1	268(2)
2	Co1	241,7(2)	2	Co1	282(1)
2	Co3	237,4(1)	2	Co1	295(2)
4{	M1a	278,8(1)	2	Co2	268(2)
	M1b	268(2)/282(1)/295(2)	1	Co2	282(2)
2{	M2a	277,8(2)	2	Co3	268(1)
	M2b	288,0(6)	1	Co3	295(2)
Co2 – 4	Co2	237,07(2)	1{	M1a	299(2)
2	Co3	237,8(1)		M1b	303(5)/304(5)
4{	M1a	276,0(2)	1{	M2a	271(2)
	M1b	268(2)/282(2)		M2b	275(2)
2{	M2a	277,0(1)	2{	M2a	298(1)
	M2b	271,2(3)		M2b	302(1)
Co3 – 3	Co1	237,4(1)	M2a – 3	Co1	277,8(2)
3	Co2	237,8(1)	6	Co2	277,0(1)
3{	M1a	277,47(5)	3	Co3	278,48(5)
	M1b	268(1)/295(2)	3{	M1a	290,2(1)
3{	M2a	278,48(5)		M1b	271(2)/298(1)
	M2b	280,9(1)	1{	M2a	286,5(5)
				M2b	274,9(4)
M1a – 6	Co1	278,8(1)	M2b – 3	Co1	288,0(6)
3	Co2	276,0(2)	6	Co2	271,2(3)
3	Co3	277,47(5)	3	Co3	280,9(1)
1{	M1a	293,5(5)	3{	M1a	294,3(2)
	M1b	299(2)		M1b	275(2)/302(1)
3{	M2a	290,24(9)	1{	M2a	274,9(4)
	M2b	294,3(2)		M2b	263(1)
$d < 230$ pm: $d(\text{M1a-M1b}) = 19,3$ pm, $d(\text{M2a-M2b}) = 11,6$ pm					

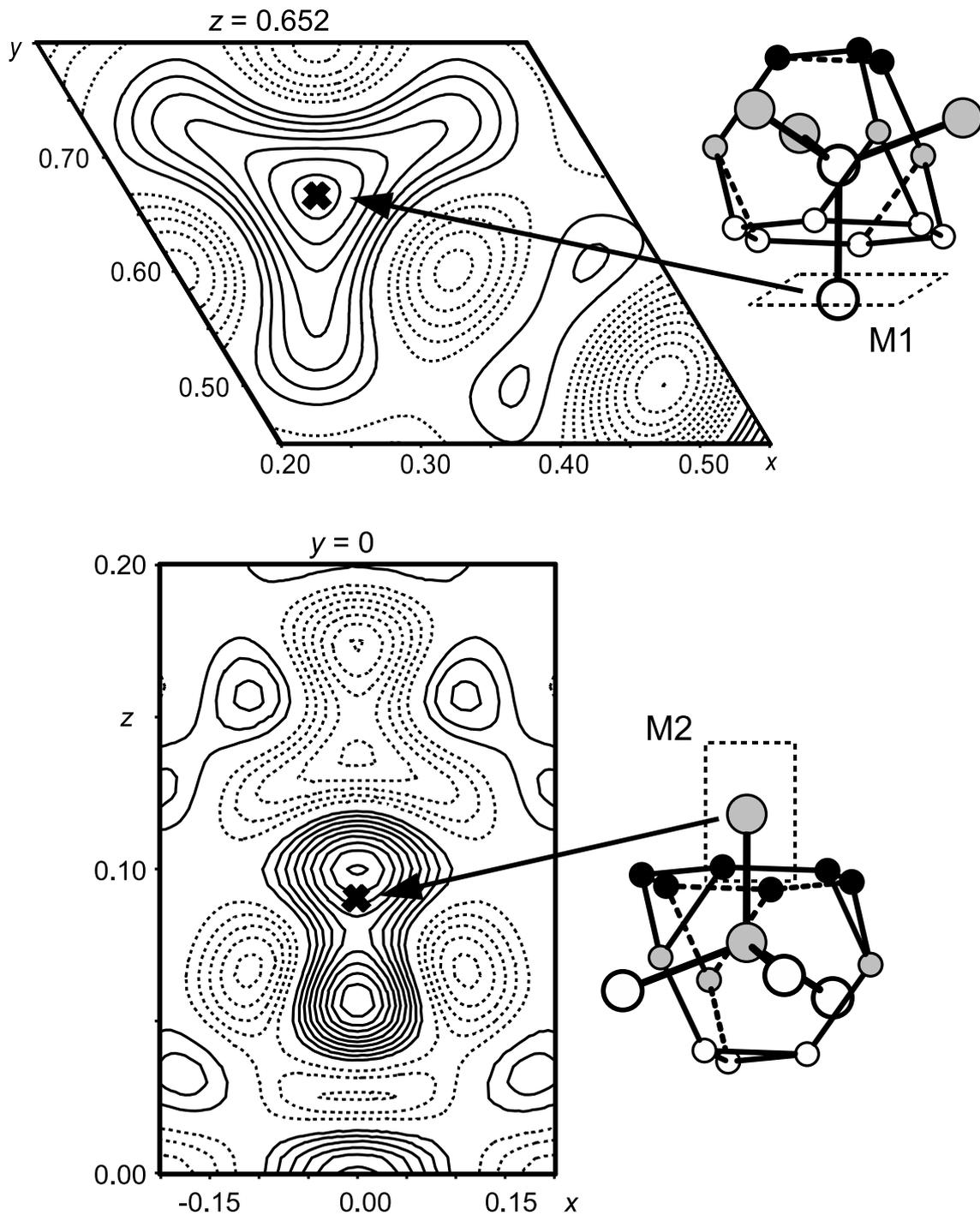


Abbildung 4.16: C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$): Differenz-Fourier-Karten in der Nähe der M1- und M2-Lage. Die berechneten Bereiche sind als gestrichelt umrandete Fläche im jeweiligen Koordinationspolyeder gezeigt.

M1b(Co) und M2 = M2a(Nb) + M2b(Co) bezeichnet werden, wurden dabei auf je vier M1- und M2-Atome pro Elementarzelle fixiert. Die Auslenkungsparameter von M1a und M1b wurden gleichgesetzt, während die von M2a und M2b unabhängig in isotroper Näherung verfeinert wurden.

Im Vergleich zur idealen Kristallstruktur weist die Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) einige Abweichungen auf. Dies sind Verzerrungen der Nb- und Co-Teilstrukturen sowie Verzerrungen aufgrund der Antistruktur-Co-Atome. Zunächst werden die Verzerrungen der Co-Teilstruktur analysiert. Zwei strukturelle Parameter tragen zur Verzerrung der Co-Teilstruktur bei, nämlich Abweichungen des c/a -Verhältnisses und der fraktionellen Atomkoordinaten von ihren idealen Werten. Während das c/a -Verhältnis in C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) mit 3,266 nahe am idealen Wert von $4\sqrt{2/3}$ liegt und nur gering zur Verzerrung beiträgt, sind die Beiträge auf Grund von Abweichungen der fraktionellen Koordinaten ($\delta x(\text{Co1}) = 0,0033(1)$ und $\delta z(\text{Co3}) = 0,00076(8)$) größer. Ein Ausschnitt der Co-Teilstruktur ist im mittleren Teil von Abbildung 4.17 dargestellt. Die kubisch ($\{\mathbf{b} \alpha \mathbf{c}\}$ und $\{\mathbf{c} \alpha \mathbf{b}\}$) und hexagonal ($\{\mathbf{c} \beta \mathbf{c}\}$ und $\{\mathbf{b} \gamma \mathbf{b}\}$) überkappten Kagomé-Netze befinden sich auf der linken bzw. rechten Seite der Abbildung.

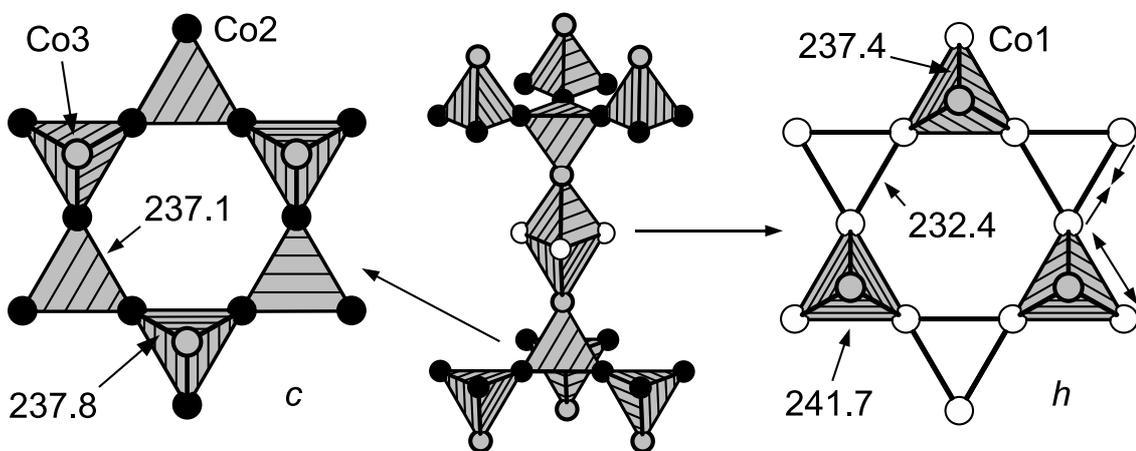


Abbildung 4.17: Schichtpakete in der Co-Teilstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$). Auf der linken Seite sind eckenverknüpfte Tetraeder in c -Schichtpaketen, auf der rechten Seite zu trigonalen Bipyramiden flächenverknüpfte Tetraeder in h -Schichtpaketen dargestellt. Der mittlere Teil zeigt die Verknüpfung dieser Schichtpakete über gemeinsame Co3-Atome (Längenangaben in pm).

Die Co–Co-Abstände im c -Schichtpaket liegen bei 237,1 pm (Co2–Co2) sowie 237,8 pm (Co1–Co3). Die Tetraeder sind also nur leicht verzerrt, und die Abstände liegen nahe an dem für die unverzerrte Kristallstruktur zu erwartenden Wert von 236,9 pm. Dieser errechnet sich aus dem Volumen der Elementarzelle von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) gemäß $d(\text{Co–Co})_{\text{id.}} = \sqrt[3]{V_{\text{EZ}}}/(2\sqrt{2})$. Die Co–Co-Abstände

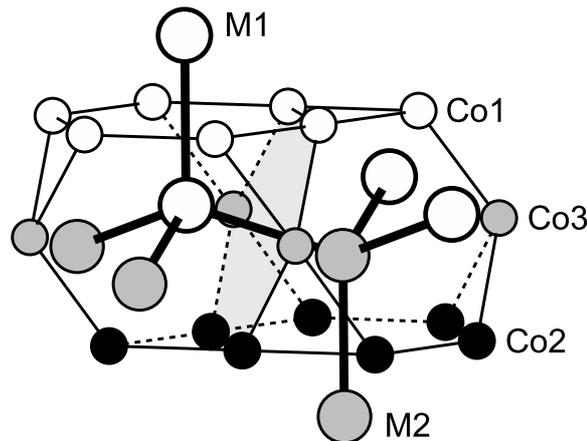


Abbildung 4.18: Ein Ausschnitt der Kristallstruktur von $C36-Nb_{1-x}Co_{2+x}$ ($x = 0,265$) zeigt die Umgebung benachbarter Nb-Atome auf den Lagen M1 und M2. Zwischen zwei M1-Lagen liegt ein Sechseck des verzerrten Kagomé-Netzes (Co1), während zwischen zwei M2-Lagen das unverzerrte Kagomé-Netz (Co2) liegt. Die Verbindungslinie M1–M2 durchstößt ein Sechseck mit der Eckenabfolge Co1–Co1–Co3–Co2–Co2–Co3 (hellgrau hervorgehoben).

im h -Schichtpaket $\{c \beta c\}$ liegen bei 232,4 pm und 241,7 pm für $Co(\beta)$ – $Co(\beta)$ und 237,4 pm für $Co(\beta)$ – $Co(c)$. Die Verzerrung der Co-Teilstruktur wird daher im wesentlichen von der Verzerrung der Kagomé-Netze β und γ verursacht. Sie kann als Ausdehnung der basalen Kanten der trigonalen Bipyramiden bei gleichzeitiger Stauung der Kanten nicht überkappter Dreiecke aufgefasst werden (in Abb. 4.17 durch Pfeile angedeutet, s. auch Abbildung 2.21, S. 29). Ursachen dieser Verzerrung werden an Hand von Bandstrukturrechnungen weiter unten diskutiert.

Lässt man die Substitution von Nb durch Co zunächst außer acht und betrachtet allein die Nb-Lagen M1a und M1b, so zeigen diese bereits Verschiebungen gegenüber den idealen Atompositionen. Die Nb-Teilstruktur ist ein dreidimensionales Netz aus formal vierbindigen Atomen. Die Topologie entspricht dabei der, die in den Kristallstrukturen von 4H-ZnS oder Carborund-III (SiC) beobachtet wird. Die Verbindungslinien zwischen zwei benachbarten Nb-Atomen durchstoßen die Sechsecke der Kagomé-Netze. Zwischen zwei M1-Lagen liegt das verzerrte Kagomé-Netz aus Co1-Atomen (β oder γ), während zwischen zwei M2-Lagen das unverzerrte Kagomé-Netz aus Co2-Atomen α liegt. Zwischen einer M1- und einer M2-Lage schließlich liegt ein Sechseck, das die Eckenabfolge Co1–Co1–Co3–Co2–Co2–Co3 hat. Die Umgebung der unterschiedlichen Nb–Nb-Kontakte ist in Abbildung 4.18 in einem Ausschnitt der Kristallstruktur dargestellt.

Der erwartete Nb–Nb-Abstand für ein unverzerrtes Netz ist 290,2 pm. Da beide Nb-Lagen die fraktionelle Koordinate z als freien Parameter besitzen, findet man in einem verzerrten Nb-Netz drei unterschiedliche Nb–Nb-Abstände: $d(M1a-M1a) =$

293,5 pm, $d(M1a-M2a) = 290,2$ pm und $d(M2a-M2a) = 286,5$ pm. Dies entspricht einer Dehnung von $d(M1a-M1a)$ um 3,3 pm und einer Stauchung von $d(M2a-M2a)$ um 3,7 pm, jeweils bezogen auf den Nb–Nb Abstand in der idealen Struktur.

Nachdem eine verzerrte, aber von Punktdefekten freie Nb-Teilstruktur analysiert wurde, werden im Folgenden die durch Co-Antistrukturatome hervorgerufenen Effekte diskutiert. Diese besetzen die als M1b und M2b bezeichneten Positionen, die andere fraktionelle Koordinaten als die entsprechenden Nb-Positionen M1a und M2a haben. Im Falle von M1b erhöht sich zudem die Zähligkeit der Wyckoff-Position von 4 auf 12, wobei Co-Antistrukturatome statistisch die symmetrieäquivalenten Plätze besetzen. Das überschüssige Co substituiert Nb dabei nicht auf beiden Lagen in gleichem Maße, sondern reichert sich auf der M2-Lage an. Dort findet man etwa doppelt so viel Co wie auf der M1-Lage. Die Substitution von Nb durch kleinere Co-Atome führt lokal zu Verzerrungen, die sich in der Verschiebung der Co-Atome auf die Lagen M1b und M2b äußern.

Die M2b-Position ist gegenüber der M2a-Position um 11,6 pm in Richtung der benachbarten M2-Lage verschoben, was zu einem M2b–M2b-Abstand von 263 pm führt. Der kürzeste Abstand zwischen einem Co-Antistrukturatom auf M2b und einem Co-Atom im *B*-Untergitter beträgt 271,2 pm. Der Abstand zwischen einem Co-Atom auf M2b und einem Nb-Atom auf M2a im benachbarten Friauf-Polyeder liegt mit 274,9 pm nahe an den Nb–Co-Abständen zwischen den *A*- und *B*-Untergittern, die zwischen 276,0 pm und 278,1 pm liegen. Die Abstände zu den Nb-Atomen auf M1a verlängern sich entsprechend der Richtung der Verschiebung von M2b. Im Fall der M1b-Position ist die Situation aufgrund der Änderung der Zähligkeit und der Wyckoff-Position, die mit einem Abbau der lokalen Symmetrie einhergeht, komplizierter. Die Verschiebung der M1b-Lage gegenüber M1a erfolgt in Richtung eines von drei benachbarten Friauf-Polyedern um M2. Die Abstände zwischen zwei benachbarten Antistrukturatomen sind $d(M1b-M1b) = 303$ pm und $d(M1b-M2b) = 275$ pm, während die nächsten Nb-Atome auf M1a und M2a 299 pm bzw. 271 pm entfernt sind. Die Abstände zwischen einem Co-Atom auf M1b und dem aus je zwei Co1-, Co2- und Co3-Atomen aufgebauten Sechseck sind gleich, sie liegen bei 268 pm. Die durch die Verschiebung der Co-Antistrukturatome auf M1b und M2b erzeugten interatomaren Abstände mit $d < 280$ pm sind in Abbildung 4.19 in Ausschnitten der Kristallstruktur hervorgehoben.

In beiden Fällen erfolgt die Verschiebung der Co-Position relativ zur Nb-Position in Richtung eines Sechsecks aus Co-Atomen im *B*-Netz und damit in Richtung eines benachbarten Friauf-Polyeders. Die Richtungen dieser Verschiebungen sind dabei dieselben, die auch in der verzerrten Nb-Teilstruktur beobachtet werden, allerdings

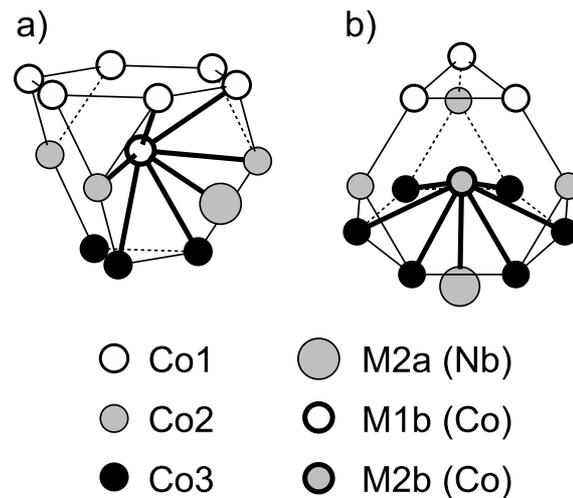


Abbildung 4.19: Umgebung von Co-Antistrukturatomen auf (a) M1b und (b) M2b in der Kristallstruktur von $C36-Nb_{1-x}Co_{2+x}$ ($x = 0,265$). Durch die Verschiebung der Co-Atome auf die Lagen M1b und M2b erzeugte interatomare Abstände < 280 pm sind mit starken Linien eingezeichnet.

kommt es durch die Optimierung der Co–Co- und Nb–Co-Abstände sowie die Auslenkung von Co auf M1b von der dreizähligen Achse zu einer deutlich ausgeprägteren Verzerrung. In Abbildung 4.20 sind als Extremfälle die M1/M2-Teilstrukturen gegenübergestellt, in denen entweder alle M1a/M2a-Lagen mit Nb oder alle M1b/M2b-Lagen mit Co besetzt sind.

Diese beiden Extremfälle zeigen die strukturellen Unterschiede zwischen den Besetzungen der M1/M2-Positionen mit Nb oder Co. Aufgrund der statistischen Mischbesetzung und der Anreicherung von Co auf der M2-Lage wird die Realstruktur sehr kompliziert. Eine Vielzahl von unterschiedlichen Koordinationspolyedern um ein Nb- oder Co-Atom auf M1 oder M2 ist zu erwarten.

In Abbildung 4.21 sind mögliche fünfatomige M1(M1M2₃)- und M2(M1₃M2)-Einheiten dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit unter der Annahme, dass die Mischbesetzung unkorreliert (statistisch) erfolgt ist für jede einzelne Einheit angegeben, wobei die Aufspaltung der M1b-Lage nicht berücksichtigt wurde und symmetrieäquivalente Einheiten nur einmal gezeigt sind. Zur Berechnung der Wahrscheinlichkeiten wurden jedoch alle möglichen Einheiten berücksichtigt. Die Wahrscheinlichkeit, eine einzelne Einheit in der Kristallstruktur zu finden ist das Produkt der Wahrscheinlichkeiten, ein Nb- oder Co-atom auf je einem der fünf Plätze zu finden. Diese Wahrscheinlichkeiten entsprechen den Besetzungsfaktoren (s.o.f., s. Tab. 4.5, S. 98) der entsprechenden Positionen. Beispielsweise ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, die in Abbildung 4.21.a oben links gezeigte Einheit zu beobachten, zu $s.o.f.(M1a)^2 \times s.o.f.(M2a)^3$. Die Summe der Wahrscheinlichkeiten ist für jeden Satz von Einheiten

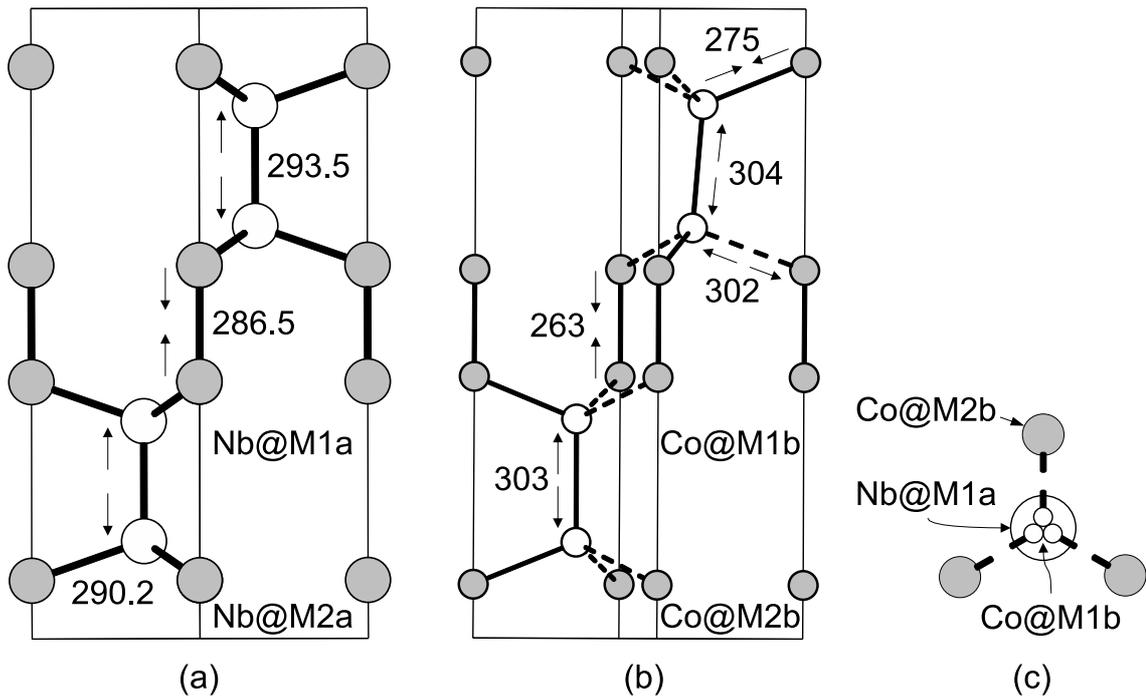


Abbildung 4.20: Nb-Teilstruktur von $C36-Nb_{1-x}Co_{2+x}$ ($x = 0,265$). a) M1a und M2a mit Nb besetzt; b) M1b und M2b mit Co besetzt; c) Blick längs c auf die M1a/b-Splitlage (Längenangaben in pm).

(M1 oder M2 im Zentrum) auf eins normiert.

Die Wahrscheinlichkeiten p_i nächster interatomarer Abstände sind in Tabelle 4.8 angegeben. Der Wert p_i gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein beliebiger Abstand innerhalb der A -Teilstruktur von $C36-Nb_{1-x}Co_{2+x}$ ($x = 0,265$) vom Typ i ist. Die p_i werden durch Multiplikation der Besetzungsfaktoren der beiden beteiligten Lagen erhalten, wobei diesmal die Aufspaltung von M1b berücksichtigt wird. Die Häufigkeiten sind auf die Anzahl von M1–M1- ($2\times$), M1–M2- ($12\times$) und M2–M2-Kontakte ($2\times$) in einer Elementarzelle normiert. Zusätzlich ist für jeden Abstand eine Wahrscheinlichkeit p_{M-M} ($M = M1 + M2$) angegeben, die auf die Gesamtzahl von A – A -Kontakten normiert ist.

Die Triebkraft für die Verschiebung der Co-Antistrukturatome aus dem Zentrum des jeweiligen Koordinationspolyeders muss die Ausbildung kurzer interatomarer Abstände und damit stärkerer Bindungen sein. Wie oben erwähnt treten insbesondere Nb–Co-Abstände mit $d \approx 275$ pm auf, die mit denjenigen zwischen der Nb- und der Co-Teilstruktur vergleichbar sind. Die Abstände zu den drei übrigen Nachbarn eines Co-Antistrukturatoms in der A -Teilstruktur werden jedoch gedehnt. Summiert man die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten aus Tabelle 4.8, so ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für einen kurzen Nb–Co-Abstand zu 0,08. Demgegenüber beträgt die Wahrscheinlichkeit für einen langen (≈ 295 pm) Nb–Co-Abstand 0,32,

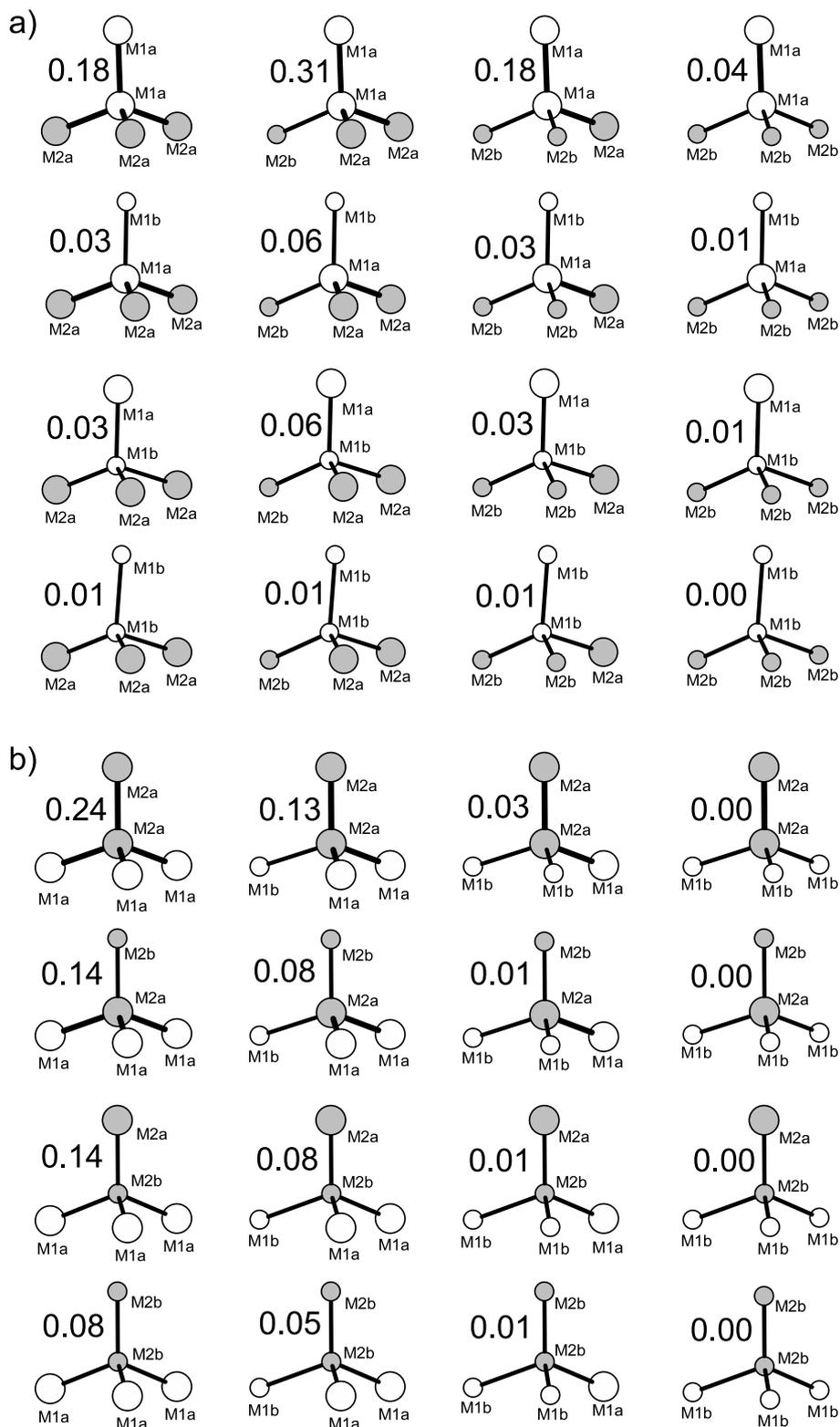


Abbildung 4.21: Mögliche Dekoration von (a) M1–M1M₂₃- und (b) M₂–M₁₃M₂-Einheiten in der Kristallstruktur von C₃₆-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) mit Nb-Atomen und Co-Antistrukturatomen und deren Wahrscheinlichkeiten (auf zwei Stellen gerundet). Weiß: M1, grau: M2, große Kreise: Nb, kleine Kreise: Co. Weitere Erläuterungen: s. Text.

Tabelle 4.8: Wahrscheinlichkeiten p der nächsten interatomaren Abstände in der A -Teilstruktur, bezogen auf die Anzahl der M1–M1-, M2–M2-, M1–M2- bzw. M–M-Abstände.

Typ		p_{M1-M1}	p_{M-M}	Abstand / pm
M1a–M1a	Nb–Nb	0,71	0,08875	293,5
M1a–M1b	Nb–Co	0,27	0,03375	299
M1b–M1b	Co–Co	0,007	0,00083	303
		0,013	0,00167	304
		$\Sigma = 1$	$\Sigma = 0,125$	
		p_{M2-M2}		
M2a–M2a	Nb–Nb	0,40	0,0500	286,5
M2a–M2b	Nb–Co	0,46	0,0575	274,9
M2b–M2b	Co–Co	0,14	0,0175	263
		$\Sigma = 1$	$\Sigma = 0,125$	
		p_{M1-M2}		
M1a–M2a	Nb–Nb	0,53	0,3975	290,2
M1a–M2b	Nb–Co	0,31	0,2325	294,3
M1b–M2a	Co–Nb	0,03	0,0225	271
		0,07	0,0525	298
M1b–M2b	Co–Co	0,02	0,0150	275
		0,04	0,0300	302
		$\Sigma = 1$	$\Sigma = 0,75$	

jedoch ist anzunehmen, dass die Optimierung weniger Nb–Co-Abstände energetisch vorteilhaft ist. Die Ausbildung kurzer Co–Co-Abstände innerhalb der A -Teilstruktur sollte eine untergeordnete Rolle spielen, da erstens die Wahrscheinlichkeiten klein sind (0,03 für $d \leq 275$ pm), zweitens auch die kürzesten Abstände immer noch ca. 20 pm größer sind als die kürzesten interatomaren Abstände in der Co-Teilstruktur.

4.2.2 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Für elektronenmikroskopische Untersuchungen wurde eine zweiphasige Legierung der Zusammensetzung Nb_{25,5}Co_{74,5} (Nr. 13) ausgewählt. Diese enthält nach Wärmebehandlung bei 1100 °C Nb-reiches C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,241$) und Co-reiches C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,211$).

Feinbereichsbeugungsbilder von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,241$) sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Diffuse Streifen entlang c^* (Abb. 4.22.b) weisen auf Stapelfehlern hin. Eine entsprechende HREM-Aufnahme mit Einstrahlrichtung [100] (Abbildung 4.23) zeigt die charakteristischen Stapelfolgen $AB'A'C$ (C36)

und ABC (C15). Schichtpakete mit C15-Struktur sind auf atomarer Ebene mit der C36-Struktur verwachsen.

CBED-Diagramme mit Einstrahlrichtung $[001]$ sind in Abbildung 4.24 dargestellt. Die ZOLZ-Reflexe zeigen die Symmetrie der projizierten Struktur längs c . Die beiden Spiegelebenen verlaufen parallel zu a^* und b^* , d. h. im Realraum sind die Spiegelebenen um 30° gegenüber den Kanten der Elementarzelle verdreht und die planare Gruppe der Projektion ist $p3m1$. Sowohl ZOLZ- als auch HOLZ-Reflexe zeigen die Symmetrie $3m$ und weisen damit auf eine Symmetriereduktion von hexagonal nach trigonal hin. Die in Abbildung 4.25 (a) und (b) dargestellten CBED-Diagramme mit den Einstrahlrichtungen $[100]$ und $[210]$ zeigen die Symmetrie $2mm$, d. h. Spiegelebenen senkrecht und parallel zu c^* . Diese Beobachtungen sind nicht mit der Punktgruppe $6/mmm$ der C36-Struktur vereinbar. Ein CBED-Diagramm mit Einstrahlrichtung $[100]$, das nur ZOLZ-Reflexe enthält, ist in Abbildung 4.25.c dargestellt. In Übereinstimmung mit der Raumgruppe des C36-Typs, $P6_3/mmc$, sind in den Reflexen $00l$, l ungerade, GM-Linien zu erkennen. Die CBED-Diagramme mit Einstrahlrichtung $[001]$, $[100]$ und $[210]$ von C36-Nb $_{1-x}$ Co $_{2+x}$ ($x = 0,241$) sind also inkonsistent. Dies kann wie folgt erklärt werden.

Auf Grund von Stapelfehlern enthält die untersuchte Probe Domänen, deren Stapelfolge von der des C36-Typs abweicht. Die C36-Struktur hat eine 6_3 -Schraubenachse in $(0, 0, 0)$. Befindet sich eine Domäne auf der Höhe z , die um $[-1/3, 1/3, 0]$ verschoben ist, so überlagern sich die beiden 6_3 -Schraubenachsen dieser Domänen und erzeugen eine Inversionsachse $\bar{6} = 3/m$. Dies ist in Abbildung 4.26 an Hand zweier Diagramme mit den Symmetrieelementen der Raumgruppe $P6_3/mmc$ gezeigt. Das untere Diagramm ist gegenüber dem oberen um $[-1/3, 1/3]$ verschoben, was zu einer Symmetriereduktion der gemittelten Struktur von $P6_3/mmc$ nach $P\bar{6}m2$ führt. Die Symmetrie der speziellen Projektion von $P\bar{6}m2$ entlang $[001]$ ist die der planaren Gruppe $p3m1$. Werden dünne, in Einstrahlrichtung gestapelte Schichten durchstrahlt, so erzeugen Stapelfehler die beobachtete Symmetriereduktion im Beugungsbild mit der Einstrahlrichtung $[001]$. Die Beugungsbilder mit den Einstrahlrichtungen $[100]$ und $[210]$ werden von den Stapelfehlern nicht beeinflusst.

Es gibt keine Hinweise auf eine langreichweitige Ordnung der Domänen in Form einer Stapelvariante mit großer Translationsperiode längs der Stapelrichtung. Innerhalb des FOLZ-Rings des $[001]$ -CBED-Diagramms treten keine zusätzlichen (Überstruktur-) Reflexe auf.

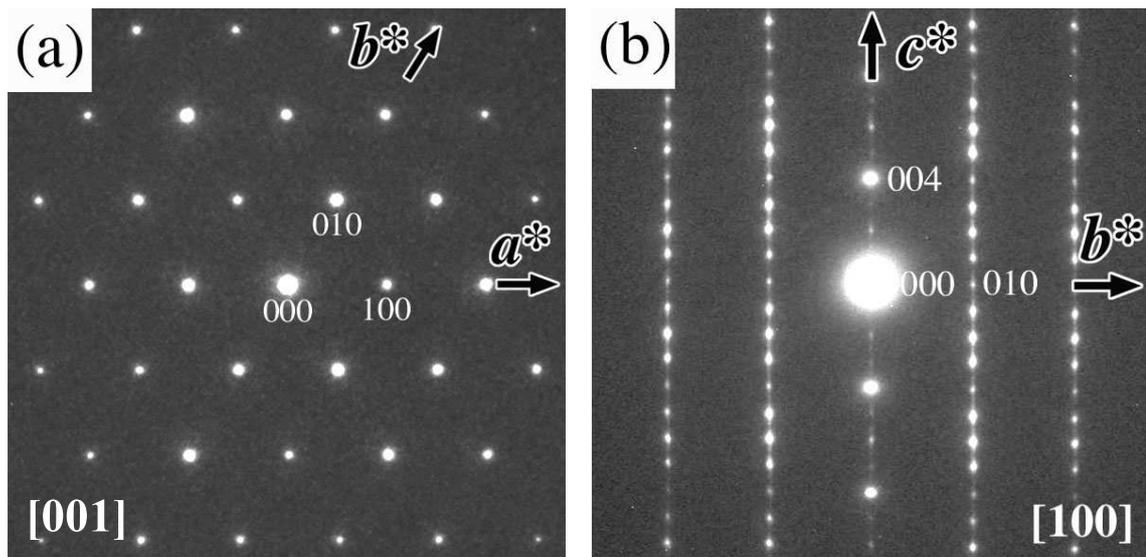


Abbildung 4.22: Feinbereichsbeugungsbilder von $C36-Nb_{1-x}Co_{2+x}$ ($x = 0,241$) mit den Einstrahlrichtungen (a) $[001]$ und (b) $[100]$; diffuse Streuung entlang $[001]$ wird im Beugungsbild (b) beobachtet.

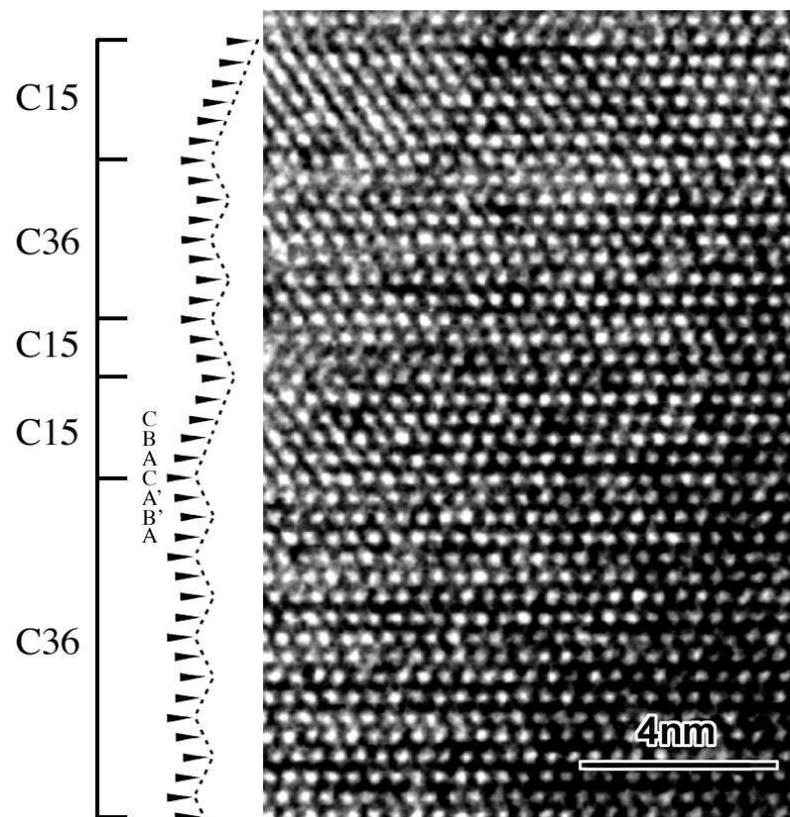


Abbildung 4.23: $[100]$ -HREM-Aufnahme von $C36-Nb_{1-x}Co_{2+x}$ ($x = 0,241$): Die Stapelfolgen $AB'A'C$ (C36) und ABC (C15) sowie die Abfolge von Schichtpaketen mit C15- und C36-Struktur sind angegeben.

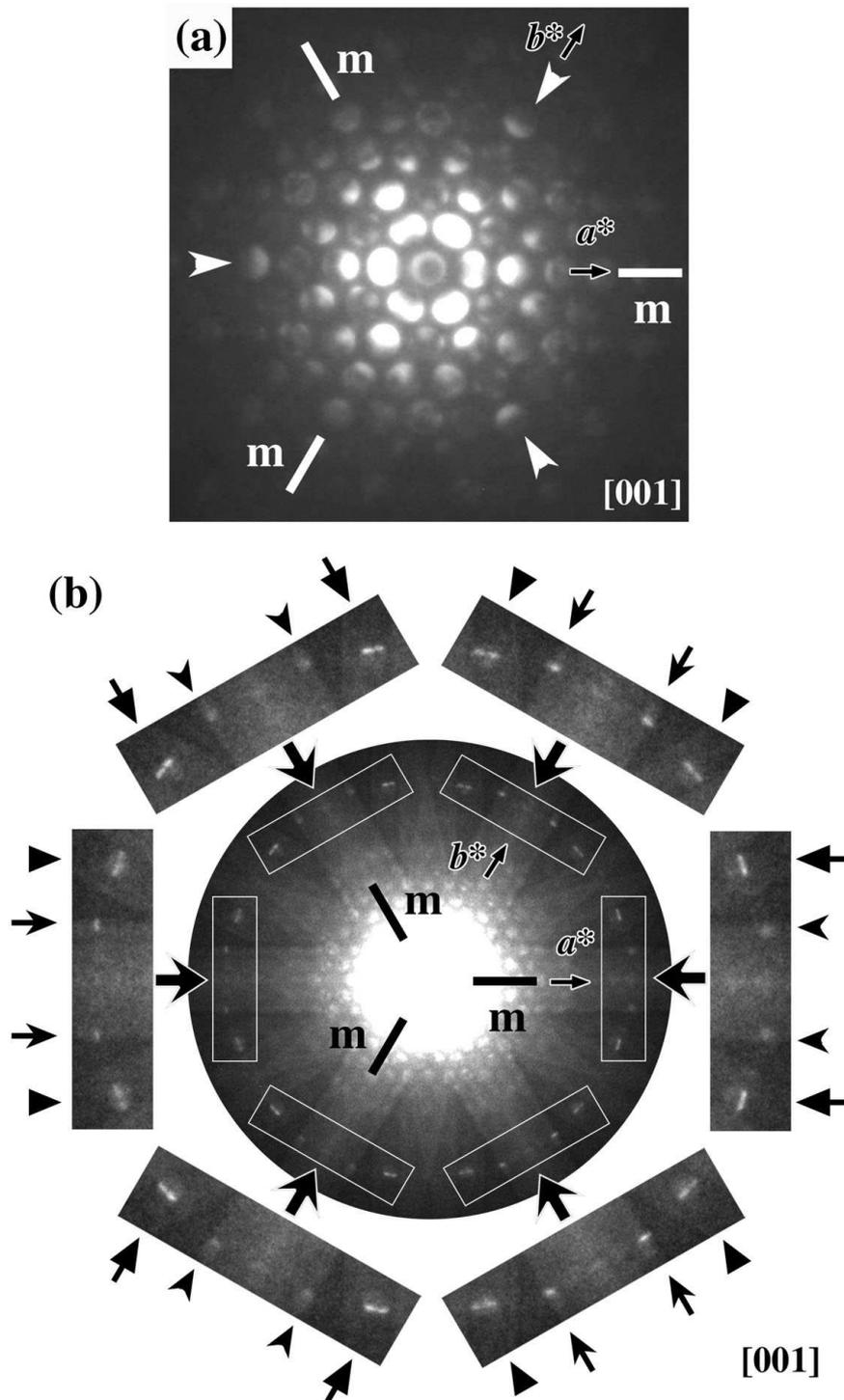


Abbildung 4.24: CBED-Diagramm von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,241$), Einstrahlrichtung [001]: (a) ZOLZ CBED-Diagramm mit der Symmetrie $3m$; (b) HOLZ CBED-Diagramm mit der Symmetrie $3m$. Die drei Spiegelebenen stehen senkrecht zu a , b und $[110]$. Ausgewählte Reflexe der HOLZ sind vergrößert dargestellt.

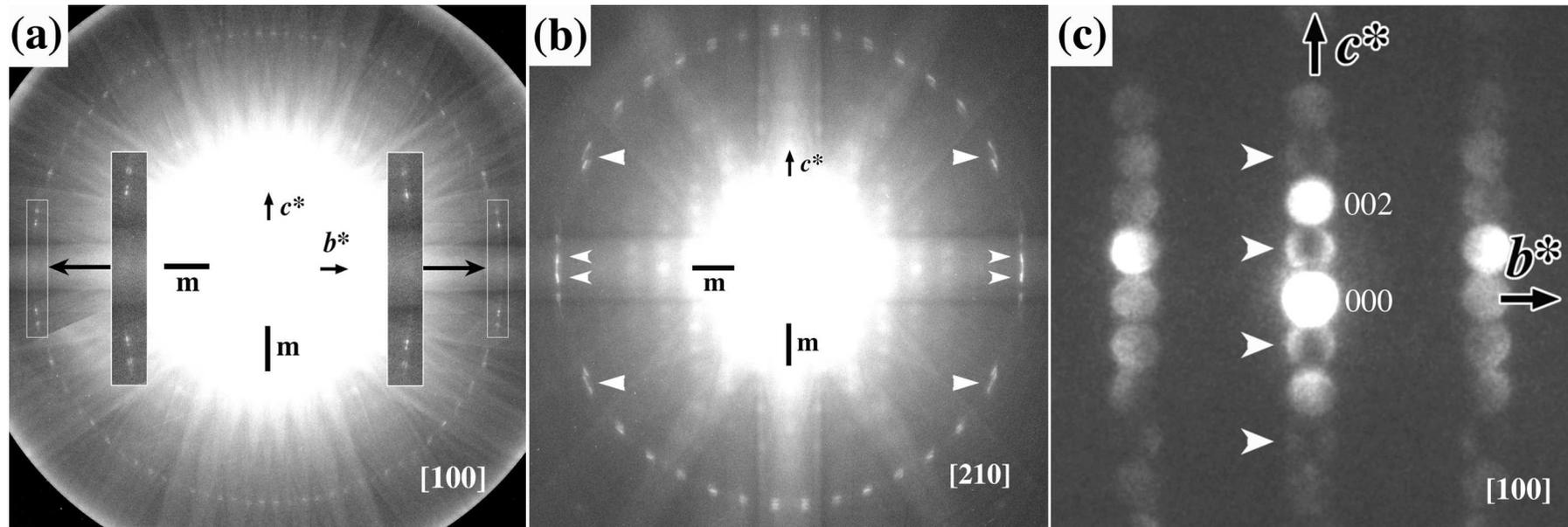


Abbildung 4.25: CBED-Diagramme von $C_{36}\text{-Nb}_{1-x}\text{Co}_{2+x}$ ($x = 0,241$): (a) $[100]$ HOLZ CBED-Diagramm, Gesamtsymmetrie $2mm$; (b) $[210]$ HOLZ CBED-Diagramm, Gesamtsymmetrie $2mm$; (c) $[100]$ ZOLZ CBED-Diagramm. GM-Linien sind in Reflexen $00l$, l ungerade, sichtbar (weiße Pfeile).

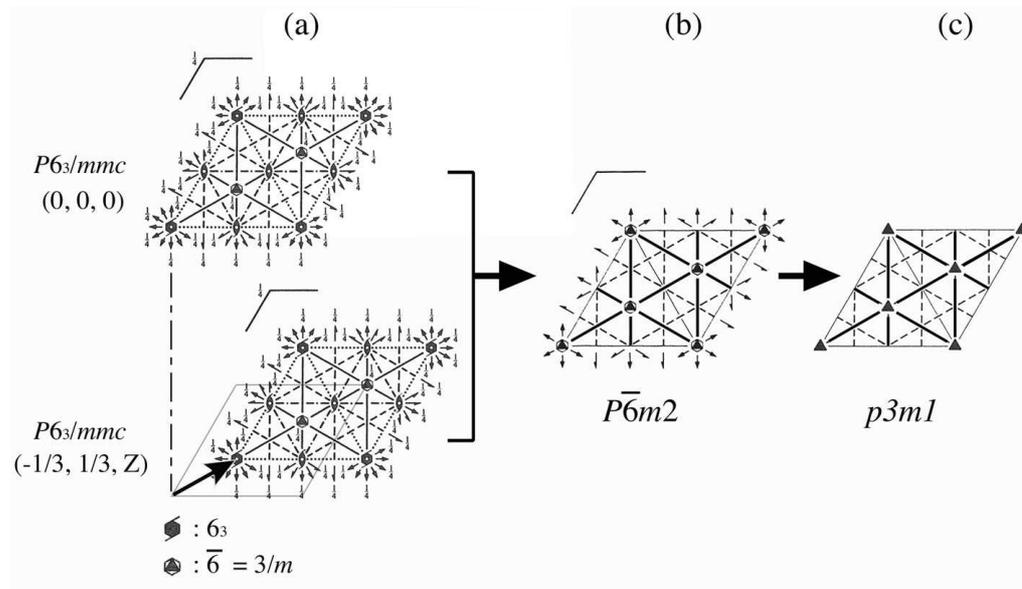


Abbildung 4.26: (a) Zwei Diagramme mit Symmetrieelementen der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Das untere Diagramm ist um $[-1/3, 1/3]$ gegenüber dem oberen verschoben; (b) die Überlagerung der Symmetrieelemente führt zur Raumgruppe $P\bar{6}m2$; (c) die Symmetrie der Projektion von $P\bar{6}m2$ entlang $[001]$ ist die der planaren Gruppe $p3m1$.

4.2.3 Physikalische Eigenschaften

Magnetische Eigenschaften Die Magnetisierung wurde an wärmebehandelten Legierungen der nominellen Zusammensetzung $Nb_{25}Co_{75}$ (C36- $Nb_{1-x}Co_{2+x}$ mit $x = 0,25$, Nr. 11) und $Nb_{25,2}Co_{74,8}$ ($x = 0,244$, Nr. 12) bei verschiedenen Feldstärken H temperaturabhängig gemessen.

Die Probe der Zusammensetzung $Nb_{25,2}Co_{74,8}$ zeigt keinerlei Feldabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und ist daher weder ferromagnetisch, noch enthält sie ferromagnetische Verunreinigungen. Bei tiefen Temperaturen liefern paramagnetische Momente einen Curie-artigen Beitrag. Die magnetische Suszeptibilität von C36- $Nb_{1-x}Co_{2+x}$ ($x = 0,244$) kann oberhalb von 150 K gut durch $C/T + \chi_0$ mit $C = 0,0032 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$ und $\chi_0 = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ emu g}^{-1}$ beschrieben werden. Der Pauli-paramagnetische Beitrag der Leitungselektronen kann nach Abzug der kleinen diamagnetischen Kernbeiträge²⁶⁾ ($\chi_P = \chi_0 - \chi_{\text{dia}}$ mit $\chi_{\text{dia}} = -4,4 \cdot 10^{-5} \text{ emu mol}^{-1}$) zu $\chi_P = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ ($M = 202,5 \text{ g mol}^{-1}$) abgeschätzt werden.

Die magnetische Suszeptibilität der Probe $Nb_{25}Co_{75}$ ist im gesamten untersuchten Temperaturintervall feldabhängig. Dies ist auf Spuren der stark ferromagnetischen Verunreinigung $Co(Nb)$ zurückzuführen, die auch mit metallographischen Methoden nachgewiesen wurde. Durch Extrapolation von χ für $1/H \rightarrow 0$ kann ei-

²⁶⁾Werte sind in [211] tabelliert.

ne korrigierte Kurve für C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,25$) erhalten werden. Diese liegt nahezu auf der Kurve von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,244$).

Die jeweils bei 3,5 T und 7 T gemessenen magnetischen Suszeptibilitäten von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} mit $x = 0,25$ (nominelle Zusammensetzung Nb₂₅Co₇₅, Nr. 11) und $x = 0,244$ (Nb_{25,2}Co_{74,8}, Nr. 12) in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 4.27 dargestellt.

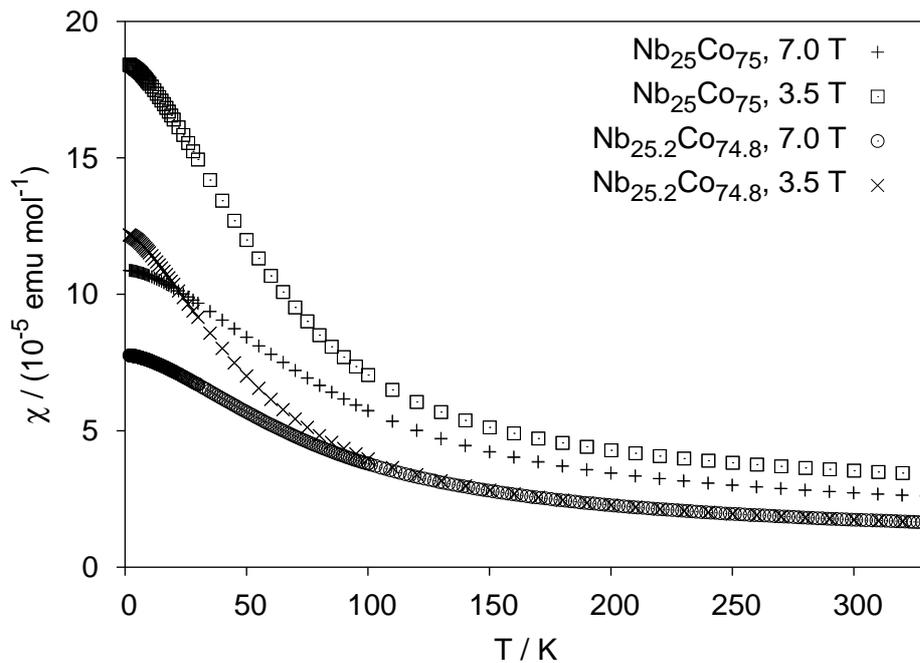


Abbildung 4.27: Magnetische Suszeptibilitäten $M(T)/H$ von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} mit $x = 0,25$ (nominelle Zusammensetzung Nb₂₅Co₇₅, Nr. 11) und $x = 0,244$ (Nb_{25,2}Co_{74,8}, Nr. 12); die Proben zeigen Curie-ähnliches Verhalten (Paramagnetismus) bei tiefen Temperaturen sowie temperaturunabhängigen Pauli-Paramagnetismus der Leitungselektronen; die Feldabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität der Probe Nb₂₅Co₇₅ ist auf Spuren der ferromagnetischen Verunreinigung Co(Nb) zurückzuführen.

Elektrischer Widerstand Der spezifische elektrische Widerstand wurde an der Probe der Zusammensetzung Nb₂₅Co₇₅ gemessen, um den Einfluss der Substitution von Nb durch Co zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.28 graphisch dargestellt.

Der temperaturabhängige Teil des spezifischen elektrischen Widerstandes von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,25$), $\rho(293\text{ K}) - \rho_0$, beträgt nur $17\ \mu\Omega\text{ cm}$, während der Restwiderstand mit $142\ \mu\Omega\text{ cm}$ sehr groß ist und die strukturelle Fehlordnung in C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} bestätigt. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} im Bereich von 5 K bis 150 K folgt nahezu einer linearen Beziehung,

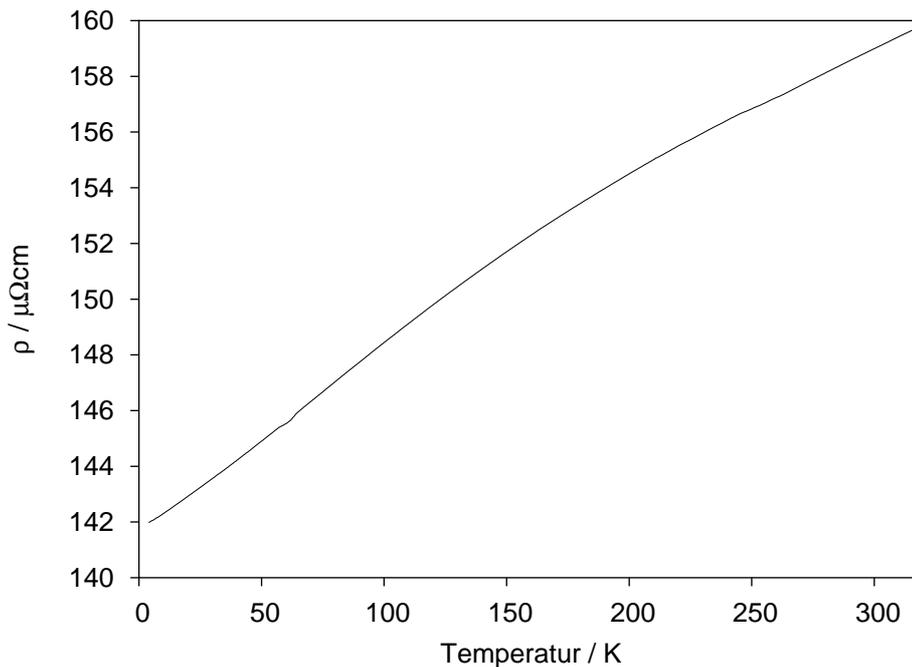


Abbildung 4.28: Spezifischer elektrischer Widerstand von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,25$, nominelle Zusammensetzung Nb₂₅Co₇₅).

während in einfachen Metallen für $T \leq 20$ K Potenzgesetze der Form $\rho(T) \sim T^\alpha$ mit $\alpha > 1$ gefunden werden [244]. Der elektrische Widerstand von C15-NbCo₂ weist einen ähnlichen temperaturabhängigen Beitrag auf ($13,3 \mu\Omega \text{ cm}$), aber der Restwiderstand ist mit $4,3 \mu\Omega \text{ cm}$ sehr viel geringer (s. Abschnitt 4.3.3, S. 131 für einen Vergleich der relativen Widerstände $\rho(T)/\rho(293 \text{ K})$).

4.2.4 Elektronische Struktur und chemische Bindung

Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Laves-Phase mit C36-Struktur im System Nb-Co nahe der Zusammensetzung NbCo₃ und nur bei hohen Temperaturen stabil ist. Strukturelle Verzerrungen der A- und B-Teilstrukturen sowie die partielle Substitution von Nb durch Co sind wesentliche Aspekte der Kristallstruktur. Folgende Fragestellungen sollen mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen untersucht werden:

1. Was sind die Ursachen für die strukturellen Verzerrungen?
2. Warum verteilen sich Co-Atome ungleichmäßig auf die beiden Nb-Lagen?
3. Was bestimmt die Phasenstabilität der C36-Struktur?

In diesem Abschnitt wird die elektronische Struktur im Hinblick auf diese Fragen analysiert. Da der Stabilitätsbereich der Laves-Phase mit C36-Struktur im System

Nb–Co deutlich von der Zusammensetzung NbCo₂ abweicht, wird an dieser Stelle nicht die Bandstruktur von hypothetischem C36-NbCo₂ diskutiert. Die elektronische Zustandsdichte von C36-NbCo₂ wird jedoch in Abschnitt 4.5 (S. 161) zum Vergleich mit C14- und C15-NbCo₂ diskutiert.

Verzerrungen in der Kristallstruktur von C36-NbCo₂ Die Abweichungen der Atomkoordinaten von den idealen Werten können sowohl der C36-Struktur inhärent sein als auch durch Abweichungen von der Stöchiometrie verursacht werden. In diesem Abschnitt werden inhärente Verzerrungen anhand von FPLO-Rechnungen an hypothetischem stöchiometrischen NbCo₂ mit C36-Struktur analysiert.

In C36-NbCo₂ gibt es vier fraktionelle Koordinaten, die nicht durch die Symmetrie festgelegt sind: $x(\text{Co}1)$, $z(\text{Co}3)$, $z(\text{Nb}1)$ und $z(\text{Nb}2)$. Diese freien Koordinaten wurden optimiert, indem die Gesamtenergie der Verbindung minimiert wurde. Dabei wurde das Volumen der Elementarzelle von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) verwendet, allerdings mit dem idealen c/a -Verhältnis. Das c/a -Verhältnis von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) weicht nur wenig vom idealen Wert ab, so dass auf die Optimierung dieses zusätzlichen Parameters verzichtet wurde. Als Startkoordinaten der Atome wurden die idealen Werte aus Tabelle 2.6 (S. 24) verwendet. Die Gesamtenergie der optimierten Struktur ist um 0,29 meV/Atom (84 J/mol NbCo₂) geringer als die der idealen Struktur. Die Abweichungen der interatomaren Abstände in der optimierten Struktur von denen in der idealen Struktur sind den Verzerrungen in der Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) bis auf zwei Ausnahmen sehr ähnlich. Die in diesem Abschnitt diskutierten interatomaren Abstände sind in Tabelle 4.9 für die ideale und optimierte Kristallstruktur von C36-NbCo₂ und die Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) gegenübergestellt.

Die Co–Co- und Nb–Nb-Abstände in der idealen Struktur liegen bei 236,9 pm und 290,2 pm. Im Kagomé-Netz der Co1-Atome (β und γ) ist der Abstand zwischen zwei Co1-Atomen in einem überkappten Dreieck B_{11}^c gegenüber dem idealen Wert verlängert, während die Kantenlänge eines nicht überkappten Dreiecks B_{11}^u kleiner ist. In der optimierten Struktur sind diese Abstände $B_{11}^u = 235,7$ pm und $B_{11}^c = 238,1$ pm. Die Richtung dieser Verschiebungen entspricht der in der Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$), hier sind die Beträge der Verschiebungen allerdings größer (232,4 pm und 241,7 pm).

In der optimierten Struktur vergrößert sich der Abstand B_{23} auf 237,4 pm, wobei die Richtung der Verzerrung mit der in der Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) übereinstimmt. Die Veränderung von B_{13} ist eine der beiden Ausnahmen: Während der Abstand in der optimierten Struktur leicht abnimmt, ist der Abstand

Tabelle 4.9: Interatomare Abstände (in pm) in den idealen und optimierten Kristallstrukturen von C36-NbCo₂ und C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$).

Abstand	Symbol	C36-NbCo ₂ (ideal) ^a	C36-NbCo ₂ (optimiert) ^a	C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,265$) ^b
Co1-Co1	B_{11}^u	236,9	235,7	232,4
	B_{11}^c	236,9	238,1	241,7
Co2-Co2	B_{22}	236,9	236,9	237,1
Co1-Co3	B_{13}	236,9	236,8	237,4
Co2-Co3	B_{23}	236,9	237,4	237,8
Nb1-Nb1	A_{11}	290,2	290,5	293,5
Nb1-Nb2	A_{12}	290,2	290,5	290,2
Nb2-Nb2	A_{22}	290,2	287,7	286,5

^a $a = 473,86$ pm, $c = 1547,64$ pm, $c/a = 3,2660 \approx 2 \cdot \sqrt{8/3}$.

^b $a = 474,14$ pm, $c = 1545,84$ pm, $c/a = 3,2603$.

in der Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) etwas länger als der ideale Wert B . An dieser Stelle sei nochmals angemerkt, dass die Struktur bei konstantem c/a -Verhältnis optimiert wurde.

In der A -Teilstruktur zeigen die Abweichungen der Abstände Nb1-Nb1 (A_{11}) und Nb2-Nb2 (A_{22}) sowohl in der optimierten Struktur als auch in der Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) die gleiche Tendenz: A_{11} wird größer (290,5 pm und 293,5 pm), während A_{22} kleiner wird (287,7 pm und 286,5 pm). Von den in Klammern angegebenen Abständen bezieht sich der erste auf die optimierte Struktur, der zweite auf die Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$). Wie im Fall der Kagomé-Netze ist der Betrag der Abweichungen in der Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) größer. Der Abstand A_{12} stellt die zweite Ausnahme dar, er nimmt in der optimierten Struktur zu (290,5 pm), während er in der Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) den idealen Wert annimmt.

Die Optimierung der Kristallstruktur zeigt, dass die deutlichsten Verzerrungen, die in der Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) beobachtet werden, bereits in einer hypothetischen stöchiometrischen Verbindung auftreten. Jedoch ist anzumerken, dass Substitutionsfehlordnung die Größe der Verzerrung beeinflussen kann. Werden die optimierte Kristallstruktur von C36-NbCo₂ und die beobachtete von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) verglichen, so führt Substitutionsfehlordnung hier zu einer größeren Verzerrung als die für eine stöchiometrische Verbindung erwartete.

Substitutionelle Fehlordnung Um den Ursprung der bevorzugten Besetzung der M2-Lage mit Co zu untersuchen wurden quantenmechanische Rechnungen nach

der FPLO-Methode durchgeführt. Aufgrund der statistischen Verteilung der Co-Atome auf Nb-Plätzen ist eine auf dem BLOCHSchen Theorem basierende Rechnung, die Translationssymmetrie voraussetzt, nicht möglich. Translationssymmetrie kann erhalten werden, wenn geordnete Modelle (Überstrukturen) der ungeordneten Kristallstruktur verwendet werden. Da die FPLO-Methode sehr rechenaufwändig ist, wurden hier nur die einfachsten geordneten Modelle untersucht.

Der Homogenitätsbereich von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} schließt die Zusammensetzung NbCo₃ ein. Bei dieser Zusammensetzung besetzen Co-Atome durchschnittlich zwei der acht Nb-Plätze in der Elementarzelle (Nb₆Co₂Co₁₆). Es gibt zwei minimale Untergruppen der Raumgruppe $P6_3/mmc$, die eine derartig geordnete Struktur erlauben. Die Lagen $4f$ (M1) und $4e$ der Raumgruppe $P6_3/mmc$ spalten in den Raumgruppen $P6_3mc$ ($f \rightarrow b^2$, $e \rightarrow a^2$) und $P\bar{6}m2$ ($f \rightarrow ih$, $e \rightarrow g^2$) in je zwei zweizählige Lagen auf. Modellstrukturen mit Parametern der idealen und der verfeinerten Kristallstruktur wurden untersucht. Im ersten Fall substituieren Co-Atome Nb auf der M1- oder M2-Lage, im zweiten Fall auf der M1a- oder M2a-Lage. Eine Behandlung der M1b/M2b-Lagen erfordert eine Überzelle mit dem sechsfachen Volumen der Elementarzelle von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) ($\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a \times 2c$). Das Verzerrungsmuster von M1a/M2a ist jedoch ähnlich dem von M1b/M2b, wenn die dreifache Aufspaltung von M1b vernachlässigt wird. Die für die Rechnungen verwendeten Atomlageparameter sind im Anhang in den Tabellen A.3–A.6 (S. 269) angegeben. Eine schematische Darstellung der Modellkristalle ist in Abbildung 4.29 als Projektion der A-Teilstruktur auf die (110)-Ebene gezeigt.

Die berechneten Gesamtenergien für idealisierte (I bis IV) und verfeinerte Parameter (Ia bis IVa) sind in Tabelle 4.10 angegeben. Die niedrigste Gesamtenergie (IIIa) wurde als Nullpunkt der Energieskala gewählt.

Tabelle 4.10: Gesamtenergien (in meV/Atom) geordneter C36-NbCo₃-Modellkristalle. Der Nullpunkt der Energieskala ist die Energie der Struktur mit der niedrigsten Energie.

Co-Position	Nr.	$P6_3mc$	Nr.	$P\bar{6}m2$
Co auf M1	I	11,501	II	38,276
Co auf M2	III	4,346	IV	8,756
Co auf M1a	Ia	15,259	IIa	40,374
Co auf M2a	IIIa	0	IVa	5,231

Die berechneten Gesamtenergien für Co auf der M1- oder M2-Lage verlaufen wie folgt.

$$E^{\text{III}}(0) < E^{\text{IV}}(4,410) < E^{\text{I}}(7,155) < E^{\text{II}}(33,930)$$

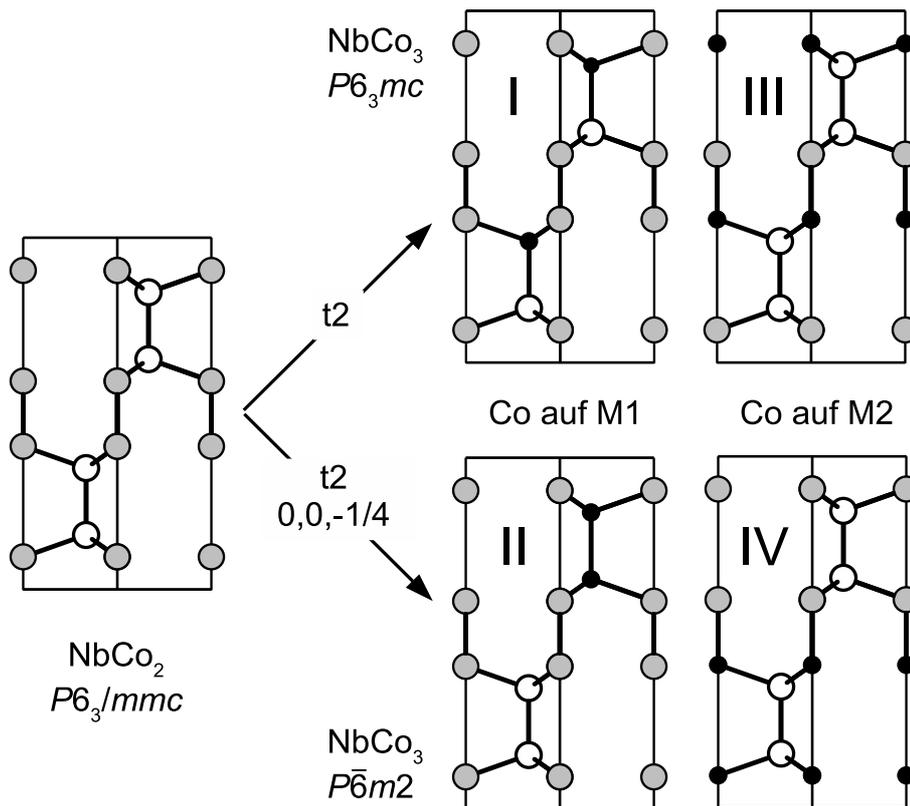


Abbildung 4.29: Schematische Darstellung der A-Teilstrukturen verschiedener C36-NbCo₃-Modellkristalle. Große Kreise: Nb, kleine Kreise: Co.

Die Energien sind in meV pro Atom bezüglich der Gesamtenergie von Struktur III angegeben. Die Energien der Strukturen III, IV und I liegen deutlich unter der von Struktur II. Offensichtlich sind Co–Co-Kontakte energetisch besonders ungünstig. Der Abstand zweier Co-Atome, die Nb-Plätze besetzen (290,2 pm) ist um 22,5 % länger als der Co–Co-Abstand in der B-Teilstruktur. Im Falle von Nb–Co-Paaren beträgt die Dehnung nur 4,5 % bezogen auf Nb–Co-Abstände in der idealen Kristallstruktur von C36-NbCo₂. Eine hohe Konzentration von Co–Co-Kontakten sollten daher die Kristallstruktur aufgrund des Verlustes an Bindungsenergie destabilisieren. Eine detaillierte Analyse wird in Tabelle 4.11 vorgestellt, die die Verteilung der interatomaren Abstände in der A-Teilstruktur mit $d < 670$ pm für die Modelle I bis IV enthält. Die Angaben beziehen sich jeweils auf eine Elementarzelle.

Nur Modell II enthält Co–Co-Kontakte in der A-Teilstruktur, während die Verteilungen nächster und übernächster Nachbarn für die Modelle I, III und IV gleich ist. Dies erklärt die geringen Energiedifferenzen dieser drei Modellstrukturen. Ohne Kenntnis der Paarpotenziale kann die Abfolge der Energien dieser drei Strukturen jedoch nicht als Folge von Paarwechselwirkungen beschrieben werden.

Die Berechnen der Gesamtenergie für Co-Atome auf den Lagen M1a oder M2a

Tabelle 4.11: Verteilung interatomarer Abstände $A-A$ mit $d < 670$ pm pro Elementarzelle für Modell I bis IV ($\text{Nb}_6\text{Co}_2\text{Co}_{16}$); die entsprechende Verteilung für NbCo_2 mit 108 Nb–Nb-Abständen pro Elementarzelle ist: $16 \times 290,2$ pm + $48 \times 473,9$ pm + $2 \times 483,6$ pm + $42 \times 555,7$ pm.

d / pm	Modell I $P6_3mc$, Co@M1			Modell II $P\bar{6}m2$, Co@M1			Modell III $P6_3mc$, Co@M2			Modell IV $P\bar{6}m2$, Co@M2		
	Nb–Nb	Nb–Co	Co–Co	Nb–Nb	Nb–Co	Co–Co	Nb–Nb	Nb–Co	Co–Co	Nb–Nb	Nb–Co	Co–Co
290,2	8	8	0	9	6	1	8	8	0	8	8	0
473,9	30	12	6	30	12	6	30	12	6	30	12	6
483,6	2	0	0	2	0	0	0	2	0	1	0	1
555,7	18	24	0	24	12	6	24	18	0	24	18	0

zeigen dieselbe Abfolge der Energien wie die idealisierten Strukturen:

$$E^{\text{IIIa}}(0) < E^{\text{IVa}}(5,231) < E^{\text{Ia}}(15,259) < E^{\text{IIa}}(40,374)$$

Die Energien sind in meV pro Atom bezüglich der Gesamtenergie von Struktur IIIa angegeben. Die Energie der Struktur IIIa liegt um 4,346 meV/Atom niedriger als die der Struktur III, so dass Verschiebungen der Co-Atome auf den Nb-Lagen energetisch günstig sind. Darüber hinaus geben die Rechnungen Anhaltspunkte für die bevorzugte Besetzung der M2-Lage mit Co, da die Gesamtenergien derjenigen Strukturen mit Co auf der M2-Lage durchweg geringer sind als die der entsprechenden Strukturen mit Co auf der M1-Lage. Diese Energiedifferenzen werden jedoch nicht durch die Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn hervorgerufen. In der idealisierten Kristallstruktur von C36-NbCo₂ sind die ersten beiden Koordinationssphären von M1 und M2 gleich. Dritt- und viertnächste Nachbarn unterscheiden sich jedoch, da die ethanartigen Fragmente M₂₃M1–M1M₂₃ in ekliptischer, die Fragmente M1M₂₂M1–M₂M₁₂M₂ und M₁₃M₂–M₂M₁₃ in gestaffelter Konformation vorliegen. Diese drei Fragmente sind in Abbildung 4.30 in Newman-Projektion dargestellt. Die Modelle I, III und IV unterscheiden sich daher bezüglich der Verteilung interatomarer Abstände mit $d = 483,6$ pm und 555,7 pm. Die Energiedifferenzen können auf diese unterschiedliche Verteilung zurückgeführt werden.

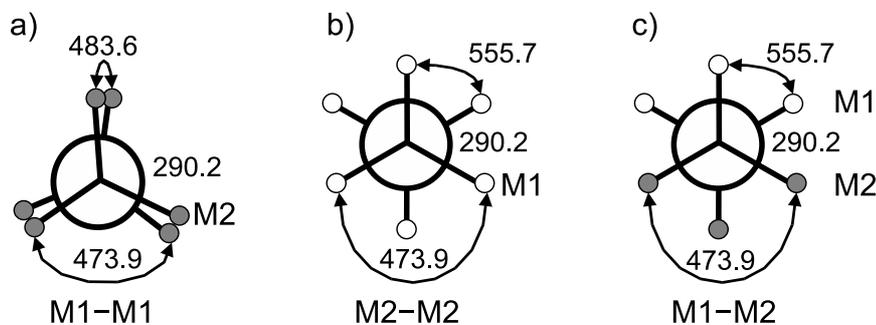


Abbildung 4.30: Konformationen von ethanartigen Fragmenten (a) M₂₃M1–M1M₂₃ (ekliptisch), (b) M₁₃M₂–M₂M₁₃ (gestaffelt) und (c) M1M₂₂M1–M₂M₁₂M₂ (gestaffelt) in der idealisierten Kristallstruktur von C36-NbCo₂. In diesen Fragmenten treten die nächsten, übernächsten, dritt- und viertnächsten Abstände innerhalb der A-Teilstruktur auf (Längenangaben in pm).

Phasenstabilität Aus Berechnungen der Gesamtenergie von NbCo₂ in den drei Strukturtypen C14, C15 und C36 geht hervor, dass NbCo₂ in der C36-Struktur am stabilsten ist, wobei die Energie von C36-NbCo₂ um 0,5 meV/Atom (145 J/mol NbCo₂) niedriger ist als die von C15-NbCo₂. Experimentellen Daten zufolge ist

allerdings C15 die Raumtemperaturmodifikation, während sich eine Phase mit C36-Struktur nur bei höheren Temperaturen und nahe der Zusammensetzung NbCo₃ bildet. Mögliche Ursachen für diese Diskrepanz werden in Abschnitt 4.5 (S. 161) diskutiert. Die Reaktionsenthalpie der Bildungsreaktion von C36-NbCo₃ aus C36-NbCo₂ und Co kann an Hand von Berechnungen der Gesamtenergie abgeschätzt werden:



Die Reaktionsenthalpie ΔH bei 0 K ist gleich der Summe der Grundzustandsenergien der Produkte minus Grundzustandsenergien der Reaktanden. Für die stöchiometrische Verbindung auf der linken Seite wurden die Atomlage- und Gitterparameter der Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) verwendet. Für NbCo₃ mit C36-Struktur wurde die geordnete Struktur IIIa verwendet, deren Energie jedoch höher liegen sollte als die der realen (ungeordneten) Struktur. Die Energien aller Verbindungen und Elemente wurden mit dem gleichen Basissatz und demselben Austausch-Korrelations-Funktional berechnet.

Man findet $\Delta H = 3,2 \text{ eV}$ pro Elementarzelle der C36-Struktur (308,8 kJ/mol Nb₆Co₁₈). Bei 0 K entspricht die freie Reaktionsenthalpie der Reaktionsenthalpie, so dass die oben genannte Reaktion nicht spontan abläuft. Bei Temperaturen über 0 K liefert die Entropie einen Beitrag zur freien Enthalpie. Die Entropie lässt sich in einen Beitrag auf Grund von Phononen und Konfigurationsentropie aufteilen. Die Konfigurationsentropie für NbCo₃ kann folgendermaßen abgeschätzt werden: Die B-Teilstruktur liefert keinen Beitrag, da alle Lagen vollständig mit Co besetzt sind. Nur die Nb-Lagen müssen berücksichtigt werden. Die Anzahl der Nb-Lagen ist ein Drittel der Zahl aller Lagen im Kristall. Im Durchschnitt befinden sich 2 Co- und 6 Nb-Atome auf den 8 Nb-Gitterplätzen einer Elementarzelle. Die Konfigurationsentropie pro Atom ergibt sich dann zu

$$S/N = -\frac{k_B}{3} \left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right) = -k_B \left(\frac{1}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{12} \ln \frac{1}{4} \right) \quad (4.3)$$

Bei 1400 K trägt die Konfigurationsentropie 0,546 eV/Elementarzelle (52,7 kJ/mol Nb₆Co₁₈) zur freien Enthalpie bei, d. h. der Entropiebeitrag allein ist nicht ausreichend um NbCo₃ gegenüber der stöchiometrischen Verbindung zu stabilisieren. Daher spielen Phononen eine offenbar entscheidende Rolle für die Phasenstabilität von C36-NbCo₃. Dennoch zeigt die hier vorgenommene Abschätzung, dass C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} nur bei hohen Temperaturen stabil ist.

Analyse der geometrischen Verzerrung mit Hilfe der COHP-Methode

Da die Minimierung der Gesamtenergie eines C36-NbCo₂-Kristalls bezüglich der Atomlageparameter eine ähnliche Verzerrung der Kagomé-Netze ergibt wie in der Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) beobachtet, werden die Ursachen dieser Verzerrung im Hinblick auf die chemische Bindung in diesem Abschnitt analysiert. Dazu wird die COHP-Methode basierend auf LMTO-ASA-Bandstrukturrechnungen verwendet. Die chemische Bindung folgender Modellsysteme wird untersucht: (a) C36-NbCo₂ mit idealisierter Kristallstruktur und dem gleichen Molvolumen wie C15-NbCo₂ (Abschnitt 4.3.1, S. 128); (b) wie (a), aber mit dem Molvolumen von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) und (c) C36-NbCo₂ mit Atomlage- und Gitterparametern von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$). Für die Rechnungen (b) und (c) wurden dieselben Kugelradien für die jeweilige Atomsorte verwendet. Ausgewählte interatomare Abstände und integrierte COHP ($-ICOHP(E_F)$) sind in Tabelle 4.12 angegeben. Der Verlauf der $-ICOHP$ in Abhängigkeit von der Energie für die Abstände in Modell (a) ist in Abbildung 4.31 dargestellt.

Tabelle 4.12: Interatomare Abstände d in pm und $-ICOHP(E_F)$ in eV pro Zelle und Bindung in C36-NbCo₂-Modellstrukturen.

Bindung	Modell (a) ^a		Modell (b) ^b		Modell (c) ^c	
	d	$-ICOHP$	d	$-ICOHP$	d	$-ICOHP$
B_{11}^u	239,6	1,67	236,9	1,77	232,4	1,91
B_{11}^c	239,6	1,51	236,9	1,61	241,7	1,50
B_{13}	239,6	1,57	236,9	1,68	237,4	1,69
B_{22}	239,6	1,59	236,9	1,69	237,1	1,68
B_{23}	239,6	1,60	236,9	1,70	237,8	1,68
A_{11}	293,5	1,22	290,2	1,22	293,5	1,20
A_{12}	293,5	1,26	290,2	1,27	290,2	1,26
A_{22}	293,5	1,25	290,2	1,26	286,5	1,30

^a $a = 479,25$ pm, $c = 1565,22$ pm, $c/a = 3,2660 \approx 2 \cdot \sqrt{8/3}$.

^b $a = 473,86$ pm, $c = 1547,64$ pm, $c/a = 3,2660$.

^c $a = 474,14$ pm, $c = 1545,84$ pm, $c/a = 3,2603$.

Ändert sich das Volumen der Elementarzelle (Modell a \rightarrow Modell b), so verhalten sich die homonuklearen Wechselwirkungen auf unterschiedliche Weise. Während die $-ICOHP(E_F)$ aller Co-Co-Wechselwirkungen einheitlich um 0,10 eV pro Zelle und Bindung steigt, steigen die $-ICOHP(E_F)$ der Nb-Nb-Wechselwirkungen um nur 0,01 eV pro Zelle und Bindung an.

Eine mögliche Instabilität der Co-Teilstruktur bezüglich verzerrter Co1-Kagomé-Netze ist bereits in den idealisierten Strukturen (a) und (b) zu erkennen: Die Bin-

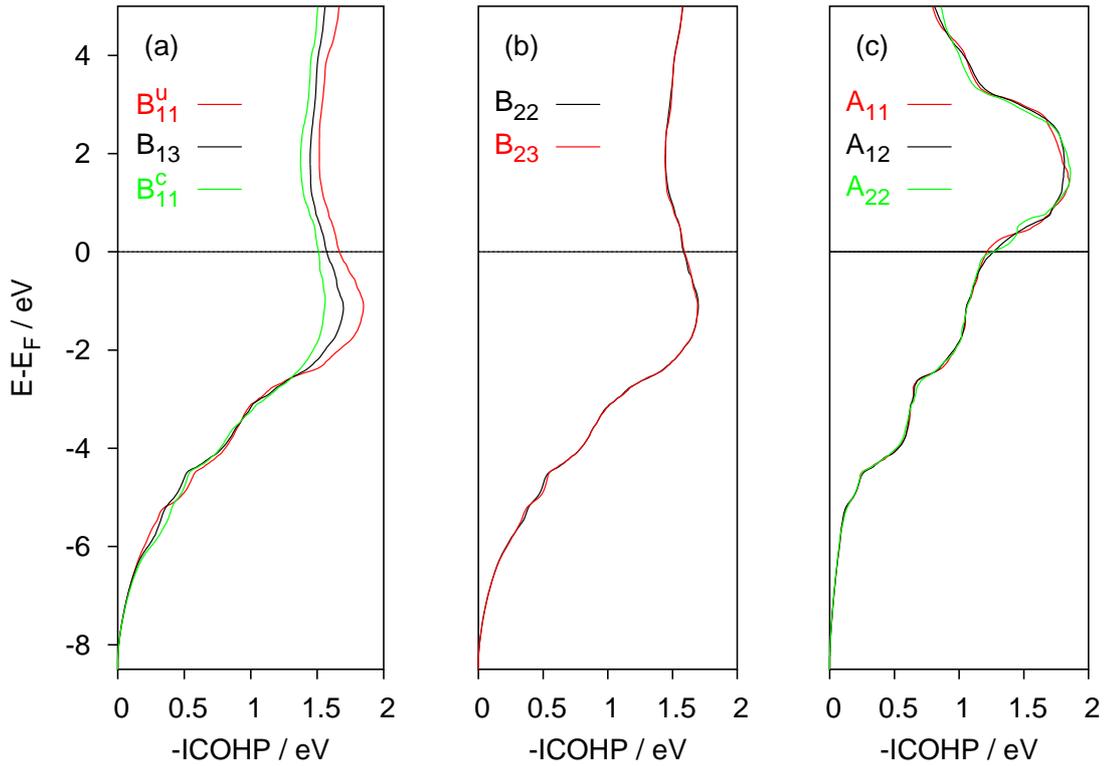


Abbildung 4.31: ICOHP(E) für (a) Co–Co-Bindungen in Struktureinheiten mit hexagonalem Verknüpfungsmuster $\{\mathbf{b} \ \gamma \ \mathbf{b}\}$ und $\{\mathbf{c} \ \beta \ \mathbf{c}\}$, (b) Co–Co-Bindungen in Struktureinheiten mit kubischem Verknüpfungsmuster $\{\mathbf{b} \ \alpha \ \mathbf{c}\}$ und (c) Nb–Nb-Bindungen in C36-NbCo₂ (Modell a).

dungen eines Co1-Atoms zu den benachbarten Co-Atomen haben drei unterschiedliche Werte der $-\text{ICOHP}(E_F)$ entsprechend den Kanten der überkappten (kleinste $-\text{ICOHP}(E_F)$) und nicht überkappten (größte $-\text{ICOHP}(E_F)$) Dreiecke im Kagomé-Netz sowie der Bindung Co1–Co3 ($-\text{ICOHP}(E_F)$ zwischen den beiden Werten für das Kagomé-Netz). Die Bindungssituation ähnelt insofern derjenigen in vielen C14-Phasen [32]. Die COHP der drei Bindungen B_{11}^u , B_{13} und B_{11}^c in Modell (a) sind in Abbildung 4.32 dargestellt. Der qualitative Verlauf der drei Kurven ist für die drei Modelle nahezu gleich, so dass hier nur die drei in der Abbildung gezeigten Kurven diskutiert werden. Die COHP der Bindung B_{11}^u zeigt stärker ausgeprägte bindende Beiträge als B_{11}^c , insbesondere bei Energien um $-0,5 \text{ eV}$ und ca. -3 eV bis $-2,2 \text{ eV}$. Allerdings sind auch die antibindenden Zustände hier stärker als in den beiden anderen Bindungen eines Co1-Atoms zu seinen Co-Nachbarn. Die COHP der Bindung B_{13} liegt im Verlauf zwischen den beiden Bindungen im Kagomé-Netz, die Bindungssituation ist also ähnlich wie die in den Kagomé-Netzen. Im verzerrten Modell (c) ist der Verlauf der COHP-Kurven sehr ähnlich wie in den unverzerrten Modellen. Die Bandstrukturen der Modelle (b) und (c) sind ebenfalls sehr ähnlich.

Kleine Unterschiede im gesamten Verlauf der COHP-Kurve führen dazu, dass sich die $-ICOHP(E_F)$ insbesondere der Bindungen im Kagomé-Netz mit dessen Verzerrung deutlich ändert.

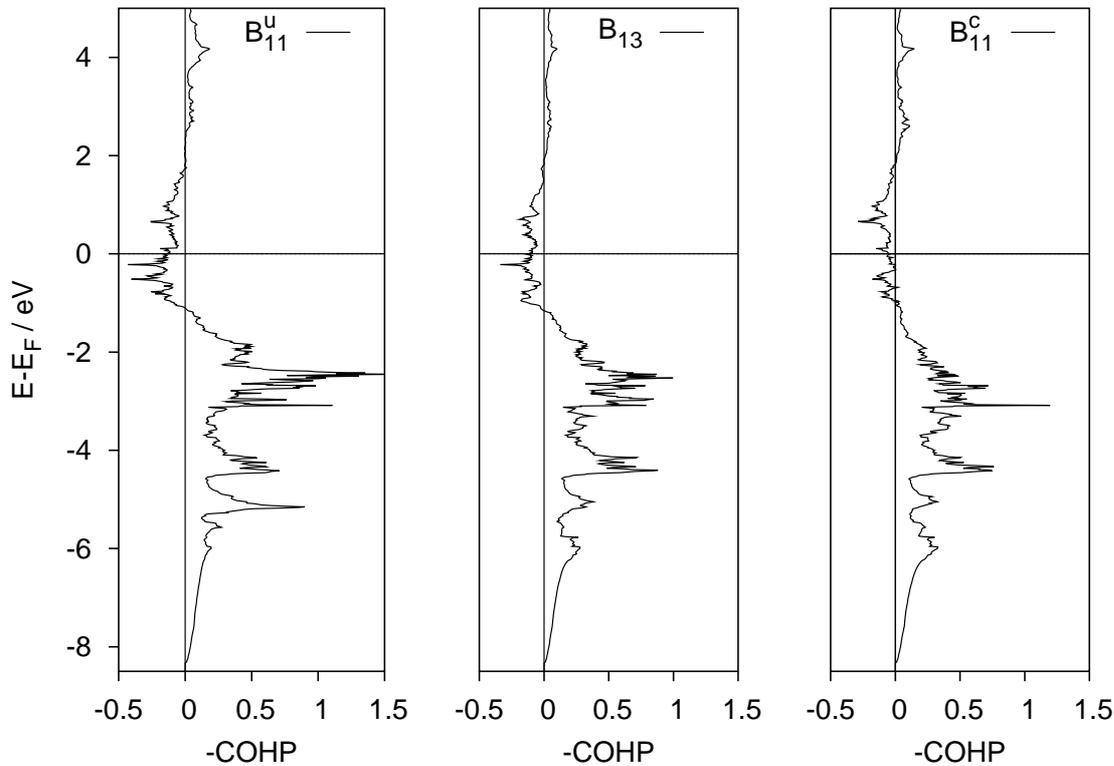


Abbildung 4.32: COHP der Co–Co-Bindungen in Struktureinheiten mit hexagonalem Verknüpfungsmuster $\{\mathbf{b} \gamma \mathbf{b}\}$ und $\{\mathbf{c} \beta \mathbf{c}\}$ (Modell a).

Im Fall des Kagomé-Netzes mit kubischem Verknüpfungsmuster $\{\mathbf{b} \alpha \mathbf{c}\}$ sind die $-ICOHP(E_F)$ für Bindungen innerhalb des Kagomé-Netzes und Bindungen zwischen Kagomé- und 3^6 -Netz fast gleich. Auch die Bindungen von einem 3^6 - zu beiden Kagomé-Netzen sind nahezu gleich stark. Die COHP der Bindungen B_{22} und B_{23} in Modell (a) sind in Abbildung 4.33 dargestellt. Die COHP-Kurven und dementsprechend ihre Integrale weisen einen sehr ähnlichen Verlauf im gesamten Energiebereich auf.

Die $-ICOHP(E_F)$ der unterschiedlichen Nb–Nb-Bindungen sind gleich. Dies wird in den $ICOHP(E)$ -Kurven deutlich, die für die drei Bindungen A_{11} , A_{12} und A_{22} von der nahezu aufeinander liegen. COHP-Diagramme der drei Nb–Nb-Bindungen A_{11} , A_{12} und A_{22} sind in Abbildung 4.34 dargestellt. Lediglich nahe (und oberhalb) der Fermi-Energie unterscheiden sich die COHP von A_{11} und A_{22} : Während die Fermi-Energie die Kurve für A_{11} in einem flachen Bereich schneidet, liegt sie in der Kurve für A_{22} in einem Maximum. Diese Unterschiede führen jedoch nicht zu einer nen-

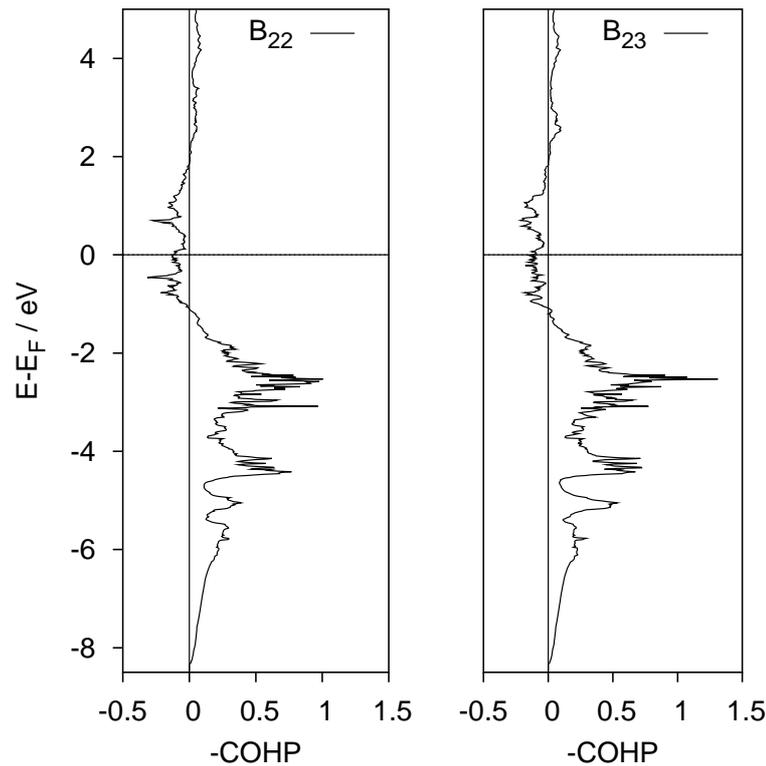


Abbildung 4.33: COHP der Co–Co-Bindungen in Struktureinheiten mit kubischem Verknüpfungsmuster $\{\mathbf{b} \alpha \mathbf{c}\}$ (Modell a).

nenswerten Aufspaltung der entsprechenden ICOHP(E)-Kurven. Von den COHP der Nb–Nb-Bindungen kann keine Tendenz zur Verzerrung der Nb-Teilstruktur abgeleitet werden.

In der verzerrten Struktur (c) sind die meisten in den Modellen (a) und (b) erkennbaren Tendenzen bezüglich sowohl der Abstände als auch der $-\text{ICOHP}(E_{\text{F}})$ der entsprechenden Wechselwirkungen realisiert. Die größte Veränderung in (c) gegenüber (b) betrifft die Co1–Co1-Wechselwirkungen. Die $-\text{ICOHP}(E_{\text{F}})$ für die Bindungen B_{11}^u und B_{11}^c unterscheiden sich um 0,41 eV. Dabei bleibt der Mittelwert für diese beiden Bindungen nahezu konstant (Modell (b): 1,69 eV, (c): 1,71 eV). Da COHP verschiedener Systeme nicht direkt vergleichbar sind, kann an dieser Stelle das unverzerrte Kagomé-Netz α und die $-\text{ICOHP}(E_{\text{F}})$ B_{22} mit 1,69 eV in (b) und 1,68 eV in (c) als Bezugspunkt genutzt werden. Aufgrund dieses Vergleichs der Strukturen (b) und (c) wird deutlich, dass die Verzerrung stärkere Bindungen auf Kosten schwächerer bevorzugt. Die Änderungen der $-\text{ICOHP}(E_{\text{F}})$ der übrigen Bindungen ist vergleichsweise gering. Verglichen mit (b) hat sich die Reihenfolge der Nb–Nb-Bindungen geändert, so dass die $-\text{ICOHP}(E_{\text{F}})$ der Bindung A_{22} im Einklang mit der Abfolge der interatomaren Abstände die größte ist. Die $-\text{ICOHP}(E_{\text{F}})$

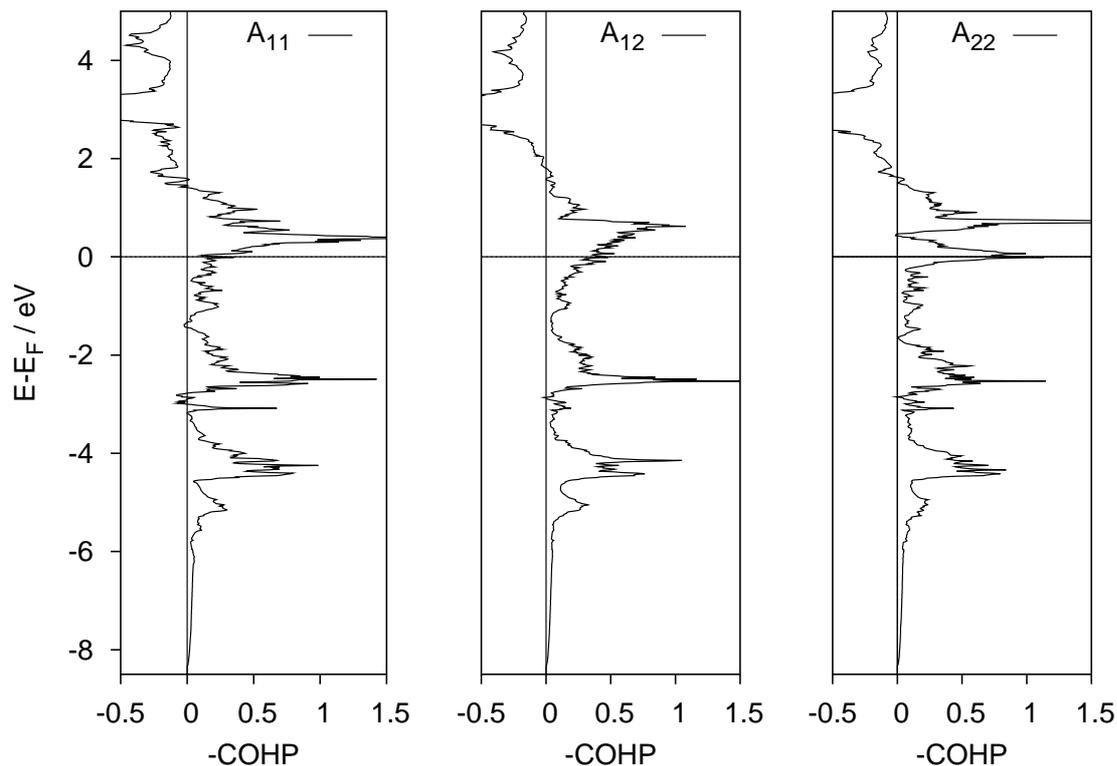


Abbildung 4.34: COHP der Nb-Nb-Bindungen in C36-NbCo₂ (Modell a).

der Nb-Co-Bindungen, die nicht in Tabelle 4.12 angegeben sind, ändern sich bei der Verzerrung der Kristallstruktur praktisch nicht.

Analyse der unterschiedlichen Besetzung der Nb-Lagen mit Co nach dem DFSSO-Konzept In der Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) ist überschüssiges Co nicht völlig ungeordnet auf die beiden Nb-Lagen verteilt, sondern Nb wird bevorzugt auf der M2-Lage durch Co substituiert. Die Berechnungen der Gesamtenergie verschiedener geordneter Modellstrukturen haben ebenfalls gezeigt, dass die Besetzung der M2-Lage mit Co-Antistrukturatomen zu geringeren Gesamtenergien führt als die Besetzung der M1-Lage. Die unterschiedlichen Eigenschaften der M1- und M2-Lage bezüglich der Substitution von Nb durch Co wurde mit Hilfe des DFSSO-Konzepts analysiert. Als Modellstruktur wurde NbCo₂ mit Atomlage- und Gitterparametern von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) verwendet.

Um den Ladungstransfer zwischen Nb und Co zu untersuchen wurde die mit der FPLO-Methode berechnete Ladungsdichte von C36-NbCo₂ nach BADERS AIM (*atoms in molecules*)-Methode [245] mit Hilfe des Programms Basin [P14] analysiert. Die Ladungsdichte weist keine Maxima abseits der Atomkerne auf. Die Einzugsbereiche der Nb- und Co-Atome enthalten $40,0 e^-/\text{Atom}$ bzw. $27,5 e^-/\text{Atom}$; es

findet also Ladungstransfer vom Nb zum Co statt. Die Elektronenzahlen der beiden kristallographisch unabhängigen Nb-Atome unterscheiden sich allerdings nicht signifikant voneinander, so dass das DFSSO-Konzept nicht auf die Ergebnisse der AIM-Analyse angewandt werden kann. Die Mulliken-Ladungen der Nb- und Co-Atome, bestimmt nach der EHT-Methode, zeigen ebenfalls Ladungstransfer von Nb zu Co: Für die der Zusammensetzung NbCo₂ entsprechende VEK ergibt sich die Grenzformel Nb^{1,62+}Co₂^{0,81-}. Aufgrund dieses Ladungstransfers kann Co als elektro-negativere Komponente in NbCo₂ angesehen werden. Für eine Valenzelektronenzahl von 192 pro Zelle (entsprechend NbCo₃) wurden die Atomorbital-Populationen der Lagen M1 und M2 zu 3,66 e⁻/Atom und 3,73 e⁻/Atom berechnet, das elektrone-gativere Co sollte daher bevorzugt die M2-Lage besetzen. Dies stimmt mit der Nb/Co-Verteilung in der A-Teilstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) überein. Obwohl das DFSSO-Konzept eine bevorzugte Besetzung der M2-Lage mit Co vorhersagt und den experimentellen Befund bestätigt, ist eine Bewertung dieses Ergebnisses bisher nicht möglich.

4.2.5 Zusammenfassung

Eine Laves-Phase mit C36-Struktur bildet sich im System Nb–Co als Hochtemperat-urphase nahe der Zusammensetzung NbCo₃ mit einem schmalen Homogenitätsbe-reich von 24,9–25,5 at.-% Nb. Das Zweiphasenfeld C36 + C15 ist ebenfalls schmal (0,8 at.-% Breite bei 1100 °C). Die experimentelle Untersuchung des Phasendia-gramms zeigt, dass die C36-Phase eine Gleichgewichtsphase des binären Systems ist, die nicht bei der Zusammensetzung NbCo₂ stabil ist. Die Einkristall-Röntgen-strukturanalyse zeigt, dass Nb durch überschüssiges Co substituiert wird. Leerstellen in der Nb-Teilstruktur oder interstitielle Co-Atome werden nicht beobachtet. Diese Phase wird daher als C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} bezeichnet.

Die Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} weist deutliche Abweichungen gegen-über einem Hartkugelmodell auf. Die Kagomé-Netze mit hexagonalem Verknüp-fungsmuster (Jagodzinski-Wyckoff-Symbol *h*) zeigen eine Dehnung der basalen Kan-ten der trigonalen Co₅-Bipyramiden und eine Stauchung der Kanten nicht über-kappter Dreiecke. Dieses Muster wird für die Mehrzahl von Laves-Phasen mit C14-oder C36-Struktur beobachtet, deren Atompositionen verfeinert wurden (s. Ab-schnitt 2.2.9, S. 29). Quantenmechanische Rechnungen zeigen, dass dieses Verzer-rungsmuster eine Folge der Bindungssituation einer Kristallstruktur ohne chemische Unordnung ist.

Die lokale Ordnung und Verschiebung der Co-Atome in der Nb-Teilstruktur wur-de mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erstmals beobachtet. Die Verschie-

bung der Co-Antistrukturatome von den Nb-Lagen erfolgt zwar für die beiden unabhängigen Nb-Lagen nach einem unterschiedlichen Muster, in beiden Fällen führt sie jedoch zu Nb-Co-Abständen, die mit denjenigen zwischen der Nb- und der Co-Teilstruktur vergleichbar sind. Dies kann als Triebkraft der Verschiebung interpretiert werden.

Die Co-Atome substituieren Nb statistisch. Eine Überstruktur, die eine Ordnungsvariante beschreiben könnte, wurde weder mittels Röntgenbeugung noch mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie beobachtet. Die Co-Atome besetzen die M2-Lage jedoch bevorzugt; etwa doppelt so viel Nb ist im Vergleich zur M1-Lage durch Co ersetzt. Aufgrund des schmalen Homogenitätsbereichs gilt dies für Nb- und Co-gesättigtes $C36-Nb_{1-x}Co_{2+x}$ gleichermaßen. Da die beiden Nb-Lagen bezüglich der Abstände zu den nächsten und übernächsten Nachbarn gleich sind, muss die unterschiedliche Besetzung auf Wechselwirkungen jenseits der ersten beiden Koordinationssphären zurückzuführen sein.

4.3 C15-Nb_{1-x}Co_{2+x}

4.3.1 Einkristallstrukturanalyse von C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0$ und $x = 0,12$)

Xenomorphe, metallisch glänzende Einkristalle von C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} wurden aus grob gemörserten Proben der nominellen Zusammensetzung Nb_{30,0}Co_{70,0} (Nr. 18) und Nb_{33,0}Co_{67,0} (Nr. 21) isoliert. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 4.13, die Atomlageparameter und äquivalenten Auslenkungsparameter in Tabelle 4.14 und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 4.15 zusammengefasst.

Da der C15-Strukturtyp keine freien Koordinaten besitzt konnten mit der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vor allem Daten über die Auslenkungsparameter und den Typ der Punktdefekte im Falle des Co-reichen Kristalls erhalten werden. Als Startmodell beider Strukturverfeinerungen wurden die Koordinaten aus Tabelle 2.4 auf Seite 20 in der kubischen Aufstellung verwendet, wobei die A1-Lage mit Nb und die B1-Lage mit Co besetzt wurde. Während die Verfeinerung der Daten des Kristalls aus dem Präparat der Zusammensetzung Nb_{33,0}Co_{67,0} keinen Hinweis auf Punktdefekte gab, zeigte sich im Falle des Co-reichen Kristalls eine gegenüber Vollbesetzung mit Nb verminderte Elektronendichte auf der A1-Lage. Von den beiden möglichen Defektmechanismen, Fehlstellen und *anti-site*-Defekte, sind nur letztere mit der Zusammensetzung der Probe vereinbar. Daher wurde in den letzten Verfeinerungszyklen ein Parameter für die Mischbesetzung der Position A1 bestimmt.

Tabelle 4.13: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} mit $x = 0$ (Probe Nr. 21) und $x = 0,12$ (Nr. 18).

Kristallographische Daten		
Formel	NbCo ₂	Nb _{0,88(3)} Co _{2,12} (29(1) at.-% Nb)
Z		8
Mol. Masse / g·mol ⁻¹	210,77	206,61
$F(000)$	760	746
Kristallsystem		kubisch
Raumgruppe		$Fd\bar{3}m$
a / pm	677,76(9)	675,37(5)
Volumen / nm ³	0,31133(7)	0,30805(4)
Dichte / g·cm ⁻³	8,993	8,910
Kristallgröße / μm^3	20 × 25 × 25	15 × 25 × 90
Datensammlung		
Diffraktometer	Rigaku R-Axis Rapid, Imaging Plate	Rigaku AFC7, Mercury CCD
Strahlung, Wellenlänge		MoK α , $\lambda = 71,073$ pm
Monochromator		Graphit
Temperatur / K		293(2)
Scan	ω	ϕ, ω
Braggwinkelbereich 2θ	10,42°–70,12°	10,46°–69,04°
Indexbereiche	$-10 \leq h \leq 10,$ $-9 \leq k \leq 10,$ $-10 \leq l \leq 7$	$-9 \leq h \leq 10,$ $-10 \leq k \leq 10,$ $-10 \leq l \leq 8$
Absorptionskorrektur		multi-scan
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	27,62	28,32
$T_{\text{max.}}, T_{\text{min.}}$	1,000, 0,721	1,000, 0,570
Gemessene Reflexe	1017	601
Unabhängige Reflexe	47	46
R_{int}	0,037	0,028
Beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	47	44
Verfeinerung		
Methode		full-matrix least-squares gegen F^2
Parameter	5	6
$R(F) / R(F^2)$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,029 / 0,067	0,021 / 0,055
$R(F) / R(F^2)$ (alle Daten)	0,029 / 0,067	0,023 / 0,055
Goodness-of-fit von F^2	1,533	1,346
Extinktionskoeffizient k (Sheldrick)	0,007(2)	0,003(2)
Restelektronendichte / 10^{-6} e·pm ⁻³	-0,75 / 1,07	-0,76 / 0,95

Tabelle 4.14: Atomlageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter von C15-NbCo₂ und C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,12$).

Formel	Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$	Occ.
NbCo ₂	Co1	16c	0	0	0	82(7)	1 Co
	Nb1	8b	3/8	3/8	3/8	81(7)	1 Nb
Nb _{0,88} Co _{2,12}	Co1	16c	0	0	0	94(5)	1 Co
	M1	8b	3/8	3/8	3/8	124(6)	0,88(3) Nb + 0,12 Co

Tabelle 4.15: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (in pm²) von C15-NbCo₂ und C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,12$).

Formel	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
NbCo ₂	Co1	81(7)	U_{11}	U_{11}	-19(4)	U_{23}	U_{23}
	Nb1	82(7)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
Nb _{0,88} Co _{2,12}	Co1	94(5)	U_{11}	U_{11}	-16(2)	U_{23}	U_{23}
	M1	124(6)	U_{11}	U_{11}	0	0	0

Während die Auslenkungsparameter der Nb- und der Co-Lage für C15-NbCo₂ gleich groß sind, beobachtet man für C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,12$) deutliche Unterschiede zwischen beiden Lagen. Diese Unterschiede deuten darauf hin, dass die Elektronendichte im Bereich der Nb1-Lage stärker verschmiert ist. Dies lässt vermuten, dass Co-Antistrukturatome auch in diesem Fall aus dem Zentrum des Frank-Kasper-Polyeders mit der Koordinationszahl 16 verschoben sind. Aufgrund der zu geringen Substitution ist der Effekt allerdings zu klein, um die Verschiebung eindeutig zu belegen. Dazu bedarf es weiterer Untersuchungen an Co-reicheren Kristallen.

Interatomare Abstände können aus dem Gitterparameter von C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} berechnet werden (Formeln in Abschnitt 2.2.5, S. 18). Sie sind in Tabelle 4.16 für die Zusammensetzung NbCo₂ ($x = 0$, Daten des hier untersuchten Einkristalls) und für die Grenzen des Homogenitätsbereichs der C15-Phase bei 1100 °C angegeben. Die Co-reiche Grenze liegt bei 26,3 at.-% Nb (entsprechend C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} mit $x = 0,21$), die Nb-reiche bei 34,2 at.-% Nb ($x = -0,03$).

Tabelle 4.16: Interatomare Abstände ($d < 300$ pm) in C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} für ausgewählte Zusammensetzungen (s. Text) bei 1100 °C

x	a / pm	$d(\text{Nb-Nb})$ / pm	$d(\text{Nb-Co})$ / pm	$d(\text{Co-Co})$ / pm
+0,21	671,60(8)	290,81(4)	278,43(4)	237,45(3)
0	677,76(9)	293,48(4)	280,98(4)	239,62(4)
-0,03	679,55(3)	294,25(2)	281,73(2)	240,26(2)

4.3.2 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Für elektronenmikroskopische Untersuchungen wurden zweiphasige Präparate ausgewählt. Eine zweiphasige Probe der Zusammensetzung Nb_{25,5}Co_{74,5} (Nr. 13) enthält nach Wärmebehandlung bei 1100 °C Nb-reiches C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,241$) und Co-reiches C15-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,211$). Eine Legierung der nominellen Zusammensetzung Nb₃₅Co₆₅ (Nr. 31) enthält nach Wärmebehandlung bei 1300 °C Nb-reiches C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = -0,04$)²⁷⁾ und Co-reiches C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,09$).

Die C15-Phase wurde sowohl auf der Co-reichen als auch der Nb-reichen Seite untersucht. In beiden Fällen wurden keine Abweichungen der mittleren Struktur von der Raumgruppensymmetrie $Fd\bar{3}m$ festgestellt. Exemplarisch ist ein CBED-Diagramm der Co-reichen C15-Phase in Abbildung 4.35 dargestellt. Die ZOLZ-Reflexe zeigen die Symmetrie $6mm$, während die HOLZ-Reflexe die Symmetrie $3m$ aufweisen. Abbildung 4.36 zeigt Feinbereichsbeugungsbilder der Co-reichen und der Nb-reichen C15-Phase für die Einstrahlrichtungen $[111]$ und $[110]$. Überstrukturreflexe werden nicht beobachtet. Diffuse Streifen im $[110]$ -Beugungsbild der Nb-reichen C15-Phase deuten jedoch auf Stapelfehler hin.

Die Co-reiche C15-Phase C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,211$) zeigt keine diffuse Streuung im Feinbereichsbeugungsbild, und auch in HREM-Aufnahmen wurden nur wenige Stapelfehler beobachtet. In der Nb-reichen C15-Phase C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = -0,04$) werden häufig Stapelfehler beobachtet, wie eine in Abbildung 4.37 wiedergegebene HREM-Aufnahme zeigt. Im Falle der C15-Struktur werden durch Stapelfehler Zwillingkristalle erzeugt: In der Abbildung wird oberhalb eines Stapelfehlers (Schichtabfolge $B' C' B$ anstelle von $B' C' A'$) die Stapelfolge $A B C$ beobachtet, unterhalb davon $A' B' C'$.

Beim Vergleich dieser beiden Proben ist zu beachten, dass die Präparate bei unterschiedlichen Temperaturen wärmebehandelt wurden. Die Co-reiche C15-Phase wurde bei 1100 °C, die Nb-reiche bei 1300 °C erhalten. Dennoch ist nicht auszuschließen, dass eine hohe Stapelfehlerdichte für Nb-reiche C15-Phasen auch bei tieferen Temperaturen charakteristisch ist.

4.3.3 Physikalische Eigenschaften

Magnetische Eigenschaften Die Magnetisierung von C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} wurde an einphasigen Proben der nominellen Zusammensetzung Nb₂₈Co₇₂ (Nr. 16, $x = +0,16$) und Nb₃₃Co₆₇ (Nr. 21, $x = 0$) bei verschiedenen Feldstärken H temperaturabhängig

²⁷⁾Der Defektmechanismus für die Nb-reiche C15-Phase ist noch nicht geklärt, s. Fußnote (23) auf S. 88.

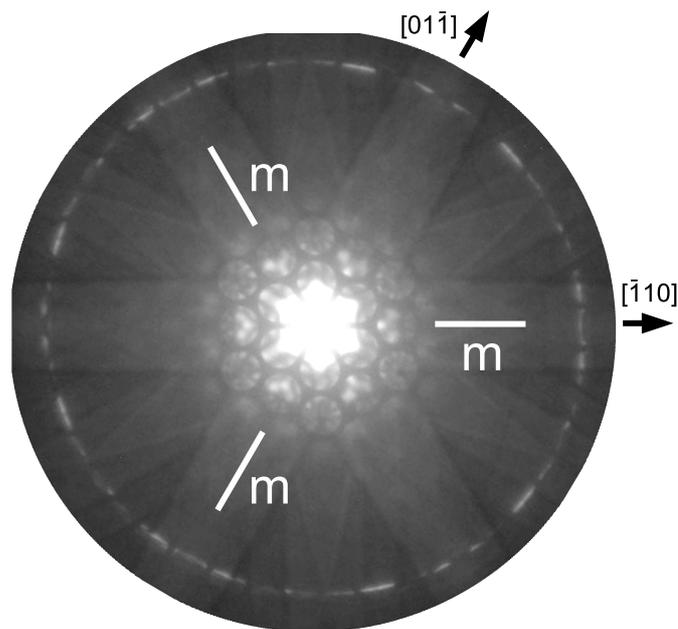


Abbildung 4.35: CBED-Diagramm von $C15-Nb_{1-x}Co_{2+x}$ ($x = 0,211$), Einstrahlrichtung $[111]$: Die ZOLZ hat die Symmetrie $6mm$, während die HOLZ die Symmetrie $3m$ zeigt.

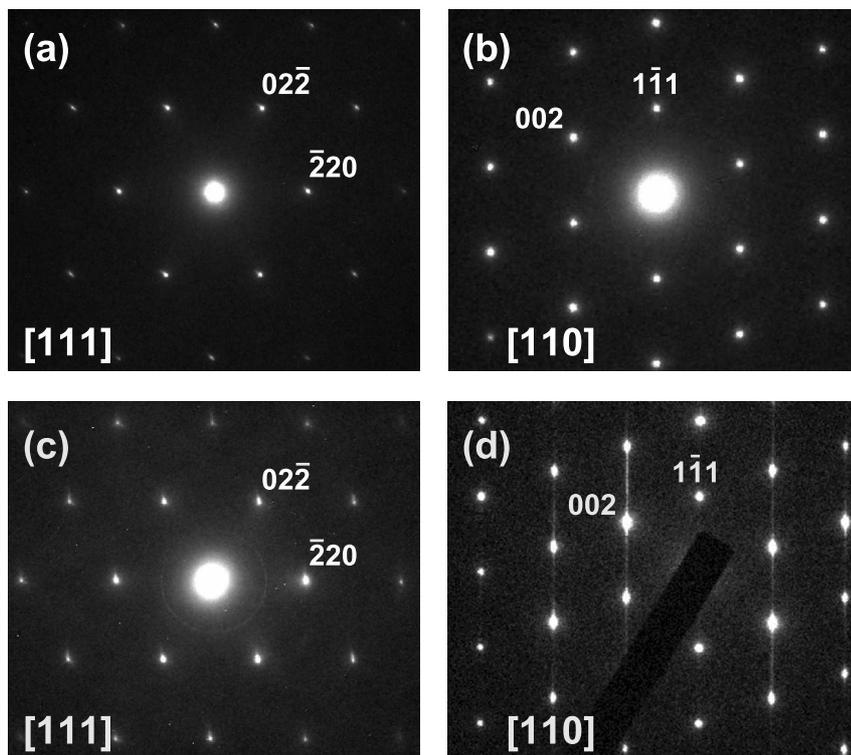


Abbildung 4.36: Feinbereichsbeugungsbilder von $C15-Nb_{1-x}Co_{2+x}$ ($x = 0,211$) (Einstrahlrichtung: (a) $[111]$ und (b) $[110]$) und $C15-Nb_{1-x}Co_{2+x}$ ($x = -0,04$) (Einstrahlrichtung: (c) $[111]$ und (d) $[110]$). Die Nb-reiche C15-Phase zeigt diffuse Streifen entlang $[1\bar{1}1]$.

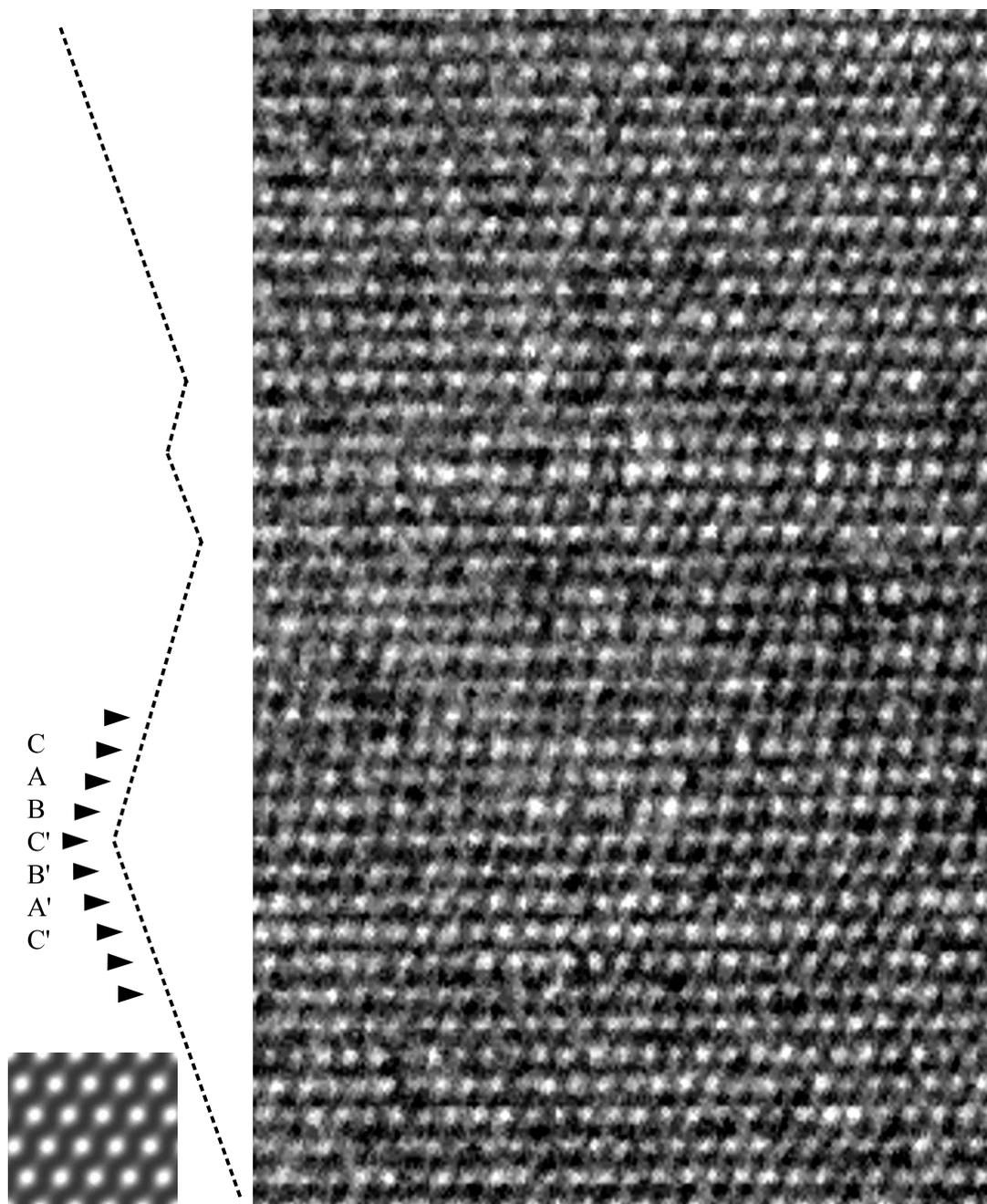


Abbildung 4.37: Eine $[110]$ -HREM-Aufnahme von $C15-Nb_{1-x}Co_{2+x}$ ($x = -0,04$) zeigt eine signifikante Stapelfehlerdichte der Nb-reichen C15-Phase. Die Stapelfolge ist schematisch angegeben, ein simuliertes HREM-Bild von $C15-NbCo_2$ ist eingefügt. Nahe eines Stapelfehlers ist das Stapelfolgesymbol angegeben (s. Text).

gemessen. In Abbildung 4.38 ist die magnetische Suszeptibilität $M(T)/H$ gegen die Temperatur aufgetragen.

Beide Proben zeigen keine Feldabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität. Darüber hinaus zeigt die Probe Nb₃₃Co₆₇ auch nahezu keine Temperaturabhängigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der Probe Nb₂₈Co₇₂ ist nur schwach ausgeprägt, wobei der temperaturabhängige Beitrag auf Co-Antistrukturatome zurückgeführt werden kann [191, 192]. Wird das flache Maximum, das die magnetische Suszeptibilität von der Probe Nb₃₃Co₆₇ bei $T \approx 150$ K durchläuft, vernachlässigt, so kann sie als konstant mit $\chi = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ emu g}^{-1}$ angesehen werden. Die magnetische Suszeptibilität der Probe Nb₂₈Co₇₂ wird oberhalb von 150 K gut durch $C/T + \chi_0$ mit $C = 0,0004 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$ und $\chi_0 = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ emu g}^{-1}$ beschrieben. Nach Abzug der diamagnetischen Kernbeiträge (Nb₂₈Co₇₂ ($M = 206,61 \text{ g mol}^{-1}$): $\chi_{\text{dia}} = -3,3 \cdot 10^{-5} \text{ emu mol}^{-1}$, Nb₃₃Co₆₇ ($M = 210,77 \text{ g mol}^{-1}$): $\chi_{\text{dia}} = -3,3 \cdot 10^{-5} \text{ emu mol}^{-1}$) ergibt sich der Pauli-paramagnetische Beitrag der Leitungselektronen gemäß $\chi_P = \chi_0 - \chi_{\text{dia}}$ zu $\chi_P = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ für Nb₂₈Co₇₂ und $\chi_P = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ für Nb₃₃Co₆₇.

Elektrischer Widerstand Der elektrische Widerstand von C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} wurde an den Proben der nominellen Zusammensetzung Nb₂₈Co₇₂ (Nr. 16, $x = 0,16$), Nb₃₀Co₇₀ (Nr. 18, $x = 0,10$), Nb₃₂Co₆₈ (Nr. 20, $x = 0,04$) und Nb₃₃Co₆₇ (Nr. 21, $x = 0$) gemessen, um den Einfluss der Substitution von Nb durch Co zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.39 graphisch dargestellt.

Um den Vergleich der Proben untereinander zu erleichtern ist es nützlich, nicht nur die absoluten Werte der Widerstände zu betrachten, sondern auch den relativen Widerstand bezogen auf den Widerstand bei Raumtemperatur ($\rho(T)/\rho(293 \text{ K})$). Eine solche Auftragung ist in Abbildung 4.40 dargestellt. Zum Vergleich ist auch die entsprechende Kurve für Nb₂₅Co₇₅ (Nr. 11, C36-Nb_{1-x}Co_{2+x}, $x = 0,25$) gezeigt. Restwiderstände, temperaturabhängige Beiträge und Restwiderstandsverhältnisse sind in Tabelle 4.17 zusammengefasst.

C15-NbCo₂ (Nb₃₃Co₆₇) weist einen geringen Restwiderstand von $4,3 \mu\Omega \text{ cm}$ und zusätzlich auch einen vergleichsweise geringen temperaturabhängigen Beitrag auf. Der Widerstand bei Raumtemperatur liegt damit – trotz der komplizierten Kristallstruktur – nur ca. 30 % über dem von Nb und bei etwa dem dreifachen Widerstand von reinem Co (s. Tab. 2.10, S. 44).

Wenn auch an polykristallinen Proben gemessen, nimmt der Restwiderstand bei Abweichungen der Zusammensetzung von der stöchiometrischen deutlich zu. Der Restwiderstand hängt jedoch nicht nur von der Defektkonzentration, sondern auch

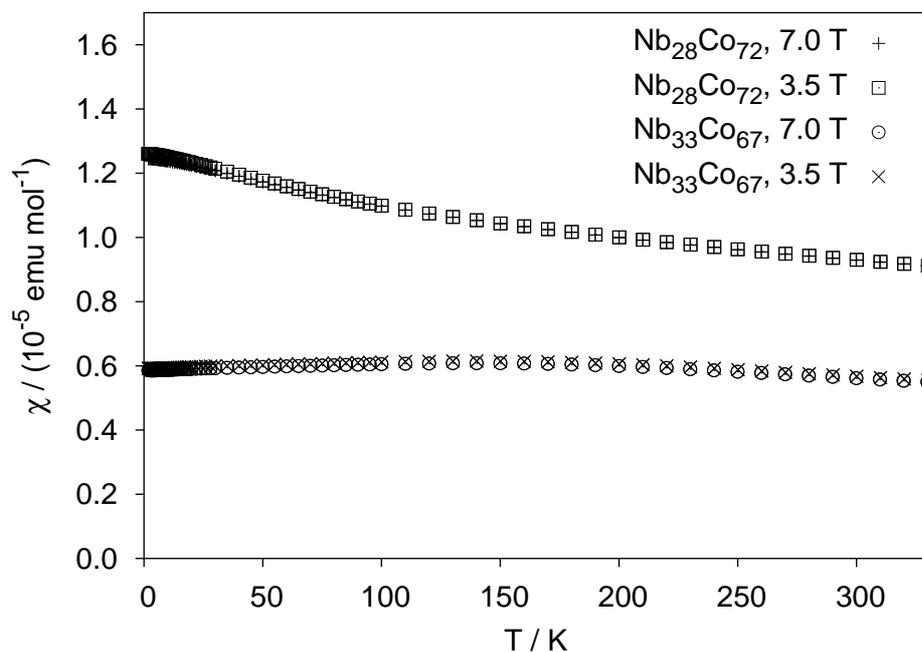


Abbildung 4.38: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität $M(T)/H$ von C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} mit $x = 0,16$ (nominelle Zusammensetzung Nb₂₈Co₇₂, Nr. 16) und $x = 0$ (Nb₃₃Co₆₇, Nr. 21).

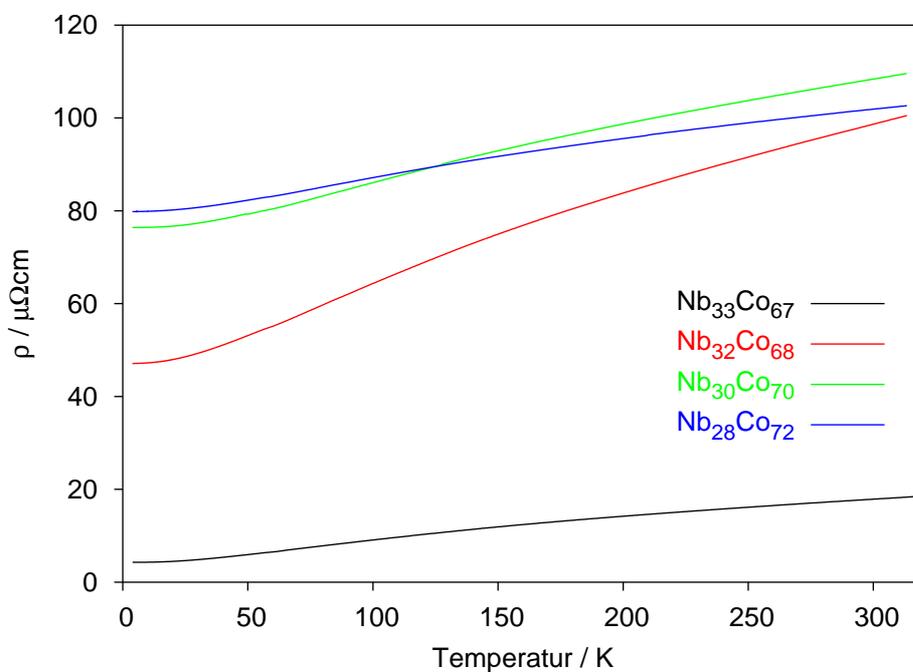


Abbildung 4.39: Spezifischer elektrischer Widerstand von C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} mit $x = 0,16$ (nominelle Zusammensetzung Nb₂₈Co₇₂, Nr. 16), $x = 0,10$ (Nb₃₀Co₇₀, Nr. 18), $x = 0,04$ (Nb₃₂Co₆₈, Nr. 20) und $x = 0$ (Nb₃₃Co₆₇, Nr. 21).

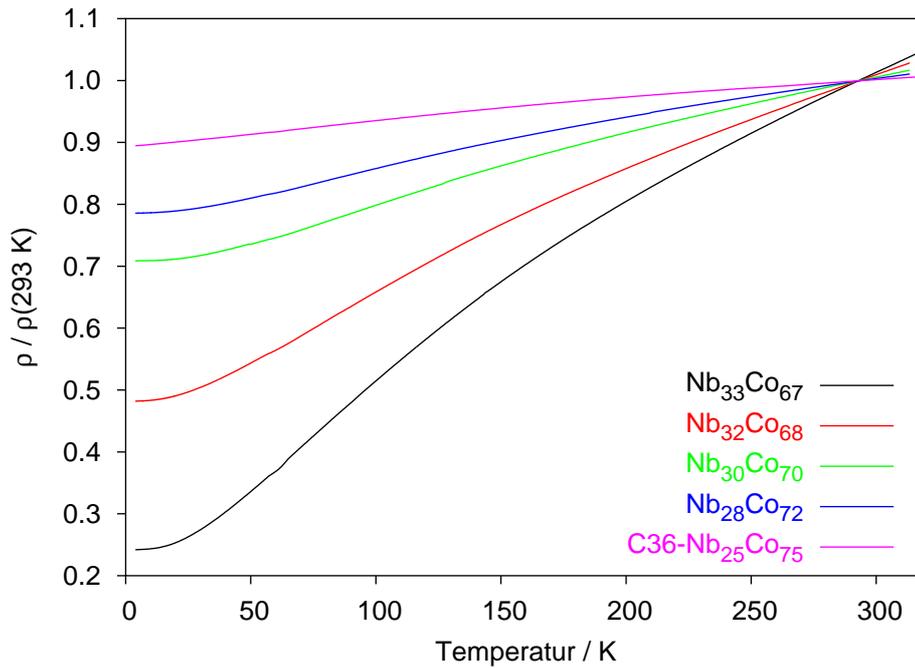


Abbildung 4.40: Relativer elektrischer Widerstand von C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} mit $x = 0,16$ (nominelle Zusammensetzung Nb₂₈Co₇₂, Nr. 16), $x = 0,10$ (Nb₃₀Co₇₀, Nr. 18), $x = 0,04$ (Nb₃₂Co₆₈ Nr. 20) und $x = 0$ (Nb₃₃Co₆₇, Nr. 21) und C36-Nb_{1-x}Co_{2+x}, $x = 0,25$ (Nb₂₅Co₇₅, Nr. 11).

vom Gefüge ab. Die Proben wurden zwar derselben Wärmebehandlung unterzogen, das Gefüge aber unterscheidet sich (s. Abschnitt 4.1, S. 90). Dennoch steigen die Restwiderstände mit steigender Defektkonzentration an. Zu höheren Substitutionsgraden beobachtet man außerdem, dass der temperaturabhängige Beitrag abnimmt.

Von IKEDA [191] wurde der elektrische Widerstand an einer Reihe von Laves-Phasen mit Co als B-Komponente untersucht, darunter auch an C15-NbCo₂ mit 33,5 at.-% Nb und 32,3 at.-% Nb. Für nahezu stöchiometrisches C15-NbCo₂ wird ein deutlich größerer temperaturabhängiger Beitrag gefunden als für die hier untersuchte Probe. Der Verlauf des relativen Widerstandes stimmt jedoch gut überein.

Tabelle 4.17: Restwiderstände ρ_0 , temperaturabhängige Beiträge $\rho(293\text{ K}) - \rho_0$ und Restwiderstandsverhältnisse $\rho(293\text{ K})/\rho_0$ von C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} und C36-Nb_{1-x}Co_{2+x}.

x	Zusammensetzung	$\rho_0 / \mu\Omega\text{cm}$	$\rho(293\text{ K}) - \rho_0 / \mu\Omega\text{cm}$	$\rho(293\text{ K})/\rho_0$
0,25	Nb ₂₅ Co ₇₅	142,0	16,7	1,12
0,16	Nb ₂₈ Co ₇₂	79,8	21,8	1,27
0,10	Nb ₃₀ Co ₇₀	76,4	31,4	1,41
0,04	Nb ₃₂ Co ₆₈	47,1	50,6	2,07
0	Nb ₃₃ Co ₆₇	4,3	13,4	4,11

4.3.4 Elektronische Struktur und chemische Bindung

Die elektronische Bandstruktur von C15-NbCo₂ ($Fd\bar{3}m$, $Z = 8$, $a = 677,76$ pm) wurde mit der LMTO-Methode berechnet, sie ist in Abbildung 4.41 dargestellt. Die Abbildungen 4.42, 4.43 und 4.44 zeigen die elektronische Gesamtzustandsdichte sowie die partiellen Zustandsdichten der Nb- und Co-Atome. Zur Analyse der chemischen Bindung wurde die COHP-Methode herangezogen. Die COHP-Diagramme der Wechselwirkungen Co–Co, Nb–Co und Nb–Nb sind in Abbildung 4.45 dargestellt.

Bis auf das energetisch tiefstliegende Band wird die Bandstruktur von NbCo₂ im wesentlichen durch die $3d$ -ähnlichen Zustände des Co bestimmt. Das unterste Band weist bis ca. -6 eV ausschließlich s -Charakter auf, wobei Zustände von Nb und Co hybridisieren. Oberhalb von -6 eV liegt am Zonenrand noch ein Band mit nahezu ausschließlich Co- s -Charakter, in die weiteren s -dominierten Bänder mischen Beiträge von Nb- d -, Co- p - und oberhalb von -5 eV auch Co- d -Orbitalen. Im Bereich von $-4,5$ bis -4 eV liegen am Zonenrand stark hybridisierte Bänder mit Nb- s , d - und Co- s , p -Beiträgen, die zu stark bindenden Nb–Nb- und Nb–Co-Wechselwirkungen führen. Im Übrigen wird der Bereich von $-4,5$ bis E_F von Co- d -Zuständen bestimmt, die eine recht geringe Dispersion zeigen. Ausnahmen bilden hier lediglich Bänder nahe $-2,5$ eV, die im Punkt Γ als stark Nb–Nb-bindende Nb- d -Majoritätsbänder mit Nb- p - und Co- p -Beiträgen charakterisiert werden können. Zum Zonenrand hin nimmt der Nb- d -Charakter ab, und die Bänder gehen in Co-Majoritätsbänder über. Darüber hinaus treten entlang der Linien Λ ($\Gamma \rightarrow L$), Δ ($\Gamma \rightarrow X$) und Σ ($\Gamma \rightarrow K$) Co- p , d -hybridisierte Bänder auf, die eine deutliche Dispersion aufweisen.

Die Co- d -ähnlichen Bänder sind durch eine flache, ca. $0,6$ eV breite Pseudo-Bandlücke oberhalb von $-1,7$ eV in einen bindenden und einen antibindenden Bereich getrennt, so dass oberhalb von $-1,1$ eV Co–Co-antibindende Zustände besetzt werden. Die Nb–Co- und Nb–Nb-Wechselwirkungen bleiben hingegen bis E_F bindend. Von E_F bis ca. $1,5$ eV ist der Beitrag von Nb- d - und Co- d -Zuständen etwa gleich groß, während oberhalb davon stark Nb–Nb-antibindende Nb- d -Zustände liegen.

Die Integrale der COHP bis zur Fermi-Energie, $-ICOHP(E_F)$, betragen für die Bindung Nb–Nb $1,245$ eV, für Nb–Co $1,183$ eV und für Co–Co $1,593$ eV pro Elementarzelle und Bindung. Die starken Co–Co-Bindungen sind (zusammen mit dem großen Beitrag der Co-Zustände zur Gesamtzustandsdichte) mit dem Bild vereinbar, dass die B -Teilstruktur die elektronische Struktur von C15-NbCo₂ bestimmt. Obwohl nur wenige Nb-Majoritätsbänder vorliegen zeigt die $-ICOHP(E_F)$ kovalente Nb–Nb-Wechselwirkungen. Infolge der Hybridisierung mit Co-ähnlichen Zuständen tragen diese darüber hinaus zu den Nb–Co-Wechselwirkungen bei.

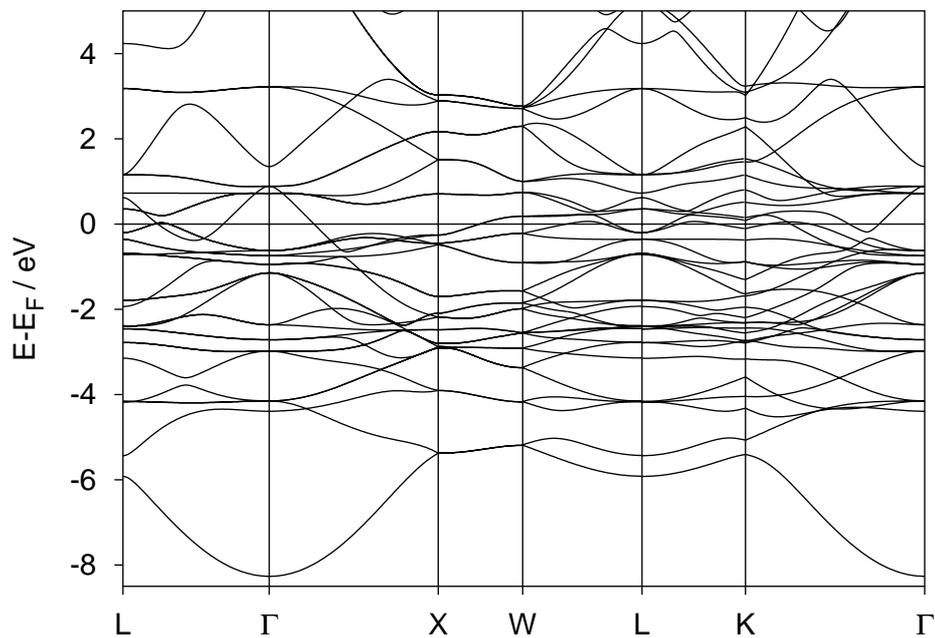


Abbildung 4.41: Elektronische Bandstruktur von C15-NbCo₂.

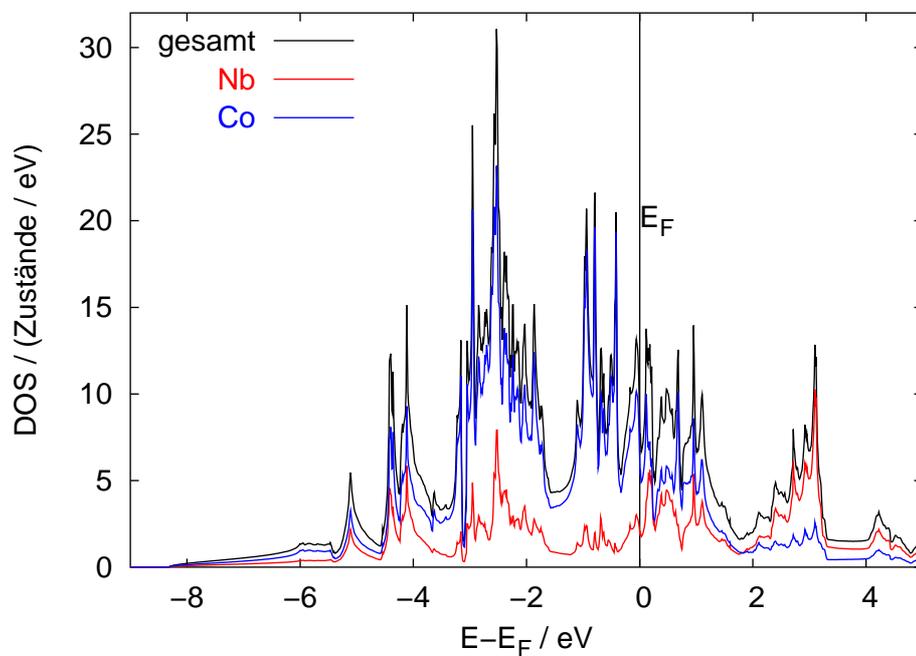


Abbildung 4.42: Elektronische Zustandsdichte pro primitive Elementarzelle von C15-NbCo₂.

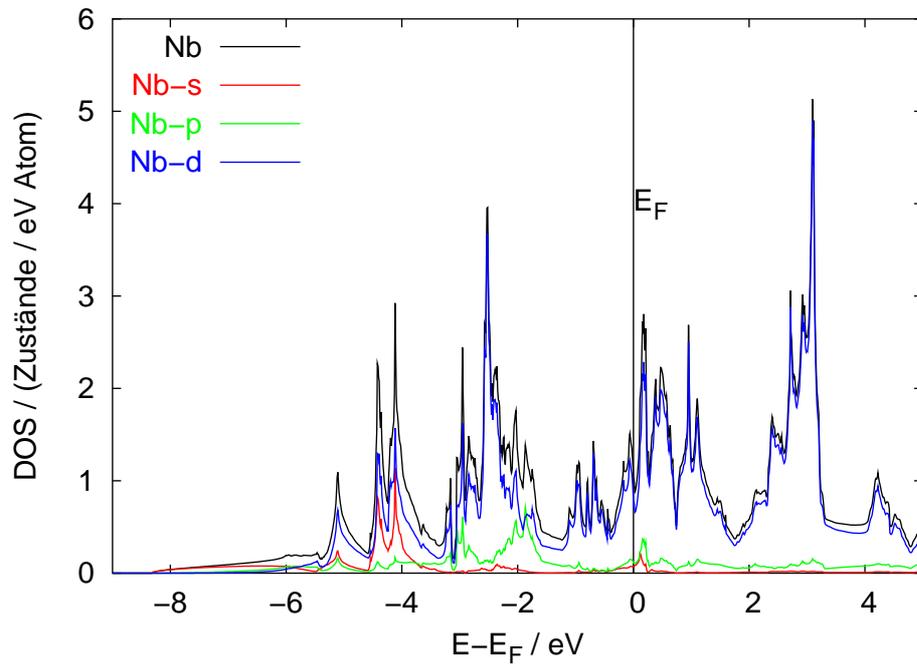


Abbildung 4.43: Partielle elektronische Zustandsdichte von Nb in C15-NbCo₂.

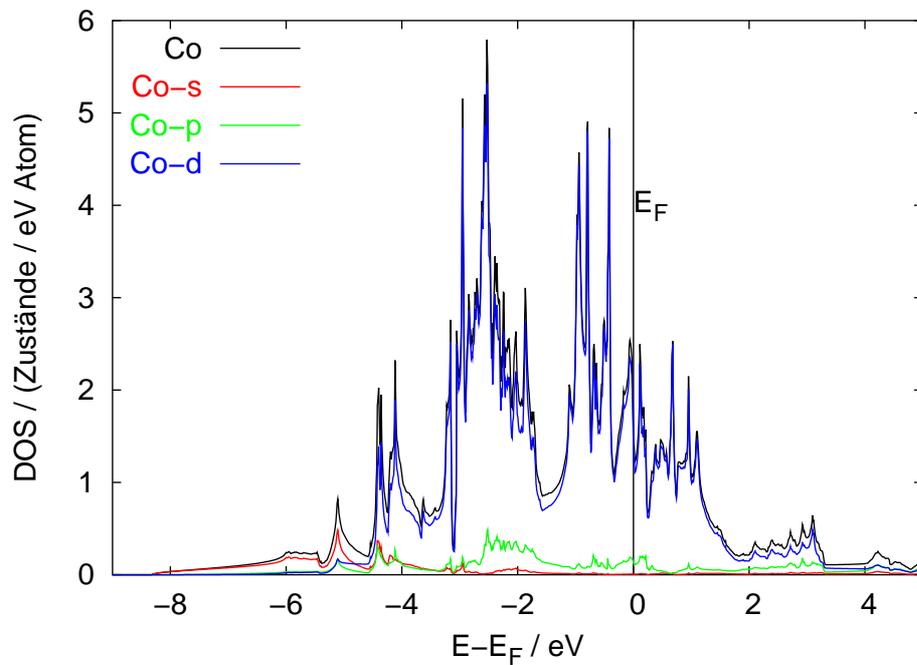


Abbildung 4.44: Partielle elektronische Zustandsdichte von Co in C15-NbCo₂.

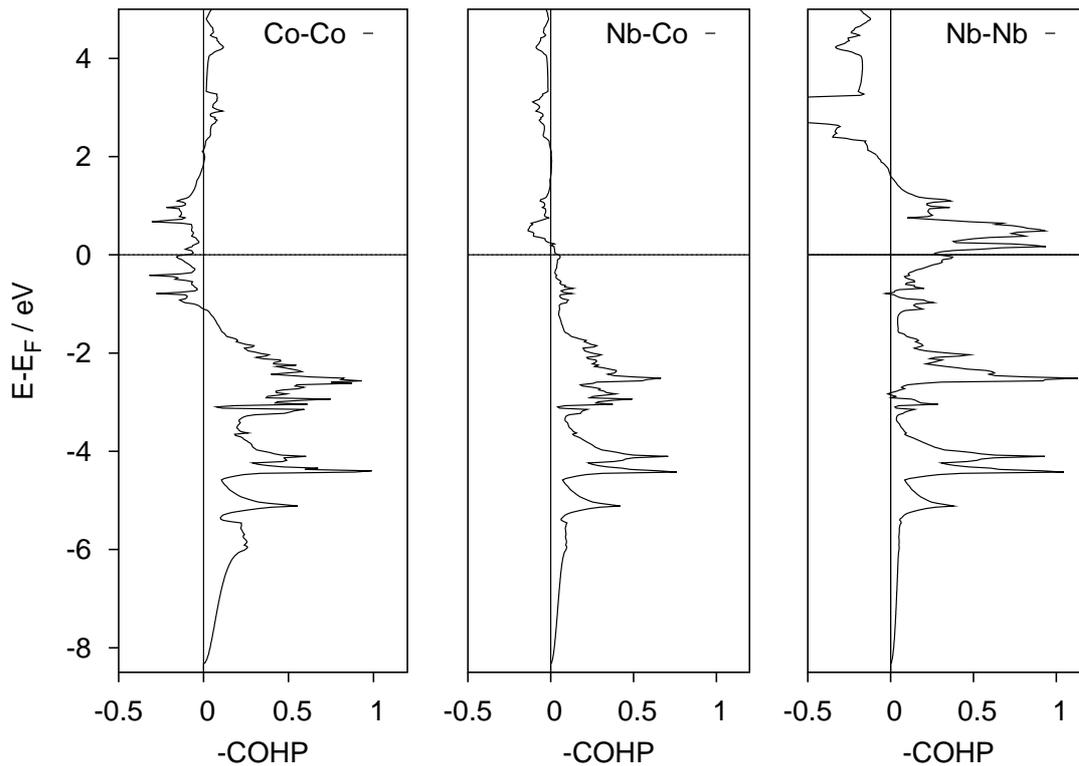


Abbildung 4.45: COHP-Diagramme der Co–Co-, Nb–Co- und Nb–Nb-Bindungen in C15-NbCo₂ (COHP pro Zelle und Bindung).

Die geringe Zahl der Nb-Majoritätsbänder unterhalb E_F sowie der Verlauf der Nb–Nb-COHP (bindende Zustände bis 1,5 eV oberhalb von E_F) zeigen, dass Nb in NbCo₂ die weniger elektronegative Komponente darstellt. Dennoch sind die Wechselwirkungen innerhalb der A-Teilstruktur wesentliches Merkmal der chemischen Bindung in NbCo₂. Eine Beschreibung der Kristallstruktur als mit Nb-Atomen aufgefülltes Co-Gerüst im Sinne einer polaren intermetallischen Phase wird den Bindungsverhältnissen in NbCo₂ mit C15-Struktur nicht gerecht.

4.3.5 Zusammenfassung

Der Homogenitätbereich von C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} ist mit 26,3–34,2 at.-% Nb (1100 °C) asymmetrisch zur Co-reichen Seite hin ausgedehnt. Auf beiden Seiten des Homogenitätbereichs liegen schmale Zweiphasenfelder C36 + C15 sowie (oberhalb von 1200 °C) C15 + C14. Auf der Co-reichen Seite konnte C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} phasenrein für verschiedene Zusammensetzungen in Schritten von 1 at.-% dargestellt und charakterisiert werden. Der Verlauf der Gitterparameter in diesem Bereich folgt in guter Näherung der VEGARDSchen Regel.

Einkristalle von C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} wurden bisher für die Substitutionsgrade $x = 0$

und $x = 0,12$ röntgenographisch untersucht. Die Einkristallstrukturanalyse bestätigt, dass der Homogenitätsbereich auf der Co-reichen Seite durch Substitution von Nb durch überschüssiges Co erzeugt wird. Die Auslenkungsparameter dieser gemischt besetzten Lage deuten eine Verschiebung der Co-Antistrukturatome von den Nb-Lagen an. Für die untersuchte Zusammensetzung ist der Effekt allerdings zu klein um mittels Splitpositionen beschrieben zu werden.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} zeigen eine geringe Stapelfehlerdichte auf der Co-reichen Seiten, während auf der Nb-reichen Seite häufig Stapelfehler beobachtet werden. Innerhalb der schmalen Zweiphasengebiete C15 + C36 sowie C15 + C14 wurden keine weiteren Stapelvarianten der Laves-Phase beobachtet.

Abweichungen von der Zusammensetzung NbCo₂ zur Co-reichen Seite führen zu einem Anstieg des Restwiderstandsverhältnisses. Obwohl die Messungen an polykristallinen Proben durchgeführt werden ist die Abhängigkeit von der Zusammensetzung klar erkennbar. C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} ist ein pauli-paramagnetisches Metall. Substitution von Nb durch Co erhöht den paramagnetischen Beitrag der Leitungselektronen und liefert überdies einen Curie-artigen Beitrag paramagnetischer Momente bei tiefen Temperaturen.

Die elektronische Struktur von C15-NbCo₂ wird im wesentlichen durch Co-Zustände bestimmt, obwohl Beiträge vom Nb sowie Hybridisierung von Nb- und Co-Zuständen nicht zu vernachlässigen sind. Die Populationsanalyse (COHP) bestätigt dies: Die Co-Co-Wechselwirkungen sind entsprechend ihren -ICOHP die stärksten, aber Nb-Nb- und Nb-Co-Wechselwirkungen sind nur um ca. 25 % schwächer.

4.4 C14-Nb_{1+x}Co_{2-x}

4.4.1 Einkristallstrukturanalyse von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$)

Ein xenomorpher, metallisch glänzender Einkristall von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} wurde aus einem grob gemörserten Präparat der nominellen Zusammensetzung Nb_{36,0}Co_{64,0} (Nr. 20) nach Wärmebehandlung bei 1380 °C isoliert. Das Präparat ist zweiphasig und enthält neben der C14-Phase geringe Anteile der μ -Phase an den Korngrenzen. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 4.18, die Atomlageparameter und äquivalenten Auslenkungsparameter in Tabelle 4.19 und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 4.20 zusammengefasst. Tabelle 4.21 enthält ausgewählte interatomare Abstände.

Als Startmodell für die Strukturverfeinerung wurden die Koordinaten aus Tabelle 2.5 auf Seite 22 verwendet, wobei die *A*-Lagen mit Nb und die *B*-Lagen mit

Tabelle 4.18: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$).

Kristallographische Daten	
Zusammensetzung	Nb _{1,07} Co _{1,93(1)} , 35,7(4) at.-% Nb
Z	4
Mol. Masse / g·mol ⁻¹	213,23
$F(000)$	383,9
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/mmc$
a / pm	483,29(5)
c / pm	784,69(8)
Volumen / nm ³	0,15872(3)
Dichte / g·cm ⁻³	8,923
Kristallgröße / μm^3	40 × 40 × 100
Datensammlung	
Diffraktometer	Rigaku R-Axis Rapid, Imaging Plate
Strahlung, Wellenlänge	MoK α , $\lambda = 71,073$ pm
Monochromator	Graphit
Temperatur / K	293(2)
Scan	ω
Braggwinkelbereich 2θ	9,74°–54,98°
Indexbereiche	$-6 \leq h \leq 6$, $-6 \leq k \leq 6$, $-10 \leq l \leq 10$
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	26,86
$T_{\text{max.}}$, $T_{\text{min.}}$	1,000, 0,700
Gemessene Reflexe	1508
Unabhängige Reflexe	91
R_{int}	0,115
Beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	91
Verfeinerung	
Methode	full-matrix least-squares gegen F^2
Parameter	12
$R(F)$ / $R(F^2)$ (alle Daten)	0,023 / 0,056
Goodness-of-fit von F^2	1,223
Extinktionskoeffizient k (Sheldrick)	0,020(5)
Restelektronendichte / 10^{-6} e·pm ⁻³	-0,90 / 0,86

Tabelle 4.19: Atomlageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$	Occ.
Co1	6h	0,1698(2)	2x	1/4	71(5)	1
Nb1	4f	1/3	2/3	0,5651(2)	93(5)	1
M1	2a	0	0	0	78(9)	0,86(3) Co + 0,14 Nb

Tabelle 4.20: Anisotrope Auslenkungsparameter (in pm²) von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co1	78(6)	58(8)	71(6)	0	0	$U_{22}/2$
Nb1	109(5)	U_{11}	62(6)	0	0	$U_{22}/2$
M1	93(9)	U_{11}	47(12)	0	0	$U_{22}/2$

Co besetzt wurden. Zur Kontrolle wurde auch eine Strukturlösung mit Direkten Methoden durchgeführt, die zu dem selben Strukturmodell führt. Die Verfeinerung der Atomlage-, Besetzungs- und Auslenkungsparameter zeigt Mischbesetzung der B2-Lage (Wyckoff-Position 2a) mit Co und überschüssigem Nb. Die B1-Lage (6h) ist vollständig mit Co besetzt.

Wie die der meisten bislang untersuchten Laves-Phasen vom C14-Typ weist auch die Kristallstruktur von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) strukturelle Verzerrungen gegenüber einem Hartkugelmodell auf. Diese Verzerrungen äußern sich durch die Abweichung des Achsenverhältnisses c/a vom idealen Wert (exp.: 1,6236, ideal: $\sqrt{8/3} \approx 1,6330$) sowie Abweichungen der Co1- und Nb1-Positionen von denjenigen in der idealisierten Kristallstruktur ($\delta x(\text{Co1}) = 0,0031(2)$, $\delta x(\text{Nb1}) = 0,0026(2)$). Die gemischt besetzte M1-Lage hat keine variablen Parameter. Aus dem Volumen der Elementarzelle kann ein idealer Co–Co-Abstand berechnet werden: $d(\text{Co–Co})_{\text{id.}} = \sqrt[3]{2V_{\text{EZ}}}/(2\sqrt{2}) = 241,2 \text{ pm}$. Der ideale Nb–Nb-Abstand ergibt sich gemäß Gleichung 2.2 (S. 20) zu $d(\text{Nb–Nb})_{\text{id.}} = 295,4 \text{ pm}$. Durch die Abweichung des c/a -Verhältnisses vom idealen Wert kommt es nur zu geringen Änderungen der Co–Co-Abstände (maximal 0,5 pm); die Verschiebung von Co1 aus der idealen Position heraus verursacht weitaus größere Verzerrungen. In der verzerrten Kristallstruktur sind die Kantenlängen der nicht durch M1-Atome überkappten Dreiecke (B_{11}^u) mit 237,1 pm kürzer als die Kanten der Basisflächen der Co₁₃M₁₂-Bipyramiden ($B_{11}^c = 246,2 \text{ pm}$). Dieses Muster ist analog zu dem in Abschnitt 4.2.1 (S. 96) diskutierten in C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$). Die Verzerrung wird ebenfalls weiter unten anhand von Bandstrukturrechnungen diskutiert und mit derjenigen in der

Tabelle 4.21: Interatomare Abstände ($d < 300$ pm, in pm) in C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$).

Nb1 –	3	Co1	282,6(2)	Co1 –	2	Co1	237,1(2)
	6	Co1	281,88(6)		2	Co1	246,2(2)
	3	M1	283,66(3)		2	M1	242,25(7)
	1	Nb1	290,2(2)		2	Nb1	282,6(2)
	3	Nb1	297,13(5)		4	Nb1	281,88(6)
				M1 –	6	Co1	242,25(7)
					6	Nb1	283,66(3)

C36-Struktur verglichen. In Abschnitt 7.3 (S. 217) schließlich wird die geometrische und quantenchemische Analyse dieser Verzerrungen auf die Reihe der Nb- und Ti-basierten Laves-Phasen mit C14-Struktur übertragen. Auch die Nb-Teilstruktur von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) weist strukturelle Verzerrungen auf. Der Nb–Nb-Abstand parallel zur c -Achse (A_{11}^z) ist gegenüber einer idealisierten Kristallstruktur gestaucht (290,2 pm), während die Abstände zu den drei weiteren Nb-Nachbarn (A_{11}^{xy}) mit 297,1 pm gedehnt sind. Der Einfluss der strukturellen Verzerrung auf die Nb–Co-Abstände ist vergleichsweise gering. In der ersten Koordinationssphäre eines Nb-Atoms liegen drei inäquivalente Nb–Co-Abstände vor, die sich um maximal 1,8 pm voneinander unterscheiden. Im folgenden wird auf diesen Aspekt der Verzerrung nicht weiter eingegangen.

Neben der strukturellen Verzerrung ist die Kristallstruktur von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) durch Punktdefekte aufgrund des Nb-Überschusses gekennzeichnet. Da in den Fourier-Karten bei Verfeinerung eines Strukturmodells der Zusammensetzung NbCo₂ eine positive Differenzdichte in der Co-Teilstruktur beobachtet wurde, können Co-Fehlstellen als Ursache für die abweichende Zusammensetzung ausgeschlossen werden. Anzeichen für interstitielle Nb-Atome wurden ebenfalls nicht beobachtet. Der Defektmechanismus in C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) ist vom *antisite*-Typ. Nb-Antistrukturatome besetzen ausschließlich die Lage $2a$, die apicale Position der trigonalen Bipyramiden. Eine ähnliche Situation wird auch in der Kristallstruktur der Ti-reichen C14-Phase Ti_{1,2}Mn_{1,8} beobachtet [58]. Betrachtet man allein die unterschiedliche Größe der Nb- und Co-Atome, so ist eine bevorzugte Mischbesetzung dieser Lage nicht zu erwarten: Der Wirkungsbereich der $2a$ -Lage ist um nur ca. 1% größer als der der $6h$ -Lage. Da Nb-Atome deutlich größer sind als Co-Atome, können die Nb-Antistrukturatome aufgrund der teilweise geordneten Verteilung zu Verzerrungen der Kristallstruktur führen, die über diejenige in stöchiometrischen Verbindungen beobachtete hinausgeht. Eine deutliche Verzerrung

der Kagomé-Netze ist denkbar. Die Verzerrung der Kagomé-Netze ist jedoch vergleichbar mit der in C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$), das eine Co-Teilstruktur ohne substitutionelle Fehlordnung aufweist. Dies deutet zunächst darauf hin, dass Nb-Antistrukturatome im wesentlichen die 3⁶-Netze **a**, **B** und **C** beeinflussen. Da die fraktionellen x, y -Koordinaten der Atome in diesen Netzen durch die Symmetrie der Raumgruppe $P6_3/mmc$ festgelegt sind, kann im Mittel keine statische Verzerrung wie im Falle der Kagomé-Netze auftreten. Die Differenzelektronendichtekarte um die M1-Lage liefert keine Hinweise auf Verschiebungen der Nb-Atome. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter von Nb1 und M1 genügen allerdings den Beziehungen $U_{11} = U_{22} > U_{33}$ und $U_{11} > 1,75 \times U_{33}$, was auf eine lokale Verzerrung der Netze **a**, **B** und **C** in der ab -Ebene hinweist. In den übrigen in dieser Arbeit beschriebenen Strukturverfeinerungen von C14-Phasen Nb TM_2 mit $TM = \text{Mn, Fe, (Cr,Co) und (Cr,Ni)}$ wird $U_{11} \approx U_{33}$ für die Nb-Lage beobachtet, wobei sich U_{11} und U_{33} um maximal 30 % unterscheiden.

Die oben beschriebenen Verzerrungen der Kristallstruktur von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) können gegebenenfalls durch die substitutionelle Fehlordnung hervorgerufen werden. Betrachtet man ein Schichtpaket **B a C**, so kann die starke Verzerrung der A-Teilstruktur dahingehend interpretiert werden, dass die beiden dem M1-Netz **a** benachbarten 3⁶-Netze (Nb1) **B** und **C** durch die Substitution von Co durch Nb auseinanderrücken. Dadurch verringert sich der Abstand zwischen 3⁶-Netzen in Schichtpaketen **BβB** und **CγC**. Diese Verzerrungen führen zu großen Nb–Nb-Abständen zwischen den Netzen **B** und **C** sowie kleinen Abständen zwischen Netzen mit demselben Stapelfolgesymbol. Infolge des kleinen c/a -Verhältnisses sind überdies die Kantenlängen der Dreiecke in den 3⁶-Netzen groß.

Die eingangs des vorherigen Absatzes anklingende Einschränkung ist darin begründet, dass die dort beschriebenen Verzerrungen zumindest in der Tendenz mit den innerhalb der Reihe C14-Nb TM_2 , $TM = \text{Mn, Fe, Co}$, beobachteten Entwicklungen (s. Abschnitt 7.3, S. 217) im Einklang steht. Innerhalb dieser Reihe wird beobachtet, dass vom Mn zum Co (a) die Verzerrung der Kagomé-Netze abnimmt, (b) die Verzerrung der A-Teilstruktur zunimmt und (c) das c/a -Verhältnis abnimmt. Die Verzerrungen könnten also ebenfalls dem hypothetischen C14-NbCo₂ zu Eigen sein. Ebenso gut kann die substitutionelle Fehlordnung auch die Verzerrung der Kagomé-Netze beeinflussen. Um diese Fragen zu untersuchen wurden Berechnungen der Bandstruktur und der Gesamtenergie für verschiedene Modellsysteme für C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 4.4.3 (S. 146) diskutiert.

4.4.2 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Für elektronenmikroskopische Untersuchungen wurde eine zweiphasige Legierung der nominellen Zusammensetzung Nb₃₅Co₆₅ (Nr. 31) nach Wärmebehandlung bei 1300 °C ausgewählt. Neben Co-reichem C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,09$) liegt Nb-reiches C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = -0,04$)²⁸⁾ vor.

Ein Feinbereichsbeugungsbild mit Einstrahlrichtung [100] von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,09$) ist in Abbildung 4.46 dargestellt. Es zeigt keine diffusen Linien. Dementsprechend zeigt auch ein HREM-Bild (Abbildung 4.47) keine Abweichungen von der Stapelfolge AB' des C14-Typs. Die CBED-Diagramme zeigen allerdings die gleiche Symmetriereduktion, die für C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} beobachtet wird (s. Abschnitt 4.2.2, S. 107), so dass offenbar eine geringe Stapelfehlerdichte vorhanden ist.

4.4.3 Elektronische Struktur und chemische Bindung

Zur Berechnung der elektronischen Bandstruktur und der elektronischen Zustandsdichte von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) nach der LMTO-ASA-Methode wurde zunächst die Mischbesetzung der Co₂-Lage vernachlässigt, es wurde also ein Modellkristall mit der Zusammensetzung NbCo₂ mit den Atomlage- und Gitterparametern von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$)²⁹⁾ behandelt.

Die elektronische Bandstruktur ist in Abbildung 4.48 dargestellt. Die Abbildungen 4.49, 4.50, 4.51 und 4.52 zeigen die elektronische Gesamtzustandsdichte sowie die partiellen Zustandsdichten der Nb- und Co-Atome. Die COHP(E)-Diagramme der gemittelten Nb-Nb-, Nb-Co- und Co-Co-Bindungen sind in Abbildung 4.53 dargestellt. Die COHP(E)-Diagramme der unterschiedlichen Co-Co-Bindungen werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

Da die hexagonal-primitive Elementarzelle des C14-Strukturtyps vier Formeleinheiten NbCo₂ enthält ist die Bandstruktur komplizierter als die des C15-Typs mit zwei Formeleinheiten in der primitiven Elementarzelle. Dennoch lassen sich einige Analogien zwischen den beiden Strukturen feststellen. Wie im C15-Typ haben die energetisch tiefstliegenden Bänder unterhalb ca. -6 eV nahezu ausschließlich s -Charakter. Im sich anschließenden Bereich bis ca. $-4,5$ eV kommt es zur Beimischung von p - und d -ähnlichen Zuständen. Insbesondere entlang der Symmetrielinien T ($\Gamma \rightarrow K$), T' ($K \rightarrow M$) und Σ ($M \rightarrow \Gamma$) lassen sich dabei Co₁-Majoritätsbänder und hybridisierte Bänder mit Co₂- und Nb-Beiträgen (und geringem Anteil von Co₁- p , d -Zuständen) unterscheiden. Oberhalb von -4 eV liegen nur noch geringe Beiträge

²⁸⁾ Der Defektmechanismus für die Nb-reiche C15-Phase ist noch nicht geklärt, s. Fußnote (23) auf S. 88.

²⁹⁾ $P6_3/mmc$, $Z = 4$, $a = 483,29$ pm, $c = 784,69$ pm, Atomlageparameter aus Tab. 4.19 (S. 143).

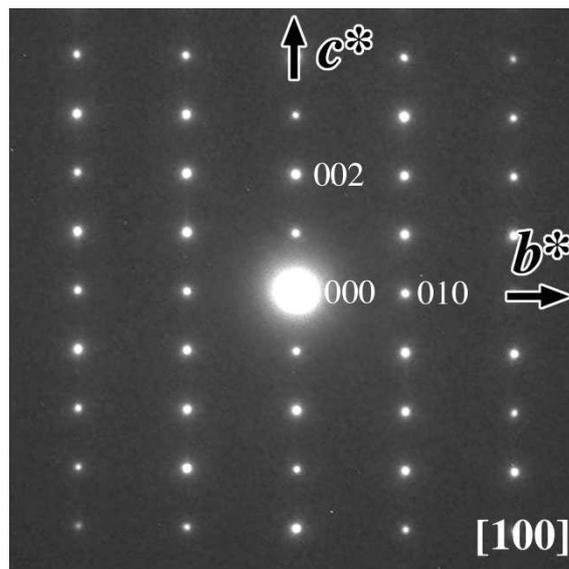


Abbildung 4.46: Feinbereichsbeugungsbild von $C14-Nb_{1+x}Co_{2-x}$ ($x = 0,09$), Einstrahlrichtung $[100]$. Diffuse Streifen werden nur selten in äquivalenten Beugungsmustern vieler Kristalle beobachtet.

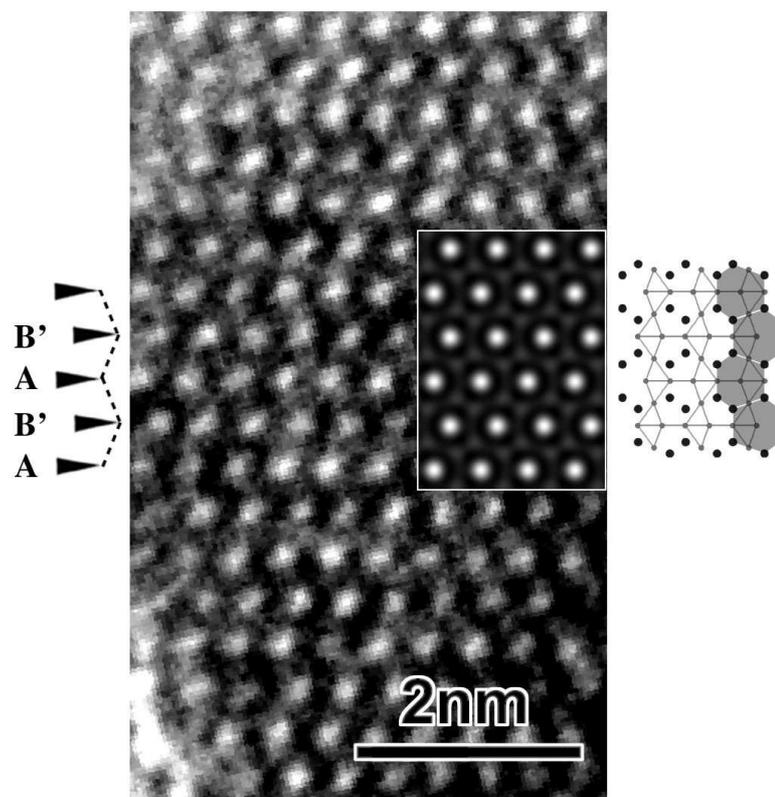


Abbildung 4.47: $[100]$ -HREM-Aufnahme von $C14-Nb_{1+x}Co_{2-x}$ ($x = 0,09$): Die Stapelfolge $A B' A B'$ ist angegeben. Ein simuliertes HREM-Bild ist eingefügt.

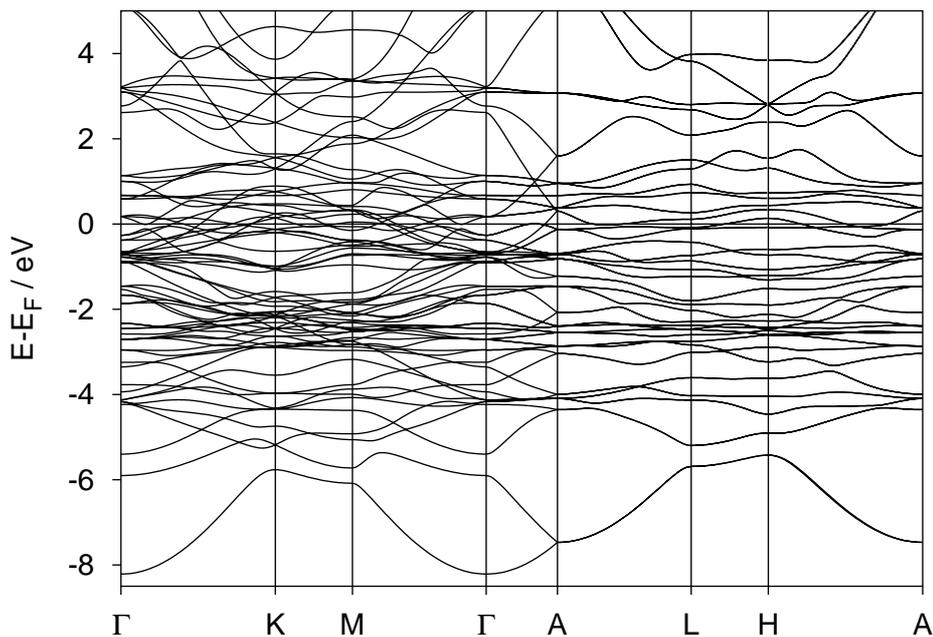


Abbildung 4.48: Elektronische Bandstruktur von C14-NbCo₂.

von s -Zuständen vor, es dominieren Co1- d -ähnliche Bänder, die teilweise mit Nb- oder Co2- d -Zuständen hybridisieren. Wenige Co2- und Nb-Majoritätsbänder liegen im Energiefenster von -3 bis -1 eV, wobei letztere zu stark bindenden Nb-Nb-Wechselwirkungen führen. Bei $-1,2$ eV liegt eine schmale Pseudo-Bandlücke vor, die bindende und antibindende Co-Co-Wechselwirkungen trennt. Neben den zu meist flach verlaufenden d -ähnlichen Bändern liegen oberhalb von -2 eV bis über die Fermi-Energie hinweg entlang der Symmetrielinien Δ ($\Gamma \rightarrow A$) und Σ stark p, d -hybridisierte Bänder vor, die eine deutliche Dispersion aufweisen. Hier können Bänder mit Co1, Co2-Beiträgen und Bänder mit Nb, Co1-Beiträgen unterschieden werden. Oberhalb von E_F verringern sich die Beiträge der Co-Atome, bis schließlich bei 3 eV stark antibindende Nb-Majoritätsbänder vorliegen.

Die über jeweils alle Nb-Nb-, Nb-Co- und Co-Co-Bindungen gemittelten Beiträge der $-ICOHP(E_F)$ zeigen mit 1,245, 1,144 und 1,513 eV pro Zelle und Bindung die gleiche Abfolge wie in NbCo₂ mit C15-Struktur. Die Abweichung gegenüber C15-NbCo₂ insbesondere im Falle der Co-Co-Bindungen ist auf die unterschiedlichen interatomaren Abstände zurückzuführen, wie im folgenden Absatz diskutiert wird. Die Bindungssituation ist also mit derjenigen im C15-Typ vergleichbar, allerdings hat die Existenz einer Vorzugsrichtung (c -Achse) Auswirkungen auf die chemische Bindung. Diese äußern sich in der trigonalen Verzerrung der Kagomé-Netze und NbNb₄-Tetraeder. Sie werden im Folgenden diskutiert.

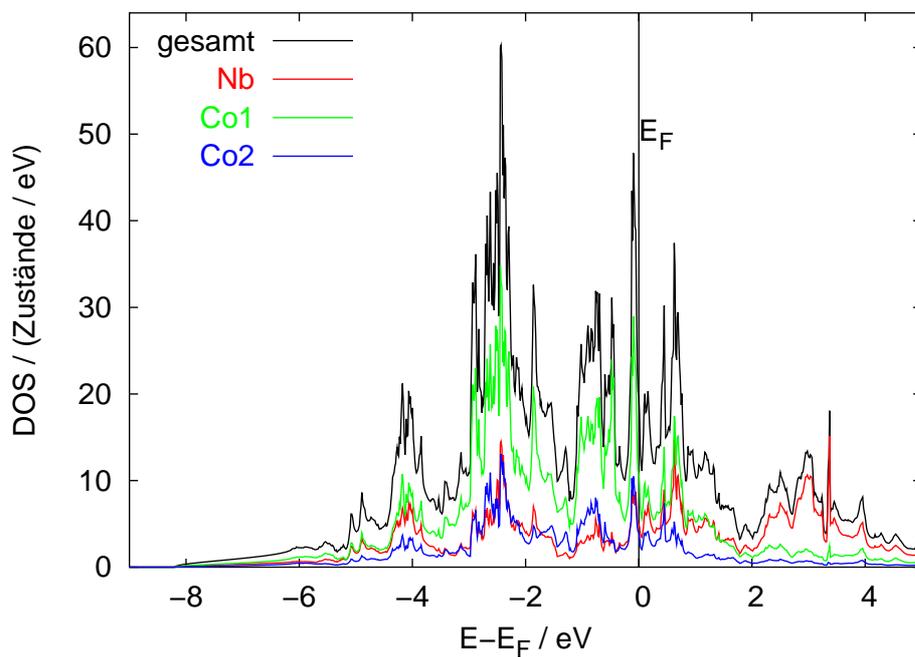


Abbildung 4.49: Elektronische Zustandsdichte pro Elementarzelle von C14-NbCo₂.

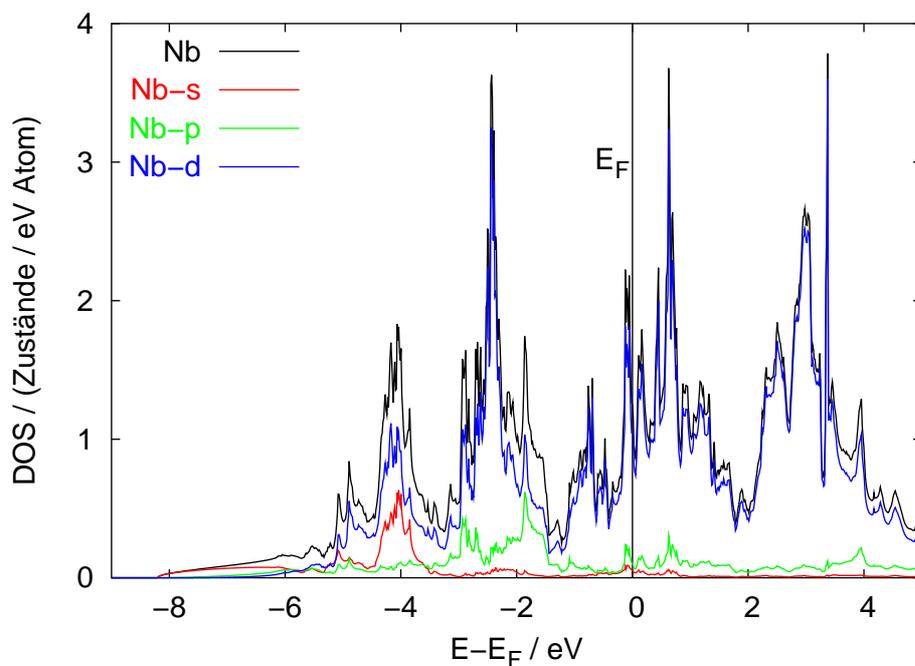


Abbildung 4.50: Partielle elektronische Zustandsdichte von Nb in C14-NbCo₂.

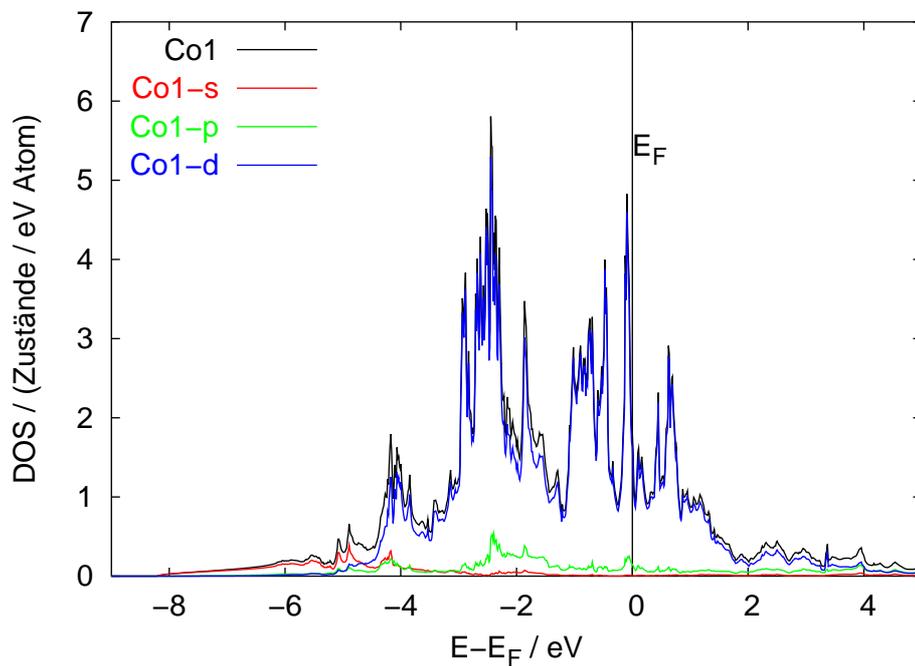


Abbildung 4.51: Partielle elektronische Zustandsdichte von Co1 in C14-NbCo₂.

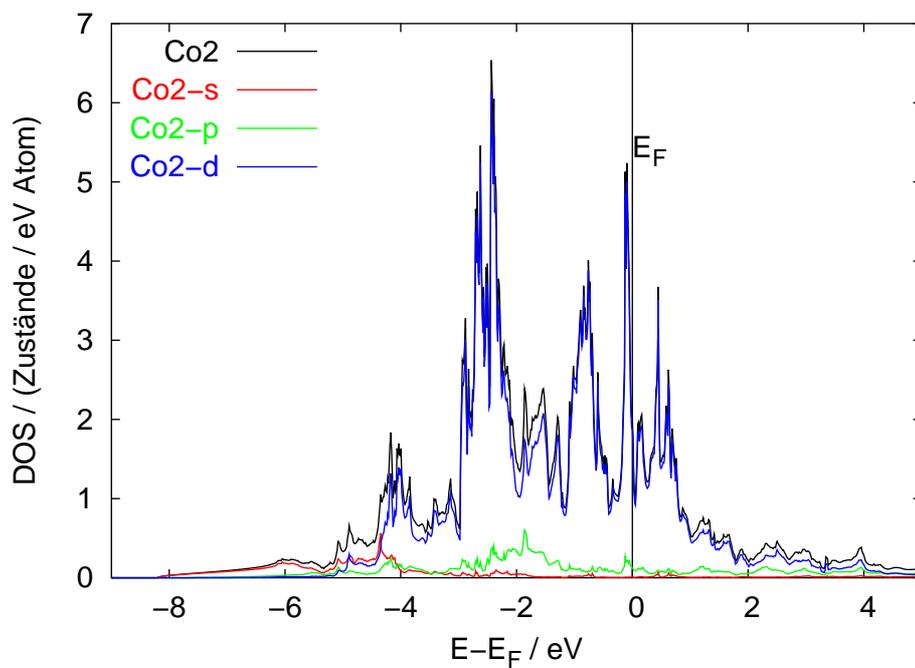


Abbildung 4.52: Partielle elektronische Zustandsdichte von Co2 in C14-NbCo₂.

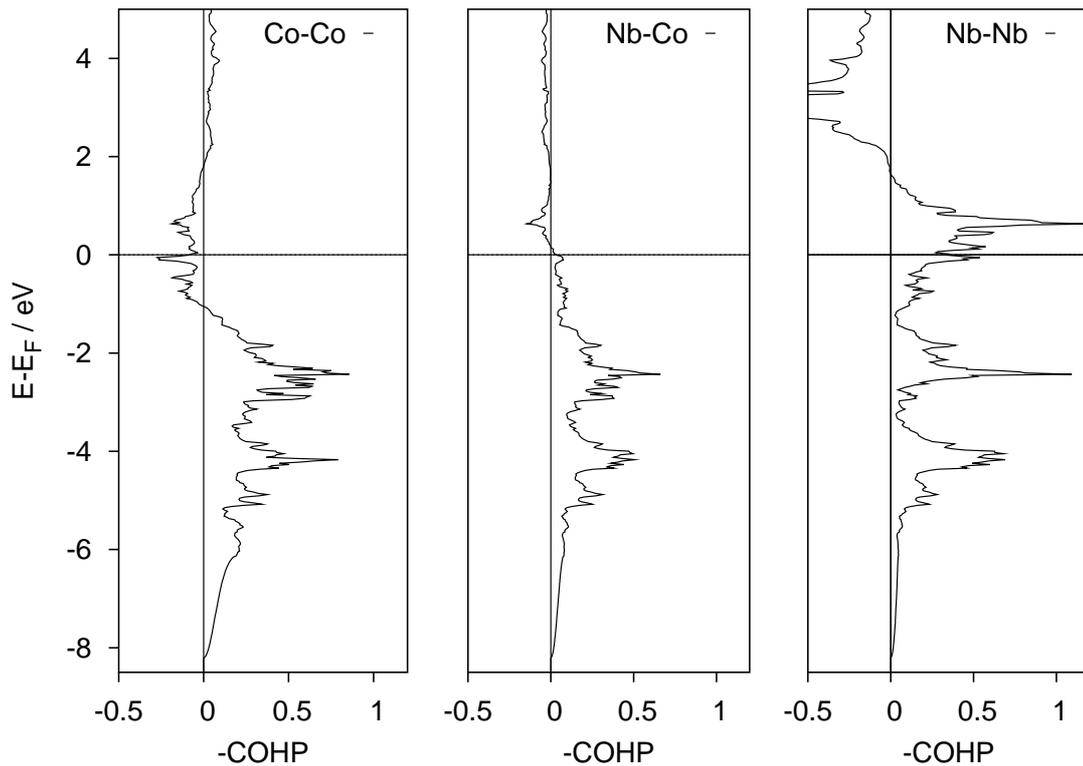


Abbildung 4.53: COHP-Diagramme der gemittelten Co–Co-, Nb–Co- und Nb–Nb-Bindungen in C14-NbCo₂ (COHP pro Zelle und Bindung).

Analyse der geometrischen Verzerrung mit Hilfe der COHP-Methode

Zur Analyse der geometrischen Verzerrung wird die chemische Bindung in folgenden Modellsystemen untersucht: (a) C14-NbCo₂ mit idealisierter Kristallstruktur (Atomlageparameter aus Tabelle 2.5, S. 22, ideales c/a -Verhältnis) und dem gleichen Molvolumen wie C15-NbCo₂ (Abschnitt 4.3.1, S. 128); (b) wie (a), aber mit dem Molvolumen von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) und (c) C14-NbCo₂ mit Atomlage- und Gitterparametern von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$). Für die Rechnungen (b) und (c) wurden dieselben Kugelradien für die jeweilige Atomsorte verwendet. Ausgewählte interatomare Abstände und integrierte COHP, $-ICOHP(E_F)$, sind in Tabelle 4.22 angegeben. Der Verlauf der $-ICOHP$ in Abhängigkeit von der Energie für die Abstände in Modell (b) ist in Abbildung 4.54 dargestellt.

Wie im Falle von C36-NbCo₂ sind die Co–Co-Bindungen stärker von einer Änderung des Volumens der Elementarzelle betroffen als die Nb–Nb-Bindungen. Da das Elementarzellenvolumen von Modell (b) größer ist als das von Modell (a) werden die $-ICOHP(E_F)$ der Co–Co-Bindungen um ca. 0,07 eV pro Zelle und Bindung kleiner, während die Nb–Nb-Bindungen nahezu unverändert bleiben. Die $-ICOHP(E_F)$ der Nb–Co-Bindungen, die nicht in der Tabelle angegeben sind, nehmen um 0,04 eV pro

Tabelle 4.22: Interatomare Abstände d (in pm) und $-\text{ICOHP}(E_F)$ (in eV pro Zelle und Bindung) in C14-NbCo₂-Modellstrukturen.

Bindung	Modell (a) ^a		Modell (b) ^b		Modell (c) ^c	
	d	$-\text{ICOHP}$	d	$-\text{ICOHP}$	d	$-\text{ICOHP}$
B_{11}^u	239,6	1,67	241,2	1,61	237,1	1,69
B_{11}^c	239,6	1,51	241,2	1,44	246,2	1,34
B_{12}	239,6	1,58	241,2	1,51	242,3	1,51
A_{11}^z	293,5	1,23	295,4	1,22	290,2	1,29
A_{11}^{xy}	293,5	1,26	295,4	1,26	297,2	1,23

^a $a = 479,25$ pm, $c = 782,61$ pm, $c/a = 1,6330 \approx \sqrt{8/3}$.

^b $a = 482,37$ pm, $c = 787,70$ pm, $c/a = 1,6330$.

^c $a = 483,29$ pm, $c = 784,69$ pm, $c/a = 1,6236$.

Zelle und Bindung ab.

Ähnlich wie in C36-NbCo₂ geben die $-\text{ICOHP}(E_F)$ der Co–Co-Bindungen in den idealen Kristallstrukturen (Modelle a und b) bereits Anhaltspunkte für eine mögliche Verzerrung der Kagomé-Netze und den daraus resultierenden Verlauf der interatomaren Abstände: Für die $-\text{ICOHP}(E_F)$ gilt $B_{11}^c < B_{12} < B_{11}^u$; dieselbe Abfolge wird in der realen Kristallstruktur für die interatomaren Abstände beobachtet. In Abbildung 4.55 sind COHP-Diagramme für die Co–Co-Bindungen in C14-NbCo₂ (Modell b) dargestellt. Die COHP von B_{11}^u zeigt nahe -2 eV stark bindende Wechselwirkungen, während diese für B_{12} und insbesondere B_{11}^c deutlich schwächer ausgeprägt sind. Dies führt zu der in der ICOHP (Abb. 4.54) deutlich sichtbaren Aufspaltung der drei Wechselwirkungen. Andererseits sind die besetzten Zustände nahe E_F für B_{11}^u stärker antibindend als für B_{12} und B_{11}^c . Dieser Effekt ist zu klein um die Abfolge $B_{11}^c < B_{12} < B_{11}^u$ (auch oberhalb von E_F) zu ändern, aber die Differenz der ICOHP(E_F) dieser drei Bindungen nimmt ab. In Modell (c) ist die Differenz der $-\text{ICOHP}(E_F)$ B_{11}^c und B_{11}^u größer als in der unverzerrten Kristallstruktur, während sich der Wert für die Wechselwirkung B_{12} gegenüber dem in Modell (b) trotz des größeren Abstands nicht verändert.

Aus den $-\text{ICOHP}(E_F)$ der Bindungen in der A-Teilstruktur kann die Tendenz zu der in der realen Kristallstruktur beobachteten Verzerrung nicht abgeleitet werden. Die $-\text{ICOHP}(E_F)$ der Wechselwirkungen A_{11}^{xy} und A_{11}^z ist für die drei untersuchten Modelle gleich. Die COHP-Diagramme der beiden Nb–Nb-Wechselwirkungen sind in Abbildung 4.56 dargestellt. Die Kurven weisen unterhalb von E_F keinerlei deutliche Unterschiede auf, so dass die ICOHP dieser beiden Wechselwirkungen in diesem Energiebereich sehr ähnliche Werte annehmen. Darüber hinaus zeigen die Nb–Nb-Wechselwirkungen eine geringe Abhängigkeit vom interatomaren Abstand

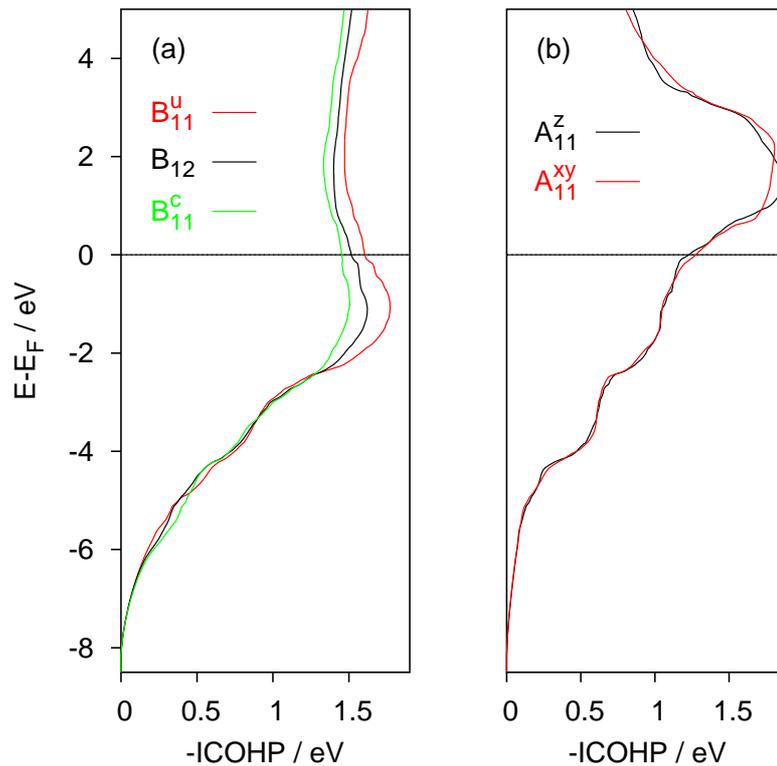


Abbildung 4.54: $-ICOHP(E)$ für (a) Co–Co-Bindungen und (b) Nb–Nb-Bindungen in C14-NbCo₂ (Modell b): Während sich die drei unterschiedlichen Co–Co-Bindungen oberhalb von ca. -2 eV deutlich unterscheiden, zeigen die Kurven der beiden Nb–Nb-Bindungen bis ca. $+1$ eV nahezu denselben Verlauf.

(vgl. die Werte für Modell (a) und (b) in Tabelle 4.22). Die Unterschiede in den Nb–Co-Wechselwirkungen zwischen Modell (b) und (c) liegen bei maximal $0,01$ eV pro Zelle und Bindung. Die Verzerrung wird also im wesentlichen durch die stärksten Bindungen, Co–Co, bestimmt³⁰⁾, deren ICOHP darüber hinaus am stärksten von den interatomaren Abständen abhängen.

Analyse der Verzerrungen in C14-NbCo₂ mit Hilfe der FPLO-Methode

Wie im Fall von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) zeigen die unterschiedlichen Werte der $-ICOHP(E_F)$ für die verschiedenen Bindungen eine Möglichkeit der Verzerrung der Kristallstruktur, insbesondere der *B*-Teilstruktur. Für die *A*-Teilstruktur widersprechen die aus Betrachtungen der $-ICOHP(E_F)$ ableitbaren Tendenzen den beobachteten interatomaren Abständen. Die $-ICOHP(E_F)$ können zwar als Indikator unterschiedlicher Bindungsstärken angesehen werden, aber es ist unmöglich,

³⁰⁾Ein weiterer Faktor ist in diesem Zusammenhang die Multiplizität der Wechselwirkungen. Während pro Formeleinheit sechs Co–Co-Bindungen zur Bandstrukturenergie beitragen sind es nur zwei Nb–Nb-Bindungen.

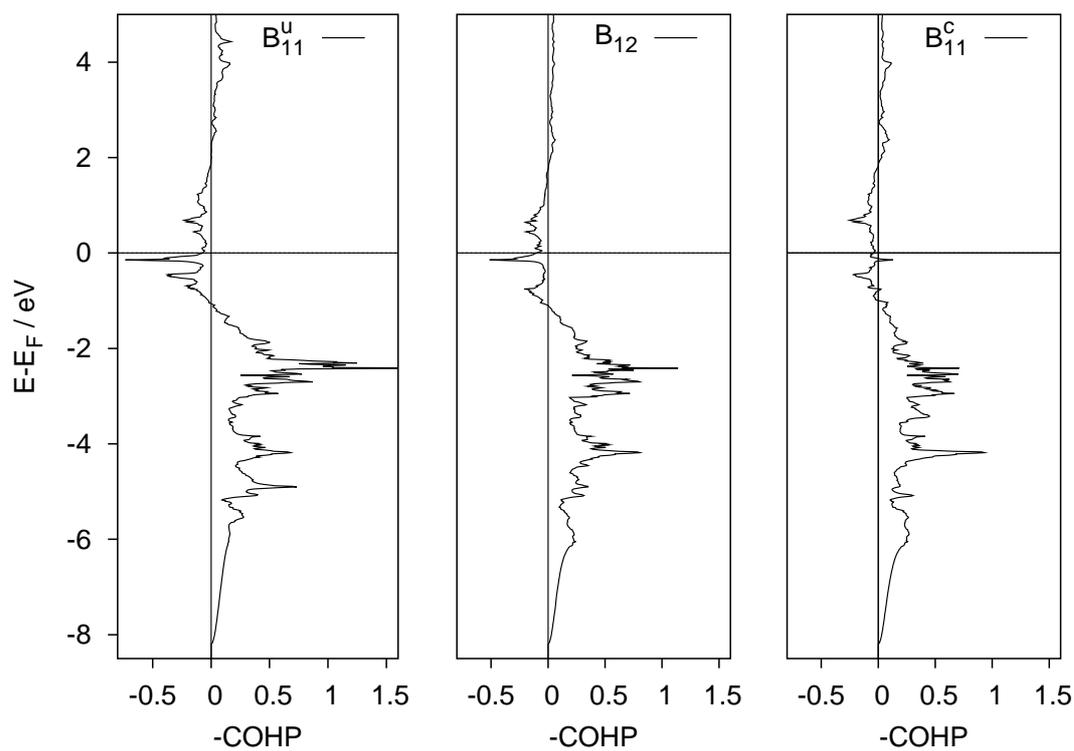


Abbildung 4.55: COHP-Diagramme für Co–Co-Bindungen in C14-NbCo₂ mit idealisierter Kristallstruktur (Modell (b), COHP pro Zelle und Bindung).

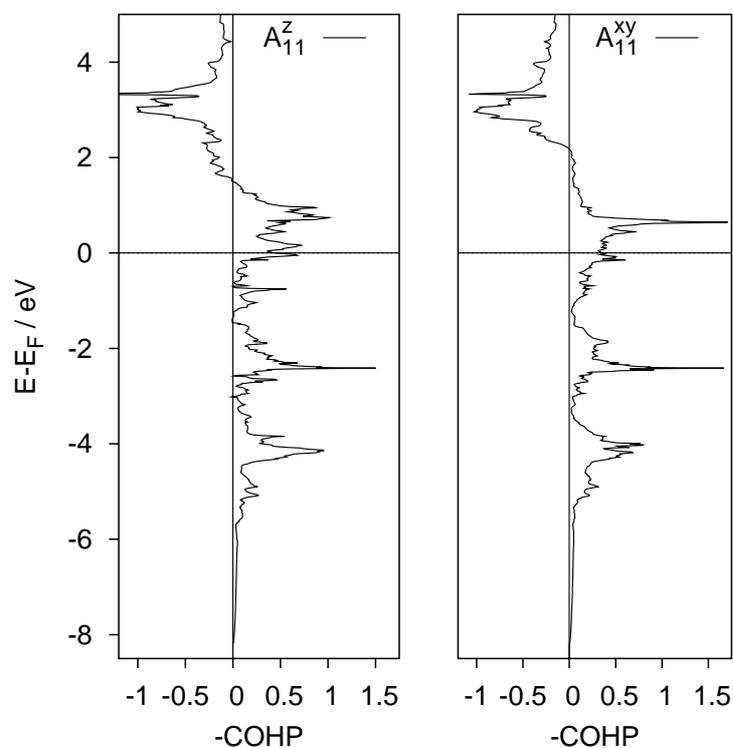


Abbildung 4.56: COHP-Diagramme für Nb–Nb-Bindungen in C14-NbCo₂ mit idealisierter Kristallstruktur (Modell (b), COHP pro Zelle und Bindung).

quantitative Vorhersagen über das Ausmaß der Verzerrung zu treffen oder vorherzusagen, ob eine Verzerrung überhaupt beobachtet werden wird. Um die Verzerrungen zu quantifizieren wurden Berechnungen der Gesamtenergie für verzerrte und unverzerrte C14-NbCo₂-Modellstrukturen mit der FPLO-Methode durchgeführt. Hierzu wurde ausgehend (a) von idealisiertem C14-NbCo₂ mit dem Molvolumen von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) und (b) von C14-NbCo₂ mit den Gitterparametern und Atomlageparametern von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) die Gesamtenergie durch Variation der Variablen c/a , $x(\text{Co1})$ und $z(\text{Nb})$ bei konstantem Volumen der Elementarzelle minimiert. Ausgewählte interatomare Abstände sind in Tabelle 4.23 gegenübergestellt.

Tabelle 4.23: Interatomare Abstände (in pm) in den idealen und optimierten Kristallstrukturen von C14-NbCo₂ und C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$).

Abstand	Symbol	C14-NbCo ₂ (ideal) ^a	C14-NbCo ₂ (optimiert) ^b	C14-Nb _{1+x} Co _{2-x} ($x = 0,07$) ^c
Co1–Co1	B_{11}^u	241,2	240,8	237,1
	B_{11}^c	241,2	241,8	246,2
Co1–Co2	B_{12}	241,2	241,2	242,3
Nb1–Nb1	A_{11}^z	295,4	291,0	290,2
	A_{11}^x	295,4	296,9	297,2

^a $a = 482,37$ pm, $c = 787,70$ pm, $c/a = 1,6330 \approx \sqrt{8/3}$.

^b $a = 482,66$ pm, $c = 786,75$ pm, $c/a = 1,6300$.

^c $a = 483,29$ pm, $c = 784,69$ pm, $c/a = 1,6236$.

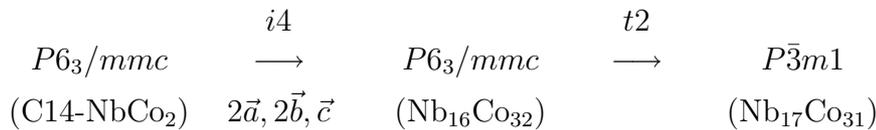
Die optimierte Struktur von C14-NbCo₂ ist um 186 J/mol NbCo₂ stabiler als die idealisierte Struktur, während die Energie von C14-NbCo₂ mit den Atomlage- und Gitterparametern von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) und stöchiometrischer Zusammensetzung um 660 J/mol höher liegt als die der idealisierten Struktur.

Die Nb–Nb–Abstände in der optimierten Kristallstruktur sowie das c/a -Verhältnis sind in Richtung der experimentell beobachteten Werte verschoben, sie erreichen sie aber nicht. Während die Nb–Nb–Abstände bis auf etwa 1 pm Abweichung reproduziert werden, bleiben die Co–Co–Abstände im Rahmen der numerischen Genauigkeit bezüglich der Werte in der idealen Kristallstruktur unverändert. Auch für C36-NbCo₂ (s. S. 115) wurde eine im Vergleich zur experimentell beobachteten zu geringe Verzerrung der Co-Teilstruktur beobachtet. Wie im Falle von C36-NbCo₂ können jedoch auch die für C14-NbCo₂ beobachteten Verzerrungen im Sinne einer bereits der stöchiometrischen Verbindung innewohnende Tendenz zur Verzerrung (zumindest der Nb-Teilstruktur) interpretiert werden, die durch Fehlordnung verstärkt wird.

Substitutionelle Fehlordnung Zur Beschreibung der substitutionellen Fehlordnung in C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) wurden zwei unterschiedliche Konzepte angewandt:

1. Eine geordnete Überstruktur, die eine ähnliche Zusammensetzung wie der untersuchte Kristall ermöglicht, wird mit Hilfe der konventionellen Bandstrukturrechnung untersucht
2. Mit Hilfe der CPA (*coherent potential approximation*)-Methode, die im FPLO-Programm implementiert ist wird über statistische Mischbesetzung einer Lage gemittelt

Eine geeignete Überstruktur von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) kann in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ mit den Gitterparametern $a = 2a_{C14}$ und $c = c_{C14}$ beschrieben werden:



Durch Verdoppelung von a werden aus der zweizähligen Co₂-Lage zunächst eine zwei- und eine sechszählige Lage erzeugt ($a \rightarrow ag$), die im zweiten Schritt in je zwei ein- und dreizählige Lagen aufspalten ($a \rightarrow ab, g \rightarrow ef$). Wird eine der beiden einzähligen Lagen (im hier diskutierten Modell 1a) mit Nb besetzt, so ergibt sich die Zusammensetzung Nb₁₇Co₃₁. Dies entspricht Nb_{1+x}Co_{2-x} mit $x = 0,0625$ oder 35,4 at.-% Nb. Die Atomlageparameter von Nb₁₇Co₃₁ sind im Anhang in Tabelle A.7 (S. 271) angegeben. Die Kristallstruktur von Nb₁₇Co₃₁ kann wie in Abbildung 4.57 dargestellt aus der Kristallstruktur von C14-NbCo₂ erhalten werden, wenn jedes zweite 3⁶-Netz aus Co-Atomen **a** durch ein modifiziertes Netz **a'** ersetzt wird. Die Elementarmasche eines 3⁶-Netzes (gestrichelte Linien) enthält einen Knoten. Durch Verdoppelung der a - und b -Achse erhält man die vierfache Elementarmasche (durchgezogene Linien), die es ermöglicht, 1/4 der Co-Atome geordnet durch Nb zu ersetzen.

Die Bandstrukturrechnungen an Nb₁₇Co₃₁ wurden mit Hilfe der LMTO-ASA-Methode durchgeführt. Die elektronischen Zustandsdichten der Überstruktur und von NbCo₂ mit den Atomlage- und Gitterparametern von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) sind in Abbildung 4.58 gegenübergestellt.

Die Substitution von insgesamt 1/32 (ca. 3 %) des Co durch Nb ändert die elektronische Zustandsdichte nicht wesentlich, führt aber dazu, dass die lokalen Maxima in der Zustandsdichte von Nb₁₇Co₃₁ weniger hohe Werte annehmen als in der Zustandsdichte von NbCo₂. Die Lage der Fermi-Energie ist in den beiden Zustandsdich-

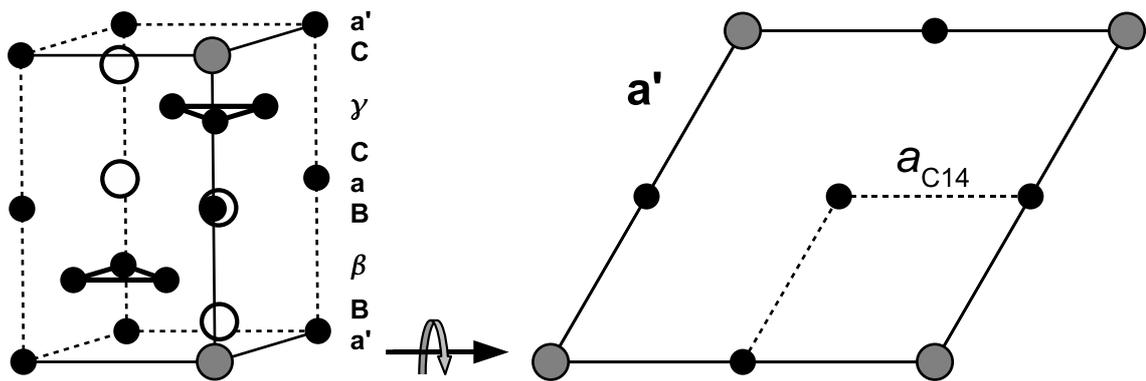


Abbildung 4.57: Die Kristallstruktur von Nb₁₇Co₃₁ (links ein Viertel der Elementarzelle) wird ausgehend von der C14-Struktur erhalten, indem jedes zweite Netz vom Typ \mathbf{a} durch das modifizierte Netz \mathbf{a}' (rechts) mit $a(\mathbf{a}') = 2a(\mathbf{a}) = 2a_{\mathbf{C}14}$ ersetzt wird (schwarz: Co, weiß: Nb, grau: Nb-Antistrukturatome).

ten nahezu gleich, obwohl die VEK von Nb₁₇Co₃₁ ($7,6 e^-/\text{Atom}$) geringer ist als die von NbCo₂ ($7,7 e^-/\text{Atom}$). Trotz des geringen Substitutionsgrades zeigt Nb₁₇Co₃₁ also kein *rigid-band*-Verhalten.

Die geordnete Überstruktur von Nb₁₇Co₃₁ erlaubt die Analyse lokaler Bindungsverhältnisse z. B. mit der COHP-Methode. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass mögliche lokale Verzerrungen im Bereich der Nb-Antistrukturatome in diesem Modell nicht berücksichtigt werden. Daher treten im Vergleich zum typischen Wert von ca. 280 pm sehr kurze (242,3 pm) Nb–Co-Abstände auf. Für die Berechnung der COHP wurden dieselben Atomkugelradien verwendet wie für die Rechnungen an NbCo₂ mit dem Molvolumen von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$).

Tabelle 4.24: Interatomare Abstände d (in pm) und gemittelte $-\text{ICOHP}(E_{\text{F}})$ (in eV pro Zelle und Bindung) in Nb₁₇Co₃₁.

Bindung	d	$-\text{ICOHP}$	Bindung	d	$-\text{ICOHP}$
B_{11}^u	237,1	1,72	A_{11}^z	290,2	1,31
B_{11}^c	246,2	1,34	A_{11}^{xy}	293,5	1,24
$B_{12}(\text{Co-Co})$	242,3	1,52			
$B_{12}(\text{Co-Nb})$	242,3	1,76	Nb–Nb@Co2	283,7	1,22

Die Substitution von Co durch Nb beeinflusst nicht nur die Wechselwirkungen zwischen Co oder Nb und Nb-Antistrukturatomen, sondern auch die Wechselwirkungen, die nur mittelbar von der Substitution betroffen sind. So werden die $-\text{ICOHP}(E_{\text{F}})$ insbesondere von B_{11}^u und A_{11}^z im Vergleich zu den entsprechenden Werten in C14-NbCo₂ (Modell c) geringfügig größer, während die übrigen Wechselwirkungen etwa gleich bleiben. Obwohl ein quantitativer Vergleich der $-\text{ICOHP}(E_{\text{F}})$

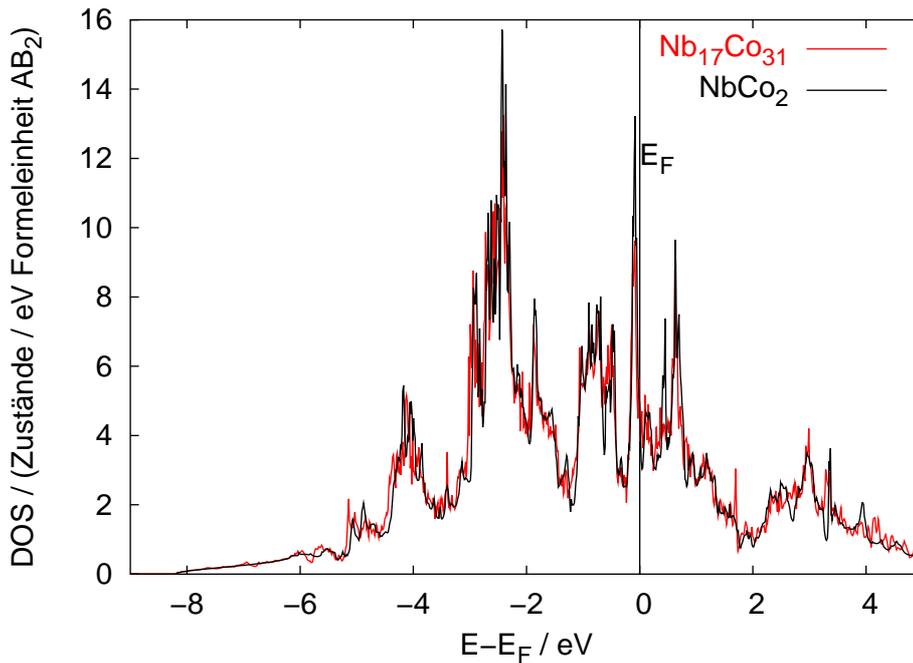


Abbildung 4.58: Elektronische Zustandsdichte von C14-NbCo₂ und von einer Überstruktur mit der Zusammensetzung Nb₁₇Co₃₁.

aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung nicht möglich ist, zeigen die beobachteten Tendenzen, dass die Verzerrung sowohl der *A*- als auch der *B*-Teilstruktur eher vergrößert denn vermindert wird.

Die elektronische Struktur von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} unter Berücksichtigung der statistischen Mischbesetzung der Co₂-Lage wurde mittels CPA mit der FPLO-Methode berechnet. Hierzu wurde die idealisierte Kristallstruktur mit dem Molvolumen von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) verwendet. In Abbildung 4.59 werden die elektronischen Zustandsdichten von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} mit $x = 0$, $x = 0,04$ und $x = 0,06$ (Substitution auf der Co₂-Lage) verglichen.

Nahe E_F nimmt die Zustandsdichte mit steigendem Substitutionsgrad geringfügig ab, wobei sich die Lage des Peaks unterhalb von E_F nicht verändert. Die Unterschiede weiter unterhalb von E_F sind deutlicher ausgeprägt: Das Maximum der Zustandsdichte nimmt deutlich ab, ebenso die Tiefe der Pseudo-Bandlücke bei $-1,2$ eV. Stattdessen bildet sich eine neue Pseudo-Bandlücke bei ca. -2 eV aus. Darüber hinaus tritt unterhalb von -5 eV eine Bandlücke auf, die mit steigendem Substitutionsgrad breiter wird und sich zu niedrigeren Energien verschiebt. Die Bandbreite des Valenzbandes nimmt mit steigendem Substitutionsgrad zu. Während die Zustandsdichte der Überstruktur Nb₁₇Co₃₁ der von C14-NbCo₂ stark ähnelt, führt die Substitution in der CPA zu deutlichen Unterschieden. Der Substitutionsgrad ist in beiden Fällen vergleichbar (Nb₁₇Co₃₁: $x = 0,625$, CPA: $x = 0,06$).

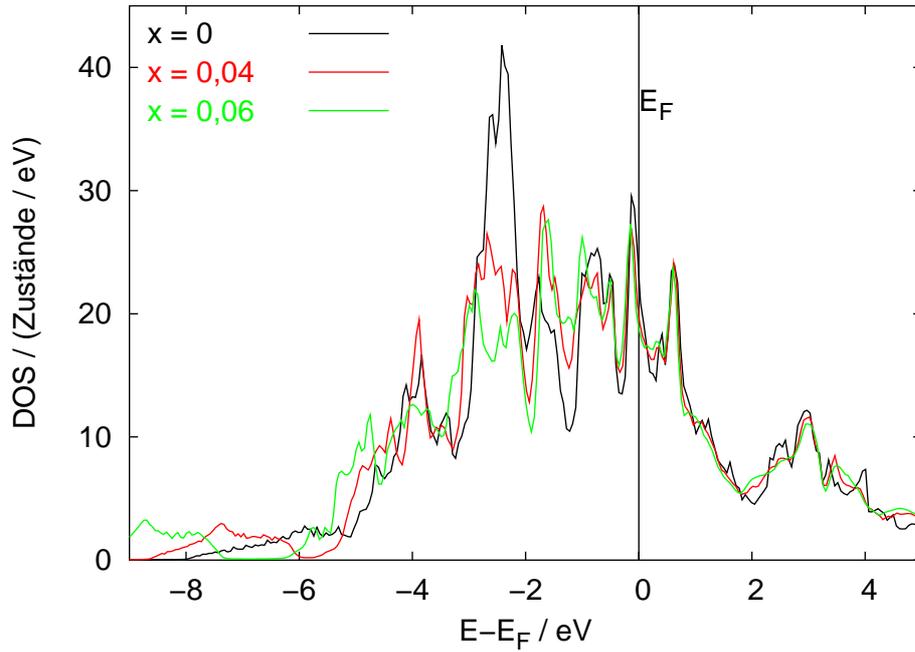


Abbildung 4.59: Elektronische Zustandsdichte (FPLO-CPA) pro Elementarzelle von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} mit $x = 0$, $x = 0,04$ und $x = 0,06$.

Die Gesamtenergie von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} wurde für die Substitutionsgrade $x = 0,02$ und $x = 0,04$ berechnet. Dabei wurde Co sowohl auf der Lage Co1 ($6h$) als auch auf Co2 ($2a$) teilweise durch Nb substituiert. Die Energiedifferenzen dieser beiden Strukturen betragen $\Delta E = E(\text{Nb}@6h) - E(\text{Nb}@2a) = 0,15 \text{ eV/Atom}$ ($43 \text{ kJ/mol C14-Nb}_{1+x}\text{Co}_{2-x}$) für $x = 0,02$ und $\Delta E = 0,57 \text{ eV/Atom}$ ($165 \text{ kJ/mol C14-Nb}_{1+x}\text{Co}_{2-x}$) für $x = 0,04$.

Die Gesamtenergie der Struktur, in der Co auf der Co2-Lage ($2a$) durch Nb substituiert wird ist für beide Substitutionsgrade signifikant niedriger als der entsprechende Wert für Substitution auf der Lage Co1 ($6h$). Die Differenz wächst mit steigendem Substitutionsgrad, d. h. die Struktur mit Nb auf der Co1-Lage wird durch weitere Substitution destabilisiert. Für Substitutionsgrade $> 0,04$ können keine zuverlässigen Werte für die Gesamtenergie angegeben werden, da der Basissatz nicht optimiert werden konnte. Aufgrund der Ergebnisse für kleine Substitutionsgrade ist jedoch zu erwarten, dass Nb auf der Co2-Lage auch für größere x die stabilere Struktur ist. Somit stehen die Ergebnisse der Rechnungen mit dem experimentell beobachteten Substitutionsmuster im Einklang. Die Verzerrungen der A- und B-Teilstruktur gehen mit sehr kleinen Änderungen der Gesamtenergie einher, die kleiner sind als die numerische Genauigkeit der FPLO-CPA-Methode. Daher wurden diese Verzerrungen mit dieser Methode für verschiedene Substitutionsgrade nicht untersucht.

Analyse der unterschiedlichen Besetzung der Co-Lagen mit Nb nach dem DFSO-Konzept Unter Berücksichtigung der Zähligkeit der im C14-Strukturtyp besetzten kristallographischen Lagen kann die Formel von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) auch als Nb₄Co₆(Nb_ξCo_{1-ξ})₂ mit $\xi = 2x$ geschrieben werden. Von den beiden kristallographischen Lagen in der *B*-Teilstruktur wird nur eine gemischt besetzt, so dass die Verbindung streng genommen nicht den Kriterien des DFSO-Konzepts genügt. Elektronische Ursachen für die Mischbesetzung nur einer Lage werden daher mit Hilfe des DFSO-Konzeptes in verallgemeinerter Form (topologische Ladungsstabilisierung) analysiert.

Als Modellsystem wurde NbCo₂ mit den Atomlage- und Gitterparametern von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) verwendet. Für 91 Valenzelektronen pro Zelle, entsprechend $x = 0,06$, ergeben sich die AOP von Co1 und Co2 zu $9,74e^- / \text{Atom}$ und $9,61e^- / \text{Atom}$. Die negative Partialladung des Co, die auch mit der topologischen Analyse der Elektronendichte von C36-NbCo₂ (vorheriger Abschnitt) im Einklang steht, zeigt dass Co in C14-NbCo₂ die elektronegativere Komponente ist. Demzufolge ist nach dem DFSO-Konzept zu erwarten, dass Nb die Co2-Lage bevorzugt besetzt. Experimentell wird gefunden, dass Nb ausschließlich die Co2-Lage besetzt. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass nach dem DFSO-Konzept die Besetzung der konkurrierenden Lagen nicht *quantitativ* beschrieben wird; es sind bestenfalls qualitative Aussagen möglich (hier: der Nb-Anteil auf der Co2-Lage ist größer als der Nb-Anteil auf der Co1-Lage). Auch an dieser Stelle sei angemerkt, dass die experimentell beobachtete Besetzung der Co1- und Co2-Lage zwar bestätigt wird, aber eine Bewertung des Ergebnisses bisher nicht möglich ist.

Da im Falle von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) ein großes Atom ein kleines substituiert und die Koordinationspolyeder sich (wenigstens in der Anordnung der nächsten Nachbarn) unterscheiden ist anzunehmen, dass neben elektronischen auch geometrische Faktoren die Besetzung der Co2-Lage fördern. In Abschnitt 4.4.1 wurden einige Aspekte der Kristallstruktur diesbezüglich diskutiert.

4.4.4 Zusammenfassung

Im System Nb-Co bildet sich eine Laves-Phase mit C14-Struktur als Hochtemperaturphase oberhalb von ca. 1200 °C nahe der Zusammensetzung Nb₃₆Co₆₄ mit einem schmalen Homogenitätsbereich. Bei der Zusammensetzung NbCo₂ ist diese Phase nicht stabil. Sowohl mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als auch mittels Rietveld-Profilanpassung von Pulverdiffraktogrammen wird gezeigt, dass die Abweichung von der Zusammensetzung NbCo₂ durch die Substitution von Co durch überschüssiges Nb hervorgerufen wird. Leerstellen in der Co-Teilstruktur oder in-

terstitielle Nb-Atome werden nicht beobachtet. Diese Phase wird daher als C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} bezeichnet.

Die Kristallstruktur von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} zeigt deutliche Abweichungen vom Hartkugelmodell, die für die meisten Kristallstrukturen von C14-Laves-Phasen beobachtet werden (s. Abschnitt 2.2.9, S. 29). Die basalen Kanten der trigonalen Co₅-Bipyramiden sind gedehnt, während Kanten nicht überkappter Dreiecke in Kagomé-Netzen gestaucht sind. Der Strukturoptimierung mit der FPLO-Methode zufolge wird eine solche Verzerrung für C14-NbCo₂ nicht erwartet. Möglicherweise wird die Verzerrung durch *anti-site*-Defekte hervorgerufen.

Von den beiden kristallographischen Co-Lagen in der Kristallstruktur von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ist nur eine gemischt mit Nb und Co besetzt. Diese Lage entspricht den Spitzen der trigonalen Co₅-Bipyramiden. Berechnungen der Gesamtenergie zeigen, dass die Besetzung dieser Lage deutlich gegenüber der Besetzung der anderen Co-Lage (Kagomé-Netze) bevorzugt ist. Eine Verfeinerung der Auslenkungsparameter gibt Hinweise auf lokale Verzerrungen im Bereich der Nb- sowie der gemischt besetzten Co-Lage.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Co-reichem C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} geben keinerlei Hinweise auf eine Überstruktur, die auf eine geordnete Verteilung der Nb-Atome auf der Co-Lage zurückzuführen ist. Darüber hinaus wird nur eine geringe Stapelfehlerdichte beobachtet.

4.5 Vergleich der elektronischen Strukturen von NbCo₂ mit C14-, C15- und C36-Struktur

In Abbildung 4.60 sind die elektronischen Zustandsdichten von NbCo₂ mit C14-, C15- und C36-Struktur dargestellt. Den Rechnungen an den hexagonalen Polytypen liegen die entsprechenden idealisierten Kristallstrukturen zugrunde, so dass Unterschiede allein auf die unterschiedlichen Stapelfolgen zurückzuführen sind.

Die Zustandsdichten der drei Polytypen lassen sich in vier Bereiche unterteilen: Im Bereich unterhalb von -6 eV liegen Beiträge *s*-ähnlicher Zustände. Der sich anschließende Bereich bis -1,5 eV enthält das Maximum bei ca. -2,5 eV und wird durch *d*-Zustände bestimmt, die zu stark bindenden Co-Co-Wechselwirkungen führen. Der folgende Bereich ist durch eine Pseudo-Bandlücke vom vorhergehenden getrennt und beinhaltet Co-Co-antibindende Zustände. Der vierte Bereich schließlich beginnt oberhalb von 2 eV, er wird durch antibindende Nb-Majoritätsbänder bestimmt.

Trotz des ähnlichen Verlaufs unterscheiden sich die Zustandsdichten der drei Polytypen in einer Reihe von Merkmalen. Die Pseudo-Bandlücke verläuft in der

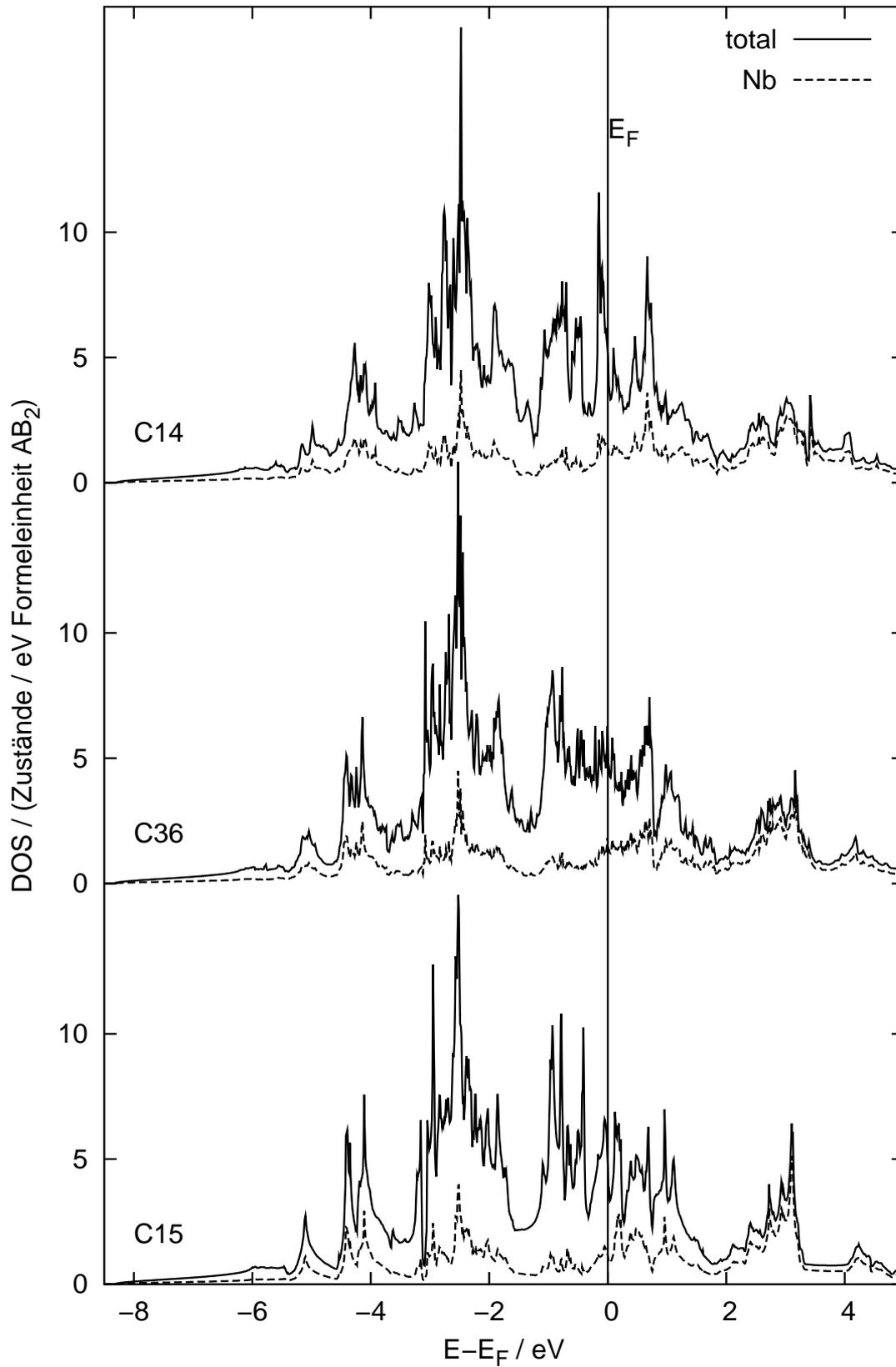


Abbildung 4.60: Elektronische Zustandsdichte von NbCo₂ mit C14-, C15- und C36-Struktur.

kubischen Modifikation am glattesten, in den hexagonalen Polytypen ist sie strukturierter und weniger breit. Im Allgemeinen weisen die Zustandsdichten deutliche Unterschiede in der Feinstruktur der für alle drei Polytypen klar erkennbaren vier Bereiche auf. Nach [32] führen diese Unterschiede und insbesondere der durch viele scharfe Maxima gekennzeichnete Verlauf der elektronischen Zustandsdichte zur zyklischen Variation der Polytypen mit der VEK.

Die Gesamtenergie von NbCo₂ mit C14-, C15- und C36-Struktur wurde als Funktion des Volumens der Elementarzelle berechnet. Die Rechnungen wurden nach der FP-LMTO-Methode (*full potential linear muffin-tin orbitals*) von Dr. A. ORMECI (MPI-CPfS) durchgeführt. In Abbildung 4.61 ist die Gesamtenergie gegen das mittlere Atomvolumen aufgetragen, um die Polytypen vergleichen zu können. Die Volumenabhängigkeit der Gesamtenergie wird jeweils durch eine Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung [246,247] dritter (C36) bzw. vierter (C14 und C15) Ordnung beschrieben, deren Parameter an die berechneten Gesamtenergien angepasst wurden. Der Nullpunkt der Energieskala ist die Energie der Struktur mit der niedrigsten Gesamtenergie (C36-NbCo₂). In Tabelle 4.25 sind das mittlere Atomvolumen im Energieminimum $V_{\text{Atom},0}$, die Gesamtenergie und der Kompressionsmodul $K^{31)}$ für die drei Strukturen angegeben.

Tabelle 4.25: Mittleres Atomvolumen, Gesamtenergie und Kompressionsmodul von NbCo₂ mit C14-, C15- und C36-Struktur.

Strukturtyp	$V_{\text{Atom},0} / (10^6 \text{ pm}^3)$	$E(V_{\text{Atom},0}) / \text{meV/Atom}$	$K(V_{\text{Atom},0}) / \text{GPa}$
C14	12,02	4,8	277
C15	12,01	0,5	277
C36	12,01	0	277

Für alle drei Strukturen liegt das Minimum der Gesamtenergie nahezu bei dem gleichen Atomvolumen. Das experimentell bestimmte mittlere Atomvolumen für NbCo₂ beträgt $13,01 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, das theoretische Gleichgewichtsvolumen ist somit um 7,7% kleiner. Eine solche Abweichung ist typisch für die in der Rechnung verwendete LDA-Näherung.

Für die C36-Struktur wird die niedrigste Gesamtenergie gefunden, so dass diese Struktur bei der Zusammensetzung NbCo₂ sowohl für das experimentelle als auch das theoretische Volumen stabil sein sollte. Die Energiedifferenz zwischen der C15- und der C36-Struktur beträgt jedoch nur 0,5 meV/Atom. Entsprechend der experimentellen Untersuchung des Phasendiagramms (s. Abschnitt 4.1, S. 81) ist die

³¹⁾ $K = -V \frac{\partial p}{\partial V}$, p : hydrostatischer Druck.

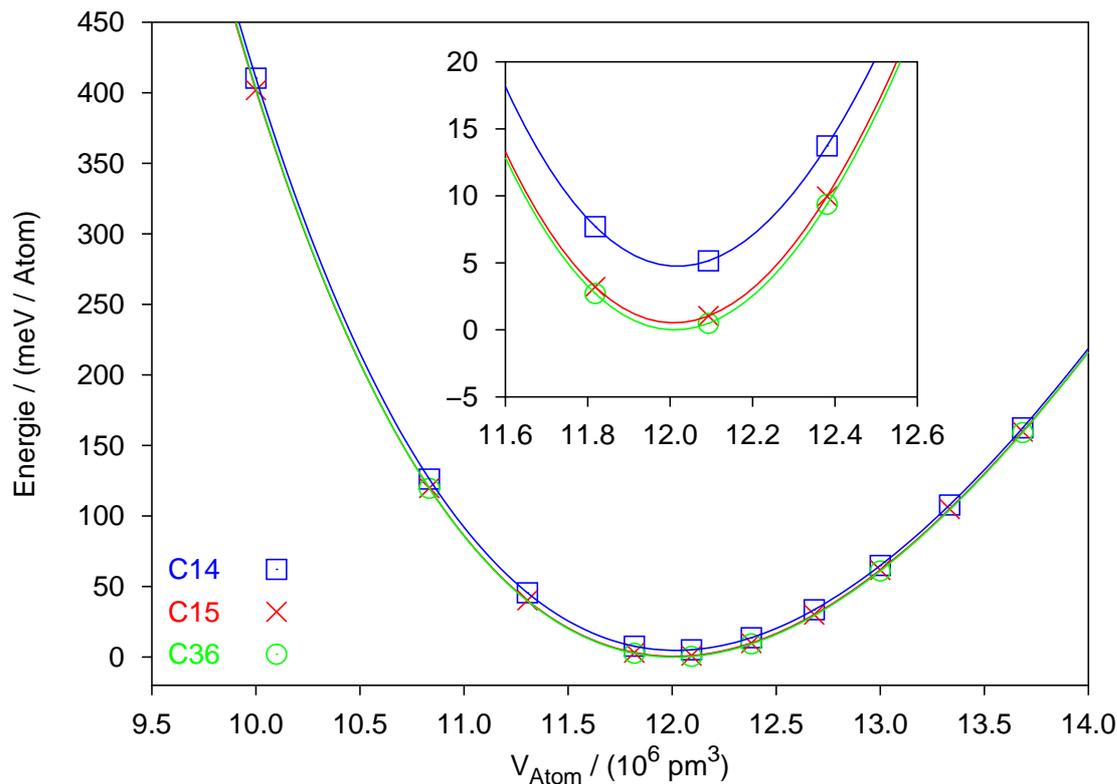


Abbildung 4.61: Gesamtenergie von NbCo_2 mit C14-, C15- und C36-Struktur als Funktion des mittleren Atomvolumens. Im Einschub ist der Bereich nahe der Minima dargestellt.

C15-Struktur bei der Zusammensetzung NbCo_2 im zugänglichen Temperaturbereich stabil.

Diese Diskrepanz kann möglicherweise auf die LDA-Näherung zurückgeführt werden, die wie bereits erwähnt ein zu kleines Gleichgewichtsvolumen liefert. Diese Verschiebung des Gleichgewichtsvolumens kann die Abfolge der untersuchten Strukturen auf der Energieachse ändern, insbesondere wenn die Energiedifferenz klein ist. Die GGA-Näherung führt zu Gleichgewichtsvolumina, die im Allgemeinen näher am experimentell beobachteten Volumen liegen. Eine Untersuchung der Gesamtenergie im Rahmen der GGA führt dann möglicherweise zu einem mit dem Experiment übereinstimmenden Ergebnis (C15 als stabile Struktur). Möglicherweise ist die Energiedifferenz zwischen C15 und C36 für NbCo_2 auch zu klein, d. h. die Energien von C15- und C36- NbCo_2 sind innerhalb der numerischen Genauigkeit der FP-LMTO-Methode gleich. Für andere Verbindungen, z. B. NbCr_2 , ist die Energiedifferenz zwischen der C15- und der C36-Struktur größer (s. unten).

Die Gesamtenergie für die C14-Struktur liegt $4,8 \text{ meV/Atom}$ über der der C36-Struktur. Auch diese Energiedifferenz ist im Vergleich mit anderen binären Laves-Phasen in Systemen der Übergangsmetalle gering. Für NbCr_2 beträgt die Ener-

giedifferenz $E(\text{C14})-E(\text{C15}) = 20 \text{ meV/Atom}$ [119] (ebenfalls mit der FP-LMTO-Methode berechnet). In [117] wurde die Phasenstabilität von NbCr₂ mit Hilfe von Rechnungen nach der FLAPW-Methode untersucht. Dabei wurden die Energiedifferenzen $E(\text{C14})-E(\text{C15}) = 19 \text{ meV/Atom}$ und $E(\text{C36})-E(\text{C15}) = 6 \text{ meV/Atom}$ bestimmt.

Die Volumenabhängigkeit der Gesamtenergie zeigt für die drei Strukturen nahezu denselben Verlauf, der Kompressionsmodul bei $V_{\text{Atom},0}$ beträgt 277 GPa für alle drei Strukturen.

Analyse der Bindungssituation mittels COHP Die COHP-Methode ist gut geeignet, die Bindungssituation in den drei Polytypen C14, C15 und C36 qualitativ zu vergleichen. Dabei wird für die Berechnungen der elektronischen Struktur der hexagonalen Phasen dasselbe Molvolumen der C15-Phase sowie die idealen Atomlagereparameter verwendet, so dass jeweils alle Nb–Nb-, Nb–Co- und Co–Co-Abstände, deren COHP analysiert wird, in allen Strukturen gleich groß sind. In Tabelle 4.26 sind die über die Nb–Nb-, Nb–Co- und Co–Co-Bindungen gemittelten $-\text{ICOHP}(E_{\text{F}})$ von NbCo₂ mit C14-, C15- und C36-Struktur angegeben.

Tabelle 4.26: Gemittelte $-\text{ICOHP}(E_{\text{F}})$ in eV pro Zelle und Bindung in NbCo₂ mit C14-, C15- und C36-Struktur.

Strukturtyp	Nb–Nb	Nb–Co	Co–Co
C14	1,264	1,181	1,583
C36	1,255	1,181	1,588
C15	1,245	1,183	1,593

Die gleiche Abfolge und die ähnlichen Zahlenwerte der $-\text{ICOHP}(E_{\text{F}})$ zeigen, dass die Bindungssituation im wesentlichen unverändert bleibt.

Die COHP-Methode eignet sich wie in den beiden vorhergehenden Abschnitten gezeigt zur Analyse der Verzerrung von Kagomé-Netzen β und γ in NbCo₂ mit C14- und C36-Struktur. An dieser Stelle sollen die für diese beiden Strukturtypen erhaltenen Ergebnisse verglichen werden. In Tabelle 4.27 sind die interatomaren Abstände in der realen Kristallstruktur sowie die $-\text{ICOHP}(E_{\text{F}})$ in der idealisierten Kristallstruktur mit dem Molvolumen von C15-NbCo₂ gegenübergestellt. Um den Vergleich zu erleichtern wurden auch die relativen Verzerrungen gemäß Gleichung 2.13 (S. 29) und analog die relativen Differenzen der $-\text{ICOHP}(E_{\text{F}})$ berechnet.

In beiden Strukturtypen sind die Unterschiede in den $-\text{ICOHP}(E_{\text{F}})$ -Werten nahezu gleich, so dass man für die stöchiometrischen Verbindungen ähnliche Verzerrungen erwarten würde. Tatsächlich wird in den verfeinerten Kristallstrukturen der

Tabelle 4.27: Co–Co-Bindungen in C14- und C36-NbCo₂: interatomare Abstände in der realen Kristallstruktur (in pm) und $-\text{ICOHP}(E_F)$ (in eV pro Zelle und Bindung) in der idealisierten Kristallstruktur.

Bindung	C14		C36	
	d	$-\text{ICOHP}$	d	$-\text{ICOHP}$
B_{11}^u	237,1	1,666	232,4	1,670
B_{11}^c	246,2	1,511	241,7	1,512
$\Delta B_{11} / \%$	3,77	-9,76	3,92	-9,93

C36- und der C14-Phase eine sehr ähnliche Verzerrung der Kagomé-Netze beobachtet. Diese können jedoch neben einer diesen Struktureinheiten inhärenten Tendenz zur Verzerrung auch durch die substitutionelle Fehlordnung sowie die damit verbundene veränderte VEK beeinflusst werden. Dennoch kann der Schluss gezogen werden, dass die B -Teilstrukturen sowohl des C14- als auch des C36-Typs im Allgemeinen zu Verzerrungen neigen. Die Analyse der Verzerrungen mit Hilfe der COHP wird in Abschnitt 2.2.9 (S. 29) auf einige weitere Laves-Phasen mit C14-Struktur ausgeweitet.

5 Laves-Phasen in den Systemen Nb–Cr, Nb–Mn und Nb–Fe

5.1 Das System Nb–Cr

5.1.1 Phasenanalyse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Nb–Cr-Legierungen mit Zusammensetzungen von 25 at.-% Nb bis 50 at.-% Nb hergestellt und charakterisiert. In *as-cast* untersuchten Reguli wurde sowohl die C14- als auch die C36-Phase beobachtet. In Abbildung 5.1 ist das Pulverdiffraktogramm einer Legierung der nominellen Zusammensetzung Nb₃₃Cr₆₆ im Gusszustand dargestellt. Die Lage der möglichen Reflexe ist eingezeichnet³²⁾.

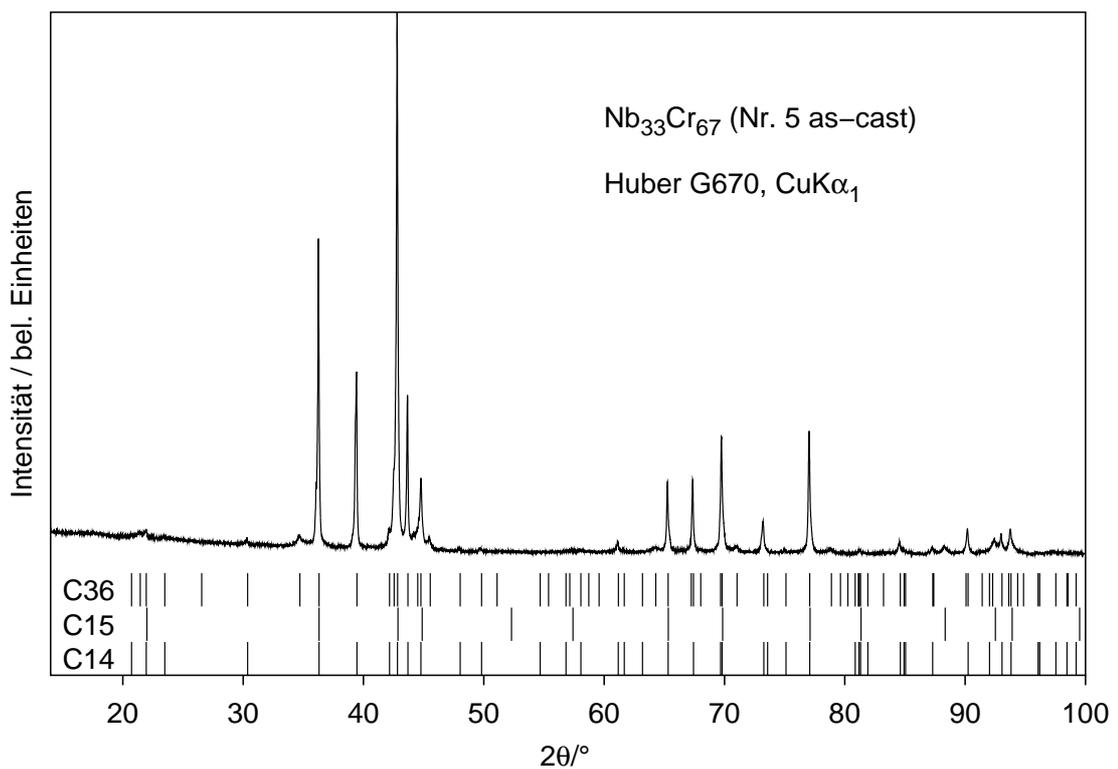


Abbildung 5.1: Pulverdiffraktogramm einer Legierung der nominellen Zusammensetzung Nb₃₃Cr₆₆ (Nr. 5) im Gusszustand. Die möglichen Reflexpositionen der C14-, C15- und C36-Struktur sind angezeigt.

Die Probe enthält ein Gemenge von drei Phasen mit C14-, C15- und C36-Strukturen. An Hand der Reflexintensitäten kann abgeschätzt werden, dass C14 und

³²⁾Zur Berechnung der Reflexpositionen verwendete Gitterparameter: C14: $a = 495,1$ pm, $c = 812,1$ pm; C15: $a = 699,16$ pm; C36: $a = 495,1$ pm, $c = 1612,3$ pm.

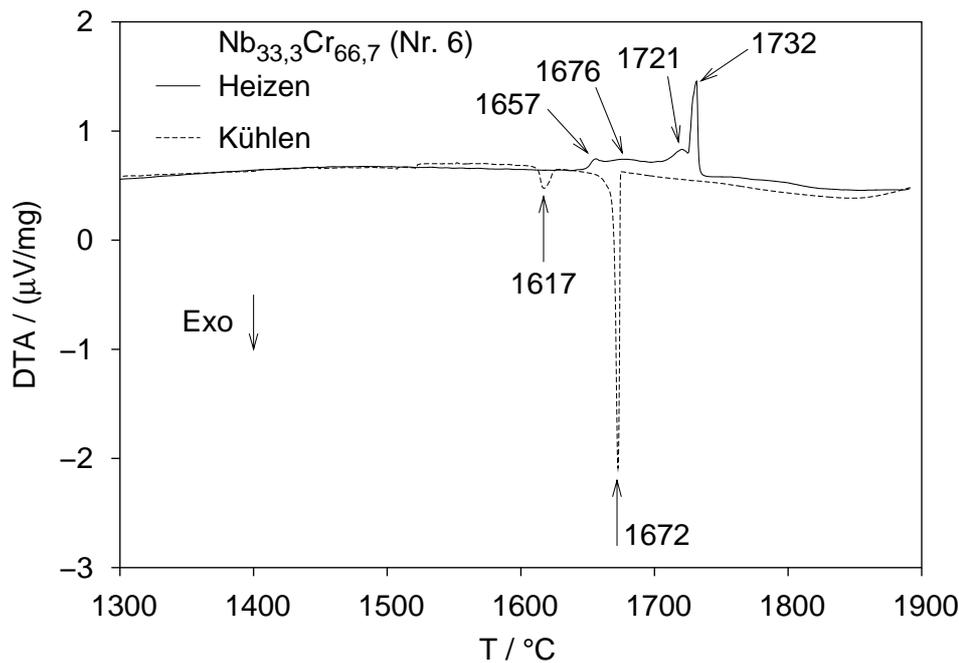


Abbildung 5.2: DTA-Kurven von Nb_{33,3}Cr_{66,7} (Nr. 6) nach Wärmebehandlung bei 1100°C mit Angabe der Peaktemperaturen (s. Text).

C15 den Großteil des Probenvolumens ausmachen und etwa im Volumenverhältnis 1:2 vorliegen, während die C36-Phase nur einige Prozent des Probenvolumens stellt. Nichtsdestotrotz sind die Reflexe der C36-Struktur im Beugungsbild klar zu erkennen.

In Abbildung 5.2 sind DTA-Kurven einer bei 1100°C wärmebehandelten Legierung der Zusammensetzung Nb_{33,3}Cr_{66,7} (Nr. 6, einphasig C15) dargestellt. In der DTA-Aufheizkurve kann das Signal bei 1657°C der Phasenumwandlung von C15 in eine Hochtemperaturmodifikation zugeordnet werden. Weitere Signale unterhalb des (vermutlich kongruenten) Schmelzpunktes bei 1732°C weisen auf weitere Reaktionen hin, an denen vermutlich eine zweiten Hochtemperaturphase beteiligt ist. Ausgehend von diesen vorläufigen Daten ist es nicht möglich festzulegen, ob die C14- oder die C36-Phase kongruent schmilzt und welche Phasengleichgewichte bei $T > 1600$ °C vorliegen. In [109] wird vorläufig angenommen, dass die C14-Phase kongruent schmilzt und der Stabilitätsbereich der C36-Phase zwischen dem der C15- und der C14-Phase liegt. Möglich ist jedoch auch, dass die C36-Phase kongruent schmilzt, wie es im System Ti–Cr beobachtet wird [175, 177].

Aufgrund der hohen Temperatur der Reaktionen, an denen die Hochtemperaturphasen beteiligt sind, wurde der Homogenitätsbereich allein der Raumtemperaturphase an wärmebehandelten Präparaten untersucht. Die Ergebnisse der Phasenanalyse bei 1100°C und 1500°C wärmebehandelter Nb–Cr-Legierungen sind in

Tabelle 5.1 zusammengefasst. Exemplarisch ist das Gefüge der bei 1100 °C wärmebehandelten Legierungen mit 30,0 (Nr. 2), 33,3 (Nr. 5) und 37,0 (Nr. 10) in Abbildung 5.3 dargestellt. Abbildung 5.4 zeigt den Verlauf des mittleren Atomvolumens der C15-Phase in Abhängigkeit von der Nb-Konzentration.

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Phasenanalyse wärmebehandelter Nb–Cr-Legierungen.

Nr.	Phasenbestand ^a	Nb-Gehalt (at.-%)			Gitterparameter <i>a</i> (C15) / pm
		nominell	ICP-OES	WDXS	
1100 °C					
1	C15 + Cr(Nb)	25,0			698,78(4)
2	C15 + Cr(Nb)	30,0		C15: 32,8(2)	698,75(4)
3	C15 + Cr(Nb)	31,0			698,85(4)
4	C15 + Cr(Nb)	32,0			698,86(4)
5	C15	33,0	33,0(3)		699,16(3)
6	C15	33,3	33,4(5)	34,5(4)	699,46(4)
7	C15	34,0	34,0(2)		699,94(2)
8	C15 + Nb(Cr)	35,0			700,36(3)
9	C15 + Nb(Cr)	36,0			700,28(4)
10	C15 + Nb(Cr)	37,0		C15: 34,3(1)	700,29(4)
11	C15 + Nb(Cr)	38,0			700,34(5)
12	C15 + Nb(Cr)	39,0			700,26(5)
13	C15 + Nb(Cr)	40,0			700,28(8)
14	C15 + Nb(Cr)	42,0			700,23(5)
15	C15 + Nb(Cr)	50,0			700,30(5)
1500 °C					
16	C15 + Cr(Nb)	25,0			698,55(4)
17	C15	33,3			699,37(7)
18	C15 + Nb(Cr)	40,0			701,70(4)

^aIn allen Legierungen treten Spuren einer weiteren Phase auf, s. Text. Bei 1100 °C wärmebehandelte Legierungen mit $x(\text{Nb}) > 0,34$ enthalten Spuren der C14-Phase.

Da nur wenige Datenpunkte innerhalb des Einphasenfeldes vorliegen und die Gitterparameter der zweiphasigen Präparate eine gewisse Streuung aufweisen, kann die Steigung der Geraden sowie die Schnittpunkte, die die Grenzen des Homogenitätsbereichs markieren, nur als Schätzung angesehen werden. Aus den Elementarzellvolumina der drei einphasigen Präparate (Nr. 6–8) wurde eine Ausgleichsgerade mit der Geradengleichung

$$V_{\text{EZ}}/10^6 \text{ pm}^3 = 115(9)x + 305(3) \quad (5.1)$$

bestimmt (x ist der Molenbruch von Nb). Durch Extrapolation ergibt sich der Homo-

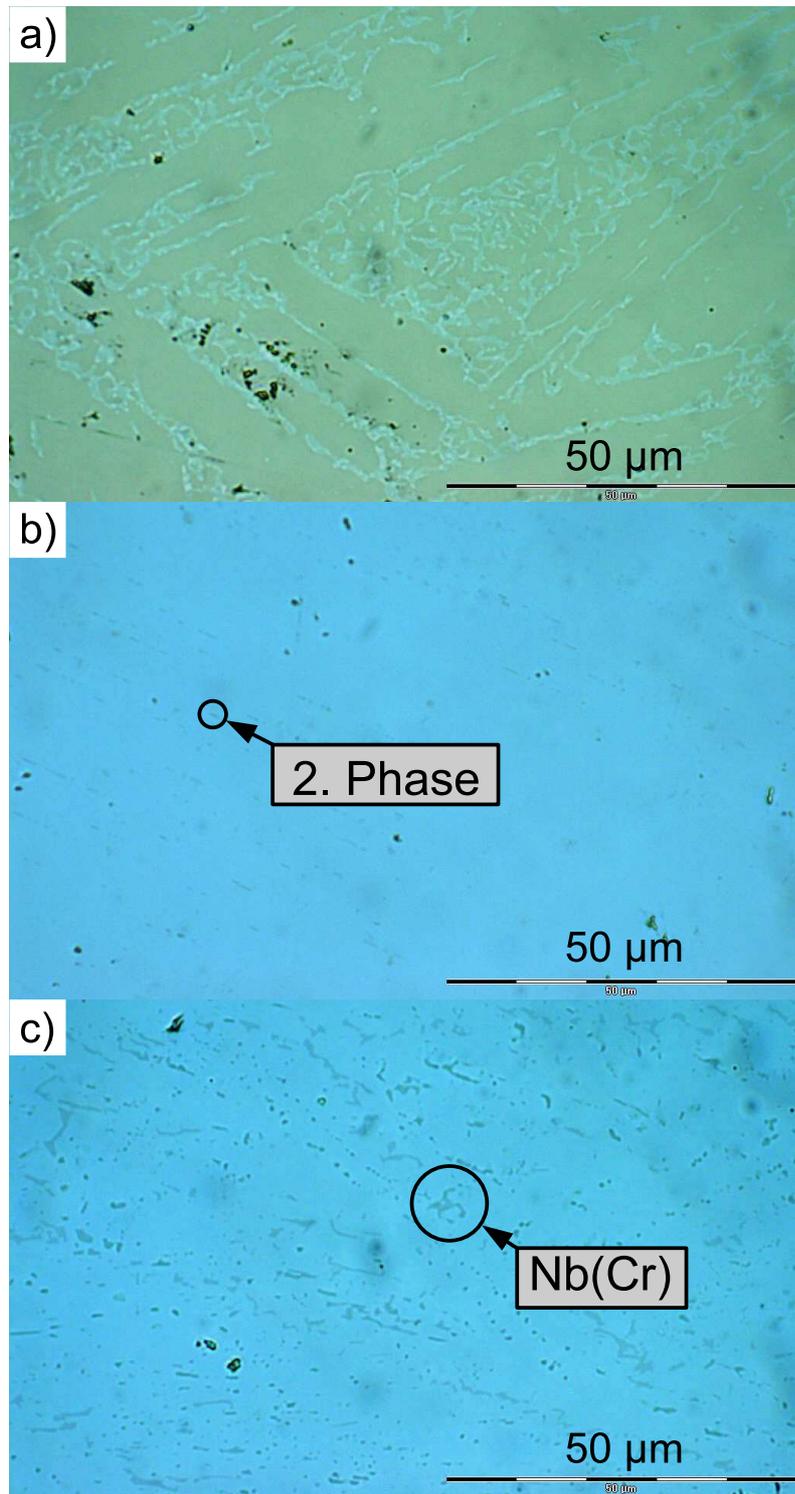


Abbildung 5.3: Gefüge von (a) $\text{Nb}_{30}\text{Cr}_{70}$ (Nr. 2): C15 + Cr(Nb) (hell); (b) $\text{Nb}_{33,3}\text{Cr}_{66,7}$ (Nr. 5): C15 + Spuren einer zweiten Phase; (c) $\text{Nb}_{37}\text{Cr}_{63}$ (Nr. 2): C15 + Nb(Cr).

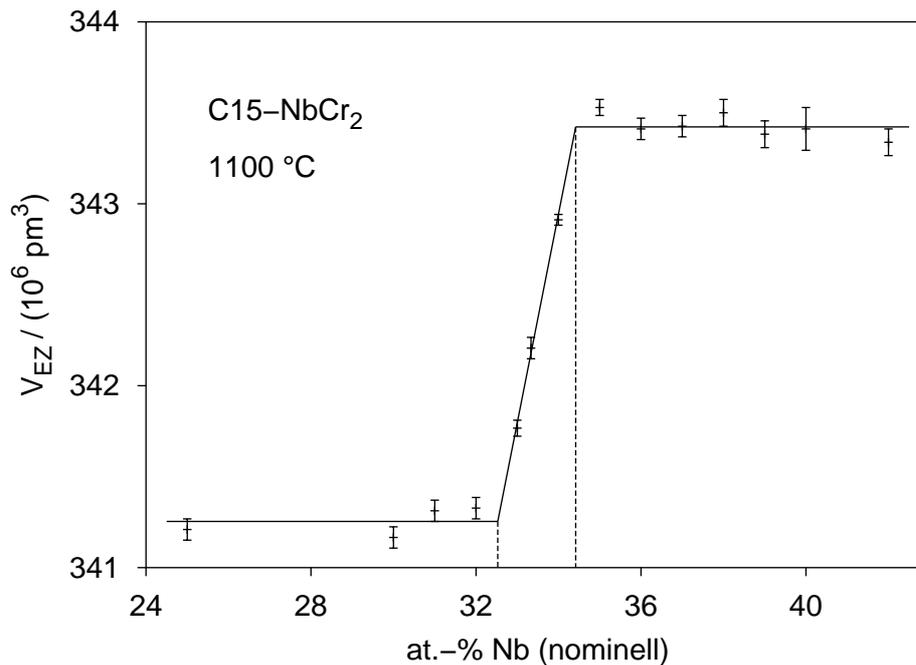


Abbildung 5.4: Verlauf des Elementarzellvolumens von C15-NbCr₂ bei 1100 °C in Abhängigkeit vom nominellen Nb-Gehalt der Legierung. Durch Extrapolation der Volumina in den Ein- und Zweiphasenfeldern kann ein Homogenitätsbereich von 32,5–34,4 at.-% Nb abgeschätzt werden.

genitätsbereich zu 32,5–34,4 at.-% Nb. Die mittels WDX-Spektroskopie bestimmten Grenzen des Homogenitätsbereichs von 32,8 und 34,3 at.-% Nb stimmen gut mit diesen Werten und dem beobachteten Phasenbestand überein, allerdings wird in für die Legierung der nominellen Zusammensetzung NbCr₂ (Nr. 6) mittels WDXS ein im Vergleich zur chemischen Analyse deutlich zu hoher Nb-Gehalt beobachtet. Aus der Phasenanalyse ergibt sich somit, dass der Homogenitätsbereich die Zusammensetzung NbCr₂ nahezu symmetrisch einschließt. In [109] wird die Breite des Homogenitätsbereichs der C15-Phase bei 1100 °C in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten mit 32,5(3)–34,3(5) at.-% Nb angegeben. In allen bei 1100 °C untersuchten Legierungen treten Spuren einer weiteren Phase auf, die sich vermutlich metastabil beim Abkühlen bildet (s. Abschnitt 5.4, S. 189). In den Pulverdiffraktogrammen der bei 1500 °C wärmebehandelten Proben wurden keine zusätzlichen Reflexe beobachtet. Insbesondere bei den Nb-reichen Legierungen wurden nach der Wärmebehandlung bei 1100 °C noch Reflexe der C14-Phase beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit C14 → C15 von der Zusammensetzung abhängt. Im Pulverdiffraktogramm der bei 1500 °C wärmebehandelten Nb-reichen Legierung (Nr. 18) werden keine Reflexe der C14-Phase beobachtet. Zukünftige Proben sollten daher zunächst bei 1500 °C gegläht und anschließend bei tieferer Temperatur wärmebehandelt werden.

Die Gitterparameter der bei 1500 °C wärmebehandelten Legierungen zeigen, dass der Homogenitätsbereich bei höheren Temperaturen breiter wird. Die Veränderung der Gitterparameter bezüglich der bei 1100 °C bestimmten ist in der Nb-reichen Legierung (Nr. 18) größer als in der Cr-reichen (Nr. 16). Wird für das Elementarzellenvolumen bei 1500 °C die Ausgleichsgerade nach Gleichung 5.1 verwendet, so ergibt sich ein Homogenitätsbereich von 32,2–36,2 at.-% Nb. Bei höheren Temperaturen ist der Homogenitätsbereich also asymmetrisch zur Nb-reichen Seite hin ausgedehnt. Die Gitterparameter der einphasigen Legierung NbCr₂ (Nr. 17) sind im Rahmen der Genauigkeit dieselben wie die der bei 1100 °C wärmebehandelten Legierung der gleichen Zusammensetzung (Nr. 6).

5.1.2 Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur von C15-NbCr₂

Die Kristallstruktur von C15-NbCr₂ wurde mittels Rietveld-Profilanpassung von Pulverdaten verfeinert. Die Reflexprofile wurden mit Hilfe von Pseudo-Voigt-Funktionen beschrieben, die Asymmetrie mit einer Berar-Baldinozzi-Funktion mit 4 Termen. Der Untergrund wurde mit Chebyshev-Polynomen mit 12 Koeffizienten angepasst.

In der Kristallstruktur von C15-NbCr₂ besetzen sowohl Nb- als auch Cr-Atome Lagen ohne freie Koordinaten, so dass nur Auslenkungsparameter und Besetzungsparameter verfeinert wurden. Die Verfeinerung der Besetzungsparameter gibt keinerlei Hinweise auf eine Mischbesetzung sowohl der Nb1- als auch der Cr1-Lage, so dass sie in den letzten Verfeinerungszyklen auf eins fixiert wurden. Gemessene und berechnete Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Tabelle 5.2 enthält kristallographische Daten, Atomlageparameter und isotrope Auslenkungsparameter. Interatomare Abstände sind in Tabelle 5.3 angegeben.

5.1.3 Elektrischer Widerstand von C15-NbCr₂

In Abbildung 5.6 ist der spezifische elektrische Widerstand $\rho(T)$ von NbCr₂ (Nr. 6) dargestellt.

Der geringe Restwiderstand von $3,9 \mu\Omega\text{cm}$ ist mit einer geringen Defektkonzentration vereinbar. Eine Nebenphase, die gleichmäßig über die gesamte Probe verteilt ist, beeinflusst die Leitfähigkeit offenbar nicht. Der temperaturabhängige Teil des elektrischen Widerstandes $\rho(300\text{ K}) - \rho_0$ ist mit $50,7 \mu\Omega\text{cm}$ etwa dreimal so groß wie der von NbCo₂, das ebenfalls mit C15-Struktur kristallisiert. Für NbCr₂ erhält man damit ein Restwiderstandsverhältnis von 14,0, was ebenfalls mit einer geringen Defektkonzentration im Einklang ist.

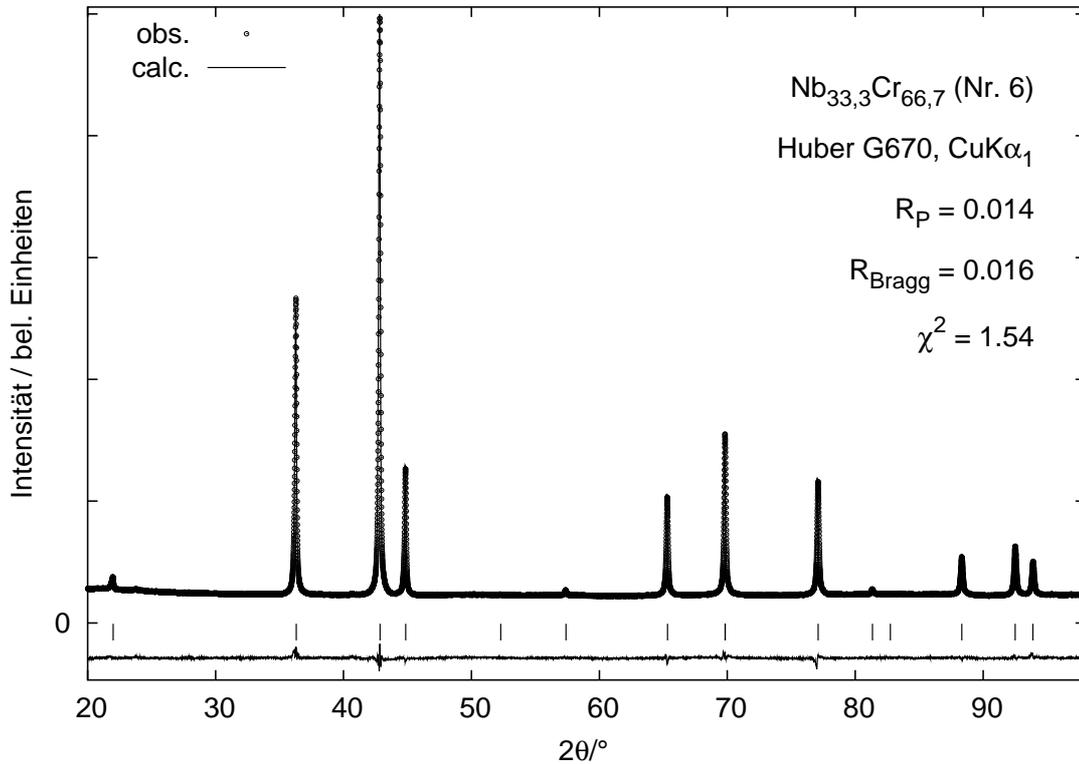


Abbildung 5.5: Gemessene (obs.) und berechnete (calc.) Pulverdiffraktogramme von C15-NbCr₂ (nominelle Zusammensetzung Nb_{33,3}Cr_{66,7}, Nr. 6).

Tabelle 5.2: Kristallographische Daten, Atomlageparameter und isotrope Auslenkungsparameter von C15-NbCr₂.

Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227), Origin Choice 2, $Z = 8$, $a = 699,46(4)$ pm ^a						
Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{pm}^2$	Occ.
Cr1	16d	0	0	0	161(8)	1
Nb1	8b	3/8	3/8	3/8	142(7)	1

^aKalibrierte Pulverdaten, s. Tab. 5.1, S. 169. Ergebnis der Rietveld-Profilanpassung: $a = 699,25(7)$ pm (unkalibrierte Daten).

Tabelle 5.3: Interatomare Abstände ($d < 310$ pm, in pm) in C15-NbCr₂.

Nb1	–	12	Cr1	289,98(2)	Cr1	–	6	Cr1	247,30(2)
		4	Nb1	302,88(2)			6	Nb1	289,98(2)

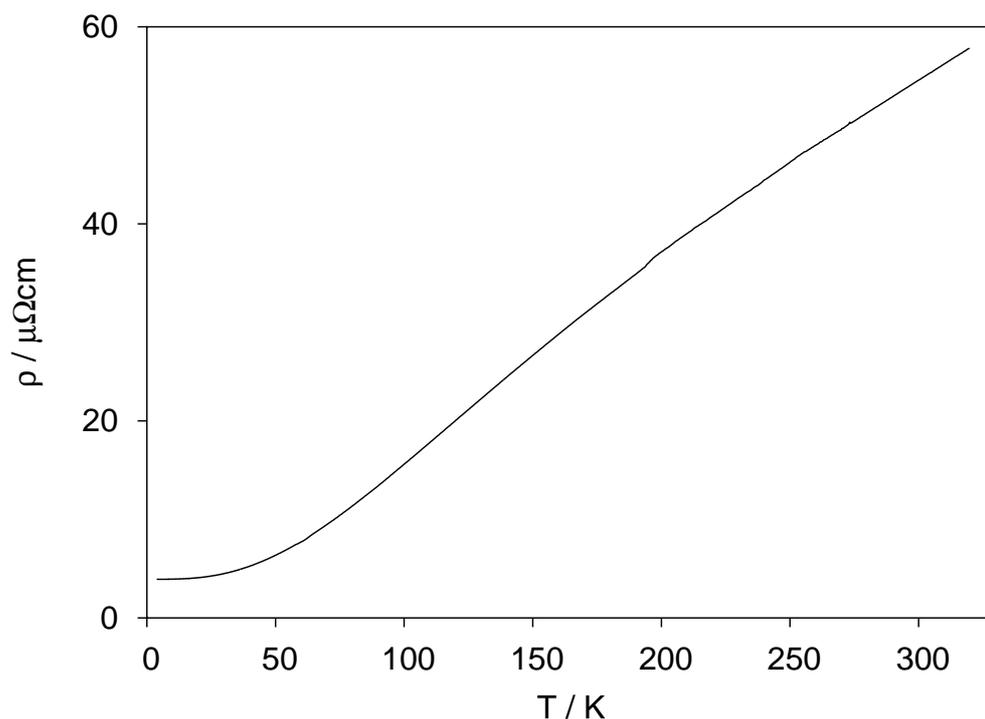


Abbildung 5.6: Spezifischer elektrischer Widerstand $\rho(T)$ von NbCr₂.

5.1.4 Zusammenfassung

Die Untersuchungen im System Nb–Cr konzentrieren sich auf die bei Raumtemperatur stabile Laves-Phase C15-NbCr₂. Der Homogenitätsbereich von C15-NbCr₂ bei 1500 °C und 1100 °C sowie der Verlauf der Gitterparameter innerhalb des Homogenitätsbereichs bei 1100 °C wurde neu bestimmt. Bei 1100 °C schließt der Homogenitätsbereich (32,5–34,4 at.-% Nb) die Zusammensetzung NbCr₂ nahezu symmetrisch ein, während der Homogenitätsbereich bei 1500 °C (ca. 32,2–36,2 at.-% Nb) asymmetrisch zur Nb-reichen Seite hin ausgedehnt ist.

Entgegen dem gegenwärtig akzeptierten Phasendiagramm wurde in *as-cast*-Proben auch eine C36-Phase pulverdiffraktometrisch nachgewiesen. Eine DTA-Untersuchung einer *as-cast*-Probe gibt ebenfalls Hinweise auf eine weitere Hochtemperaturphase neben der C14-Phase.

Für die Zusammensetzung C15-NbCr₂ wurde die Kristallstruktur mittels Rietveld-Profilanpassung verfeinert. Messungen des elektrischen Widerstandes dieser Probe zeigen einen geringen Restwiderstand und ein hohes Restwiderstandsverhältnis der polykristallinen Probe, was auf eine geringe Defektkonzentration hinweist.

5.2 Das System Nb–Mn

5.2.1 Phasenanalyse

Im System Nb–Mn wurden nur Mn-reiche Legierungen hergestellt und untersucht, vorrangig mit dem Ziel, Einkristalle von C14-Nb_{1-x}Mn_{2+x} darzustellen. Unterschiedliche Substitutionsgrade x konnten unter Ausnutzung des stark temperaturabhängigen Verlaufs der Solvuslinie durch Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen erzielt werden. Die Zusammensetzung wurde durch Verfeinerung der Besetzungsparameter an Hand von Einkristalldaten bestimmt (s. Abschnitt 5.2.2). Aus verschiedenen bei 1100 °C wärmebehandelten Legierungen wurden drei Kristalle ausgewählt. Die Verfeinerung der Besetzungs- und Gitterparameter (Pulverdaten) lieferte innerhalb einer Standardabweichung die gleichen Werte. Darüber hinaus stimmen die aus der Verfeinerung und chemischer Analyse bestimmte Zusammensetzung überein (Einkristall: 29(1) at.-% Nb, chem. Analyse (ICP-OES): 29(1) at.-% Nb).

Die Pulverdiffraktogramme sämtlicher im System Nb–Mn untersuchten Legierungen zeigen nach Entfernen überschüssigen Mangans mit verdünnter Salzsäure Reflexe, die sich nicht der C14-Struktur zuordnen lassen. In Abbildung 5.7 ist exemplarisch das Pulverdiffraktogramm einer Legierung der nominellen Zusammensetzung Nb₁₀Mn₉₀ nach Wärmebehandlung bei 1100 °C und Behandlung mit verdünnter Salzsäure dargestellt.

Sämtliche Reflexe lassen sich hexagonal mit $a = 2a_{C14}$ und $c = 2c_{C14}$ indizieren, jedoch zeigt keiner der untersuchten Einkristalle Überstruktureffekte. Darüber hinaus werden in den Pulverdiffraktogrammen stets unterschiedliche Verhältnisse der Intensitäten zwischen Reflexen der Überstruktur und der C14-Struktur beobachtet, so dass die beiden Phasen offenbar nebeneinander vorliegen. Ein Zusammenhang zwischen Nb-Gehalt bzw. Wärmebehandlung und dem Auftreten oder der Intensität der Überstruktureffekte wird nicht beobachtet. Da die in den Pulverdiffraktogrammen beobachteten Überstruktureffekte bei keinem der untersuchten Kristalle beobachtet wurden wird in dieser Arbeit lediglich die Kristallstruktur der C14-Phase im System Nb–Mn beschrieben.

5.2.2 Einkristallstrukturanalyse von C14-Nb_{1-x}Mn_{2+x} ($x = 0$ und $x = 0,13$)

Einkristalle von C14-Nb_{1-x}Mn_{2+x} konnten aus zweiphasigen Legierungen Nb₂₅Mn₇₅ und Nb₁₀Mn₉₀, die 30 d bei 800 °C und 1100 °C wärmebehandelt wurden, durch Auflösen überschüssigen Mangans mit verdünnter Salzsäure isoliert werden. Durch die unterschiedliche Wärmebehandlung konnten bei 800 °C nadelförmige Kristal-

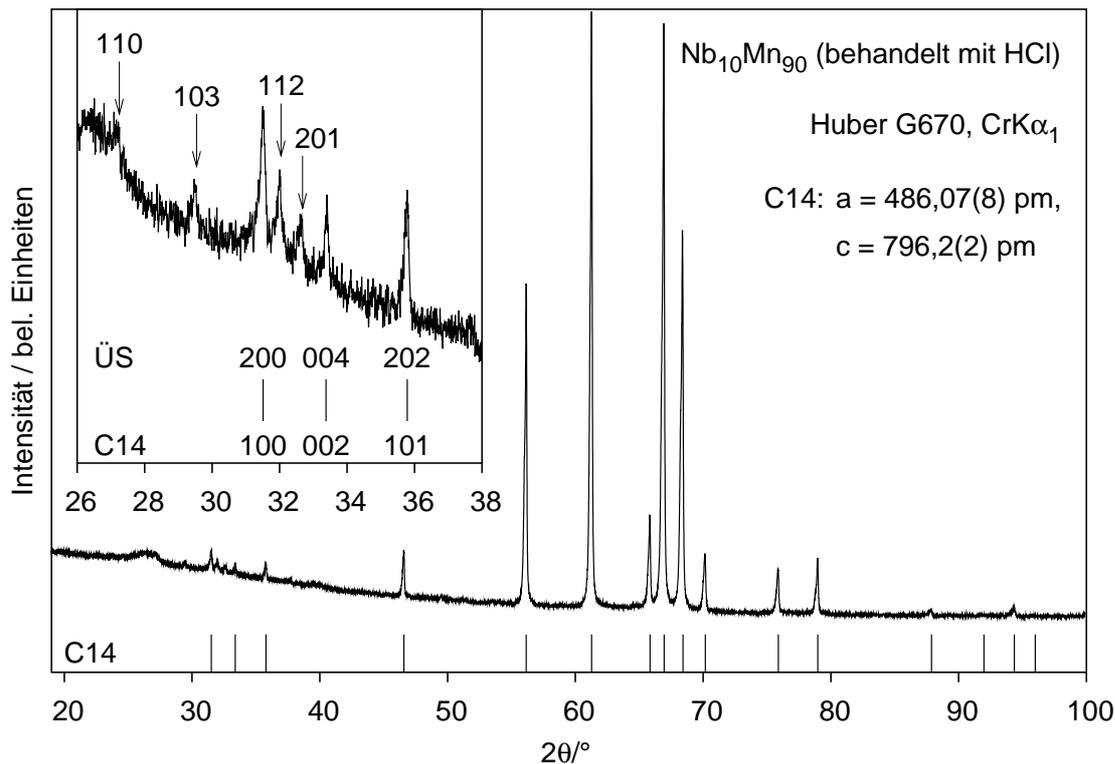


Abbildung 5.7: Pulverdiffraktogramm einer Legierung der nominellen Zusammensetzung $\text{Nb}_{10}\text{Mn}_{90}$ nach Wärmebehandlung bei 1100°C und Behandlung mit verdünnter Salzsäure. Die möglichen Reflexpositionen der C14-Struktur sind angezeigt. Im Bereich $26^\circ < 2\theta < 38^\circ$ werden zusätzliche Reflexe beobachtet, die sich im Sinne einer $2a \times 2a \times 2c$ -Überstruktur (ÜS) des C14-Typs indizieren lassen. Die Indices der zusätzlichen Reflexe (Pfeile) sind angegeben.

le stöchiometrischer Zusammensetzung und bei 1100°C isometrische Kristalle mit einem Substitutionsgrad $x = 0,13(2)$ erhalten werden. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 5.4, die Atomlageparameter und äquivalenten Auslenkungsparameter in Tabelle 5.5 und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Die Tabellen 5.7 (C14-NbMn₂) und 5.8 (C14-Nb_{1-x}Mn_{2+x}, $x = 0,13$) enthalten interatomare Abstände.

Als Startmodell für die Strukturverfeinerungen wurden die Koordinaten aus Tabelle 2.5 auf Seite 22 verwendet, wobei die A-Lagen mit Nb und die B-Lagen mit Mn besetzt wurden. Zur Kontrolle wurde auch eine Strukturlösung mit Direkten Methoden durchgeführt, die zu dem selben Strukturmodell führt. Nach der Verfeinerung der Atomlage- und Auslenkungsparameter wurde die Besetzung der Nb-Lage verfeinert. Der Besetzungsparameter der Nb-Lage des bei 800°C dargestellten Kristalls weicht um eine Standardabweichung von der Vollbesetzung (100 % Nb) ab, so dass er

Tabelle 5.4: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von C14-Nb_{1-x}Mn_{2+x} ($x = 0$ und $x = 0,13$).

Kristallographische Daten		
Zusammensetzung	NbMn ₂ (33,3 at.-% Nb)	Nb _{0,87(2)} Mn _{2,13} (29,0(5) at.-% Nb)
Z		4
Mol. Masse / g·mol ⁻¹	202,79	197,85
$F(000)$	364	355,7
Kristallsystem		hexagonal
Raumgruppe		$P6_3/mmc$
a / pm	486,78(5)	486,07(8)
c / pm	797,15(8)	796,2(2)
Volumen / nm ³	0,16358(3)	0,16291(5)
Dichte / g·cm ⁻³	8,234	8,067
Kristallgröße / μm^3	$10 \times 15 \times 25$	$40 \times 40 \times 65$
Datensammlung		
Diffraktometer	Rigaku R-Axis Rapid, Imaging Plate	
Strahlung, Wellenlänge	MoK α , $\lambda = 71,073$ pm	
Monochromator	Graphit	
Temperatur / K	293(2)	
Scan	ω	ω
Braggwinkelbereich 2θ	$9,68^\circ$ – $71,46^\circ$	$9,68$ – $71,80^\circ$
Indexbereiche	$-8 \leq h \leq 7,$ $-6 \leq k \leq 7,$ $-11 \leq l \leq 13$	$-7 \leq h \leq 7,$ $-7 \leq k \leq 7,$ $-13 \leq l \leq 13$
Absorptionskorrektur		multi-scan
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	21,445	21,626
$T_{\text{max.}}, T_{\text{min.}}$	1,000, 0,738	1,000, 0,741
Gemessene Reflexe	2595	2459
Unabhängige Reflexe	172	173
R_{int}	0,048	0,040
Beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	170	173
Verfeinerung		
Methode	full-matrix least-squares gegen F^2	
Parameter	11	13
$R(F)$ / $R(F^2)$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,038 / 0,071	0,024 / 0,049
$R(F)$ / $R(F^2)$ (alle Daten)	0,039 / 0,071	0,024 / 0,049
Goodness-of-fit von F^2	1,667	1,640
Extinktionskoeffizient k (Sheldrick)	0,005(3)	0,010(2)
Restelektronendichte / 10^{-6} e·pm ⁻³	$-1,71$ / $1,67$	$-0,90$ / $0,98$

Tabelle 5.5: Atomlageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter von C14-Nb_{1-x}Mn_{2+x} ($x = 0$ und $x = 0,13$).

NbMn ₂						
Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$	Occ.
Mn1	6 <i>h</i>	0,1716(2)	2 <i>x</i>	1/4	57(3)	1
Nb1	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,5641(2)	62(5)	1
Mn2	2 <i>a</i>	0	0	0	62(5)	1
Nb _{0,87(2)} Mn _{2,13}						
Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$	Occ.
Mn1	6 <i>h</i>	0,17170(9)	2 <i>x</i>	1/4	58(2)	1 Mn
Nb(M1a)	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,5630(5)	63(4)	0,87(2)
Mn(M1b)	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,577(7)	$U_{\text{eq}}(\text{M1a})$	0,13
Mn2	2 <i>a</i>	0	0	0	62(3)	1 Mn

Tabelle 5.6: Anisotrope Auslenkungsparameter (in pm²) von C14-Nb_{1-x}Mn_{2+x} ($x = 0$ und $x = 0,13$).

Formel	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
NbMn ₂	Mn1	61(5)	55(6)	52(5)	0	0	$U_{22}/2$
	Nb1	60(4)	U_{11}	66(4)	0	0	$U_{22}/2$
	Mn2	71(6)	U_{11}	46(9)	0	0	$U_{22}/2$
Nb _{0,87(2)} Mn _{2,13}	Mn1	60(3)	56(4)	57(4)	0	0	$U_{22}/2$
	M1a, b	66(3)	U_{11}	57(9)	0	0	$U_{22}/2$
	Mn2	66(4)	U_{11}	55(6)	0	0	$U_{22}/2$

in den letzten Zyklen der Verfeinerung festgehalten wurde. Demgegenüber weicht die Zusammensetzung des bei 1100 °C erhaltenen Kristalls deutlich von NbMn₂ ab. Nach der Verfeinerung des Besetzungsparameters der Nb-Lage zeigt eine in Abbildung 5.8 wiedergegebene Differenz-Fourier-Karte eine nicht kugelförmige Restelektronendichteverteilung. Daher wurde die gemischt besetzte A-Lage in den letzten Zyklen der Strukturverfeinerung als Splitposition verfeinert. Dies führt zu einer verminderten Restelektronendichte nahe der gemischt besetzten Lage (von $0,9 \cdot 10^{-6} \text{ e}^-/\text{pm}^3$ auf $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ e}^-/\text{pm}^3$), der Effekt ist allerdings klein.

Vergleicht man die Mn-Teilstruktur der beiden Kristallstrukturen miteinander, so führt die unterschiedliche Zusammensetzung nicht zu einer unterschiedlichen Verzerrung; die Lageparameter von Mn1 sind innerhalb einer Standardabweichung identisch. Auch die Auslenkungsparameter weisen keinerlei Anzeichen für (lokale) Verzerrungen auf, die von einer verschmierten Elektronendichte an den Mn-Lagen

Tabelle 5.7: Interatomare Abstände ($d < 300$ pm, in pm) in C14-NbMn₂.

Nb1 –	6	Mn1	284,99(5)	Mn1 –	2	Mn1	236,2(2)
	3	Mn1	285,1(2)		2	Mn1	250,6(2)
	3	Mn2	285,65(3)		2	Mn2	246,28(8)
	1	Nb1	296,4(2)		4	Nb1	284,99(5)
	3	Nb1	299,04(7)		2	Nb1	285,1(2)
				Mn2 –	6	Mn1	246,28(8)
					6	Nb1	285,65(3)

Tabelle 5.8: Interatomare Abstände ($d < 300$ pm, in pm) in C14-Nb_{1-x}Mn_{2+x} ($x = 0,13$).

M1a –	3	Mn1	284,0(4)	Mn1 –	2	Mn1	235,7(2)
	6	Mn1	285,0(2)		2	Mn1	250,4(2)
	3	Mn2	285,09(9)		2	Mn2	246,00(6)
	1{	M1a	297,7(8)		4{	M1a	284,0(4)
		M1b	287(5)			M1b	280(3)
	3{	M1a	298,0(3)		2{	M1a	285,0(2)
		M1b	302(2)			M1b	294(5)
M1b –	3	Mn1	294(5)	Mn2 –	6	Mn1	246,00(6)
	6	Mn1	280(3)		6{	M1a	285,09(9)
	3	Mn2	287(2)			M1b	287(2)
	1{	M1a	287(5)				
		M1b	276(11)				
	3{	M1a	302(2)				
		M1b	306(5)				

$d < 230$ pm: $d(\text{M1a-M1b}) = 11(6)$ pm

herrühren könnten. Die strukturelle Verzerrung der Mn-Teilstruktur wird gemeinsam mit der in weiteren Verbindungen mit C14-Struktur in Abschnitt 7.3 (S. 217) beschrieben.

Ähnlich wie in der Nb-Teilstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) beobachtet man in der Nb-Teilstruktur von C14-Nb_{1-x}Mn_{2+x} ($x = 0,13$) bereits Verzerrungen bei Besetzung der M1a-Lage mit Nb. Außerdem wird eine ähnliche Verzerrung der Nb-Teilstruktur in C14-NbMn₂ und C14-NbFe₂ beobachtet, so dass diese nicht allein auf die Antistrukturatome zurückgeführt werden kann. Diese Verzerrung wird ebenfalls in Abschnitt 7.3 (S. 217) diskutiert. Im Fall von C14-Nb_{1-x}Mn_{2+x} ($x = 0,13$) liegt bereits so viel Mn auf der M1-Lage, dass die Fourierkarte infolge der Verschiebung von Mn bezüglich der Nb-Lage eine nicht-kugelförmige Elektronendichte (F_o)

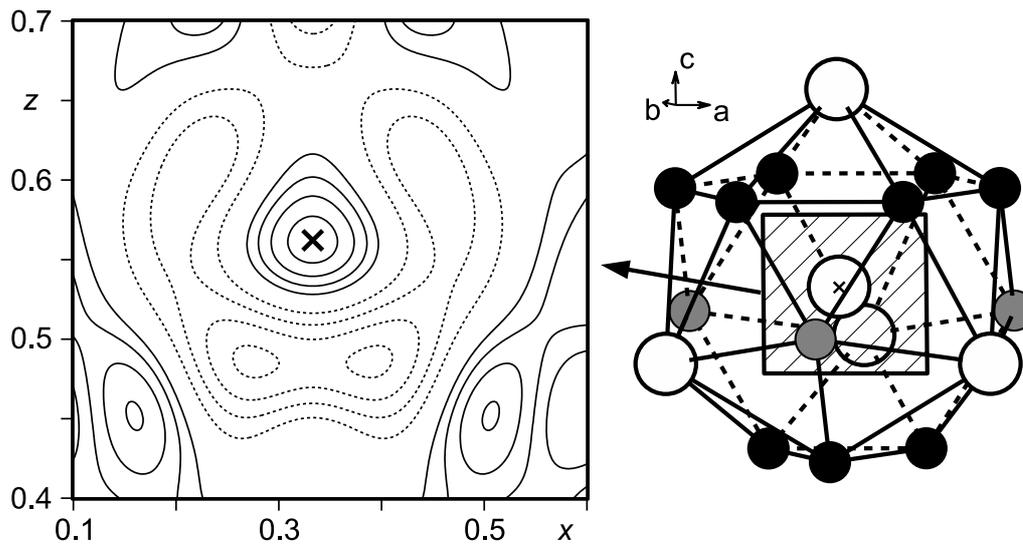


Abbildung 5.8: Differenz-Fourier-Karte um die gemischt besetzte M1-Lage in C14-Nb_{1-x}Mn_{2+x} ($x = 0,13$); die Lage der Karte innerhalb des Koordinationspolyeders ist gezeigt; große, offene Kreise: M1, kleine, schwarze Kreise: Mn1, kleine, graue Kreise: Mn2.

zeigt. Die Verfeinerung dieser gemischt besetzten Position als Splittlage führt dazu, dass die Mn-Lage M1b bezüglich der Nb-Lage M1a um 11(6) pm in Richtung eines Sechsecks im Kagomé-Netz (β oder γ) und damit auf ein benachbartes M1-Atom verschoben ist. Die interatomaren Abstände zu den Mn1-Atomen im Kagomé-Netz sind dadurch um etwa 5 pm kürzer als die von M1a zu diesen Atomen, aber immer noch deutlich (15 %) länger als Mn–Mn-Abstände in der Mn-Teilstruktur (mittlerer Abstand Mn–Mn 244,5 pm). Der Abstand eines Mn-Atoms auf der Lage M1b zum nächsten Nb-Atom auf M1a entspricht mit 287 pm im Rahmen der Genauigkeit dem Nb–Mn-Abstand in C14-NbMn₂. Ähnlich wie in der Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} mit $x = 0,265$ (s. Abschnitt 4.2.1, S. 96) kann hier die Ausbildung kurzer Nb–Mn(M1b)-Abstände als Triebkraft für die Verschiebung angesehen werden.

5.2.3 Zusammenfassung

Im System Nb–Mn wurde die Mn-reiche Seite des Homogenitätsbereichs der Laves-Phase untersucht. Mn-reiches C14-Nb_{1-x}Mn_{2+x} wurde durch Auflösen der Mn-Matrix mit verdünnter Salzsäure aus zweiphasigen Legierungen C14 + Mn(Nb) isoliert. Pulverdiffraktogramme unterschiedlich wärmebehandelter Legierungen zeigen stets zusätzliche Reflexe neben denen der C14-Struktur, die sich mit einer Überstruktur des C14-Typs indizieren lassen, jedoch wurden bei keinem der untersuchten Einkristalle Überstrukturreflexe beobachtet. Vermutlich liegen zwei Phasen nebeneinander

vor. Eine Gefügeanalyse wurde bisher nicht durchgeführt, so dass weitere Untersuchungen erforderlich sind.

Durch Wärmebehandlungen bei verschiedenen Temperaturen wurden Einkristalle von C14-Nb_{1-x}Mn_{2+x} mit den Substitutionsgraden $x = 0$ (800 °C) und $x = 0,13$ (1100 °C) erhalten. Die maximale Löslichkeit von Mn in C14-Nb_{1-x}Mn_{2+x} zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Die Abweichungen von der Zusammensetzung NbMn₂ werden – wie durch die Schreibweise der Formel angedeutet – durch Substitution von Nb durch überschüssiges Mn hervorgerufen. Mn-Antistrukturatome sind dabei von den Nb-Positionen verschoben. Entlang dieser Richtung werden kurze Nb–Mn-Kontakte erzeugt, die den Nb–Mn-Abständen in C14-NbMn₂ entsprechen. Die Bildung dieser Abstände kann als Triebkraft der Verschiebung angesehen werden.

Die Kristallstrukturen von C14-Nb_{1-x}Mn_{2+x} mit $x = 0$ und $x = 0,13$ zeigen Abweichungen vom Hartkugelmodell. Die Verzerrungen sind jedoch für beide Substitutionsgrade gleich, so dass chemische Unordnung in diesem Fall keinen Einfluss auf die Verzerrung hat. Es ist allerdings unklar, ob dies auf andere Systeme übertragbar ist.

5.3 Das System Nb–Fe

5.3.1 Phasenanalyse

Im System Nb–Fe wird eine Laves-Phase mit C14-Strukturtyp beobachtet. In der Literatur variieren die Angaben zur Phasenbreite allerdings stark, wobei häufig über einen zur Nb-reichen Seite ausgedehnten Homogenitätsbereich berichtet wird.

Sowohl in wärmebehandelten Legierungen als auch in Legierungen im Gusszustand mit 26–40 at.-% Nb wurde stets eine Laves-Phase vom C14-Typ beobachtet, die im folgenden als C14-Nb_{1∓x}Fe_{2±x} bezeichnet wird. Andere Polytypen der Laves-Phase wurden nicht gefunden. C14-Nb_{1∓x}Fe_{2±x} schmilzt bei der Zusammensetzung NbFe₂ kongruent bei 1630 °C.

Der Homogenitätsbereich der Laves-Phase bei 1100 °C wurde bestimmt und der Verlauf der Gitterparameter in Abhängigkeit vom Nb-Gehalt untersucht. Hierzu wurden Legierungen mit Nb-Gehalten von 26–40 at.-% hergestellt und sowohl pulverdiffraktometrisch als auch mit metallographischen Methoden analysiert. Die Ergebnisse der Phasenanalyse wärmebehandelter Nb–Fe-Legierungen sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst. Das Gefüge der Legierung Nr. 6 mit 33,3 at.-% Nb ist in Abbildung 5.9 dargestellt, ein Pulverdiffraktogramm in Abbildung 5.10. Neben der Laves-Phase liegen Spuren einer weiteren Phase vor, die mit Ti₂Ni-Struktur kristallisiert und in allen untersuchten Proben gefunden wird. Die Stabilität dieser Phase

Tabelle 5.9: Ergebnisse der Phasenanalyse bei 1100 °C wärmebehandelter Nb-Fe-Legierungen.

Nr.	Phasenbestand ^a	Nb-Gehalt (at.-%)			Gitterparameter <i>a</i> , <i>c</i> der Laves-Phase in pm
		nominell	ICP-OES	WDXS	
1	C14 + Fe(Nb)	26,0		27,9(2)	481,36(4), 785,09(5)
2	C14 ^b	28,0	-	28,4(3)	481,59(7), 785,7(1)
3	C14	29,0	29,4(3)	29,2(2)	482,11(5), 786,42(7)
4	C14	30,0	30,1(3)	30,3(3)	482,49(6), 787,2(1)
5	C14	32,0	32,2(4)	32,5(2)	483,46(5), 788,80(8)
6	C14	33,3	33,3(3)	33,2(2)	484,19(4), 789,78(6)
7	C14	34,0	34,2(3)	34,5(3)	484,61(6), 790,48(9)
8	C14 + Ti ₂ Ni	35,0		34,6(1) ^c	485,03(5), 791,06(7)
9	C14 + μ	36,0		34,8(2) ^c	485,56(4), 791,75(7)
10	C14 + μ	38,0			485,62(6), 791,8(1)
11	C14 + μ	40,0		35,2(2) ^c	485,69(7), 791,9(2)

^aAlle Präparate enthielten Spuren einer weiteren Phase (Ti₂Ni-Typ), in Nr. 2 und 8 ist der Anteil sogar einige Prozent.

^bSpuren Fe(Nb).

^cDie C14-Phase in Proben mit $x(\text{Nb}) \geq 0,35$ zeigt laut WDXS einen kontinuierlichen Anstieg des Nb-Gehalts im Zweiphasengebiet, s. Text.

wird in Abschnitt 5.4 (S. 189) diskutiert.

Die Gitterparameter *a* und *c* von C14-Nb_{1-x}Fe_{2+x} sind in Abbildung 5.11 gegen den Nb-Gehalt aufgetragen. Eine Extrapolation der Gitterparameter in den Ein- und Zweiphasenfeldern auf die Schnittpunkte der Ausgleichsgeraden führt zu abweichenden Ergebnissen für die Auftragungen von *a* und *c*, da sich das *c/a*-Verhältnis innerhalb des Homogenitätsbereichs ändert. Zum Abschätzen des Homogenitätsbereichs wurde daher das Elementarzellvolumen betrachtet, das in Abbildung 5.12 gegen den Nb-Gehalt der Legierung aufgetragen ist. Das Elementarzellvolumen in Abhängigkeit vom Nb-Stoffmengenanteil *x* folgt auf der Fe-reichen Seite der linearen Beziehung

$$V_{\text{EZ}}/(10^6 \text{ pm}^3) = 47(1)x + 144,6(4) \quad (5.2)$$

gemäß der VEGARDSchen Regel. Diese Ausgleichsgerade beschreibt auch das Elementarzellvolumen auf der Nb-reichen Seite; eine Änderung der Steigung wie im Falle von C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} (s. Abschnitt 4.1, S. 81) wird nicht beobachtet. Für den Nb-reichen Bereich liegen jedoch nur zwei Proben (Nr. 7 und 8) innerhalb des Homogenitätsbereichs vor, von denen eine (Nr. 8, 35 at.-% Nb) die Nebenphase mit Ti₂Ni-Struktur enthält. Vorläufig wird aber angenommen, dass Gleichung 5.2 auch für den Nb-reichen Bereich gültig ist.

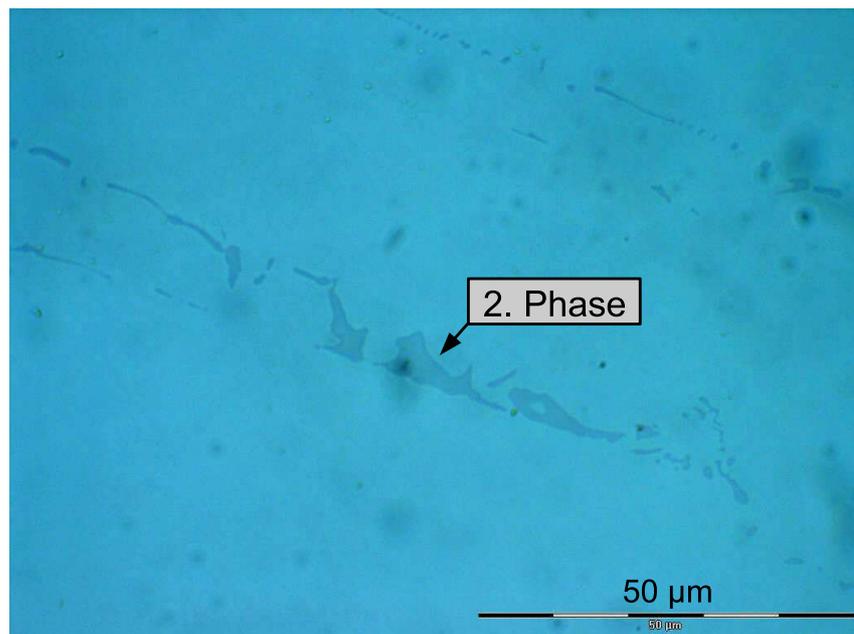


Abbildung 5.9: Gefüge von $\text{Nb}_{33,3}\text{Fe}_{66,7}$ (Nr. 6) im Hellfeld: Neben der Hauptphase mit C14-Struktur liegen Spuren einer zweiten Phase mit Ti_2Ni -Struktur vor.

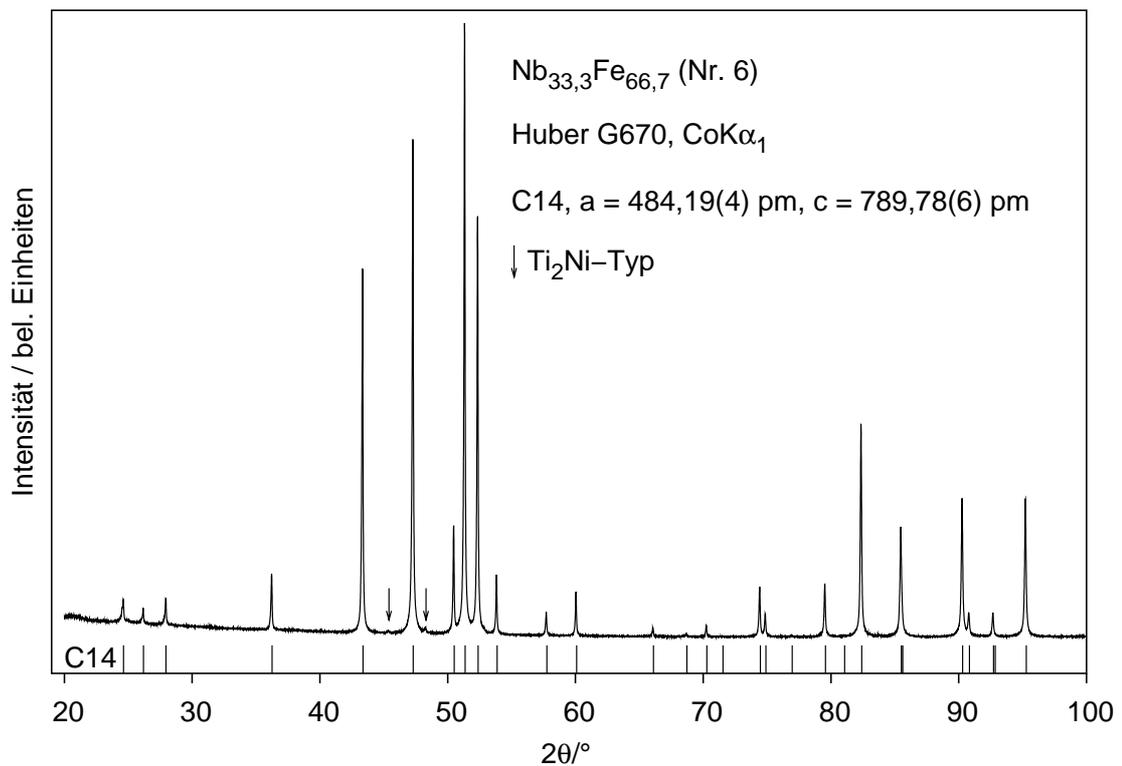


Abbildung 5.10: Pulverdiffraktogramm einer Legierung der nominellen Zusammensetzung $\text{Nb}_{33,3}\text{Fe}_{66,7}$ (Nr. 6) nach Wärmebehandlung bei 1100°C . Die möglichen Reflexpositionen der C14-Struktur sind angezeigt; Reflexe, die einer Nebenphase mit Ti_2Ni -Struktur zugeordnet werden können, sind durch Pfeile gekennzeichnet.

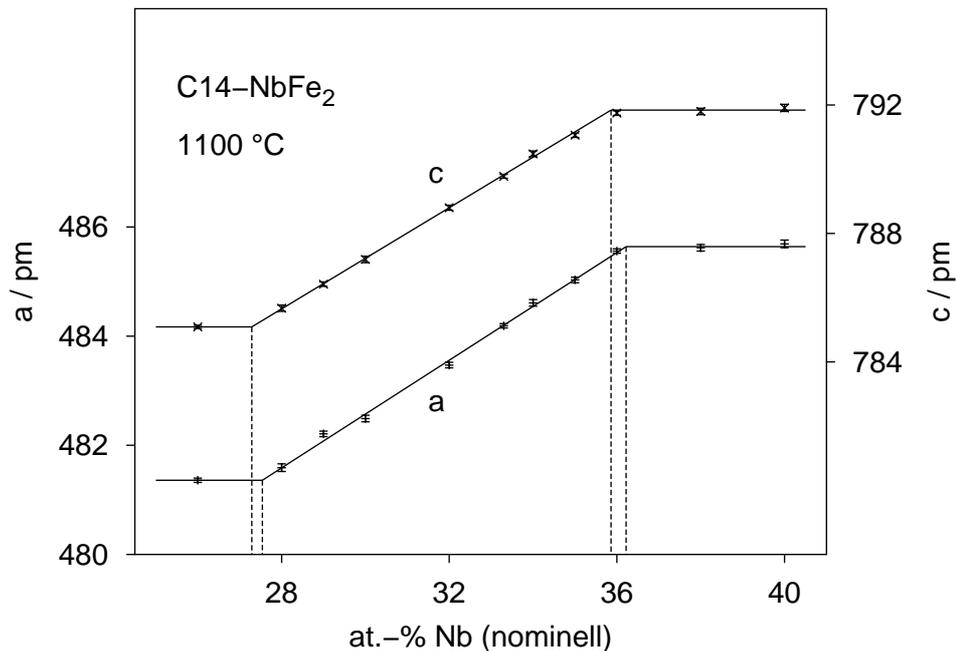


Abbildung 5.11: Verlauf der Gitterparameter a und c von C14-Nb_{1±x}Fe_{2±x} bei 1100 °C in Abhängigkeit vom nominellen Nb-Gehalt der Legierung. Die Schnittpunkte der Ausgleichsgeraden in den Ein- und Zweiphasengebieten liegen bei 27,5 und 36,2 at.-% Nb für a und 27,3 und 35,9 at.-% Nb für c , Erläuterungen: s. Text.

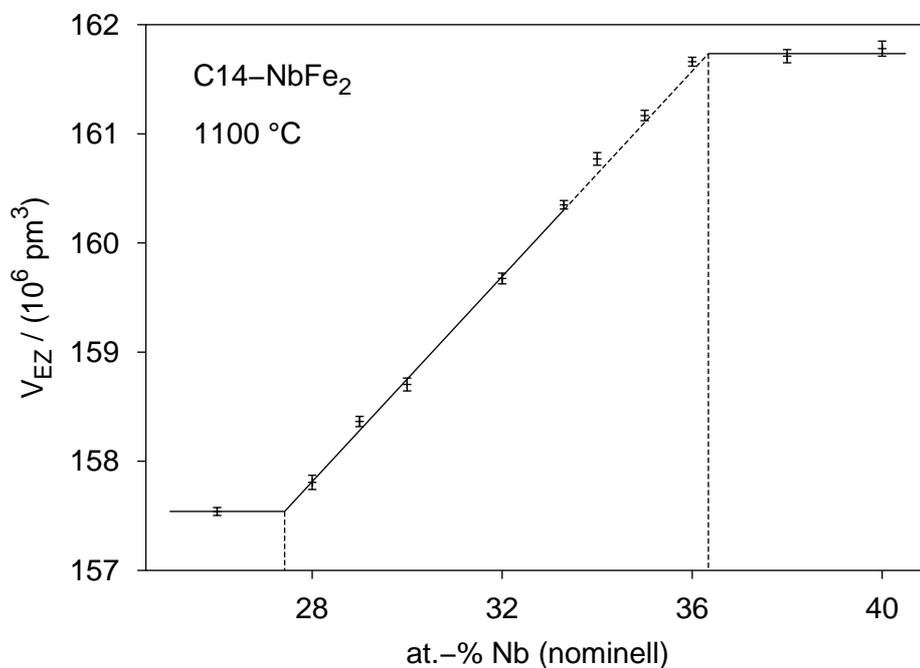


Abbildung 5.12: Verlauf des Elementarzellenvolumens von C14-Nb_{1±x}Fe_{2±x} bei 1100 °C in Abhängigkeit vom nominellen Nb-Gehalt der Legierung. Die Grenzen des Homogenitätsbereichs (Schnittpunkte der Ausgleichsgeraden) ergeben sich zu 27,4 und 36,3 at.-% Nb. Erläuterungen: s. Text.

Durch Extrapolation des Elementarzellenvolumens in den Zweiphasengebieten und dem Stabilitätsbereich wird die Breite des Homogenitätsbereichs bei 1100 °C zu ca. 27,4–36,3 at-% Nb bestimmt. Die Nb-reiche Grenze liegt hier höher als der durch Auftragung der Gitterparameter (Abbildung 5.11) bestimmte Wert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass für die Berechnung der Ausgleichsgerade (Gl. 5.2) nur Proben mit $\leq 33,3$ at-% Nb berücksichtigt wurden. Der Homogenitätsbereich schließt die Zusammensetzung NbFe₂ asymmetrisch ein. Entgegen dem zur Zeit akzeptierten Phasendiagramm [143] ist der Homogenitätsbereich auch zur Fe-reichen Seite hin ausgedehnt.

Während die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie und der WDXS-Analyse für die Fe-reiche Grenze des Stabilitätsbereichs gut übereinstimmen, weichen sie auf der Nb-reichen Seite deutlich voneinander ab. Untersuchungen der Mikrostruktur mittels EDXS (die ein kleineres Probenvolumen untersucht als WDXS) belegen Inhomogenitäten innerhalb der Laves-Phase. Schwankungen um ca. 1 at-% in der Zusammensetzung innerhalb kleiner Bereiche der Probe führen dazu, dass in der WDXS ein gegenüber der maximalen Löslichkeit zu niedriger Nb-Gehalt bestimmt wird. Darüber hinaus steigt der Nb-Gehalt der C14-Phase im Zweiphasengebiet laut WDXS kontinuierlich an. Diese Schwankungen können vermutlich auf die Phase mit Ti₂Ni-Struktur zurückgeführt werden, die in den Proben mit ≥ 35 at-% mit Anteilen von einigen Volumenprozent beobachtet wird.

5.3.2 Einkristallstrukturanalyse von C14-NbFe₂

Ein xenomorpher, metallisch glänzender Einkristall wurde aus einem grob gemörserter Präparat der nominellen Zusammensetzung Nb_{33,3}Fe_{66,7} (Nr. 6 in Tabelle 5.9, S. 182) isoliert. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 5.10, die Atomlageparameter und äquivalenten Auslenkungsparameter in Tabelle 5.11 und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 5.12 zusammengefasst. Tabelle 5.13 enthält ausgewählte interatomare Abstände.

Als Startmodell für die Strukturverfeinerung wurden die idealen Atomlageparameter aus Tabelle 2.5 auf Seite 22 verwendet, wobei die A-Lagen mit Nb und die B-Lagen mit Fe besetzt wurden. Zur Kontrolle wurde auch eine Strukturlösung mit Direkten Methoden durchgeführt, die zu dem selben Strukturmodell führt. Die Verfeinerung der Atomlage-, Besetzungs- und thermischen Auslenkungsparameter zeigt keinerlei Anzeichen für Mischbesetzungen der Atomlagen.

Obwohl frei von chemischer Unordnung, weisen sowohl das A- als auch das B-Netz von NbFe₂ strukturelle Verzerrungen auf, die zusammen mit den Ergebnissen

Tabelle 5.10: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von C14-NbFe₂.

Kristallographische Daten	
Zusammensetzung	NbFe ₂ , 33,3 at.-% Nb
<i>Z</i>	4
Mol. Masse / g·mol ⁻¹	213,23
<i>F</i> (000)	372
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	<i>P6₃/mmc</i>
<i>a</i> / pm	484,19(4)
<i>c</i> / pm	789,78(6)
Volumen / nm ³	0,16035(2)
Dichte / g·cm ⁻³	8,476
Kristallgröße / μm ³	15 × 30 × 50
Datensammlung	
Diffraktometer	Rigaku AFC7, Mercury CCD
Strahlung, Wellenlänge	MoKα, λ = 71,073 pm
Monochromator	Graphit
Temperatur / K	293(2)
Scan	ω
Braggwinkelbereich 2θ	9,72°–69,76°
Indexbereiche	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	24,22
<i>T</i> _{max.} , <i>T</i> _{min.}	1,000, 0,6238
Gemessene Reflexe	2289
Unabhängige Reflexe	160
<i>R</i> _{int}	0,034
Beobachtete Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	159
Verfeinerung	
Methode	full-matrix least-squares gegen <i>F</i> ²
Parameter	11
<i>R</i> (<i>F</i>) / <i>R</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,025 / 0,066
<i>R</i> (<i>F</i>) / <i>R</i> (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0,025 / 0,066
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1,263
Extinktionskoeffizient <i>k</i> (Sheldrick)	0,097(8)
Restelektronendichte / 10 ⁻⁶ e·pm ⁻³	-1,22 / 0,96

Tabelle 5.11: Atomlageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter von C14-NbFe₂.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$	Occ.
Fe1	6h	0,1701(2)	2x	1/4	61(3)	1 Fe
Nb1	4f	1/3	2/3	0,56382(9)	61(3)	1 Nb
Fe2	2a	0	0	0	66(4)	1 Fe

Tabelle 5.12: Anisotrope Auslenkungsparameter (in pm²) von C14-NbFe₂.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	65(4)	57(5)	57(5)	0	0	$U_{22}/2$
Nb1	63(3)	U_{11}	65(4)	0	0	$U_{22}/2$
Fe2	74(5)	U_{11}	52(7)	0	0	$U_{22}/2$

Tabelle 5.13: Interatomare Abstände ($d < 300$ pm, in pm) in C14-NbFe₂.

Nb1 –	3	Fe1	283,13(8)	Fe1 –	2	Fe1	237,1(2)
	6	Fe1	283,27(4)		2	Fe1	247,1(2)
	3	Fe2	284,05(3)		2	Fe2	243,60(7)
	1	Nb1	294,1(2)		2	Nb1	283,13(8)
	3	Nb1	297,17(5)		4	Nb1	283,27(4)
				Fe2 –	6	Fe1	243,60(7)
					6	Nb1	284,05(3)

der Strukturverfeinerungen anderer C14-Phasen in Abschnitt 2.2.9 (S. 29) diskutiert werden. Auch das c/a -Verhältnis weicht vom idealen Wert ab.

5.3.3 Elektrischer Widerstand von C14-NbFe₂

In Abbildung 5.13 ist der spezifische elektrische Widerstand $\rho(T)$ von C14-NbFe₂ (nominelle Zusammensetzung Nb_{33,3}Fe_{66,7}, Nr. 6) dargestellt. Die Unstetigkeiten in der Kurve bei ca. 80 K und ca. 210 K sind auf Kontaktierungsprobleme zurückzuführen.

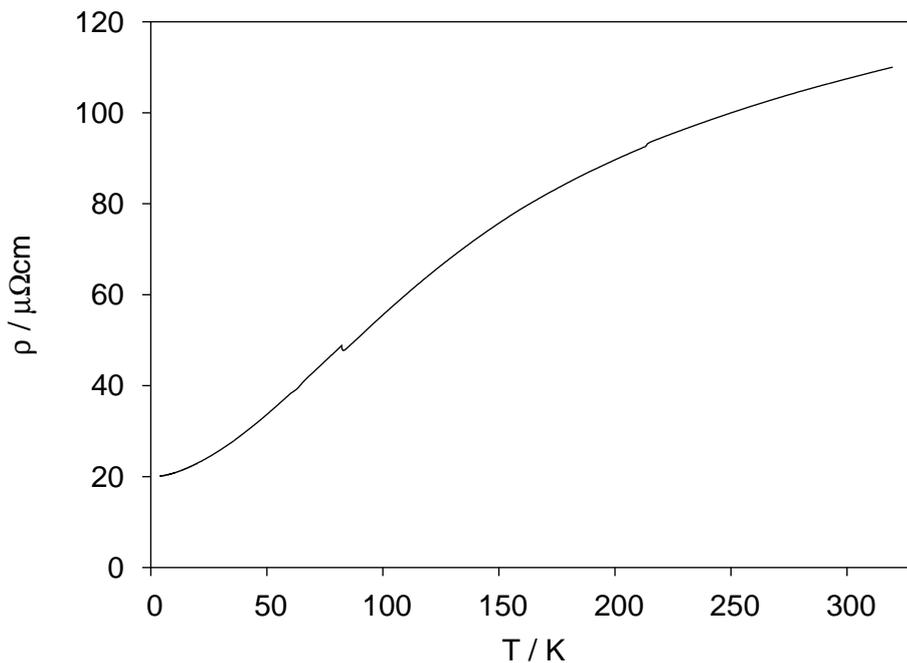


Abbildung 5.13: Spezifischer elektrischer Widerstand $\rho(T)$ von C14-NbFe₂. Die Unstetigkeiten in der Kurve bei ca. 80 K und ca. 210 K sind auf Kontaktierungsprobleme zurückzuführen.

Trotz der bei der Zusammensetzung NbFe₂ geringen Konzentration von Punktdefekten, die auch durch die Strukturverfeinerung am Einkristall bestätigt wird (keine Hinweise auf gemischt besetzte Lagen) weist die untersuchte Probe einen Restwiderstand von $20,1 \mu\Omega\text{cm}$ auf, der etwa viermal so groß ist wie der Restwiderstand von C15-NbCr₂ und C15-NbCo₂. Die in Abschnitt 5.3.1 angesprochene Nebenphase wird nur in einem kleinen Teil der Probe beobachtet, sie sollte keinen großen Einfluss auf den elektrischen Widerstand der Probe haben. Möglich ist jedoch, dass sonstige Eigenschaften des Gefüges, z. B. Korngrenzen, den vergleichsweise hohen Restwiderstand verursachen.

Der temperaturabhängige Teil des elektrischen Widerstandes liegt bei $\rho(300 \text{ K}) - \rho_0 = 107,5 \mu\Omega\text{cm}$ und ist damit etwa doppelt so groß wie der von NbCr₂. Die

temperaturabhängige Komponente ist im Falle kleiner Defektkonzentrationen unabhängig von der Defektkonzentration und spiegelt Einflüsse von Gitterschwingungen (Phononen) auf den elektrischen Widerstand wider. Da das Phononenspektrum nicht nur von der chemischen Bindungssituation beeinflusst wird, sondern auch von der Symmetrie des Kristalls, ist ein direkter Vergleich der temperaturabhängigen Beiträge zum elektrischen Widerstand von Verbindungen unterschiedlichen Strukturtyps nur bedingt möglich.

5.3.4 Zusammenfassung

C14-Nb_{1±x}Fe_{2±x} kristallisiert mit einem breiten Homogenitätsbereich (27,4–36,3 at.-% Nb bei 1100 °C), der bezüglich der Zusammensetzung NbFe₂ asymmetrisch zur eisenreichen Seite hin ausgedehnt ist.

Die mittels Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall der Zusammensetzung NbFe₂ verfeinerte Kristallstruktur zeigt wie die bereits beschriebenen Kristallstrukturen von C14-NbMn₂ und C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} Abweichungen vom Hartkugelmodell, die in Abschnitt 7.3 (S. 217) diskutiert werden.

5.4 Metastabile Phasen in den Systemen Nb–Cr und Nb–Fe

In Abbildung 5.14 ist das Pulverdiffraktogramm einer Legierung der nominellen Zusammensetzung Nb₃₅Fe₆₅ im Gusszustand dargestellt. Die Lage der möglichen Reflexe ist eingezeichnet³³⁾. Die Reflexe der Minoritätsphase konnten kubisch indiziert werden, die Verfeinerung des Gitterparameters (kalibrierte Pulverdaten) ergibt $a = 1125,59(6)$ pm.

An Hand der Gitterparameter wird vermutet, dass die Minoritätsphase im Ti₂Ni-Typ kristallisiert. In der Literatur finden sich Berichte über diesen Strukturtyp in einer Reihe von binären Systemen, aber häufig wird dieser entweder als metastabil oder als Hochtemperaturphase beschrieben. Im Falle des Systems Nb–Fe wird von GOLDSCHMIDT [133] über eine intermetallische Verbindung Nb₃Fe₂ mit Ti₂Ni-Struktur berichtet. In einer späteren Untersuchung wird gezeigt, dass diese Verbindung metastabil ist und sich in langsam abgekühlten Proben bilden kann [148]. Außerdem kann der Ti₂Ni-Typ im System Nb–Fe durch Verunreinigungen stabilisiert werden [147]. Von LÜ und JACK [146] werden ein ternäres Oxid mit der Summenformel Nb₆Fe₆O und ein Nitrid mit der Summenformel Nb₃Fe₃N beschrieben, die in einer gefüllten

³³⁾Zur Berechnung der Reflexpositionen der C14-Phase wurden die Gitterparameter der C14-Phase in der wärmebehandelten Legierung dieser Zusammensetzung verwendet ($a = 485,03$ pm, $c = 791,06$ pm).

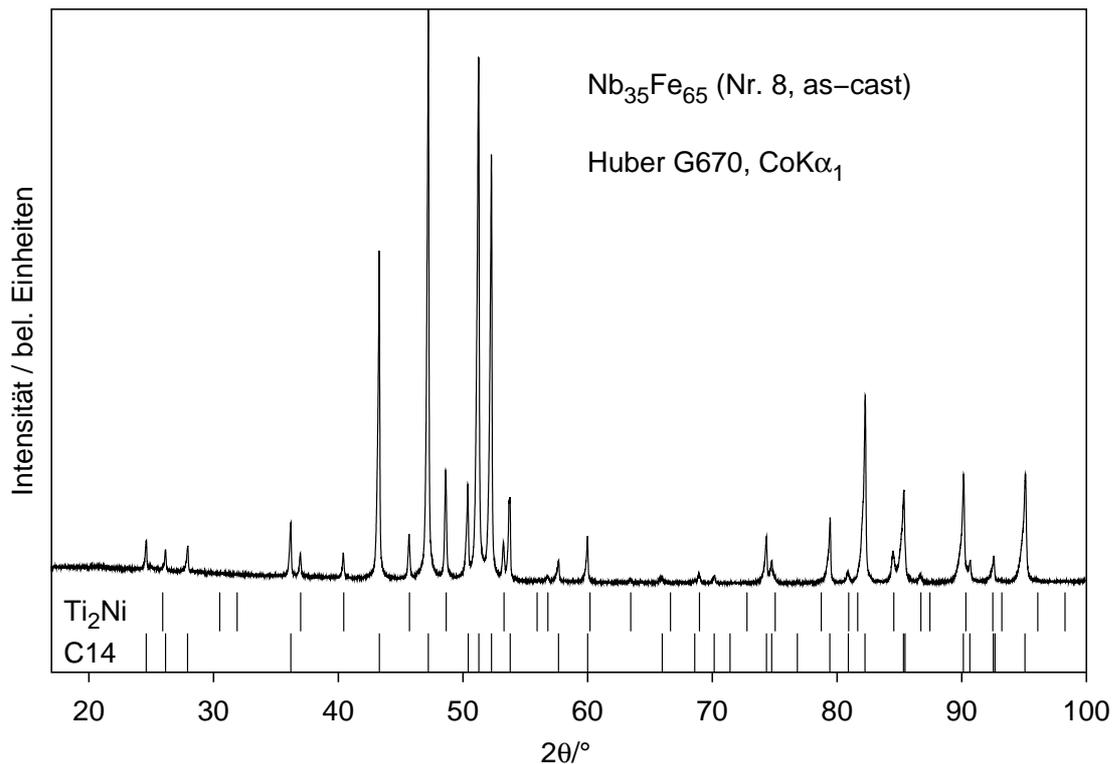


Abbildung 5.14: Pulverdiffraktogramm einer Legierung der nominellen Zusammensetzung $\text{Nb}_{35}\text{Fe}_{65}$ (Nr. 8 in Tab. 5.9, S. 182) im Gusszustand. Die möglichen Reflexpositionen der C14- und Ti_2Ni -Struktur sind angezeigt.

Variante des Ti_2Ni -Typs, dem $\text{W}_3\text{Fe}_3\text{C}$ -Typ, kristallisieren. Die Gitterparameter betragen $a(\text{Nb}_6\text{Fe}_6\text{O}) = 1125,1(5)$ pm und $a(\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{N}) = 1134,7(1)$ pm.

Das Gefüge einer wärmebehandelten Legierung der nominellen Zusammensetzung wurde in einem Elektronenmikroskop mittels EBSD (*electron back-scatter diffraction*) untersucht (Elektronenmikroskop JEOL JSM 6500 F ausgestattet mit einem EBSD-System von TSL). Die Untersuchungen wurden von Dr. SATORU KOBAYASHI und Dr. FRANK STEIN (MPI für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf) durchgeführt. Eine Gefügaufnahme sowie entsprechende EBSD-Diagramme sind in Abbildung 5.15 wiedergegeben.

Im Lichtmikroskop sowie in der BSE-Aufnahme im Elektronenmikroskop (Abb. 5.15.a) ist neben der Hauptphase mit C14-Struktur eine im BSE-Kontrast hell erscheinende weitere Phase zu erkennen, die sich an den Korngrenzen der C14-Phase befindet. Die Zusammensetzung dieser Phase ist ca. $\text{Nb}_{50}\text{Fe}_{50}$ (Aufgrund der geringen Domänengröße kann die Zusammensetzung nur abgeschätzt werden). Diese Zusammensetzung liegt innerhalb des Homogenitätsbereichs der μ -Phase; dies widerspricht jedoch dem Pulverdiffraktogramm, das keinerlei Reflexe der μ -Phase zeigt. Ein EBSD-Diagramm eines Partikels der hellen Phase kann mit berechneten

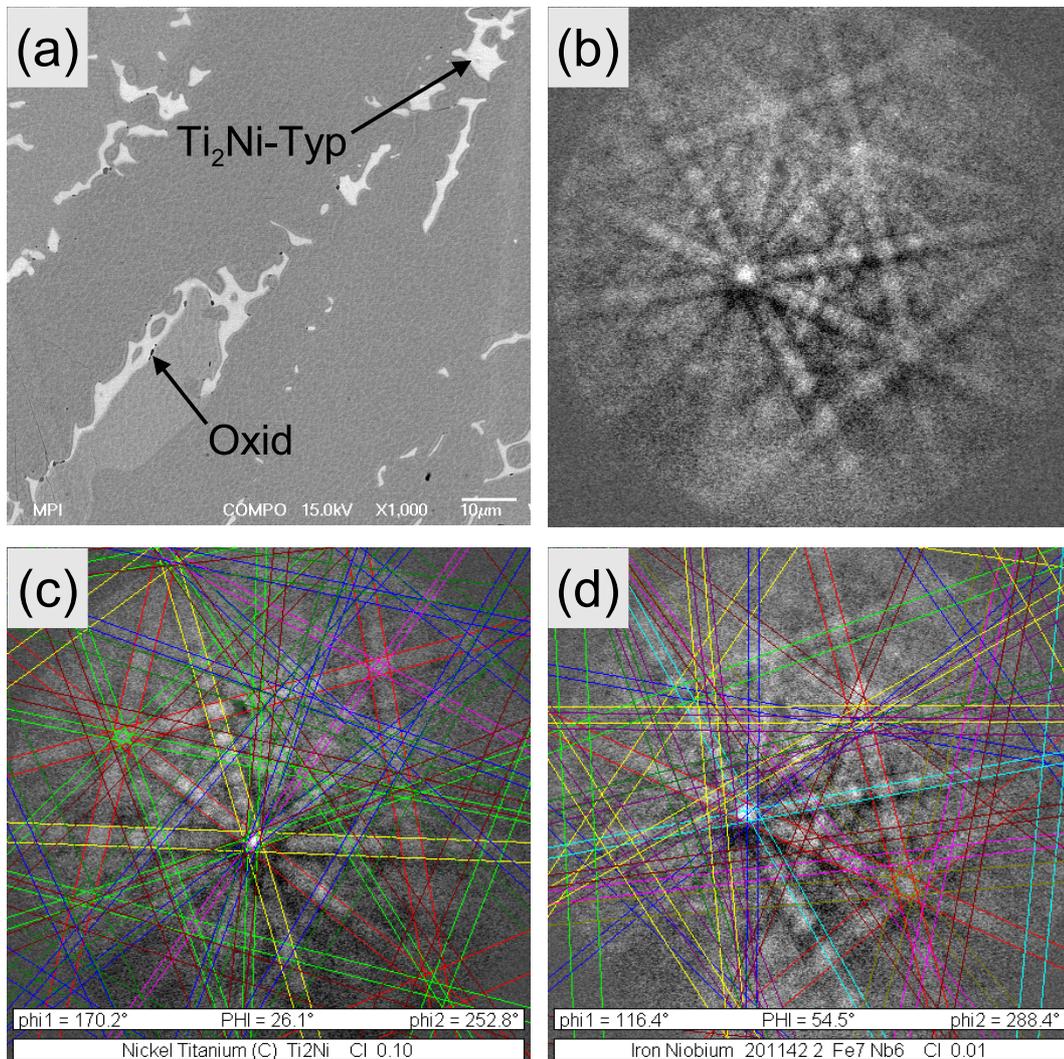


Abbildung 5.15: (a) BSE-Aufnahme des Gefüges einer bei 1100 °C wärmebehandelten Legierung der nominellen Zusammensetzung Nb₃₅Fe₆₅, (b) EBSD-Diagramm mit Kikuchi-Linien der hellen Phase, (c) EBSD-Diagramm (b) mit berechneten Linien des Ti_2Ni -Typs, (d) EBSD-Diagramm (b) mit berechneten Linien des W_6Fe_7 -Typs (μ -Phase); die berechneten und beobachteten Kikuchi-Linien in (c) stimmen überein.

Kikuchi-Linien der Ti_2Ni -Struktur zur Deckung gebracht werden, nicht jedoch mit denjenigen der μ -Phase (Abb. 5.15.b–d). Neben der C14-Phase und der Phase mit Ti_2Ni -Struktur sind in der BSE-Aufnahme dunkle, kleine ($< 1 \mu\text{m}$) Partikel einer weiteren Phase zu erkennen, die laut EDXS Sauerstoff enthalten. Die Anwesenheit von Sauerstoff könnte eine Phase mit Ti_2Ni -Struktur im System Nb–Fe stabilisieren.

Eine Verbindung mit Ti_2Ni -Struktur tritt zumindest in Spuren in allen in dieser Arbeit beschriebenen Proben im System Nb–Fe auf. In den Proben mit 28 und 35 at.-% Nb, die nahe an den Grenzen des Homogenitätsbereichs liegen, und weiteren Nb-reichen Proben, ist ihr Anteil jedoch besonders groß. Die Gitterparameter dieser Verbindung sind in der eisenreichen (28 at.-% Nb) Probe größer ($a = 1136,4(1) \text{ pm}$) als in der niobreichen und liegen damit näher an dem für das Nitrid bestimmten Wert. Die Ursache hierfür ist noch nicht bekannt. Da die Domänen der Phase mit Ti_2Ni -Struktur in der Legierung mit 28 at.-% Nb sehr klein sind, kann die Zusammensetzung nicht mit der Mikrosonde bestimmt werden.

Eine Wärmebehandlung der Proben bei 1100°C reduziert den Anteil dieser Phase nur geringfügig. Insbesondere dass diese Phase in Proben stark unterschiedlicher Zusammensetzung beobachtet wird, nicht jedoch in den Proben, deren Zusammensetzung zwischen diesen beiden liegt, legt nahe, dass die Phase mit Ti_2Ni -Struktur im System Nb–Fe möglicherweise durch geringe Gehalte von Verunreinigungen stabilisiert wird. Die Massenanteile von Stickstoff und Sauerstoff in den untersuchten Nb–Fe-Proben lagen unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenzen (50 ppm für N und 250 ppm für O). Sie bildet sich offenbar nur, wenn die Abkühlbedingungen geeignet sind.

Untersuchungen im System Nb–Cr haben gezeigt, dass der Anteil der Ti_2Ni -Phase erhöht werden kann, wenn der Sauerstoffgehalt im Ausgangsmaterial (es wurde Cr mit 410 ppm und 4100 ppm Sauerstoff eingesetzt) größer ist. Ähnlich wie im System Nb–Fe ist der Anteil an einer Phase mit Ti_2Ni -Struktur innerhalb des Homogenitätsbereichs der C15-Phase geringer als außerhalb. Dies lässt vermuten, dass diese Phase nicht notwendigerweise eine Gleichgewichtsphase des binären Systems sein muss. Durch Wärmebehandlung einer Nb–Cr-Probe (Zusammensetzung NbCr_2) bei 1500°C konnten Spuren einer Phase mit Ti_2Ni -Struktur entfernt werden.

6 Untersuchungen an Mischkristallen

C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂ und C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)₂

6.1 Die Mischkristallreihe C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂

6.1.1 Darstellung und Phasenanalyse

Im System Nb–Cr–Co wird bei Laves-Phasen entlang des Konzentrationsschnitts Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂ mit steigendem Co-Gehalt ein Wechsel von der C15- zur C14- und wieder zur C15-Struktur beobachtet. Die Grenzen der Homogenitätsbereiche der Polytypen bei 1000 °C wurden von ZHU *et al.* bestimmt (vgl. Abschnitt 2.5.6). Dabei wurden keine Strukturuntersuchungen an Einkristallen durchgeführt. Es ist jedoch insbesondere im Fall der Mischkristalle mit C14-Struktur interessant, ob die Co- und Cr-Atome die unterschiedlichen Plätze in der *B*-Teilstruktur bevorzugt, vielleicht gar geordnet besetzen.

Neben den bereits beschriebenen binären Verbindungen C15-NbCr₂ und C15-NbCo₂ wurden ternäre Legierungen im System Nb–Cr–Co hergestellt und sowohl pulverdiffraktometrisch als auch metallographisch untersucht. Die Ergebnisse der Phasenanalyse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Die nominellen und mittels ICP-OES bestimmten Zusammensetzungen der Legierungen stimmen gut überein, allein bei Legierung Nr. 4 wird eine signifikante Abweichung von mehr als 1 at.-% (5,5 σ) für den Cr-Gehalt beobachtet. Mit anderen Methoden (WDXS, Auftragung des mittleren Atomvolumens und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse; s. auch unten) kann keine signifikante Abweichung von der nominellen Zusammensetzung festgestellt werden.

In Abbildung 6.1 ist (zum Vergleich mit C15-NbCr₂ und C15-NbCo₂) das mittlere Atomvolumen in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad *x* aufgetragen. Eine lineare Anpassung der Volumina der Mischkristalle ergibt

$$V_{\text{Atom}}/10^6 \text{ pm}^3 = -1,25(4)x + 14,22(2). \quad (6.1)$$

Die Steigung stimmt gut mit dem von ZHU *et al.* [84] bestimmten Wert von $-1,24$ überein. Wird mit dieser Ausgleichsgerade das mittlere Atomvolumen für die binären Phasen C15-NbCr₂ und C15-NbCo₂ berechnet, so wird ein gegenüber dem experimentell bestimmten Volumen geringerer Wert erhalten (NbCr₂: beobachtet $14,26 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, berechnet $14,22 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ und NbCo₂: beobachtet $13,01 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, berechnet $12,97 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$). Diese Abweichungen sind jedoch nicht signifikant.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Phasenanalyse der bei 1100 °C wärmebehandelten Nb–Cr–Co-Legierungen.

Nr.	Phasenbestand	Zusammensetzung Nb/Cr/Co in at.-%			Gitterparameter ^a in pm	V_{Atom}^b in 10 ⁶ pm ³
		nominell	ICP-OES	WDXS		
1	C15 + C14	Nb	33,3		697,93(6)	14,165(4) (C15)
		Cr	62,2			
		Co	4,4			
2	C14 ^c	Nb	33,3	33,1(4)	488,67(8), 801,3(2)	13,809(9)
		Cr	44,5	44,6(5)		
		Co	22,2	22,2(3)		
3	C14	Nb	33,3	33,3(4)	486,90(6), 795,53(9)	13,611(5)
		Cr	33,3	33,3(4)		
		Co	33,3	33,4(4)		
4	C14 ^d	Nb	33,3	33,8(4)	484,86(5), 788,69(7)	13,381(4)
		Cr	22,2	21,1(2)		
		Co	44,5	45,1(5)		
5	C14 ^e	Nb	33,3	32,9(2)	481,34(5), 782,39(7)	13,082(4)
		Cr	5,6	5,6(1)		
		Co	61,1	61,5(4)		

^a a und c (C14) oder a (C15).

^bMittleres Atomvolumen, $V_{\text{Atom}} = V_{\text{EZ}}/3Z$, C15: $Z = 8$, C14: $Z = 4$.

^cSpuren einer zweiten Phase mit der Zusammensetzung 46,7 at.-% Nb, 34,5 at.-% Cr und 18,8 at.-% Co (EDXS).

^dEinphasiges Bulkmaterial mit einer zweiten Phase (Zusammensetzung (EDXS) 47,8 at.-% Nb, 14,0 at.-% Cr und 38,2 at.-% Co) in einem ca. 20 μm breiten Streifen am Probenrand.

^eSpuren einer zweiten Phase mit der Zusammensetzung 48,5 at.-% Nb, 5,9 at.-% Cr und 45,6 at.-% Co (EDXS).

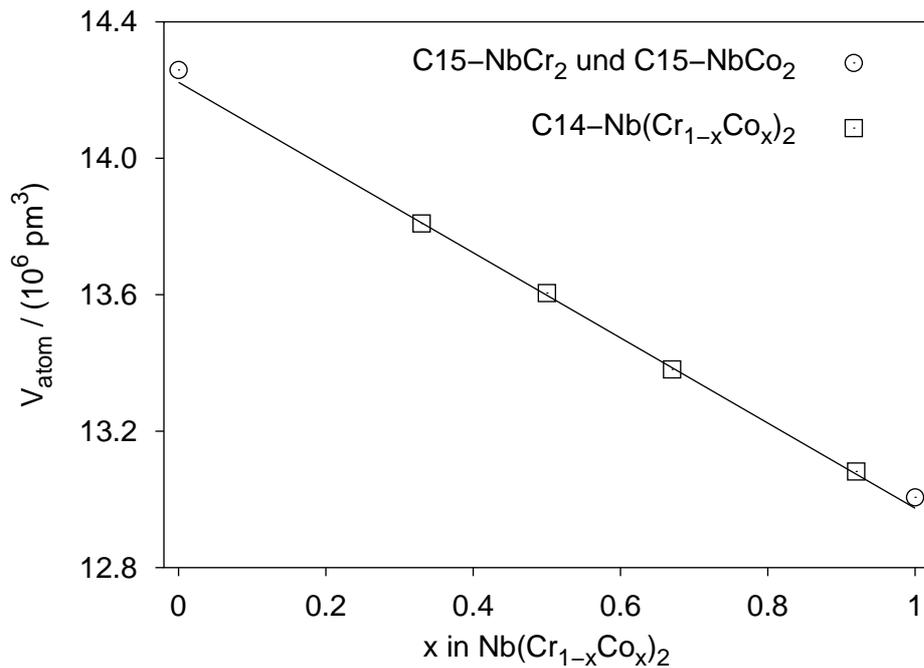


Abbildung 6.1: Verlauf des mittleren Atomvolumens von $C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad x bei 1100°C . Die Volumina von $C15-NbCr_2$ und $C15-NbCo_2$ sind ebenfalls eingezeichnet.

6.1.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Xenomorphe, metallisch glänzende Einkristalle von $C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ wurden aus Legierungen der nominellen Zusammensetzungen $Nb_{33,3}Cr_{44,5}Co_{22,2}$ (Nr. 2 in Tabelle 6.1, S. 194), $Nb_{33,3}Cr_{33,3}Co_{33,3}$ (Nr. 3) und $Nb_{33,3}Cr_{22,2}Co_{44,5}$ (Nr. 4) nach 30 d Wärmebehandlung bei 1100°C isoliert. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 6.2, die Atomlageparameter und äquivalenten Auslenkungsparameter in Tabelle 6.3 und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Tabelle 6.5 enthält interatomare Abstände.

Als Startmodell für die Strukturverfeinerungen wurden die Koordinaten aus Tabelle 2.5 auf Seite 22 verwendet, wobei die *A*-Lagen mit Nb und die *B*-Lagen zunächst mit Cr ($Nb_{33,3}Cr_{44,5}Co_{22,2}$ und $Nb_{33,3}Cr_{33,3}Co_{33,3}$) oder Co ($Nb_{33,3}Cr_{22,2}Co_{44,5}$) besetzt wurden. Zur Kontrolle wurde auch eine Strukturlösung mit Direkten Methoden durchgeführt, die zu dem selben Strukturmodell führt. In den letzten Zyklen der Strukturverfeinerung wurde die Mischbesetzung der Lagen *B1* und *B2* mit Cr und Co verfeinert. Dabei wurde die Summe der Besetzungsparameter auf eins festgehalten und die Auslenkungsparameter für die Atome auf einer Lage gleichgesetzt. Die Röntgenbeugungsexperimente geben keinerlei Hinweise auf eine Mischbesetzung der Nb-Lage. Die unterschiedliche Besetzung der Lagen *B1* und *B2* mit Cr und Co sowie

Tabelle 6.2: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ ($x = 0,31$, $x = 0,48$ und $x = 0,66$).

Kristallographische Daten			
Zusammensetzung	NbCr _{1,38} Co _{0,62} (5) (21(2) at.-% Co)	NbCr _{1,04} Co _{0,96} (5) (32(2) at.-% Co)	NbCr _{0,67} Co _{1,33} (6) (44(2) at.-% Co)
<i>Z</i>		4	
Mol. Masse / g·mol ⁻¹	201,19	203,56	206,31
<i>F</i> (000)	363,4	367,52	371,96
Kristallsystem		hexagonal	
Raumgruppe		<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>	
<i>a</i> / pm	488,67(8)	486,90(6)	484,86(5)
<i>c</i> / pm	801,3(2)	795,53(9)	788,69(7)
Volumen / nm ³	0,16570(5)	0,16332(3)	0,16057(3)
Dichte / g·cm ⁻³	8,065	8,279	8,527
Kristallgröße / μm ³	25 × 40 × 40	15 × 20 × 45	15 × 50 × 70
Datensammlung			
Diffraktometer	Rigaku AFC7, Mercury CCD		Rigaku R-Axis Rapid, Imaging Plate
Strahlung, Wellenlänge		MoKα, λ = 71,073 pm	
Monochromator		Graphit	
Temperatur / K		293(2)	
Scan	φ, ω	ω	ω
Braggwinkelbereich 2θ	9,64–62,46°	9,66–69,81°	9,90–69,66°
Indexbereiche	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 5, -6 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Absorptionskorrektur		multi-scan	
μ ^a / mm ⁻¹	21,18	22,69	24,39
<i>T</i> _{max.} , <i>T</i> _{min.}	1,000, 0,622	1,000, 0,609	1,000, 0,549
Gemessene Reflexe	1190	2270	2475
Unabhängige Reflexe	120	163	152
<i>R</i> _{int}	0,024	0,052	0,041
Beobachtete Reflexe ^b	116	157	151
Verfeinerung			
Methode		full-matrix least-squares gegen <i>F</i> ²	
Parameter	13	13	13
<i>R</i> (<i>F</i>) / <i>R</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,023 / 0,044	0,032 / 0,059	0,025 / 0,055
<i>R</i> (<i>F</i>) / <i>R</i> (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0,026 / 0,046	0,035 / 0,060	0,025 / 0,055
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1,274	1,496	1,563
Extinktionskoeffizient <i>k</i> ^c	0,012(2)	0,015(3)	0,015(3)
ρ _{min/max} ^d / 10 ⁻⁶ e·pm ⁻³	-0,85 / 1,22	-0,95 / 0,98	-1,04 / 0,92

^aAbsorptionskoeffizient.^b*I* > 2σ(*I*).^cSheldrick-Schema.^dRestelektronendichte.

Tabelle 6.3: Atomlageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter (in pm²) von C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂ ($x = 0,31$, $x = 0,48$ und $x = 0,66$).

C14-Nb(Cr _{1-x} Co _x) ₂ , $x = 0,31$						
Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Occ.
M1	6h	0,1703(2)	2x	1/4	69(4)	0,72(4) Cr + 0,28 Co
Nb1	4f	1/3	2/3	0,56252(9)	76(3)	1
M2	2a	0	0	0	69(5)	0,60(4) Cr + 0,40 Co
C14-Nb(Cr _{1-x} Co _x) ₂ , $x = 0,48$						
Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Occ.
M1	6h	0,1708(2)	2x	1/4	60(3)	0,53(4) Cr + 0,47 Co
Nb1	4f	1/3	2/3	0,5634(1)	65(3)	1
M2	2a	0	0	0	66(6)	0,48(7) Cr + 0,52 Co
C14-Nb(Cr _{1-x} Co _x) ₂ , $x = 0,66$						
Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	Occ.
M1	6h	0,1703(2)	2x	1/4	55(3)	0,31(4) Cr + 0,69 Co
Nb1	4f	1/3	2/3	0,5639(1)	66(3)	1
M2	2a	0	0	0	60(5)	0,41(6) Cr + 0,59 Co

Tabelle 6.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (in pm²) von C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂ ($x = 0,31$, $x = 0,48$ und $x = 0,66$).

C14-Nb(Cr _{1-x} Co _x) ₂ , $x = 0,31$						
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M1	71(5)	68(6)	67(5)	0	0	$U_{22}/2$
Nb1	77(4)	U_{11}	73(4)	0	0	$U_{22}/2$
M2	66(7)	U_{11}	74(9)	0	0	$U_{22}/2$
C14-Nb(Cr _{1-x} Co _x) ₂ , $x = 0,48$						
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M1	68(4)	58(5)	51(5)	0	0	$U_{22}/2$
Nb1	68(3)	U_{11}	59(4)	0	0	$U_{22}/2$
M2	78(6)	U_{11}	42(9)	0	0	$U_{22}/2$
C14-Nb(Cr _{1-x} Co _x) ₂ , $x = 0,66$						
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M1	61(4)	45(5)	54(5)	0	0	$U_{22}/2$
Nb1	71(3)	U_{11}	56(4)	0	0	$U_{22}/2$
M2	71(6)	U_{11}	39(9)	0	0	$U_{22}/2$

Tabelle 6.5: Interatomare Abstände ($d < 320$ pm, in pm) in $C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ ($x = 0,31$, $x = 0,48$ und $x = 0,66$).

			$x = 0,31$	$x = 0,48$	$x = 0,66$
Nb1 –	3	M1	285,93(9)	284,56(9)	282,92(9)
	6	M1	286,84(5)	285,14(5)	283,40(5)
	3	M2	286,55(5)	285,60(5)	284,44(3)
	1	Nb1	300,4(2)	296,8(2)	293,5(2)
	3	Nb1	299,39(7)	298,68(6)	297,55(6)
M1 –	2	M1	239,1(2)	237,5(2)	237,1(2)
	2	M1	249,6(2)	249,4(2)	247,8(2)
	2	M2	246,76(7)	245,54(7)	243,60(6)
	2	Nb1	285,93(9)	284,56(9)	282,92(9)
	4	Nb1	286,84(5)	285,14(5)	283,40(5)
M2 –	6	M1	246,76(7)	245,54(7)	243,60(6)
	6	Nb1	286,55(5)	285,60(4)	284,44(3)

die Abhängigkeit der Elementverteilung vom Substitutionsgrad wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

Ähnlich wie die binären Laves-Phasen mit C14-Strukturtyp weisen auch die hier beschriebenen ternären Verbindungen Verzerrungen sowohl der *A*- als auch der *B*-Teilstruktur auf. Die relativen Verzerrungen (s. Abschnitt 2.2.9, S. 29) sind in Tabelle 6.6 angegeben.

Tabelle 6.6: Valenzelektronenkonzentration VEK, Achsenverhältnis c/a und relative Verzerrungen der *A*- und *B*-Teilstruktur (in %) in den Kristallstrukturen von $C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ ($x = 0,31$, $x = 0,48$ und $x = 0,66$).

x	VEK	c/a	ΔB_{11}	ΔB_{12}	ΔA_{11}^z	ΔA_{11}^{xy}
0,31	6,29	1,6397	4,29	0,86	0,23	-0,10
0,48	6,63	1,6339	4,88	0,82	-0,47	0,17
0,66	6,99	1,6266	4,42	0,62	-1,01	0,37

Vergleicht man die *B*-Teilstruktur der drei Kristallstrukturen miteinander, so führt die unterschiedliche Zusammensetzung nicht zu einer unterschiedlichen Verzerrung. Die Lageparameter von M1 ändern sich nur wenig und ohne erkennbare Tendenz. Die Auslenkungsparameter geben darüber hinaus keine Hinweise auf lokale Verzerrungen.

In der Mischkristallreihe $C14-Ca(Mg_{1-x}Al_x)_2$ [41] wird eine klare Tendenz wachsender Verzerrung mit steigendem Al-Gehalt beobachtet. Untersuchungen an Misch-

kristallen C14-Ca(Li_{1-x}Al_x)₂ [38] zeigen hingegen, dass sich die Verzerrung nur für kleine Substitutionsgrade x ändert, während sie bei größeren x nahezu konstant bleibt.

Im Gegensatz zur B -Teilstruktur zeigt die Verzerrung der Nb-Teilstruktur innerhalb der Reihe eine klare Tendenz. Der Nb–Nb-Abstand parallel zur c -Achse ist in C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂ ($x = 0,31$) gegenüber dem entsprechenden Abstand in der idealen Struktur gedehnt. Mit zunehmendem Co-Gehalt wird der Abstand gestaucht. Dieselbe Tendenz zeigt das c/a -Verhältnis, das in C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂ ($x = 0,48$) nahezu den idealen Wert annimmt. Die Verzerrung der Nb-Teilstruktur ist jedoch größer als die durch Abweichungen des c/a -Verhältnisses verursachte. Die fraktionelle z -Koordinate der Nb-Lage wächst mit dem Co-Gehalt.

6.1.3 Physikalische Eigenschaften

In Abbildung 6.2 ist der spezifische elektrische Widerstand als Funktion der Temperatur $\rho(T)$ von C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂ mit $x = 0,33, 0,50$ und $0,67$ (Nr. 2, 3 und 4 in Tabelle 6.1) dargestellt.

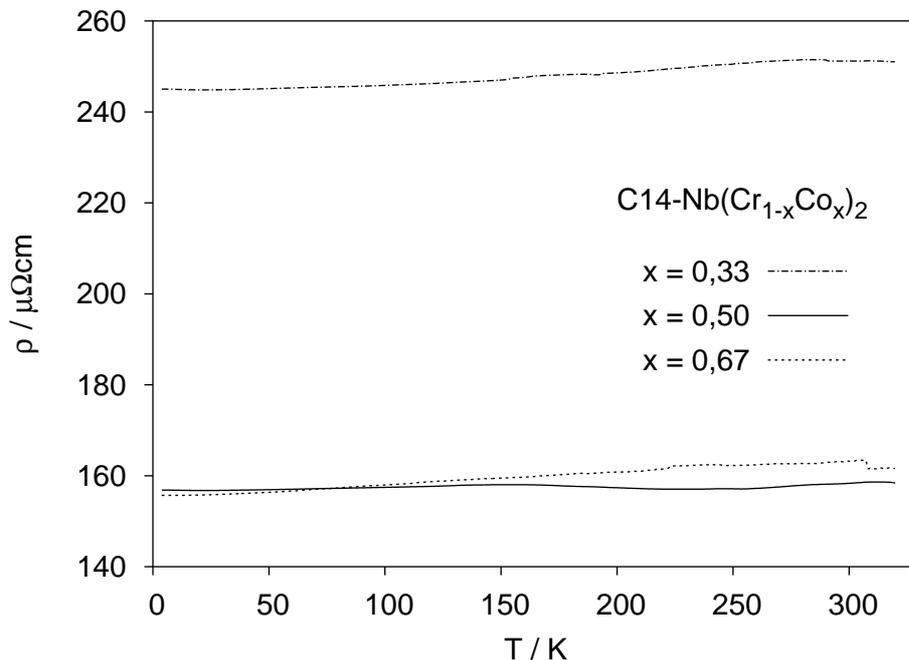


Abbildung 6.2: Spezifischer elektrischer Widerstand $\rho(T)$ von Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂ mit $x = 0,33, 0,50$ und $0,67$. Unstetigkeiten können auf das Gefüge zurückgeführt werden, s. Text.

Alle drei Proben wiesen einen hohen Restwiderstand, aber nur eine geringe, in guter Näherung lineare, Temperaturabhängigkeit auf. Aufgrund der ausgeprägten chemischen Unordnung folgt das elektrische Verhalten der drei Verbindungen nicht

der MATTHIESSENSchen Regel [244]: Der elektrische Widerstand kann nicht in temperaturunabhängige Beiträge von Verunreinigungen (hier: chemischer Unordnung) und Gitterschwingungen (temperaturabhängig) separiert werden, da chemische Unordnung bei hohen Substitutionsgraden auch den temperaturabhängigen Teil beeinflusst. Da der elektrische Widerstand sowohl Beiträge von der chemischen Unordnung als auch des Gefüges enthält, kann aus der Abfolge der Restwiderstände keine Tendenz abgeleitet werden. Beiträge des Gefüges (z. B. Korngrenzen, Risse in den sehr spröden Proben) äußern sich unter anderem in Schwankungen oder Sprüngen im Verlauf der Kurven. Restwiderstände ρ_0 , temperaturabhängige Beiträge $\rho(293\text{ K}) - \rho_0$ und Restwiderstandsverhältnisse $\rho(293\text{ K})/\rho_0$ von $C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ mit $x = 0,33, 0,50$ und $0,67$ sind in Tabelle 6.7 angegeben.

Tabelle 6.7: Restwiderstände ρ_0 , temperaturabhängige Beiträge $\rho(293\text{ K}) - \rho_0$ und Restwiderstandsverhältnisse $\rho(293\text{ K})/\rho_0$ von $C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ mit $x = 0,33, 0,50$ und $0,67$.

x	$\rho_0 / \mu\Omega\text{cm}$	$\rho(293\text{ K}) - \rho_0 / \mu\Omega\text{cm}$	$\rho(293\text{ K})/\rho_0$
0,33	245,0	6,2	1,03
0,50	156,9	1,3	1,01
0,67	155,7	7,3	1,05

Die Verbindung $Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ mit $x = 0,50$ zeigt nahezu keine Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands, während die Abhängigkeit in den anderen beiden untersuchten Proben zwar gering, aber dennoch etwa halb so groß ist wie in binärem $NbCo_2$ und etwa ein Zehntel derjenigen von $NbCr_2$. Interessant ist hier auch ein Vergleich mit $C36-Nb_{1-x}Co_{2+x}$ ($x = 0,25$) mit chemischer Unordnung in der A-Teilstruktur, das zwar einen ähnlichen Restwiderstand wie $C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ mit $x = 0,50$ und $x = 0,67$, aber eine größere Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes aufweist. Allerdings ist der Substitutionsgrad etwas geringer. Weitere Untersuchungen an ternären Laves-Phasen mit Substitutionsfehlordnung auf der A-Position könnten hier eine besser geeignete Vergleichsgrundlage bieten.

6.1.4 Elektronische Struktur und chemische Bindung

Die Mischkristalle in der Reihe $C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ weisen ein nahezu lineares Verhalten der mittleren Atomvolumina vom Substitutionsgrad x auf. Die Untersuchungen von ZHU *et al.* zeigen, dass das Molvolumen nur von der Zusammensetzung, nicht aber vom Polytyp der Laves-Phase abhängt. In dieser Arbeit wird eine geringe Abweichung der Molvolumina der ternären Laves-Phasen $C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ von den nach der VEGARDSchen Regel durch Interpolation der Volumina von $C15-NbCr_2$

und C15-NbCo₂ erwarteten beobachtet. Die Abweichungen sind jedoch nicht signifikant, so dass ein ähnlicher Bindungscharakter in beiden Polytypen anzunehmen ist.

Die Einkristallstrukturanalysen der Laves-Phasen C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂ mit $x = 0,31, 0,48$ und $0,66$ zeigen allerdings, dass die beiden kristallographisch unabhängigen *B*-Lagen unterschiedlich mit Co und Cr besetzt werden, so dass der C14-Typ in dieser Mischkristallreihe (trotz seines Auftretens als Hochtemperaturphase im System Nb–Cr) mit dem DFSO-Konzept beschrieben werden kann.

Die Atomorbitalpopulationen AOP wurden durch EHT-Rechnungen an Modellkristallen C14-NbCr₂ und C14-NbCo₂ mit den Strukturparametern des Kristalls mit $x = 0,48$ bestimmt. Die Änderung der Gitterparameter innerhalb der Mischkristallreihe wurde vernachlässigt. Die Differenz der AOP der *B*-Lagen $\Delta AOP = AOP(B2) - AOP(B1)$ gibt dann an, ob die *B1*- ($\Delta AOP < 0$) oder die *B2*-Lage ($\Delta AOP > 0$) bevorzugt mit dem elektronegativeren Co besetzt wird. Abbildung 6.3 zeigt den Verlauf von ΔAOP in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad x . Die Zusammensetzungen der untersuchten Einkristalle sind durch Pfeile gekennzeichnet. Die Vorzeichenwechsel von ΔAOP werden durch kleine Unterschiede in den projizierten Zustandsdichten der Atome auf *B1* und *B2* verursacht. Der Vorzeichenwechsel bei $x \approx 0,64$ kann auf ein *B1*-Majoritätsband mit geringer Dispersion zurückgeführt werden. Sind diese Zustände besetzt, so ist die AOP von *B1* größer als die von *B2*, wie es für $x > 0,64$ beobachtet wird.

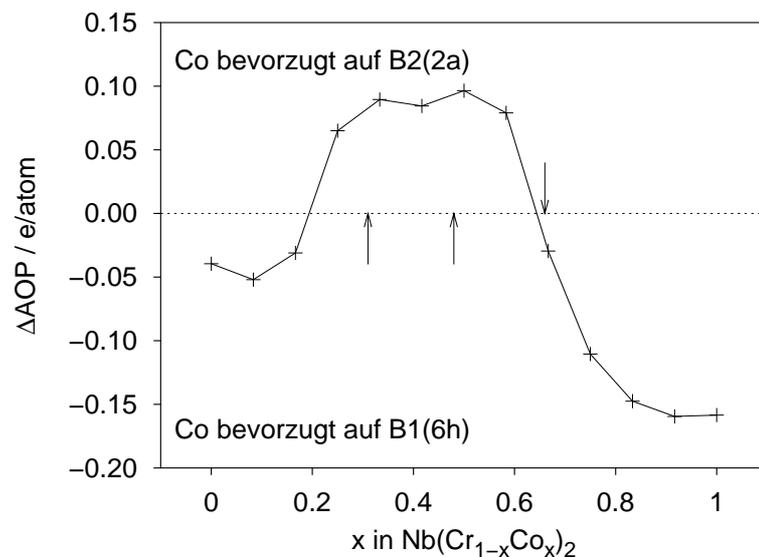


Abbildung 6.3: Differenz der AOP der *B*-Lagen in EHT-Modellrechnungen zur DFSO in C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂. Die bevorzugte Besetzung der *B2*-Lage (Wyckoff-Position 2*a*) mit Co oder Cr wird durch das Vorzeichen von ΔAOP angezeigt, Pfeile zeigen die Zusammensetzungen der untersuchten Einkristalle.

Für die drei mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchten Einkristalle von $C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ mit $x = 0,31, 0,48$ und $0,66$ sind die AOP-Werte und Besetzungsfaktoren der M1- und M2-Lage in Tabelle 6.8 angegeben. Darüber hinaus sind in dieser Tabelle auch die Volumina der Wirkungsbereiche (Voronoi-Polyeder) dieser beiden Lagen angegeben, um geometrische Faktoren für das Besetzungsverhalten zu analysieren. Zum Vergleich mit Abbildung 6.3 sind die AOP-Differenzen sowie die Abweichung von einer gleichmäßigen Verteilung der Co-Atome auf die beiden B-Lagen angegeben (hier vereinfacht als die Differenz der Co-Anteile auf den beiden Lagen ausgedrückt).

Tabelle 6.8: AOP, Co-Anteil und Volumen des Wirkungsbereichs der M1- und M2-Lage sowie Differenzen der AOP und der Besetzungsfaktoren dieser beiden Lagen in Mischkristallen $C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ mit $x = 0,31, 0,48$ und $0,66$.

		C14-Nb($Cr_{1-x}Co_x$) ₂		
		$x = 0,31$	$x = 0,48$	$x = 0,66$
VEK		6,29	6,63	6,99
M1	AOP	7,84	8,66	9,58
	s.o.f.(Co) ^a	0,28	0,47	0,69
	$V_{WB} / 10^6 \text{ pm}^3$	12,81	12,63	12,42
M2	AOP	8,01	8,85	9,52
	s.o.f.(Co)	0,40	0,52	0,59
	$V_{WB} / 10^6 \text{ pm}^3$	12,96	12,79	12,55
ΔAOP^b		0,17	0,19	-0,06
$\Delta \text{s.o.f.}^c$		0,12	0,05	-0,10

^aBesetzungsfaktor von Co, $\text{s.o.f.}(\text{Co}) + \text{s.o.f.}(\text{Cr}) = 1$.

^b $\Delta AOP = AOP(M2) - AOP(M1)$.

^c $\Delta \text{s.o.f.} = \text{s.o.f.}(\text{Co}@M2) - \text{s.o.f.}(\text{Co}@M1)$.

Die unterschiedliche Besetzung der B-Lagen in $Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ mit $x = 0,31, 0,48$ und $0,66$ mit Cr und Co kann allein auf elektronische Ursachen zurückgeführt werden, sie ist unabhängig von der Größe der Atome. In allen drei Kristallstrukturen ist der Wirkungsbereich von B2 größer als der von B1, allerdings nur um ca. 1%. Die AOP hingegen korrelieren mit der Verteilung von Co auf die beiden kristallographischen Lagen. Die AOP geben allerdings nur einen qualitativen Hinweis auf die Verteilung; von ΔAOP kann nicht auf den Betrag der Differenz der Besetzungsfaktoren $\Delta \text{s.o.f.}$ geschlossen werden, sondern nur das Vorzeichen. Nichtsdestoweniger wird das unterschiedliche Besetzungsverhalten Cr/Co auf der Cr- und der Co-reichen Seite durch die EHT-Modellrechnung qualitativ richtig wiedergegeben. Die Lage des Punktes, an dem ΔAOP das Vorzeichen ändert, könnte jedoch

unter Berücksichtigung der Besetzungsfaktoren in Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂ mit $x = 0,48$ zu kleinerem x verschoben sein. Ein ähnlicher oszillatorischer Verlauf der ΔAOP wird für C14-Ca(Li_{1-x}Al_x)₂ [38] beobachtet, allerdings erstreckt sich der Homogenitätsbereich der C14-Phase nicht über den Punkt, in dem ΔAOP das Vorzeichen wechselt.

Aufgrund der deutlichen Fehlordnung in der *B*-Teilstruktur wird auf die Analyse der Verzerrungen mit der COHP-Methode für die ternären Laves-Phasen an dieser Stelle verzichtet. Die geringen Änderungen der Verzerrung, die darüber hinaus keine Tendenz zeigen, deuten darauf hin, dass die Verzerrungen nicht allein von der VEK abhängen können.

6.1.5 Zusammenfassung

Für Mischkristalle in der Reihe C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂ wird ein in guter Näherung linearer Verlauf des mittleren Atomvolumens als Funktion des Substitutionsgrades x bestätigt. Die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen verschiedener Zusammensetzung zeigt eine unterschiedliche Verteilung von Cr und Co auf die beiden kristallographischen *B*-Lagen in der C14-Struktur. Während für kleine Substitutionsgrade Co bevorzugt die Spitzen der trigonalen Bipyramiden besetzt, wird für große Substitutionsgrade mehr Co auf den Ecken der basalen Dreiecke beobachtet. Diese Entwicklung der Elementverteilung innerhalb der Mischkristallreihe kann nicht auf Größeneffekte zurückgeführt werden, sondern muss mit der elektronischen Struktur von C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂ zusammenhängen. Mit Hilfe von EHT-Modellrechnungen kann die beobachtete Elementverteilung qualitativ mit der VEK korreliert werden. Die Abweichungen der Kristallstruktur vom Hartkugelmodell sind für die untersuchten Zusammensetzungen unabhängig vom Substitutionsgrad.

Der elektrische Widerstand von C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂ wurde für verschiedene Zusammensetzungen gemessen. Hohe Restwiderstände und eine geringe Temperaturabhängigkeit spiegeln die ausgeprägte strukturelle Fehlordnung wider.

6.2 Darstellung und Kristallstruktur von C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)₂

6.2.1 Darstellung und Phasenanalyse

C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)₂ ($x = 0,49$) wurde durch Aufschmelzen der Elemente im Stoffmengenverhältnis 1:1:1 (nominelle Zusammensetzung Nb_{33,3}Cr_{33,3}Ni_{33,3}) und nachfolgende Wärmebehandlung der Legierung bei 1100 °C (30 d) erhalten. Sowohl die pulverdiffraktometrische als auch die metallographische Analyse der Legierung zeigen, dass C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)₂ ($x = 0,49$) einphasig vorliegt. Eine Aufnahme des Gefüges der Legierung Nb_{33,3}Cr_{33,3}Ni_{33,3} nach der Wärmebehandlung ist in Ab-

bildung 6.4 wiedergegeben. Einzelne Körner von $C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ ($x = 0,49$) können auf Grund des Orientierungskontrastes unterschieden werden, der deutlicher ausgeprägt als in den untersuchten binären Laves-Phasen mit C14-Struktur ist. Ein Pulverdiffraktogramm von $Nb_{33,3}Cr_{33,3}Ni_{33,3}$ ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Gitterparameter von $C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ ($x = 0,49$) bei Raumtemperatur betragen $a = 486,92(5)$ pm und $c = 796,28(8)$ pm.

Die Zusammensetzung der wärmebehandelten Legierung wurde mittels ICP-OES zu 33,5(4) at.-% Nb, 33,2(4) at.-% Cr und 33,3(3) at.-% Ni bestimmt. Die Analyse des metallographischen Anschliffs mittels WDXS ergibt die Zusammensetzung 33,8(1) at.-% Nb, 33,7(1) at.-% Cr und 32,5(1) at.-% Ni. Aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergibt sich nach der Verfeinerung der Besetzungsparameter der mit Cr und Ni gemischt besetzten Lagen die Zusammensetzung 33,3 at.-% Nb, 34(2) at.-% Cr und 33(2) at.-% Ni.

6.2.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Ein xenomorpher, metallisch glänzender Einkristall wurde aus der grob gemörserten Legierung isoliert. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 6.9, die Atomlageparameter und äquivalenten Auslenkungsparameter in Tabelle 6.10 und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 6.11 zusammengefasst. Tabelle 6.12 enthält ausgewählte interatomare Abstände.

Als Startmodell für die Strukturverfeinerungen wurden die idealen Atomlageparameter aus Tabelle 2.5 auf Seite 22 verwendet, wobei die *A*-Lage mit Nb und die *B*-Lagen zunächst mit Cr besetzt wurden. Zur Kontrolle wurde auch eine Strukturlösung mit Direkten Methoden durchgeführt, die zu dem selben Strukturmodell führt. In den letzten Zyklen der Strukturverfeinerung wurde die Mischbesetzung der Lagen *B1* und *B2* mit Cr und Ni verfeinert. Dabei wurde die Summe der Besetzungsparameter auf eins festgehalten und die thermischen Auslenkungsparameter für die Atome auf derselben Lage gleichgesetzt. Die Röntgenbeugungsexperimente geben keinerlei Hinweise auf eine Mischbesetzung der Nb-Lage. Für die Strukturverfeinerung stand ein Datensatz mit Hochwinkeldaten bis $\sin(\theta)/\lambda = 1,34 \text{ \AA}^{-1}$ ($d = 0,38 \text{ \AA}$) zur Verfügung, so dass an diesem Beispiel überprüft werden konnte, ob die simultane Verfeinerung von Besetzungs- und thermischen Auslenkungsparametern zu abweichenden Ergebnissen führt, wenn die Auflösung reduziert wird, d. h. nicht alle Daten für die Verfeinerung verwendet werden. Zum Vergleich wurden dieselben Daten bis zu einer Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda = 0,81 \text{ \AA}^{-1}$ ($d = 0,61 \text{ \AA}$) verwendet. Dies entspricht der typischen maximalen Auflösung der in dieser Arbeit beschriebenen Einkristall-

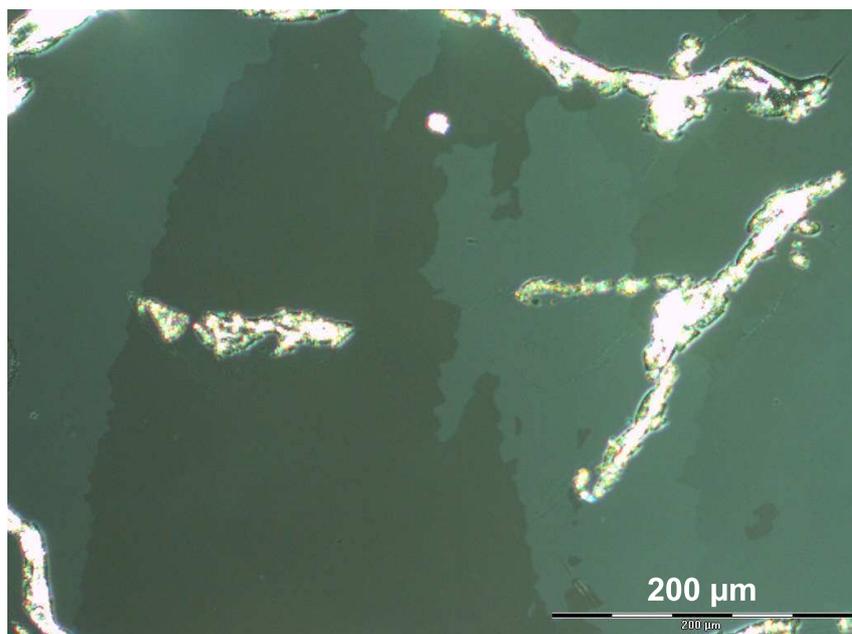


Abbildung 6.4: Gefüge von Nb_{33,3}Cr_{33,3}Ni_{33,3} im polarisierten Licht: Körner von C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)₂ ($x = 0,49$) zeigen deutlichen Orientierungskontrast.

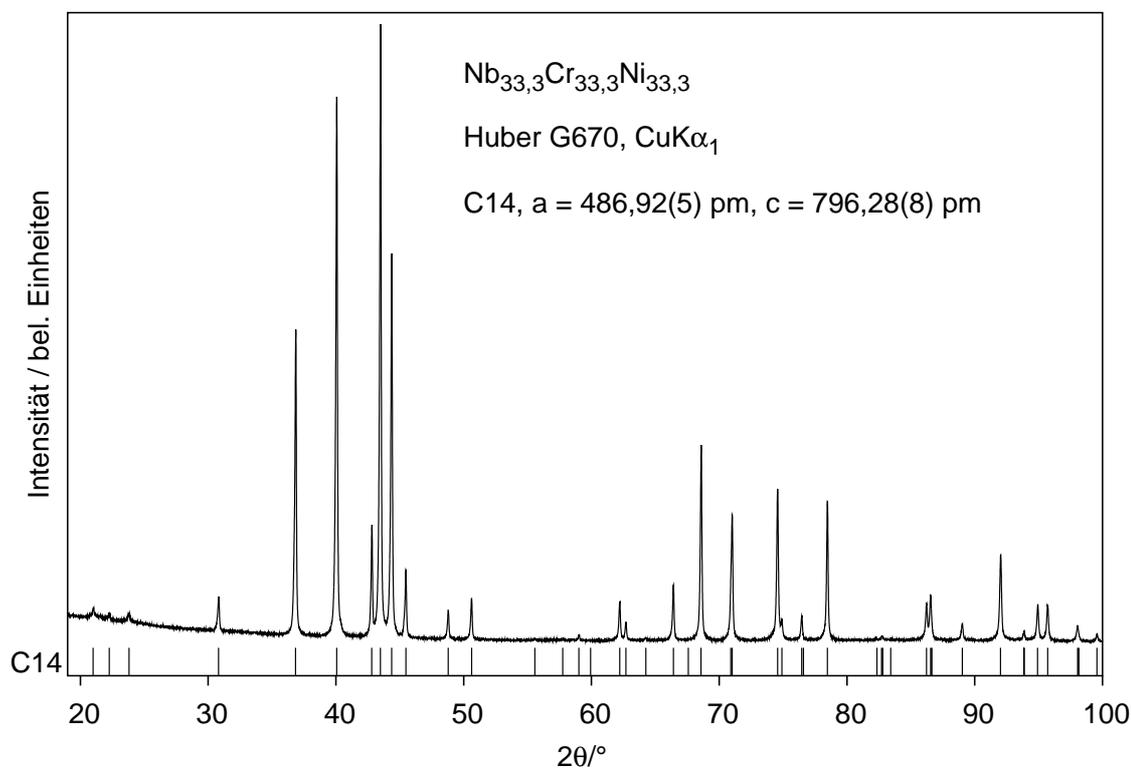


Abbildung 6.5: Pulverdiffraktogramm einer Legierung der nominellen Zusammensetzung Nb_{33,3}Cr_{33,3}Ni_{33,3} nach Wärmebehandlung bei 1100 °C. Alle beobachteten Reflexe können der C14-Struktur zugeordnet werden.

Tabelle 6.9: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ ($x = 0,49$).

Kristallographische Daten	
Zusammensetzung	Nb($Cr_{1-x}Ni_x$) ₂ ($x = 0,49(3)$), 33(2) at.-% Ni
Z	4
Mol. Masse / g·mol ⁻¹	203,62
$F(000)$	371,7
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/mmc$
a / pm	486,92(5)
c / pm	796,28(8)
Volumen / nm ³	0,16350(3)
Dichte / g·cm ⁻³	8,272
Kristallgröße / μm^3	15 × 25 × 65
Datensammlung	
Diffraktometer	Rigaku R-Axis Rapid, Imaging Plate
Strahlung, Wellenlänge	MoK α , $\lambda = 71,073$ pm
Monochromator	Graphit
Temperatur / K	293(2)
Scan	ω
Braggwinkelbereich 2θ	9,66–141,64°
Indexbereiche	$-12 \leq h \leq 7$, $-11 \leq k \leq 12$, $-16 \leq l \leq 14$
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	24,172
$T_{\text{max.}}$, $T_{\text{min.}}$	1,000, 0,320
Gemessene Reflexe	5023
Unabhängige Reflexe	560
R_{int}	0,049
Beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	522
Verfeinerung	
Methode	full-matrix least-squares gegen F^2
Parameter	12
$R(F)$ / $R(F^2)$ ($I > 2\sigma(I)$)	0,052 / 0,109
$R(F)$ / $R(F^2)$ (alle Daten)	0,058 / 0,111
Goodness-of-fit von F^2	1,428
Restelektronendichte / 10^{-6} e·pm ⁻³	-3,05 / 3,37

Tabelle 6.10: Atomlageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter von C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)₂ ($x = 0,49$).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$	Occ.
M1	6h	0,16995(7)	2x	1/4	58(2)	0,55(3) Cr + 0,45 Ni
Nb1	4f	1/3	2/3	0,56206(8)	66(2)	1
M2	2a	0	0	0	62(2)	0,38(4) Cr + 0,62 Ni

Tabelle 6.11: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (in pm²) von C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)₂ ($x = 0,49$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M1	62(2)	43(2)	62(3)	0	0	$U_{22}/2$
Nb1	66(2)	U_{11}	66(3)	0	0	$U_{22}/2$
M2	66(2)	U_{11}	55(5)	0	0	$U_{22}/2$

Röntgenstrukturanalysen. Die Verfeinerung des reduzierten Datensatzes konvergiert zu $R_1(F) = 0,025$, $wR_2(F^2) = 0,060$ (alle Daten, 162 Reflexe). Die Verfeinerung führt zu den gleichen Atomlageparametern und um 1 % abweichenden Besetzungsparametern, aber zu etwa 20 % größeren Auslenkungsparametern. Die Tendenz der Auslenkungsparameter ($U_{\text{eq.}}(\text{M1}) < U_{\text{eq.}}(\text{M2}) < U_{\text{eq.}}(\text{Nb1})$) ändert sich nicht. Daher wird angenommen, dass die Besetzungsparameter gemischt besetzter Lagen bei den bislang beschriebenen Strukturverfeinerungen zuverlässig bestimmt werden konnten.

Die Kristallstruktur von C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)₂ ($x = 0,49$) weist – ähnlich wie die Mischkristalle der Reihe C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂ – sowohl Verzerrungen der Kristallstruktur als eine ungleichmäßige Verteilung von Cr und Ni auf die beiden gemischt besetzten kristallographischen Lagen auf.

In der Kristallstruktur von C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)₂ ($x = 0,49$) besetzen Ni-Atome bevorzugt die M2-Lage (2a). Die Wahrscheinlichkeit, ein Ni-Atom auf dieser Lage zu finden, ist gegenüber der mittleren Wahrscheinlichkeit, ein Ni-Atom in der B-Teilstruktur zu finden um 0,13 (ca. 27 %) erhöht. Entsprechend bevorzugen Cr-Atome die M1-Lage (6h).

Die Verzerrungen in der B-Teilstruktur von C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)₂ ($x = 0,49$) sind geringer als diejenigen in C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂, der Verzerrungsgrad der Kagomé-Netze ΔB_{11} (nach Gl. 2.13, S. 29) liegt bei 3,94 %. Die Nb-Teilstruktur ist mit $\Delta A_{11}^z = 0,34$ % und $\Delta A_{11}^{xy} = -0,10$ % nur geringfügig verzerrt.

Tabelle 6.12: Interatomare Abstände ($d < 300$ pm, in pm) in $C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ ($x = 0,49$).

Nb1 –	3	M1	284,14(7)	M1 –	2	M1	238,7(1)
	6	M1	285,79(4)		2	M1	248,3(1)
	3	M2	285,43(3)		2	M2	245,30(4)
	3	Nb1	297,99(5)		2	Nb1	284,14(7)
	1	Nb1	299,3(2)		4	Nb1	285,79(4)
				M2 –	6	M1	245,30(4)
					6	Nb1	285,43(3)

6.2.3 Elektronische Struktur und chemische Bindung

Wie für die C14-Phase im System Nb–Cr–Co wurde die Mischbesetzung der *B*-Lagen im Rahmen des DFSO-Konzeptes analysiert. Der Verlauf der Kurve ähnelt dem in Abbildung 6.3 (S. 201) für Nb–Cr–Co gezeigten. Zur Berechnung der AOP wurden $NbCr_2$ und $NbNi_2$ mit den Strukturparametern von $C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ ($x = 0,49$) verwendet. Für die VEK von $C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ ($x = 0,49$) ergeben sich folgende mittlere AOP: $B1 - 8,61 e^-$ und $B2 - 8,53 e^-$. Die Differenz der AOP, $\Delta AOP = AOP(B2) - AOP(B1)$, weist jedoch für die beiden Modellverbindungen unterschiedliche Vorzeichen auf: $\Delta AOP(NbCr_2) > 0$ und $\Delta AOP(NbNi_2) < 0$. Dies zeigt, dass das DFSO-Kozept hier nicht zu einer eindeutigen Aussage führt. Da Ni elektronegativer als Cr ist, sollte es nach dem DFSO-Kozept entsprechend den mittleren AOP die *B1*-Lage bevorzugt besetzen. Die Einkristallstrukturverfeinerung zeigt jedoch, dass Ni bevorzugt die *B2*-Lage besetzt. In diesem Fall kann die Mischbesetzung nicht mit Hilfe des einfachen DFSO-Konzeptes beschrieben werden.

6.2.4 Zusammenfassung

Die ternäre Laves-Phase $C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ ($x = 0,49$) wurde phasenrein dargestellt und charakterisiert. Die Kristallstruktur wurde mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse verfeinert. Ähnlich wie in Mischkristallen $C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ wird eine unterschiedliche Besetzung der gemischt besetzten Lagen mit Cr und Ni beobachtet, wobei Ni bevorzugt die apicale Position der trigonalen Bipyramiden besetzt. Im Falle von $C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ kann die beobachtete Elementverteilung nicht mit Hilfe von EHT-Modellrechnungen beschrieben werden.

7 Vergleichende Untersuchungen der Reihe Nb TM_2

7.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektren der binären Verbindungen Nb TM_2 ($TM = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$) wurden sowohl für die Nb–K- als auch die TM –K-Kante gemessen. Die Lage der Kanten sowie die chemische Verschiebung, definiert als $\Delta E = E_0(\text{Nb}TM_2) - E_0(\text{Element})$, sind in Tabelle 7.1 angegeben. Die Energie E_0 steht dabei für die Lage des ersten Wendepunkts (Maximum der ersten Ableitung) der Absorptionskante.

Tabelle 7.1: Lage von Absorptionskanten und chemische Verschiebungen ΔE (in eV) in Laves-Phasen Nb TM_2 .

Verbindung	Nb–K		TM –K	
	Lage	ΔE	Lage	ΔE
C15-NbCr $_2$	18987,2	1,2	5988,6	–0,4
C14-NbMn $_2$	18987,0	1,0	6538,8	–0,2
C14-NbFe $_2$	18986,8	0,8	7113,6	+1,6
C15-NbCo $_2$	18986,8	0,8	7708,6	–0,4
C36-Nb $_{1-x}$ Co $_{2+x}$ ($x = 0,25$)	18987,2	1,2	7708,5	–0,5
C14-Nb $_{1+x}$ Co $_{2-x}$ ($x = 0,07$)	18986,6	0,4	7708,7	–0,3

Zur Bestimmung der Oxidationsstufe (oder der Richtung des Ladungstransfers) werden in der Röntgenabsorptionsspektroskopie Vergleichsmessungen an Verbindungen mit bekannter Oxidationsstufe herangezogen. Die chemische Verschiebung hängt allerdings nicht allein von der (formalen) Oxidationszahl ab, sondern auch von den Eigenschaften des Liganden ab. So ist im Falle von Fluoriden und Oxiden die chemische Verschiebung aufgrund der größeren Elektronegativität größer als im Falle der homologen Chloride und Sulfide. Darüber hinaus wird die Absorptionskante nicht im ganzen verschoben, sondern unterschiedliche Bereiche der Kante reagieren unterschiedlich stark auf eine geänderte chemische Umgebung. Für die in Tabelle 7.2 angegebenen Referenzen ist die chemische Verschiebung als Lage des ersten Wendepunktes der Absorptionskante bestimmt worden.

Die chemische Verschiebung der Nb- und TM -Absorptionskanten haben entgegengesetzte Vorzeichen. Die Lage der Nb–K-Kante ist zu höherer Energie verschoben. Dieses Verhalten wird auch für Nb $_2$ O $_5$ beobachtet. Im Gegensatz dazu liegen die Energien der TM –K-Kanten unterhalb derer der reinen Metalle, obwohl auch hier für Oxide oder Fluoride positive chemische Verschiebungen beobachtet werden. Eine Ausnahme bildet hier NbFe $_2$, dessen Fe–K-Kante eine andere Form aufweist

Tabelle 7.2: Chemische Verschiebungen ΔE (in eV) von Referenzmaterialien für die Röntgenabsorbtiionsspektroskopie. Das Absorberelement ist in den Formeln durch Fettdruck hervorgehoben.

Verbindung	ΔE	Literatur	Verbindung	ΔE	Literatur
Nb ₂ O ₅	5,4	diese Arbeit			
Cr ₂ O ₃	10,2	diese Arbeit	Fe O	4,1	[213]
Cr ₂ O ₃	10,8	[213]	Fe ₂ O ₃	4,8	[213]
Mn O	4	[248]	Co F ₂	11,8	diese Arbeit
Mn ₂ O ₃	7	[248]	Co O	9	[249]
Mn O ₂	12	[248]	Co ₂ O ₃	11	[249]
KMn O ₄	17	[248]	LaCo O ₃	15,0	[250]

als diejenige aller übrigen hier bestimmten Absorptionskanten. Mehrfache Messungen dieses Spektrums liefern das selbe Ergebnis. Die gegenläufige Verschiebung der Kantenlage kann als Folge des Ladungstransfers vom Nb zum 3*d*-Metall interpretiert werden. Diese Richtung des Ladungstransfers ist im Einklang mit der für die Oxide und Fluoride beobachteten Tendenz. Die gleiche Richtung des Ladungstransfers findet man in NbCo₂ mit C36-Struktur durch topologische Analyse der Ladungsdichte (s. Abschnitt 4.2.4, S. 126).

Die Nb–K-Kanten für die Verbindungen NbCr₂, NbMn₂, NbFe₂ und NbCo₂ sind in Abbildung 7.1 dargestellt, während die Nb–K-Kanten der drei Laves-Phasen im System Nb–Co in Abbildung 7.2 wiedergegeben sind.

Innerhalb der Reihe NbTM₂ ändert sich die Lage und Gestalt der Nb–K-Kante nur sehr wenig, was auf eine ähnliche Bindungssituation in diesen Verbindungen hinweist. Insbesondere im oberen Bereich (Absorption i 0,5) liegen die Absorptionskanten der Laves-Phasen dicht beieinander. Möglicherweise haben zunehmende Elektronegativitätsdifferenz und steigende VEK gegenläufige Effekte, so dass sich die Lage der Kante letztendlich kaum ändert.

Die chemische Verschiebung der TM–K-Kanten (mit Ausnahme der Fe–K-Kante) ist deutlich geringer als die der Nb–K-Kante und in allen Verbindungen nahezu gleich. Da die chemische Verschiebung in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe für verschiedene Elemente unterschiedlich ist, sind qualitative Tendenzen nur an Hand der Nb–K-Kante zu erkennen.

Innerhalb der Reihe der Laves-Phasen im System Nb–Co, C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$), C15-NbCo₂ und C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,25$), wird insbesondere in der unterschiedlichen Lage der Nb–K-Kante in der C15- und der C36-Phase der Einfluss der Elektronegativitätsdifferenz deutlich: Infolge der erhöhten Co-Konzentration

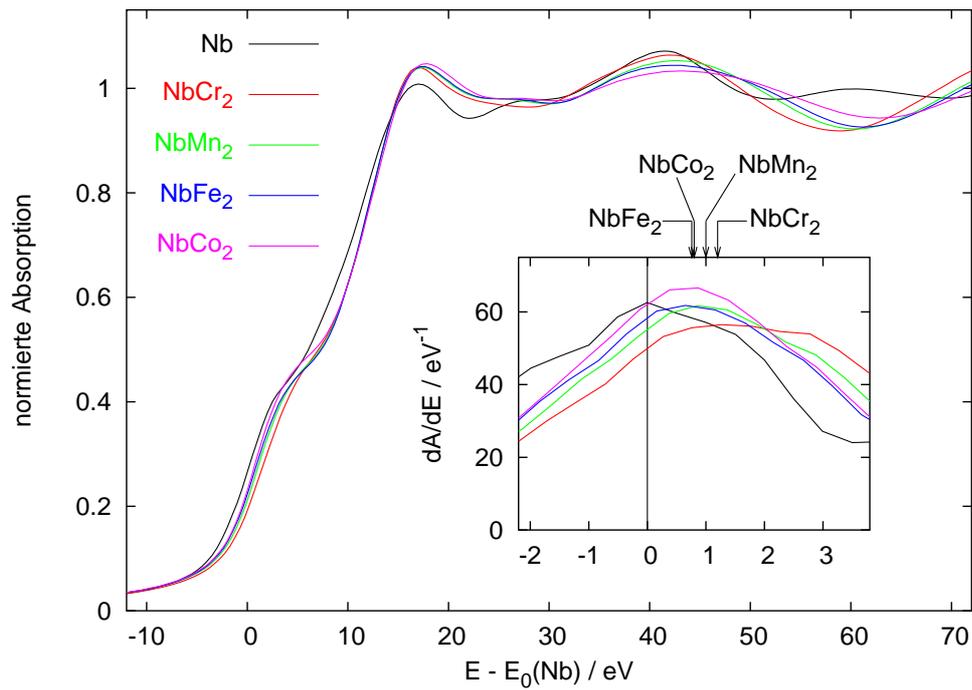


Abbildung 7.1: Röntgenabsorptionsspektren (Nb–K-Kante) der Laves-Phasen $NbTM_2$ mit $TM = Cr, Mn, Fe, Co$ sowie Nb als Referenz. Der Verlauf der ersten Ableitung nahe E_0 ist im Einschub gezeigt.

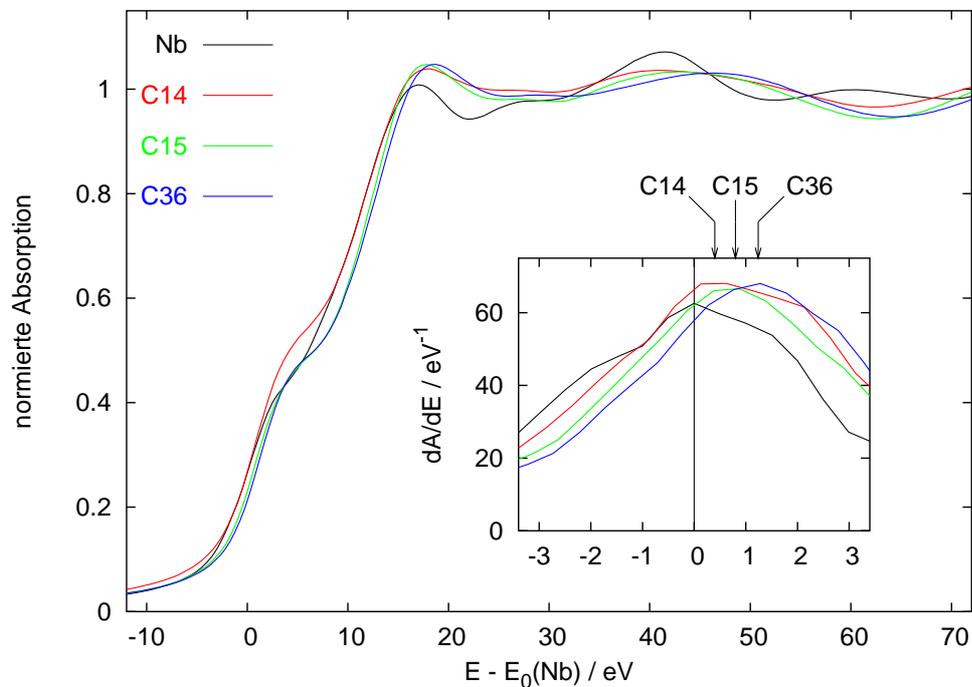


Abbildung 7.2: Röntgenabsorptionsspektren (Nb–K-Kante) der Laves-Phasen C14- $Nb_{1+x}Co_{2-x}$ ($x = 0,07$), C15- $NbCo_2$ und C36- $Nb_{1-x}Co_{2+x}$ ($x = 0,25$) und Nb-Folie zum Vergleich. Der Verlauf der ersten Ableitung nahe E_0 ist im Einschub gezeigt.

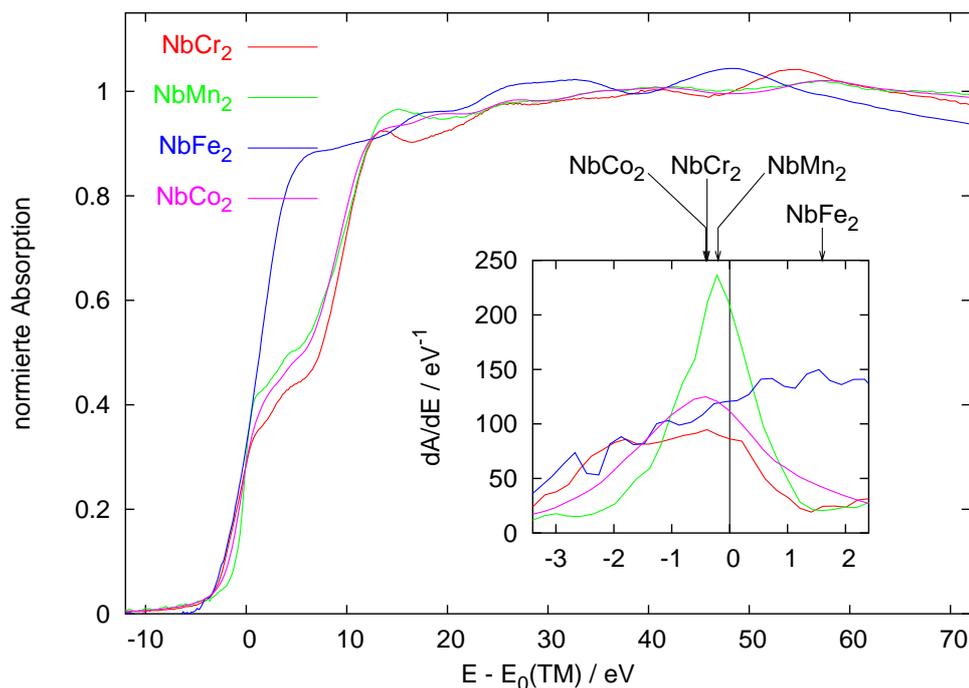


Abbildung 7.3: Röntgenabsorptionsspektren (TM -K-Kante) der Laves-Phasen $NbTM_2$ mit $TM = Cr, Mn, Fe, Co$. Der Verlauf der ersten Ableitung nahe E_0 ist im Einschub gezeigt.

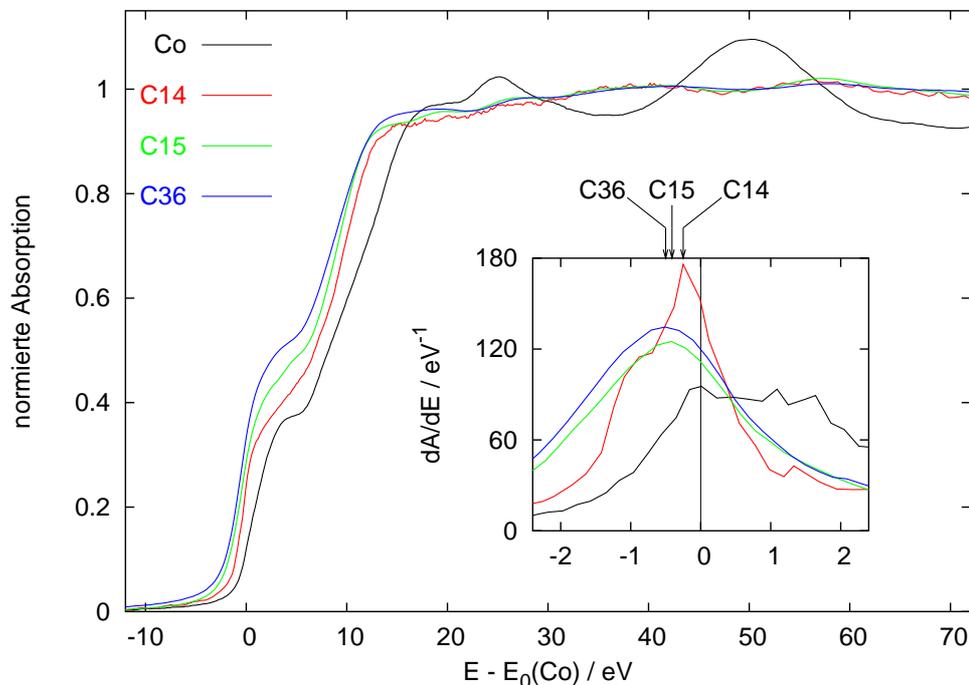


Abbildung 7.4: Röntgenabsorptionsspektren (Co-K-Kante) der Laves-Phasen $C14-Nb_{1+x}Co_{2-x}$ ($x = 0,07$), $C15-NbCo_2$ und $C36-Nb_{1-x}Co_{2+x}$ ($x = 0,25$) und Co-Folie zum Vergleich. Der Verlauf der ersten Ableitung nahe E_0 ist im Einschub gezeigt.

wird die Nb–K-Kante zu einer höheren Energie verschoben, während die Lage der Co–K-Kante unverändert bleibt. Co wirkt in den drei Verbindungen demnach in gleichem Maße als Elektroneakzeptor. Bei der C14-Phase ist zu berücksichtigen, dass hier zwei chemisch unterschiedliche Nb-Spezies vorliegen. Die Position der Nb–K-Kante ist in diesem Fall also als gemittelt anzusehen, sie steht aber mit der für C15 und C36 gefundenen Tendenz im Einklang.

7.2 Elektronische Struktur und chemische Bindung

In diesem Abschnitt werden die elektronischen Strukturen der Verbindungen $\text{Nb}TM_2$ mit $TM = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ an Hand der elektronischen Zustandsdichte verglichen. In Abbildung 7.5 sind die Gesamtzustandsdichten sowie die partiellen Zustandsdichten von Nb dargestellt. Um den Vergleich der C15- mit der C14-Struktur zu ermöglichen beziehen sich die Zustandsdichten auf eine Formeleinheit $\text{Nb}TM_2$.

Der Vergleich zeigt, dass die elektronischen Zustandsdichten von $\text{Nb}TM_2$ mit $TM = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ im wesentlichen sehr ähnlich verlaufen. Diese Verbindungen können also zumindest näherungsweise mit einem *rigid band*-Modell beschrieben werden. Innerhalb der Reihe $\text{Nb}TM_2$ mit $TM = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ verschiebt sich die Fermi-Energie infolge der wachsenden VEK zu höheren Energien. Dies kann an Hand der Lage der Pseudo-Bandlücke verfolgt werden und ist mit dem *rigid band*-Modell im Einklang. Einen weiteren Anhaltspunkt, dass die *rigid band*-Näherung zulässig ist, liefert die Untersuchung der Mischkristallreihe $\text{Nb}(\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ (s. Abschnitt 6.1.1, S. 193): Der Verlauf der mittleren Atomvolumina folgt in guter Näherung der VEGARDSchen Regel – ein Hinweis darauf, dass sich die Bindungssituation nicht wesentlich ändert.

Die elektronischen Strukturen einer Verbindung mit den Kristallstrukturen C14, C15 und C36 wurden in Abschnitt 4.5 (S. 161) am Beispiel von NbCo_2 verglichen. Die Zustandsdichten der Polytypen unterscheiden sich in einigen Details, aber die Bindungssituation ändert sich nicht drastisch.

Das *rigid band*-Modell erweist sich als nützlich, Tendenzen innerhalb der Reihe $\text{Nb}TM_2$ qualitativ zu deuten, wie im folgenden gezeigt wird. Dennoch zeigt eine genauere Untersuchung der elektronischen Zustandsdichten von $\text{Nb}TM_2$ einige Entwicklungen, die nicht mit dem *rigid band*-Modell vereinbar sind. So bleibt die Lage der Nb-Majoritätsbänder nahezu unverändert, was besonders gut an der scharfen Kante bei ca. +3,5 eV zu erkennen ist. Weitere Abweichungen vom *rigid band*-Modell werden besonders deutlich auf, wenn die beiden Endglieder der Reihe, C15- NbCr_2 und C15- NbCo_2 , verglichen werden.

Neben der Lage der Pseudo-Bandlücke ändert sich auch deren Breite. Eine sehr

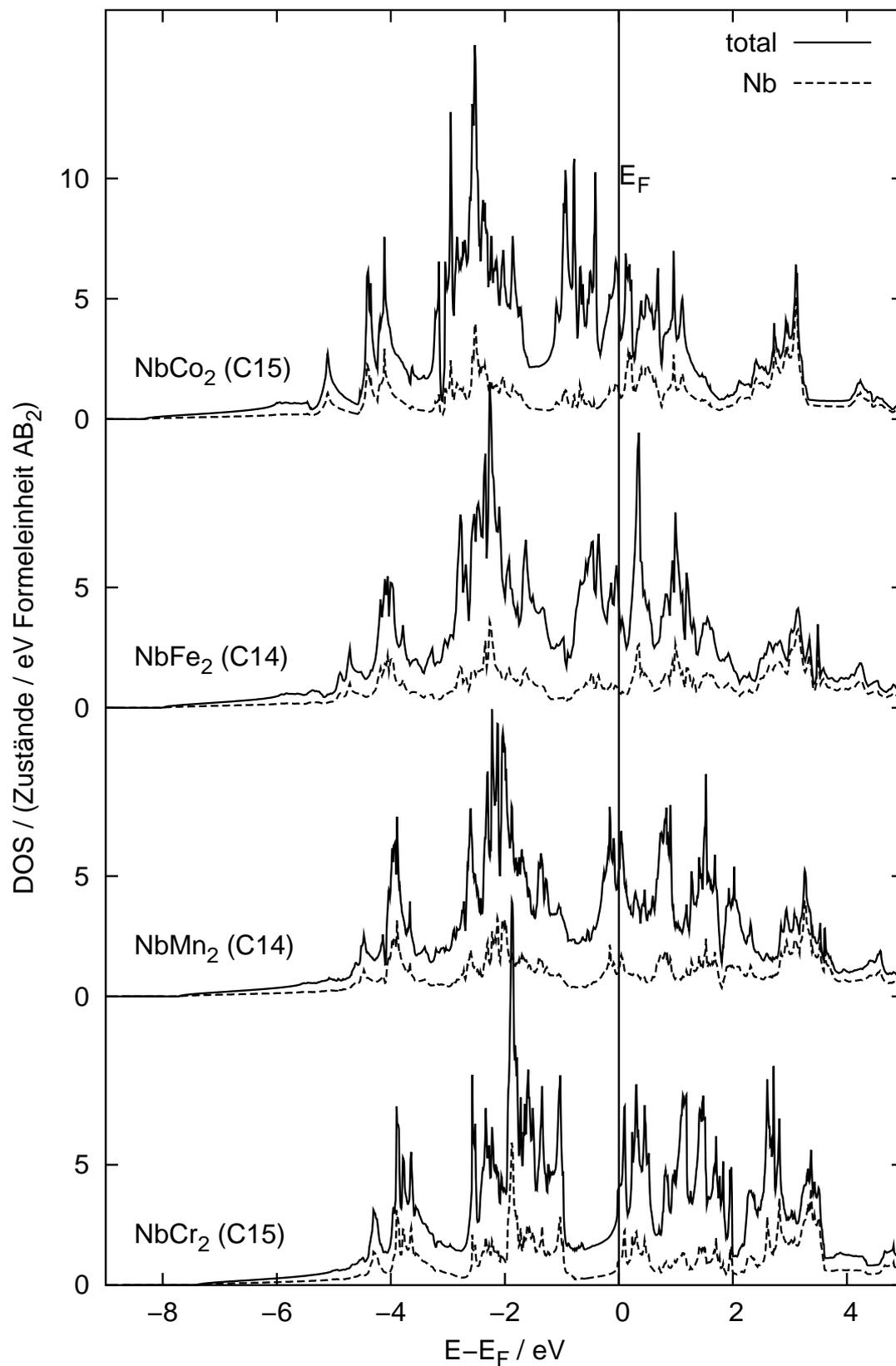


Abbildung 7.5: Elektronische Zustandsdichte von $NbTM_2$ mit $TM = Cr, Mn, Fe, Co$.

breite Pseudo-Bandlücke wird in NbCr_2 beobachtet, während sie in NbCo_2 deutlich schmaler ist. Eine Pseudo-Bandlücke in der elektronischen Struktur kann als Kennzeichen kovalenter Bindungen aufgefasst werden. Je höher der kovalente Bindungsanteil ist, desto ausgeprägter ist die Pseudo-Bandlücke. Diese Tendenz in der Bindungssituation kann mit Hilfe der COHP-Methode analysiert werden. In Abbildung 7.6 ist der Verlauf der $-\text{ICOHP}(E_F)$ der Verbindungen C15-NbTM_2 mit $TM = \text{V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ dargestellt. Für $TM = \text{Mn, Fe}$ ist die C15-Struktur hypothetisch, während sich in den Systemen Nb–V und Nb–Ni keine Laves-Phase bildet.

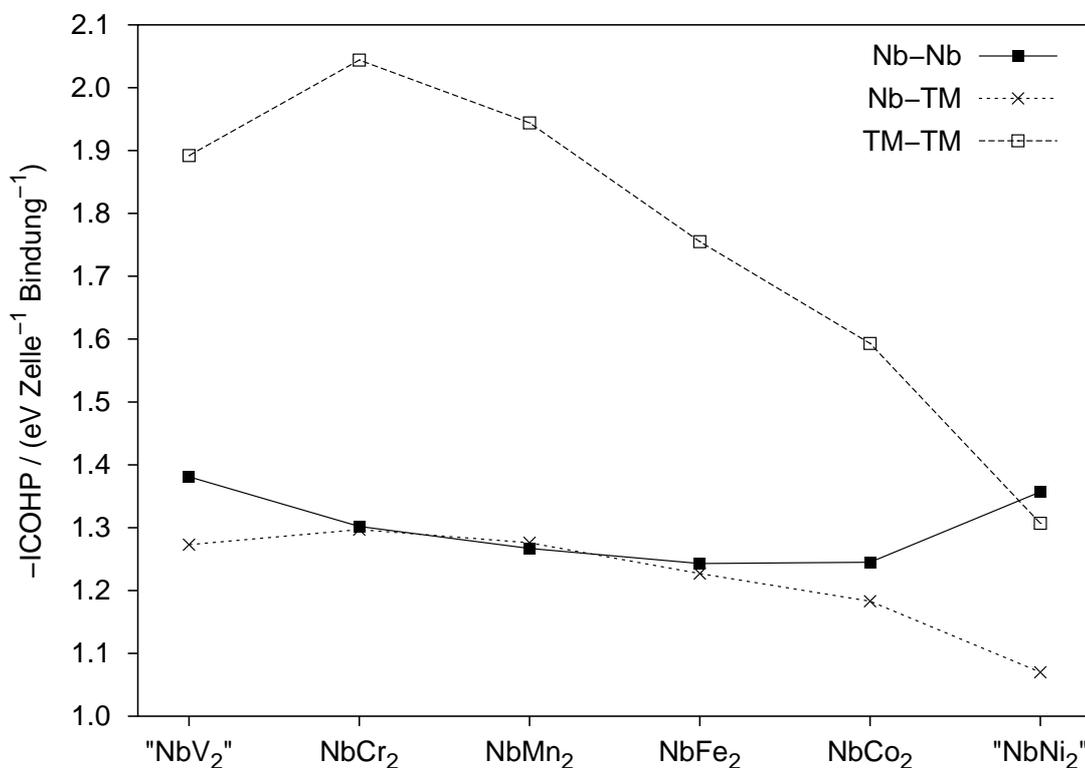


Abbildung 7.6: $-\text{ICOHP}(E_F)$ in eV pro Zelle und Bindung für Nb–Nb-, Nb– TM - und TM – TM -Wechselwirkungen in C15-NbTM_2 mit $TM = \text{V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$.

Die TM – TM -Wechselwirkungen ändern sich innerhalb der Reihe am stärksten. Sie weisen ein Maximum bei NbCr_2 auf, das qualitativ mit der optimierten Bindungssituation in dieser Verbindung erklärt werden kann. In Abbildung 7.7 ist die COHP der Cr–Cr-, Nb–Cr und Nb–Nb-Wechselwirkungen in C15-NbCr_2 dargestellt. Die Lage der Fermi-Energie von C15-NbTM_2 mit $TM = \text{V, Mn, Fe, Co, Ni}$ im *rigid band*-Modell ist eingezeichnet.

In C15-NbCr_2 sind die bindenden Zustände nahezu voll besetzt, die antibindenden leer. Erhöht sich die VEK weiter, so werden antibindende Zustände besetzt und

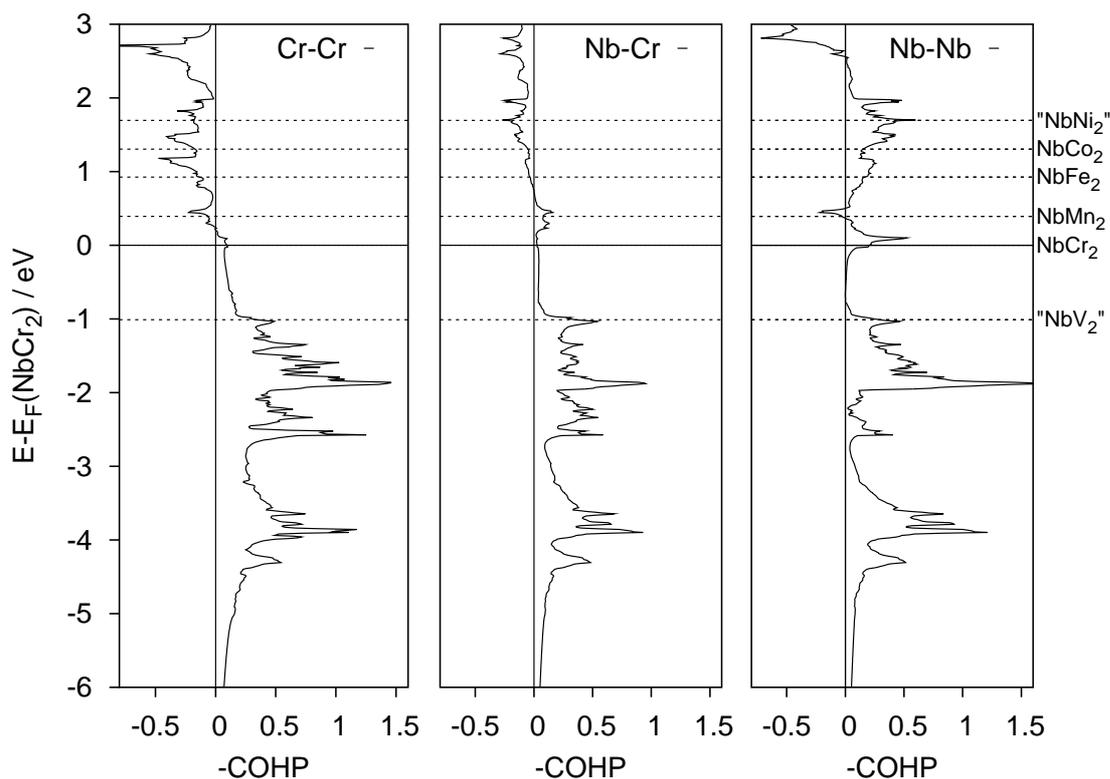


Abbildung 7.7: COHP pro Zelle und Bindung für die Cr–Cr-, Nb–Cr und Nb–Nb-Wechselwirkungen in C15-NbCr₂; die Lage der Fermi-Energie von C15-Nb TM_2 mit $TM = V, Mn, Fe, Co, Ni$ (s. Text) ist eingezeichnet.

die TM – TM -Bindungen geschwächt. Die Besetzung antibindender Zustände geht mit der Abnahme des kovalenten Charakters dieser Bindungen einher. Die ICOHP der entsprechenden TM – TM -Wechselwirkungen sind deutlich geringer, als gemäß dem *rigid-band*-Modell durch die Besetzung antibindender Zustände zu erwarten ist.

Die Nb– TM -Wechselwirkungen ändern sich in der Tendenz ähnlich wie die TM – TM -Wechselwirkungen, allerdings wird die Abnahme nur durch die Verringerung der Überlappung Nb– TM verursacht. Antibindende Zustände werden erst im hypothetischen NbNi₂ besetzt. Aufgrund ihrer Anzahl können die Nb– TM -Wechselwirkungen die Besetzung TM – TM -antibindender Zustände kompensieren und so die Laves-Phase stabilisieren. Erst wenn auch Nb– TM -antibindende Zustände besetzt werden ist die Bildung einer Laves-Phase unvorteilhaft. Wird die elektronische Zustandsdichte von C15-NbCo₂ und ein *rigid-band*-Modell zugrunde gelegt, so werden Nb– TM -antibindende Zustände bei einer VEK $\geq 8,05$ besetzt. Dies stimmt gut mit der von ZHU [74] bestimmten Stabilitätsgrenze von VEK = 8,00 für Nb-basierte Laves-Phasen überein.

Die Lage der Nb-Majoritätsbänder bleibt in der Reihe nahezu unverändert, da

die Bandbreite des Nb-*d*-Bandes zunimmt. Dies ist auf die Verminderung des Nb–Nb-Abstands zurückzuführen. Die Zahl der besetzten Nb-Zustände bis zur Fermi-Energie (integrierte partielle DOS) ändert sich trotz wachsender VEK vom NbCr₂ zum NbCo₂ nur wenig. Auch die ICOHP der Nb–Nb-Wechselwirkungen zeigt nur geringe Veränderungen.

7.3 Strukturelle Verzerrungen hexagonaler Laves-Phasen

In Abschnitt 2.2.9 (S. 29) wurde die Verzerrung einer Reihe von Kristallstrukturen von hexagonalen Laves-Phasen beschrieben. Da sich diese Verzerrungen der *A*- und *B*-Teilstrukturen und Abweichungen vom idealen *c/a*-Verhältnis nicht mit Hilfe von Packungseffekten erklären lassen, müssen die Effekte auf die chemische Bindung in den C14-Phasen zurückzuführen sein.

Verschiedene Arbeiten zur chemischen Bindung in Laves-Phasen geben unterschiedliche Interpretationen der Verzerrung der *B*-Teilstruktur: Während in [89] die Verzerrung der trigonalen *B*₅-Bipyramiden als Folge der Elektronendichte innerhalb der Bipyramiden interpretiert wird, werden die Verzerrungen in [32, 38] mit den Methoden der Populationsanalyse auf der Grundlage von EHT-Rechnungen interpretiert. Die Untersuchungen von JOHNSTON und HOFFMANN [32] wurden an TiFe₂ durchgeführt. Darin wurden sowohl die generelle Tendenz zur Verzerrung der *B*-Teilstruktur als auch Unterschiede im Grad der Verzerrung zwischen TiMn₂ und TiFe₂ analysiert.

Die Untersuchungen zur chemischen Bindung in C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} mit $x = 0,265$ (Abschnitt 4.2.4, S. 114) und C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} mit $x = 0,07$ (Abschnitt 4.4.3, S. 146) haben gezeigt, dass die geometrische Verzerrung der *B*-Teilstruktur auch mit Dichtefunktionalmethoden analysiert werden kann. Anstelle der Mulliken-Populationen, die von JOHNSTON und HOFFMANN verwendet wurden, wurde in dieser Arbeit die COHP-Methode (LMTO-ASA) zur Beschreibung der chemischen Bindung verwendet. Die Argumentation ist in beiden Fällen analog. Berechnungen der Gesamtenergie (FPLO) bestätigen die Tendenz zur Verzerrung, die aus der COHP-Analyse abgeleitet wird.

7.3.1 Phänomenologische Beschreibung der Verzerrungen

In diesem Abschnitt werden die Verzerrungen in den Kristallstrukturen der C14-Laves-Phasen TiMn₂, TiFe₂, NbMn₂ und NbFe₂ beschrieben. Zum Vergleich wird auch die bereits diskutierte Kristallstruktur von Nb_{1+x}Co_{2-x} mit $x = 0,07$ herangezogen. Diese Verbindungen weisen Verzerrungen sowohl der *A*- als auch der

B-Teilstruktur auf, wobei jedoch die Verzerrungen der *B*-Teilstruktur insbesondere der Kagomé-Netze deutlicher ausgeprägt sind. Tabelle 7.3 enthält Angaben zum Achsenverhältnis c/a sowie interatomare Abstände und Verzerrungsparameter der *A*-Teilstruktur. Interatomare Abstände in der *B*-Teilstruktur und die relative Verzerrung der Kagomé-Netze sind in Tabelle 7.4 angegeben.

Tabelle 7.3: Achsenverhältnis c/a , interatomare Abstände (in pm) in der *A*-Teilstruktur von C14-Laves-Phasen und ihre relative Verzerrung.

Verbindung	c/a	$d(A-A)_{\text{ideal}}$	A_{11}^z	A_{11}^{xy}	$\Delta A / \%$
NbMn ₂	1,6376	298,4	296,4	299,0	0,9
NbFe ₂	1,6311	296,3	294,1	297,2	1,1
Nb _{1+x} Co _{2-x} ($x = 0,07$)	1,6236	295,4	290,0	297,1	2,3
TiMn ₂ [57]	1,6424	296,5	295,3	297,0	0,6
TiFe ₂ [53]	1,6341	293,6	290,3	294,8	1,5

Tabelle 7.4: Interatomare Abstände (im pm) in der *B*-Teilstruktur von C14-Laves-Phasen und relative Verzerrung der Kagomé-Netze.

Verbindung	$d(B-B)_{\text{ideal}}$	B_{11}^u	B_{12}	B_{11}^c	$\Delta B_{11} / \%$
NbMn ₂	243,6	236,2	246,3	250,6	5,9
NbFe ₂	242,0	237,1	243,6	247,1	4,1
Nb _{1+x} Co _{2-x} ($x = 0,07$)	241,2	237,1	242,3	246,2	3,8
TiMn ₂ [57]	242,1	233,7	245,3	249,6	6,6
TiFe ₂ [53]	239,8	234,2	241,7	245,2	4,6

Die Verzerrungen der *A*- und *B*-Teilstrukturen der hier diskutierten Verbindungen lassen sich folgendermaßen charakterisieren: In den *B*-Teilstrukturen gilt für die interatomaren Abstände $B_{11}^u < B_{12} < B_{11}^c$, d. h. die kürzesten *B*-*B*-Abstände treten in den nicht durch *B*-Atomen überkappten Dreiecken im Kagomé-Netz auf. Dies führt dazu, dass die trigonalen *B*₅-Bipyramiden stets (längs *c*) gestaucht sind, auch wenn das c/a größer als der ideale Wert ($\sqrt{8/3} \approx 1,6330$) ist. Ebenso findet man auch in der *A*-Teilstruktur stets, dass der Nb-Nb-Abstand längs der *c*-Achse gestaucht ist, während die weiteren drei Nb-Nb-Abstände in der ersten Koordinationssphäre gedehnt sind.

Obwohl die Verzerrungsmuster für die hier diskutierten Verbindungen dasselbe ist, unterscheiden sich die Verbindungen bezüglich der Ausprägung der Verzerrungen, die für die Reihe NbTM₂, $TM = \text{Mn, Fe, Co}$ zu folgenden Tendenzen führt:

1. Das c/a -Verhältnis nimmt von $TM = \text{Mn}$ zu $TM = \text{Co}$ ab

2. Die Verzerrung der *A*-Teilstruktur nimmt zu
3. Die Verzerrung der *B*-Teilstruktur nimmt ab

Die relative Verzerrung der *B*-Teilstruktur ist stets größer als die der *A*-Teilstruktur, was für die Mehrzahl der bislang strukturell charakterisierten Laves-Phasen mit C14-Struktur beobachtet wird (s. Tabelle 2.9, S. 34 und Tabelle 2.8, S. 33). Das *c/a*-Verhältnis der hier diskutierten Verbindungen weicht um höchstens 0,3% vom idealen Wert ab.

Verzerrungen sowohl der *A*- als auch der *B*-Teilstruktur werden sowohl in stöchiometrischen Laves-Phasen als auch in Laves-Phasen mit Substitutionsfehlordnung beobachtet. Die Untersuchungen an der C14- und der C36-Phase im System Nb–Co zeigen allerdings, dass Punktdefekte durchaus die Verzerrungen beeinflussen können. Im Falle der beiden Verbindungen im System Nb–Co führt Substitutionsfehlordnung zu einer Zunahme der Verzerrung bezüglich der hypothetischen Verbindungen der Zusammensetzung NbCo₂. Die erwartete Verzerrung kann im Fall der Nb–Co-Verbindungen nur an Hand theoretischer Rechnungen (FPLO) bestimmt werden. Andererseits zeigt die Röntgenstrukturanalyse an Nb_{1-x}Mn_{2+x}, dass Verzerrungen der *B*-Teilstruktur nicht notwendigerweise durch Substitutionsfehlordnung in der *A*-Teilstruktur beeinflusst werden. Möglicherweise beeinflussen sowohl chemische Unordnung als auch die damit einhergehende Valenzelektronenkonzentration die Verzerrungen, so dass sich die beiden Effekte unter Umständen aufheben können. Die Analyse des Einflusses von Substitutionsfehlordnung auf die Verzerrungen erfordert daher weiterführende Untersuchungen und soll nicht Gegenstand dieses Abschnitts sein.

7.3.2 Analyse der Verzerrungen mit Hilfe der FPLO-Methode

Ergänzend zu den bereits beschriebenen Optimierung der Kristallstruktur von C14-NbCo₂ wurden die Kristallstrukturen von C14-NbMn₂ und C14-NbFe₂ optimiert. Hierzu wurden die freien Atomlageparameter $x(B1)$ und $z(A1)$ so variiert, dass die Gesamtenergie einen minimalen Wert annimmt. Die Gitterparameter wurden nicht variiert; es wurden die experimentell bestimmten Werte verwendet. Im Falle von C14-NbCo₂ wurde auch das *c/a*-Verhältnis bei konstantem Volumen der Elementarzelle optimiert. In Tabelle 7.5 sind ausgewählte interatomare Abstände in den optimierten und mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmten Kristallstrukturen von C14-NbMn₂, C14-NbFe₂ und C14-NbCo₂ (experimentell bestimmt für C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} mit $x = 0,07$) gegenübergestellt.

Die interatomaren Abstände in den optimierten Kristallstrukturen von NbMn₂

Tabelle 7.5: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) in den optimierten (opt) und mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmten (exp) Kristallstrukturen von C14-NbMn₂, C14-NbFe₂ und C14-NbCo₂.

Symbol	C14-NbMn ₂		C14-NbFe ₂		C14-NbCo ₂	
	(opt) ^a	(exp) ^a	(opt) ^b	(exp) ^b	(opt) ^c	(exp) ^d
B_{11}^u	236,2	237,1	237,0	237,1	240,8	237,1
B_{11}^c	249,9	250,6	247,1	247,1	241,8	246,2
B_{12}	246,0	246,3	243,6	243,6	241,2	242,3
A_{11}^z	299,4	296,3	291,7	294,1	291,0	290,2
A_{11}^{xy}	298,0	299,0	297,9	297,2	296,9	297,2

^a $a = 486,78$ pm, $c = 797,15$ pm, $c/a = 1,6376$.

^b $a = 484,14$ pm, $c = 789,78$ pm, $c/a = 1,6311$.

^c $a = 482,66$ pm, $c = 786,75$ pm, $c/a = 1,6300$.

^dDaten von C14-NbNb_{1+x}Co_{2-x} mit $x = 0,07$, $a = 483,29$ pm, $c = 784,69$ pm, $c/a = 1,6236$.

und NbFe₂ weichen in der *B*-Teilstruktur um weniger als 1 pm, in der *A*-Teilstruktur um maximal 3,1 pm von den aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Abständen ab. Die gute Übereinstimmung theoretischer und experimenteller Daten im Falle von NbMn₂ und NbFe₂ zeigt, dass die theoretischen Daten von NbCo₂ vertrauenswürdig sind. Daher sollte die große Abweichung im Falle von NbCo₂ – wie bereits diskutiert – auf chemische Unordnung in der Kristallstruktur von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} mit $x = 0,07$ zurückzuführen sein. Die Verzerrung der *A*-Teilstruktur von NbCo₂ wird durch die FPLO-Rechnungen sehr gut reproduziert, während die Abweichungen hier für NbMn₂ und NbFe₂ größer sind. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass das c/a -Verhältnis nur für NbCo₂ optimiert wurde. Änderungen des c/a -Verhältnisses beeinflussen den Abstand A_{11}^z am deutlichsten.

7.3.3 Analyse der Verzerrungen mit Hilfe der COHP-Methode

Zur Analyse der elektronischen Ursachen der Verzerrungen wurden Bandstrukturrechnungen nach der LMTO-ASA-Methode an stöchiometrischen Modellkristallen durchgeführt. Dabei wurden nur Verzerrungen in der *B*-Teilstruktur betrachtet. Die bereits beschriebenen Rechnungen an NbCo₂ mit C14- und C36-Struktur haben gezeigt, dass die Korrelation zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke (ausgedrückt durch $-ICOHP$) im Falle der *A*-Teilstruktur zu gering ist, um allgemeine Tendenzen abzuleiten. Da COHP und damit ihre Integrale $ICOHP(E_F)$ sowohl von den Kugelradien als auch von den Abständen abhängen wurden die Berechnungen an idealisierten Kristallstrukturen durchgeführt. Die Atomlageparameter wurden Tabelle 2.5 auf Seite 22 entnommen. Aus den Gitterparametern von C15-NbCr₂, C14-

NbMn₂, C14-NbFe₂, C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$), C14-TiCr₂ [176], C14-TiMn₂ [57], C14-TiFe₂ [53] und C15-TiCo₂ [251] wurden jeweils die Gitterparameter einer idealen C14-Struktur (ideales c/a -Verhältnis) berechnet³⁴).

Da COHP und ICOHP von Wechselwirkungen unterschiedlicher Elemente nicht vergleichbar sind, werden die Verzerrungen anhand der Differenz zwischen den beiden unabhängigen Bindungen im Kagomé-Netz, bezogen auf den Mittelwert der entsprechenden ICOHP diskutiert. Diese relativen Differenzen der ICOHP werden (analog zur relativen geometrischen Verzerrung) wie folgt berechnet:

$$\Delta I_{11} = \frac{2(I(B_{11}^c) - I(B_{11}^u))}{I(B_{11}^c) + I(B_{11}^u)} \quad (7.1)$$

$$\Delta I_{12} = \frac{I(B_{12}) - I(B)}{I(B)} \quad (7.2)$$

Die ICOHP(E_F) der einzelnen Wechselwirkungen werden darin mit $I(X)$ bezeichnet, wobei X das Symbol für den entsprechenden interatomaren Abstand darstellt, z. B. B_{11}^u . $I(B)$ steht für den Mittelwert der ICOHP aller Bindungen in der B -Teilstruktur. Die ICOHP der Bindungen in der B -Teilstruktur, die relativen Differenzen sowie die mittlere ICOHP einer B - B -Bindung sind in Tabelle 7.6 angegeben.

Tabelle 7.6: $-ICOHP(E_F)$ (in eV pro Zelle und Bindung) und relative Differenzen (in %) für Bindungen in der B -Teilstruktur von Modellkristallen mit idealisierter C14-Struktur.

Verbindung	$I(B_{11}^u)$	$I(B_{12})$	$I(B_{11}^c)$	$\Delta I_{11} / \%$	$\Delta I_{12} / \%$	$I(B)$
NbCr ₂	2,19	2,05	1,90	-14,0	0,0	2,05
NbMn ₂	2,11	1,96	1,84	-13,7	-0,3	1,97
NbFe ₂	1,88	1,77	1,66	-12,6	0,0	1,77
NbCo ₂	1,61	1,51	1,44	-10,2	-0,5	1,52
TiCr ₂	2,19	2,06	1,90	-14,3	0,4	2,05
TiMn ₂	2,14	1,99	1,85	-14,6	-0,2	1,99
TiFe ₂	1,94	1,81	1,70	-13,2	-0,3	1,82
TiCo ₂	1,59	1,52	1,46	-8,3	-0,2	1,52

Die Tendenz zur Verzerrung der B -Teilstruktur kann qualitativ aus der Bindungsanalyse mittels COHP der idealisierten Kristallstrukturen abgeleitet werden – in allen Fällen ist $I(B_{11}^u)$ größer als $I(B_{11}^c)$, während $I(B_{12})$ nicht signifikant vom Mittelwert $I(B)$ abweicht. Werden die $-ICOHP(E_F)$ für die jeweiligen Kristallstrukturen mit experimentell bestimmten Lageparametern berechnet, so beobachtet man

³⁴Die so bestimmten Gitterparameter sind in Tabelle A.8 in Anhang A.7 (S. 272) zusammengestellt.

für die hier diskutierten Verbindungen, dass $I(B_{11}^u)$ zunimmt, während $I(B_{11}^c)$ abnimmt und $I(B_{12})$ gegenüber dem Wert für die idealisierte Kristallstruktur nahezu unverändert bleibt.

Darüber hinaus zeigen die Beträge der relativen geometrischen Verzerrungen Δ_{11} und der relativen ICOHP-Differenzen ΔI_{11} die gleiche Tendenz: sie sind in $NbMn_2$ am größten und nehmen über Fe zum Co als B -Element ab. Die Ti-Verbindungen fügen sich in diese Reihe ein. Dennoch unterscheiden sich die Reihen $NbTM_2$ und $TiTM_2$ im Verlauf der Differenzen der $-ICOHP(E_F)$: Während in der Nb-Reihe die größte Differenz für $NbCr_2$ auftritt und diese über $NbMn_2$ und $NbFe_2$ bis zu $NbCo_2$ stetig abnimmt, durchlaufen die entsprechenden Differenzen bei den Ti-Verbindungen ein Maximum bei $TiMn_2$. In $TiCo_2$ ist ΔI_{11} kleiner als in $NbCo_2$, so dass eine Abhängigkeit allein von der VEK ausgeschlossen werden kann. Die relativen ICOHP-Differenzen zeigen lediglich, dass sich die untersuchten Bindungen B_{11}^u und B_{11}^c unterscheiden, wenn auch in den einzelnen Verbindungen unterschiedlich stark. Sie liefern jedoch keine Information darüber, wie groß die resultierende geometrische Verzerrung ist.

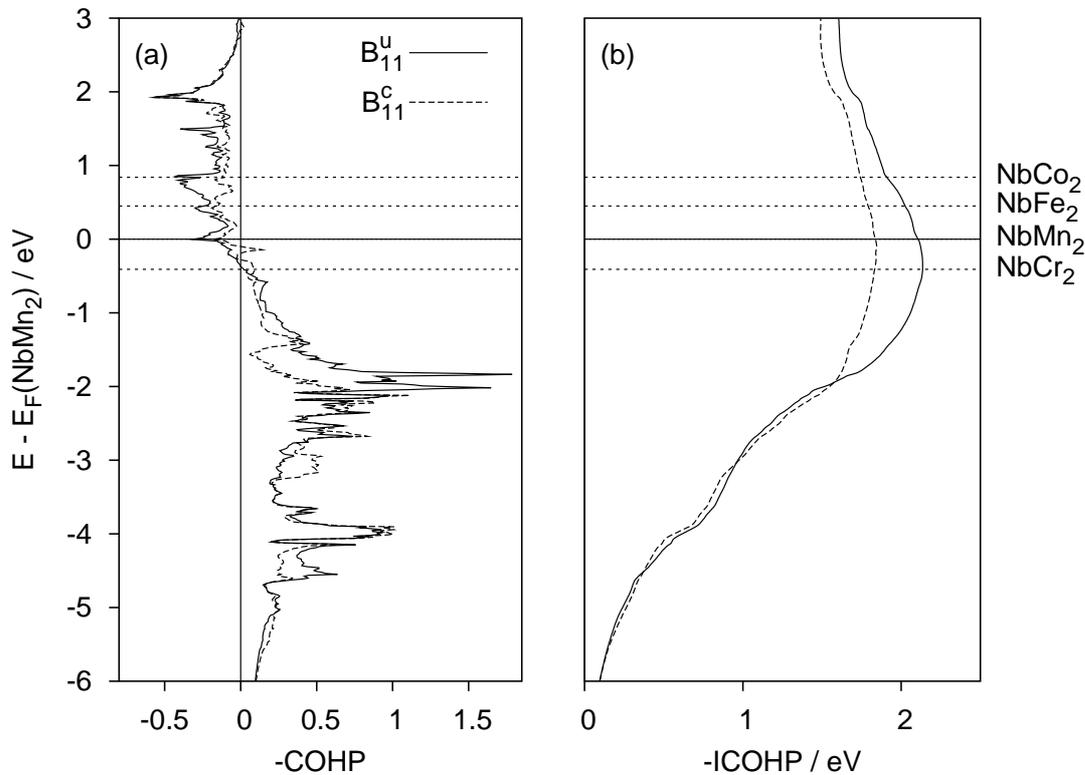


Abbildung 7.8: (a) COHP und (b) ICOHP der Bindungen B_{11}^u und B_{11}^c in $NbMn_2$ mit idealisierter C14-Struktur. Die Fermi-Energie von $NbMn_2$ ist der Nullpunkt der Energieskala, die Lage der Fermi-Energie von $NbCr_2$, $NbFe_2$ und $NbCo_2$ ist ebenfalls angegeben.

Die Tendenz zur Verzerrung und der Verlauf des Grades der Verzerrung können dennoch qualitativ an Hand des Verlaufs der COHP in Abhängigkeit von der VEK abgeleitet werden. Als Beispiel sind die COHP und ICOHP der Bindungen B_{11}^u und B_{11}^c in NbMn₂ in Abbildung 7.8 dargestellt. Die Position der Fermi-Energie von NbCr₂, NbFe₂ und NbCo₂ im *rigid-band*-Modell ist angezeigt. Unterhalb von $E_F(\text{NbCr}_2)$ sind nur bindende Zustände besetzt, wobei die COHP von B_{11}^u in einem breiten Energiebereich größer ist als die von B_{11}^c und die ICOHP daher oberhalb von -2 eV aufspalten, wobei die maximale Aufspaltung nahe der Fermi-Energie von NbCr₂ auftritt. Werden Elektronen hinzugefügt, so werden antibindende Zustände zunächst nur in der Wechselwirkung B_{11}^u besetzt, während die Wechselwirkung B_{11}^c bindend bleibt. Etwa $0,1\text{ eV}$ unterhalb von $E_F(\text{NbMn}_2)$ wird schließlich auch die Wechselwirkung B_{11}^c antibindend, aber die COHP dieser Zustände ist geringer als die von B_{11}^u , so dass die Differenz der $-\text{ICOHP}(E_F)$ bei Addition weiterer Elektronen verringert wird. Die Tendenz zur Verzerrung ist daher in NbFe₂ weniger ausgeprägt und am geringsten in NbCo₂. Darüber hinaus werden bei der Verzerrung die antibindenden Wechselwirkungen nahe der Fermi-Energie verstärkt, so dass die Tendenz zur Verzerrung auch aus diesem Grund weniger ausgeprägt ist.

Die Interpretation im Rahmen eines *rigid band*-Modells kann nur als qualitativ angesehen werden, da sowohl in den Laves-Phasen im System Nb–Co, C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) und C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$), als auch in den Mischkristallen C14-Nb(Cr_{1-x},Co_x)₂ die Verzerrung der Kagomé-Netze trotz unterschiedlicher VEK nahezu gleich bleibt. In [38] wird darauf hingewiesen, dass substitutionelle Fehlordnung zu anderen als nach der VEK erwarteten Verzerrungsmustern führen kann.

7.4 Zusammenfassung

Messungen der Röntgenabsorptionsspektren belegen die chemische Verwandtschaft der Verbindungen NbTM₂ ($TM = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$), deren Nb–K-Spektren sich bezüglich Lage und Form der Absorptionskante nur wenig unterscheiden. Die Nb–K-Kante der Laves-Phasen ist bezüglich der elementaren Niobs zu höheren Energien verschoben. Dies kann als Folge des Ladungstransfers vom Nb zum *3d*-Metall interpretiert werden, d. h. Nb stellt die weniger elektronegative Komponente der Laves-Phase dar. Ein Vergleich der Nb–K-Kanten von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$), C15-NbCo₂ und C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,25$) stützt diese Annahme.

Ein Vergleich der elektronischen Zustandsdichten zeigt, dass ein *rigid-band*-Modell eine gute Näherung zur Beschreibung der elektronischen Strukturen von NbTM₂ ($TM = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$) darstellt. Eine genauere Analyse der Zustandsdichte und

der Überlappungspopulation (COHP) weist jedoch auf abnehmende Kovalenz der $TM-TM$ -Wechselwirkungen von $NbCr_2$ zu $NbCo_2$ hin. Auch die elektronische Zustandsdichte zeigt, dass Nb die weniger elektronegative Komponente in $NbTM_2$ ist: Nb-Majoritätszustände liegen oberhalb der Fermi-Energie.

Die Kristallstrukturen von Laves-Phasen mit C14- oder C36-Struktur zeigen im Allgemeinen Abweichungen vom Hartkugelmodell. Dies gilt auch für die Kristallstrukturen von C14- $NbMn_2$, C14- $NbFe_2$ und C14- $Nb_{1+x}Co_{2-x}$ ($x = 0,07$). Quantenmechanischen Rechnungen zufolge führen diese Abweichungen zu einer Minimierung der Gesamtenergie. Die experimentell beobachteten Abstände in der B -Teilstruktur von C14- $NbMn_2$ und C14- $NbFe_2$ werden durch die Rechnungen bis auf max. 1 pm Abweichung reproduziert. Die Tendenz zur Verzerrung der B -Teilstruktur kann auf unterschiedlich starke $TM-TM$ -Wechselwirkungen entlang der Kanten von überkappten und nicht überkappten Dreiecken im Kagomé-Netz zurückgeführt werden, die mit Hilfe von COHP-Rechnungen analysiert wurden. Die Rechnungen zeigen, dass die beiden Wechselwirkungen bereits in idealisierten Kristallstrukturen unterschiedlich sind. Die unterschiedliche Ausprägung der Verzerrung in verschiedenen Verbindungen wird qualitativ richtig wiedergegeben und kann mit Hilfe eines *rigid-band*-Modells veranschaulicht werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Laves-Phasen in den binären Systemen Nb–Cr, Nb–Mn, Nb–Fe und Nb–Co sowie den ternären Systemen Nb–Cr–Co und Nb–Cr–Ni dargestellt und charakterisiert.

Die Untersuchungen des binären Systems Nb–Co nehmen hier eine Schlüsselposition ein. Eine Neubestimmung des Phasendiagramms des Systems Nb–Co im Bereich der Laves-Phasen bestätigt die Existenz von Phasen mit C14-, C15- und C36-Struktur. Dabei wurde ein schmaler, aber signifikanter Homogenitätsbereich der C36-Phase sowie schmale Zweiphasenfelder C15 + C36 und C15 + C14 experimentell nachgewiesen.

Die Kristallstrukturen von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$), C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,12$), C15-NbCo₂ und C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse verfeinert. Im Falle von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) und C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,12$) wird bestätigt, dass der Homogenitätsbereich durch Substitution von Nb durch Co erzeugt wird. Die Bestimmung der Defektstruktur von Nb-reichem C15-Nb_{1-x}Co_{2+x} bedarf weiterer Untersuchungen.

Im Fall von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} werden Abweichungen von der Zusammensetzung NbCo₂ durch Substitution von Co durch überschüssiges Nb erzeugt, wobei nur eine der beiden Co-Lagen gemischt besetzt wird. Quantenmechanische Rechnungen zeigen, dass dieses Besetzungsmuster energetisch bevorzugt ist.

In der Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) ist mehr als ein Viertel des Nb durch überschüssiges Co ersetzt. Von zwei kristallographischen Nb-Lagen wird eine bevorzugt von Co besetzt, so dass sich der Co-Anteil der beiden Lagen etwa wie 2:1 verhält. Co-Antistrukturatome sind relativ zu der Nb-Position verschoben. Triebkraft dieser Verschiebungen ist die Bildung von Nb–Co-Kontakten innerhalb der A-Teilstruktur. Gemischte Besetzung der Nb-Lagen, die Verteilung der Co-Antistrukturatome und mit der Substitution einhergehende Verzerrungen führen zu einer komplizierten Realstruktur. Zur Beschreibung der elektronischen Struktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$) werden verschiedene Modelle verwendet.

Die elektronische Struktur und chemische Bindung von C14-, C15- und C36-NbCo₂ wurde vergleichend untersucht. Berechnungen der Gesamtenergie zeigen sehr geringe Energiedifferenzen zwischen den drei Strukturen, die mit einer sehr ähnlichen Bindungssituation der Polytypen im Einklang ist.

Weitere Untersuchungen an Laves-Phasen im System Nb–Co könnten mit Hilfe von anderen Untersuchungsmethoden, beispielsweise die experimentelle Bestimmung der Paarverteilungsfunktionen (PDF) zum besseren Verständnis der Defektstrukturen führen. Daneben bietet sich das System Nb–Co an, den Einfluss von Substituti-

onsfehlordnung auf physikalische und mechanische Eigenschaften der Laves-Phasen genauer zu untersuchen. In TEM-Untersuchungen an C15-NbCo₂ wurden unterschiedliche Stapelfehlerdichten auf der Co- und der Nb-reichen Seite des Homogenitätsbereichs beobachtet, und auch die C14- und C36-Phase weisen unterschiedliche Stapelfehlerdichten auf. Weitere Untersuchungen könnten zeigen, ob es einen Zusammenhang zwischen Stapelfehlerdichte und Zusammensetzung (*konstitutionelle Stapelfehler*) gibt.

In den Systemen Nb–Cr und Nb–Fe wurde der Verlauf der Gitterparameter innerhalb des gesamten Homogenitätsbereichs der Laves-Phase bei ausgewählten Temperaturen untersucht. Die Kristallstrukturen von C15-NbCr₂ und C14-NbFe₂ wurden verfeinert. Weitere Untersuchungen sind nötig, um die Defektstrukturen dieser Phasen aufzuklären. Darüber hinaus könnten sich zukünftige Untersuchungen mit den Hochtemperaturphasen im System Nb–Cr befassen, über die bislang wenig bekannt ist.

Im System Nb–Mn wurde die Mn-reiche Seite des Homogenitätsbereichs bei 800 °C und 1100 °C an aus zweiphasigen (Mn(Nb) + C14) Präparaten isolierten Einkristallen untersucht. Bei 800 °C wird ein Kristall der Zusammensetzung NbMn₂ erhalten, während bei 1100 °C ausgeprägte Löslichkeit von Mn in der C14-Phase beobachtet wird. Die Summenformel kann als Nb_{1-x}Mn_{2+x} ($x = 0,13$) geschrieben werden. Die Substitution von Nb durch Mn führt zu Verschiebungen der Antistrukturatome bezüglich der Nb-Lagen. Über die Nb-reiche Seite des Homogenitätsbereichs von Nb_{1-x}Mn_{2+x} liegen bislang nur wenige Informationen vor. Auch die Bildungsbedingungen der möglichen Überstruktur sowie deren Kristallstruktur sind bislang unklar. Genaue Untersuchungen des Phasendiagramms erfordern hier zunächst die Verbesserung des Syntheseweges.

In den ternären Systemen Nb–Cr–Co und Nb–Cr–Ni wurden die Kristallstrukturen der C14-Phasen C14-Nb(Cr_{1-x}Co_x)₂ und C14-Nb(Cr_{1-x}Ni_x)₂ am Einkristall untersucht. Neben den auch für die binären C14-Phasen beobachteten Verzerrungen zeigen die Kristallstrukturen eine teilweise geordnete Verteilung von Cr und Co bzw. Cr und Ni auf die beiden kristallographischen Lagen der B-Teilstruktur. Mit Hilfe des DFSO-Konzeptes wurde die bevorzugte Besetzung auf der Grundlage von EHT-Rechnungen untersucht. Zwar können diese Rechnungen kein quantitatives Bild liefern, jedoch werden Tendenzen im System Nb–Cr–Co richtig wiedergegeben. Im System Nb–Cr–Ni liefern die Rechnungen jedoch dem Experiment widersprechende Ergebnisse. Die Vorhersagekraft der Methode ist also begrenzt.

Vergleichende Untersuchungen der Reihe NbTM₂, TM = Cr, Mn, Fe, Co mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie und Bandstrukturrechnungen zeigen, dass die

chemische Bindung der untersuchten Verbindungen im wesentlichen ähnlich ist, aber dass durchaus Entwicklungen innerhalb der Reihe festgestellt werden können. Diese Entwicklung wird besonders in der Verzerrung der C14-Phasen und hier speziell der *B*-Teilstruktur deutlich, die in den experimentell zugänglichen C14-Phasen in NbMn₂ deutlicher ausgeprägt ist als in NbFe₂. Analysen der chemischen Bindung mit Hilfe der COHP-Methoden zeigen eine ähnliche Tendenz zur Verzerrung, die vereinfacht auch als Funktion der VEK aufgefasst werden kann. Berechnungen der Gesamtenergie unterstützen diese Interpretation. Im Gesamtbild der elektronischen Struktur ist eine leichte Zunahme des ionischen Bindungsanteils von $TM = Cr$ zu $TM = Co$ zu erkennen.

Literatur

- [1] VILLARS, P. ; CALVERT, L. D.: *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. 2. Auflage. Materials Park : ASM, 1991.
- [2] ANSARA, I. ; CHART, T. G. ; GUILLERMET, A. F. ; HAYES, F. H. ; KATTNER, U. R. ; PETTIFOR, D. G. ; SAUNDERS, N. ; ZENG, K.: Thermodynamic modelling of solutions and alloys : Schloss Ringberg, March 10 to March 16, 1996 : Group 2: Alloy system I : Thermodynamic modelling of selected topologically close-packed intermetallic compounds. In: *CALPHAD* 21 (1997), S. 171–218.
- [3] SAUTHOFF, G.: *Intermetallics*. Weinheim : VCH, 1995.
- [4] *Kapitel Crystal Structure and Atomic Size*. In: LAVES, F.: *Theory of Alloy Phases*. Cleveland, Ohio : Amer. Soc. Metals, 1955, S. 124–198.
- [5] KLEBER, W. ; BAUTSCH, H.-J. ; BOHM, J.: *Einführung in die Kristallographie*. 18. Auflage. Berlin : Verlag Technik, 1998.
- [6] FRIAUF, J. B.: The crystal structure of two intermetallic compounds. In: *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927), S. 3107–3114.
- [7] FRIAUF, J. B.: The crystal structure of magnesium di-zincide. In: *Phys. Rev.* 29 (1927), S. 34–40.
- [8] LAVES, F. ; WITTE, H.: Die Kristallstruktur des $MgNi_2$ und seine Beziehung zu den Typen des $MgCu_2$ und $MgZn_2$. In: *Metallwirtschaft* 14 (1935), S. 645–649.
- [9] SCHULZE, G. E. R.: Zur Kristallchemie der intermetallischen AB_2 -Verbindungen (Laves-Phasen). In: *Z. Elektrochem.* 45 (1939), S. 849–865.
- [10] FRANK, F. C. ; KASPER, J. S.: Complex Alloy Structures Regarded as Sphere Packings. I. Definitions and Basic Principles. In: *Acta Crystallogr.* 11 (1958), S. 184–190.
- [11] FRANK, F. C. ; KASPER, J. S.: Complex Alloy Structures Regarded as Sphere Packings. II. Analysis and Classification of Representative Structures. In: *Acta Crystallogr.* 12 (1959), S. 483–499.
- [12] SHOEMAKER, D. P. ; SHOEMAKER, C. B.: Concerning the Relative Numbers of Atomic Coordination Types in Tetrahedrally Close Packed Metal Structures. In: *Acta Crystallogr. B* 42 (1986), S. 3–11.

- [13] KOMURA, Y.: Stacking Faults and Two New Modifications of the Laves Phase in Mg–Cu–Al System. In: *Acta Crystallogr.* 15 (1962), S. 770–778.
- [14] KOMURA, Y. ; MITARAI, M. ; NAKATANI, I. ; IBA, H. ; SHIMUZU, T.: Structural Changes in the Alloy Systems of Mg–Zn–Cu and Mg–Zn–Ag Related to the Friauf-Laves Phases. In: *Acta Crystallogr. B* 26 (1970), S. 666–668.
- [15] KOMURA, Y. ; NAKAUE, A. ; MITARAI, M.: Crystal Structure of a New Stacking Variant of a Friauf-Laves Phase in the System Mg–Cu–Ni. In: *Acta Crystallogr. B* 28 (1972), S. 727–732.
- [16] KOMURA, Y. ; MITARAI, M. ; NAKAUE, A. ; TSUJIMOTO, S.: The Relation between Electron Concentration and Stacking Variants in the Alloy Systems Mg–Cu–Ni, Mg–Cu–Zn and Mg–Ni–Zn. In: *Acta Crystallogr. B* 28 (1972), S. 976–978.
- [17] KOMURA, Y. ; KITANO, Y.: Long-Period Stacking Variants and their Electron-Concentration Dependence in the Mg-Base Friauf Laves Phases. In: *Acta Crystallogr. B* 33 (1977), S. 2496–2501.
- [18] KOMURA, Y. ; TOKUNAGA, K.: Structural Studies of Stacking Variants in Mg-base Friauf-Laves Phases. In: *Acta Crystallogr. B* 36 (1980), S. 1548–1554.
- [19] KOMURA, Y. ; KISHIDA, E. ; INOUE, M.: The Crystal Structure of the Laves Phase in the Mg–Zn–Ag-System. I. In: *J. Phys. Soc. Jpn* 23 (1967), S. 398–404.
- [20] KITANO, Y. ; KOMURA, Y. ; KAJIWARA, H.: Electron-microscope observation of Friauf-Laves phase $\text{Mg}(\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ with $x = 0.465$. In: *Trans. Jpn. Inst. Met.* 18 (1977), S. 38–45.
- [21] KITANO, Y. ; KOMURA, Y. ; KAJIWARA, H. ; WATANABE, E.: Two-Dimensional Lattice Images of the Friauf-Laves Phase and a New Type of Defect. In: *Acta Crystallogr. A* 36 (1980), S. 16–21.
- [22] KRIPYAKEVICH, I. P. ; MELNYK, E. V.: Laves Phases with 9-layer structure in systems Mg–Li–Zn, Mg–Cu–Zn and Mg–Co–Ni. In: *Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR* (1971), S. 1046.
- [23] MELNYK, E. V.: Laves Phases in the Mg–Li–Zn system. In: *Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR* (1974), S. 949–953.
- [24] KRIPYAKEVICH, I. P. ; MELNYK, E. V.: Laves Phase with 14-layer structure $\text{MgLi}_{0.11}\text{Zn}_{1.89}$. In: *Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR* 38 (1974), S. 847–850.

- [25] EWALD, P. P. (Hrsg.): *Strukturbericht 1913–1928*. Leipzig : Akademische Verlagsgesellschaft mbH, 1931.
- [26] PEARSON, W. B.: *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. Wiley—Interscience, 1972.
- [27] RAMSDELL, L. S.: Studies on silicon carbide. In: *Am. Mineral.* 32 (1947), S. 64–82.
- [28] SAMSON, S.: In: GIESSEN, B. C. (Hrsg.): *Development in the Structural Chemistry of Alloy Phases*. New York : Plenum Press, 1969, S. 107.
- [29] LAVES, F.: Ebenenteilung und Koordinationszahl. In: *Z. Kristallogr.* 78 (1931), S. 208–241.
- [30] KEPLER, J.: *Strena seu de nive sexangula*. Frankfurt am Main : G. Tampach, 1611.
- [31] ALLEN, C. W. ; DELAVIGNETTE, P. ; AMELINCKX, S.: Electron Microscopic Studies of the Laves Phases TiCr_2 and TiCo_2 . In: *Phys. Stat. Sol. (a)* 9 (1972), S. 237–246.
- [32] JOHNSTON, R. L. ; HOFFMANN, R.: Structure-Bonding Relationships in the Laves Phases. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 616 (1992), S. 105–120.
- [33] JAGODZINSKI, H.: Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluß auf die Röntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgeninterferenzen. In: *Acta Crystallogr.* 2 (1949), S. 201–207.
- [34] YE, H. Q. ; LI, D. X. ; KUO, K. H.: Domain structures of tetrahedrally close-packed phases with juxtaposed pentagonal antiprisms I. Structure description and HREM images of the C14 Laves and μ phases. In: *Philos. Mag. A* 51 (1985), S. 829–837.
- [35] BERRY, R. L. ; RAYNOR, G. V.: The Crystal Chemistry of the Laves Phases. In: *Acta Crystallogr.* 6 (1953), S. 178–186.
- [36] CHISHOLM, M. F. ; KUMAR, S. ; HAZZLEDINE, P.: Dislocations in Complex Materials. In: *Science* 307 (2005), S. 701–703.
- [37] KUMAR, K. S. ; HAZZLEDINE, P. M.: Polytypic transformations in Laves phases. In: *Intermetallics* 12 (2004), S. 763–770.

- [38] NESPER, R. ; MILLER, G. J.: A covalent view of chemical bonding in Laves phases $\text{CaLi}_x\text{Al}_{2-x}$. In: *J. Alloys Compds.* 197 (1993), S. 109–121.
- [39] SNYDER, G. J. ; SIMON, A.: The New Laves Phase Na_2Ba . In: *Z. Naturforsch. B* 49 (1994), S. 189–192.
- [40] RECKEWEG, O. ; LIND, C. ; SIMON, A. ; DISALVO, F. J.: Reactions of alkaline earth metals and nitrogen in sealed niobium ampoules: the formation of MgZn_2 type intermetallic phases in the presence of nitrogen and the new compound $\text{Ba}_5[\text{NbN}_4]\text{N}$. In: *J. Alloys Compds.* 384 (2004), S. 98–105.
- [41] AMERIOUN, S. ; SIMAK, S. I. ; HÄUSSERMANN, U.: Laves-Phase Structural Changes in the System $\text{CaAl}_{2-x}\text{Mg}_x$. In: *Inorg. Chem.* 42 (2003), S. 1467–1474.
- [42] AMERIOUN, S. ; YOKOSAWA, T. ; LIDIN, S. ; HÄUSSERMANN, U.: Phase Stability in the Systems $\text{AeAl}_{2-x}\text{Mg}_x$ ($\text{Ae} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): Electron Concentration and Size Controlled Variations on the Laves Phase Structural Theme. In: *Inorg. Chem.* 43 (2004), S. 4751–4760.
- [43] SMITH, J. F. ; BAILEY, D. M. ; NOWOTNY, D. B. ; DAVISON, J. E.: Thermodynamics of formation of Yttrium-Magnesium intermediate phases. In: *Acta Met.* 13 (1965), S. 889–895.
- [44] FLANDORFER, H. ; GIOVANNINI, M. ; SACCONE, A. ; ROGL, P. ; FERRO, R.: The Ce–Mg–Y system. In: *Metall. Trans. A* 28 (1997), S. 265–276.
- [45] EBNER, M. A. ; RANGE, K.-J.: Studies on AB_2 -type intermetallic compounds, III. High-pressure synthesis and single-crystal structure refinement of the Friauf-Laves phases HoMg_2 , TmMg_2 and YbMg_2 . In: *J. Alloys Compds.* 236 (1996), S. 50–57.
- [46] HASEGAWA, M. ; ATOU, T. ; V., Badding J.: High-Pressure Synthesis of an Alkali-Metal Transition-Metal Laves Phase: KAg_2 . In: *J. Solid State Chem.* 130 (1997), S. 311–315.
- [47] RANGE, K. J. ; RAU, F. ; KLEMENT, U.: Potassium Digold, KAu_2 . In: *Acta Crystallogr.* 44 (1988), S. 1485–1486.
- [48] HLUKHYY, V. ; PÖTTGEN, R.: The Hexagonal Laves Phase MgIr_2 . In: *Z. Naturforsch. B* 59 (2004), S. 943–946.
- [49] OHBA, T. ; KITANO, Y. ; KOMURA, Y.: The Charge Density Study of the Laves Phases, MgZn_2 and MgCu_2 . In: *Acta Crystallogr. C* 40 (1984), S. 1–5.

- [50] WANDAHL, G. ; CHRISTENSEN, A. N.: Occurrence of Extinction Correlated with Crystal Growth Mode for Crystals of Pd₃Ce and MgZn₂. In: *Acta Chem. Scand.* 43 (1989), S. 296–297.
- [51] MARGARIDA, M. ; COSTA, M. M. R. ; DE ALMEIDA, M. J. M. ; PAIXAO, J. A.: Weak reflections in the Laves phase FeBe₂. In: *Z. Naturforsch. A* 48 (1993), S. 47–50.
- [52] LIU, X. ; RAU, F. ; BREU, J. ; RANGE, K.: Studies on AB₂-type intermetallic compounds, IV. High-pressure synthesis and crystal structure of scandium dizinc ScZn₂. In: *J. Alloys Compds.* 243 (1996), S. L5–L7.
- [53] BROWN, P. J. ; DEPORTES, J. ; OULADDIAF, B.: Magnetic structure of the Laves phase compound TiFe₂. In: *J. Phys. Cond. Mat.* 4 (1992), S. 10015–10024.
- [54] BRUCKNER, W. ; KLEINSTÜCK, K. ; SCHULZE, G. E. R.: Atomic arrangement in homogeneity range of Laves phases ZrFe₂ and TiFe₂. In: *Phys. Status Solidi* 23 (1967), S. 475–480.
- [55] ALMEIDA, M. J. M. ; COSTA, M. M. R. ; ALTE DA VEIGA, L. ; ANDRADE, L. R. ; MATOS BEJA, A.: Structural analysis of Laves phases with Ti. In: *Portugal. Phys.* 11 (1980), S. 219–227.
- [56] SUPRUNENKO, P. A. ; MARKIV, V. Y. ; TSVETKOVA, T. M.: Magnetic susceptibility of alloys Ti(Fe_xAl_{1-x})₂ with MgZn₂ type structure. In: *Ukr. Fiz. Zh. Ukr. Ed.* 29 (1984), S. 622–623.
- [57] COSTA, M. M. R. ; ALMEIDA, M. J. M.: Electron density in the Laves phase TiMn₂. In: *Portugal. Phys.* 17 (1986), S. 173–180.
- [58] FRUCHART, D. ; SOUBEYROUX, J. L. ; HEMPELMANN, R.: Neutron-diffraction in Ti_{1.2}Mn_{1.8} deuteride – structural and magnetic aspects. In: *J. Less-Common Met.* 99 (1984), S. 307–319.
- [59] SUPRUNENKO, P. A. ; MARKIV, V. Y. ; TSVETKOVA, T. M.: Magnetic and X-ray diffraction study of Laves phases in the ternary-systems (Ti, Zr, Hf)–Cr–Al. In: *Russ. Metall.* (1984), S. 207–210.
- [60] SOUBEYROUX, J. L. ; BOUODINA, M. ; FRUCHART, D. ; PONTONNIER, L.: Phase stability and neutron diffraction studies of Laves phases Zr(Cr_{1-x}M_x)₂ with M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu and 0 < x < 0.2 and their hydrides. In: *J. Alloys Compds.* 219 (1995), S. 48–54.

- [61] VOLD, C. L.: The crystal structure of NbZn₂. In: *Acta Crystallogr.* 14 (1961), S. 1289–1290.
- [62] STEIN, F. ; PALM, M. ; SAUTHOFF, G.: Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability. In: *Intermetallics* 12 (2004), S. 713–720.
- [63] STEIN, F. ; PALM, M. ; SAUTHOFF, G.: Structure and stability of Laves phases part II—structure type variations in binary and ternary systems. In: *Intermetallics* 13 (2005), S. 1056–1074.
- [64] PETTIFOR, D. G.: The structure of binary compounds: I. Phenomenological structure maps. In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19 (1986), S. 285–313.
- [65] PETTIFOR, D. G.: Structure maps for pseudobinary and ternary phases. In: *Mater. Sci. Technol.* 4 (1988), S. 675–691.
- [66] OHTA, Y. ; PETTIFOR, D. G.: Size versus electronic factors in transition metal Laves phase stability. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (1990), S. 8189–8194.
- [67] LAVES, F. ; WALLBAUM, H. J.: Über den Einfluß geometrischer Faktoren auf die stöchiometrische Formel metallischer Verbindungen, gezeigt an der Kristallstruktur des KNa₂. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 250 (1942), S. 110–120.
- [68] DWIGHT, A. E.: Factors controlling the occurrence of Laves phases and AB₅ compounds among transition elements. In: *Trans. ASM* 53 (1961), S. 479–500.
- [69] HOLLEMAN, A. F. ; WIBERG, E. ; WIBERG, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage. Berlin : de Gruyter, 1995.
- [70] EMMERLING, F. ; LÄNGIN, N. ; PETRI, D. ; KROEKER, M. ; RÖHR, C.: Alkalibismutide ABi und ABi₂ (A = K, Rb, Cs) – Synthesen, Kristallstrukturen, Eigenschaften. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004), S. 171–178.
- [71] ZHURAVLEV, N. N. ; ZHDANOV, G. S. ; KUZMIN, R. N.: Atomic structures of some compounds of bismuth and antimony. In: *Sov. Phys. Crystallogr.* 5 (1960), S. 532–539.
- [72] EDWARDS, A. R.: Lattice dimensions of AB₂ Laves phases. In: *Metall. Trans.* 3 (1972), S. 1365.
- [73] ZHU, J. H. ; LIU, C. T. ; PIKE, L. M. ; LIAW, P. K.: Enthalpies of formation of binary Laves phases. In: *Intermetallics* 10 (2002), S. 579–595.

- [74] ZHU, J. H. ; LIAW, P. K. ; LIU, C. T.: Effect of electron concentration on the phase stability of NbCr₂-based Laves phase alloys. In: *Mat. Sci. Eng., A* 239-240 (1997), S. 260–264.
- [75] EREMENKO, V. N. ; PRIMA, S. B. ; TRET'YACHENKO, L. A. ; VEKHOVODOV, P. A.: Isothermal section of the system V–Nb–Ni at 1050 °C. In: *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 25 (1986), S. 977–981.
- [76] DWIGHT, A. E.: Alloying Behavior of Columbium. In: *Metallurgical Society Conferences, Proceedings* 10 (1961), S. 383–405.
- [77] LAVES, F. ; WITTE, H.: Der Einfluß der Valenzelektronen auf die Kristallstruktur ternärer Magnesium-Legierungen. In: *Metallwirtschaft* 15 (1936), S. 840–842.
- [78] KEITZ, A. von ; SAUTHOFF, G. ; NEUMANN, P.: Laves Phases for High Temperatures – Structure, Stability and Constitution. In: *Z. Metallkd.* 89 (1998), S. 803–810.
- [79] DEUTZ, A. F. ; HELMHOLDT, R. B. ; MOLEMAN, A. C. ; MOOIJ, D. B. ; BUSCHOW, K. H. J.: Superstructure in the intermetallic compound TmNi₂. In: *J. Less-Common Met.* 153 (1989), S. 259–266.
- [80] LATROCHE, M. ; PAUL-BONCOUR, V. ; PERCHERON-GUEGAN, A. ; ACHARD, J. C.: Structure determination of Y_{0.95}Ni₂ by X-ray powder diffraction. In: *J. Less-Common Met.* 161 (1990), S. L27–L31.
- [81] LATROCHE, M. ; PAUL-BONCOUR, V. ; PERCHERON-GUEGAN, A.: Structural instability in R_{1-x}Ni₂ compounds and their hydrides (R = Y, rare-earth). In: *Z. Phys. Chem.* 179 (1993), S. 261–268.
- [82] PAUL-BONCOUR, V. ; LINDBAUM, A. ; LATROCHE, M. ; HEATHMAN, S.: Homogeneity range and order-disorder transitions in R_{1-x}Ni₂ Laves phase compounds. In: *Intermetallics* 14 (2006), S. 483–490.
- [83] GRUJICIC, M. ; TANGRILA, S. ; CAVIN, O. B. ; PORTER, W. D. ; HUBBARD, C. R.: Effect of iron additions on structure of Laves phases in Nb-Cr-Fe alloys. In: *Mat. Sci. Eng., A* 160 (1993), S. 37–48.
- [84] ZHU, J. H. ; LIU, C. T. ; LIAW, P. K.: Phase stability and mechanical properties of NbCr₂-based Laves phases. In: *Intermetallics* 7 (1999), S. 1011–1016.

- [85] ELLIOT, R. P. ; ROSTOKER, W.: The occurrence of Laves-type phases among transition elements. In: *Trans. ASM* 50 (1958), S. 617–633.
- [86] WITTE, H.: Der Einfluß von Brillouin-Zonen auf physikalisch-chemische Eigenschaften von Legierungen. In: *Zur Struktur und Materie der Festkörper : Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft am 1./2. Mai 1951 in Frankfurt/M.* Berlin : Springer, 1952.
- [87] JOHANNES, R. L. ; HAYDOCK, R. ; HEINE, V.: Phase Stability in Transition-Metal Laves Phases. In: *Phys. Rev. Lett.* 36 (1976), S. 372–376.
- [88] KOELLING, D. D. ; JOHNSON, D. L. ; KIRKPATRICK, S. ; MUELLER, F. M.: The electronic structure of cubic Laves phases: $ZrZn_2$. In: *Solid State Commun.* 9 (1971), S. 2039–2043.
- [89] HAFNER, J.: Charge-density analysis of bonding in Laves phases. In: *J. Phys. F: Met. Phys.* 15 (1985), S. 1879–1893.
- [90] KUBOTA, Y. ; TAKATA, M. ; SAKATA, M. ; OHBA, T. ; KIFUNE, K. ; TADAKI, T.: A charge density study of the intermetallic compound $MgCu_2$ by the maximum entropy method. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000), S. 1253–1259.
- [91] THOMA, D. J. ; PEREPEZKO, J. H.: A geometric analysis of solubility ranges in Laves phases. In: *J. Alloys Compds.* 224 (1995), S. 330–341.
- [92] ZENG, K. ; HÄMÄLÄINEN, M. ; LUOMA, R.: A Thermodynamic Assessment of the Cr–Zr System. In: *Z. Metallkd.* 84 (1993), S. 23–28.
- [93] HUNEAU, B. ; ROGL, P. ; ZENG, K. ; SCHMID-FETZER, R. ; BOHN, M. ; BAUER, J.: The ternary system Al–Ni–Ti Part I: Isothermal section at 900 °C: Experimental investigation and thermodynamic calculation. In: *Intermetallics* 7 (1999), S. 1337–1345.
- [94] CHEN, X.-Q. ; WOLF, W. ; PODLOUCKY, R. ; ROGL, P.: Ab initio study of ground-state properties of the Laves phase compounds $TiCr_2$, $ZrCr_2$ and $HfCr_2$. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 174101.
- [95] CHEN, X.-Q. ; WOLF, W. ; PODLOUCKY, R. ; ROGL, P. ; MARSMAN, M.: Ab initio study of ground-state properties of the Laves phase compound $ZrMn_2$. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), S. 054440.

- [96] EMSLEY, J.: *The Elements*. 3. Auflage. Oxford : Clarendon Press, 1998.
- [97] ALLRED, A. L. ; ROCHOW, E. G.: A scale of electronegativity based on electrostatic force. In: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 5 (1958), S. 264–268.
- [98] PEARSON, R. G.: Absolute electronegativity and hardness – application to inorganic chemistry. In: *Inorg. Chem.* 27 (1988), S. 734–740.
- [99] GOLDSCHMIDT, H. J. ; BRAND, J. A.: The constitution of the chromium-niobium-molybdenum system. In: *J. Less-Common Met.* 3 (1961), S. 44–61.
- [100] PAN, V. M.: Polymorphous transformation in the metalloid NbCr₂. In: *Phys. Met. Metallogr.* 12 (1961), S. 139–141.
- [101] PAN, V. M.: Definition of state diagrams of Cr–Nb and NbCr₂–Ni₃Nb systems. In: *Dopov. Akad. Nauk Ukr.* (1961), S. 332–334.
- [102] PETZOW, G. ; JUNKER, A.: Über den Aufbau des Systems Uran-Niob-Chrom. In: *J. Less-Common Met.* 5 (1963), S. 462–476.
- [103] SVECHNIKOV, V. N. ; KOBZENKO, G. F.: Investigation of the system Chromium-Niobium-Molybdenum. In: *Dopov. Akad. Nauk Ukr.* (1964), S. 492–498.
- [104] PROKOF'YEV, D. I.: Investigation of the Nb–Cr system. In: *Russ. Metall.* 4 (1975), S. 164–167.
- [105] MOLOKANOV, V. V. ; CHERNOV, D. B. ; BUDBERG, P. B.: Calculations of the phase diagrams for the Vanadium-Chromium, Vanadium-Niobium, and Chromium-Niobium systems in terms of the regular solution approximation. In: *Russ. J. Phys. Chem.* 51 (1977), S. 1181–1183.
- [106] TAKEYAMA, M. ; LIU, C. T.: Microstructure and mechanical properties of Laves phase alloys based on Cr₂Nb. In: *Mat. Sci. Eng., A* 132 (1991), S. 61–66.
- [107] VENKATRAMAN, M. ; NEUMANN, J. P.: Chromium-Niobium. In: [252], S. 1298–1299.
- [108] COSTA NETO, J. G. ; FRIES, S. G. ; LUKAS, H. L. ; GAMA, S. ; EFFENBERG, G.: Thermodynamic optimisation of the Nb–Cr system. In: *CALPHAD* 17 (1993), S. 219–228.

- [109] THOMA, D. J. ; PEREPEZKO, J. H.: An experimental evaluation of the phase relationships and solubilities in the Nb-Cr system. In: *Mat. Sci. Eng., A* 156 (1992), S. 97–108.
- [110] ZHU, J. H. ; PIKE, L. M. ; LIU, C. T. ; LIAW, P. K.: Point defects in binary NbCr₂ Laves-phase alloys. In: *Scripta Materialia* 39 (1998), S. 833–838.
- [111] CHU, F. ; HE, Y. ; THOMA, D. J. ; MITCHELL, T. E.: Elastic constants of the C15 Laves phase compound NbCr₂. In: *Scripta Metallurgica et Materialia* 33 (1995), S. 1295–1300.
- [112] KAZANTZIS, A. V. ; AINDOW, M. ; JONES, I. P.: Deformation behaviour of the C15 Laves phase Cr₂Nb. In: *Mat. Sci. Eng., A* 233 (1997), S. 44–49.
- [113] OHTA, T. ; NAKAGAWA, Y. ; KANENO, Y. ; INOUE, H. ; TAKASUGI, T.: Microstructure and mechanical properties of NbCr₂ and ZrCr₂ Laves phase alloys prepared by powder metallurgy. In: *J. Mater. Sci.* 38 (2003), S. 657–665.
- [114] TAKASUGI, T. ; HANADA, S. ; MIYAMOTO, K.: High temperature mechanical properties of Cr₂Nb-based intermetallics. In: *J. Mater. Res.* 8 (1993), S. 3069–3077.
- [115] YOSHIDA, M. ; TAKASUGI, T.: TEM observation for deformation microstructures of two C15 NbCr₂ intermetallic compounds. In: *Intermetallics* 10 (2002), S. 85–93.
- [116] ANTON, H. ; SCHMIDT, P. C.: Theoretical investigation of the elastic constants in Laves phases. In: *Intermetallics* 5 (1997), S. 449–465.
- [117] HONG, S. ; FU, C. L.: Phase stability and elastic moduli of Cr₂Nb by first-principles calculation. In: *Intermetallics* 7 (1999), S. 5–9.
- [118] MAYER, B. ; ANTON, H. ; BOTT, E. ; METHFESSEL, M. ; STICHT, J. ; HARRIS, J. ; SCHMIDT, P. C.: Ab-initio calculation and thermal expansion coefficients of Laves phases. In: *Intermetallics* 11 (2003), S. 23–32.
- [119] ORMECI, A. ; CHU, F. ; WILLS, John M. ; MITCHELL, T. E. ; ALBERS, R. C. ; THOMA, D. J. ; CHEN, S. P.: Total-energy study of electronic structure and mechanical behavior of C15 Laves phase compounds: NbCr₂ and HfV₂. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), S. 12753–12762.

- [120] CHU, F. ; ORMECI, A. H. ; MITCHELL, T. E. ; WILLS, J. M. ; THOMA, D. J. ; ALBERS, R. C. ; CHEN, S. P.: Stacking fault energy of the NbCr₂ Laves phase. In: *Philos. Mag. Lett.* 72 (1995), S. 147–153.
- [121] HONG, S. ; FU, C. L. ; YOO, M. H.: First-principles calculation of stacking fault and twin boundary energies of NbCr₂. In: *Philos. Mag. A* 80 (2000), S. 871–880.
- [122] CHU, F. ; THOMA, D. J. ; KOTULA, P. G. ; GERSTL, S. ; MITCHELL, T. E. ; ANDERSON, I. M. ; BENTLEY, J.: Phase stability and defect structure of the C15 Laves phase Nb(Cr,V)₂. In: *Acta Mater.* 46 (1998), S. 1759–1769.
- [123] THOMA, D. J. ; NIBUR, K. A. ; CHEN, K. C. ; COOLEY, J. C. ; DAUELSBERG, L. B. ; HULTS, W. L. ; KOTULA, P. G.: The effect of alloying on the properties of (Nb,Ti)Cr₂ C15 Laves phases. In: *Mat. Sci. Eng., A* 329-331 (2002), S. 408–415.
- [124] THOMA, D. J. ; CHU, F. ; PERALTA, P. ; KOTULA, P. G. ; CHEN, K. C. ; MITCHELL, T. E.: Elastic and mechanical properties of Nb(Cr,V)₂ C15 Laves phases. In: *Mat. Sci. Eng., A* 239-240 (1997), S. 251–259.
- [125] KELLOU, A. ; GROSDIDIER, T. ; CODDET, C. ; AOURAG, H.: Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of Cr₂(Zr,Nb) Laves alloys. In: *Acta Mater.* 53 (2005), S. 1459–1466.
- [126] HELLAWELL, A.: The constitution of manganese base alloys with metals of the second transition series. In: *J. Less-Common Met.* 1 (1959), S. 343–347.
- [127] SAVITSKII, E. M. ; KOPETSKII, C. V.: Physicochemical behaviour of manganese with niobium. In: *Russ. J. Inorg. Chem.* 5 (1960), S. 363–364.
- [128] ENGLISH, J. J.: Binary and ternary phase diagrams of columbium, molybdenum, tantalum, and tungsten. In: ENGLISH, J. J. (Hrsg.): *Report Ad 407987*. Columbus, Ohio : Defense Documentation Center for Scientific and Technical Information, 1963, S. 1–127.
- [129] SVECHNIKOV, V. N. ; PET'KOV, V. V.: Formation of Laves phases in alloys of manganese with transition metals of the groups IV–V A. In: *Metallofiz.* 64 (1976), S. 24–27.
- [130] MASSALSKI, T. B.: Manganese-Niobium. In: [252], S. 2578–2579.

- [131] GUPTA, K. P. ; SINGH, S. K.: The Manganese-Niobium-Nickel System. In: *J. Phase Equilib.* 16 (1995), S. 320–323.
- [132] VOGEL, R. ; ERGANG, R.: Das System Eisen-Niob. In: *Arch. Eisenhüttenwes.* 12 (1938/39), S. 155–156.
- [133] GOLDSCHMIDT, H. J.: The constitution of the iron-niobium-silicon system. In: *J. Iron Steel Inst., London* 196 (1969), S. 169–180.
- [134] SPEICH, G. R.: Precipitation of Laves phases from iron-niobium and iron-titanium solid solutions. In: *Trans. Metall. Soc. AIME* 224 (1962), S. 850–858.
- [135] FERRIER, A. ; ÜBELACKER, E. ; WACHTEL, E.: Etude du diagramme fer-niobium entre 0 et 12 at% de niobium, dans l'intervalle 1200–1535 °C. In: *R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 258 (1964), S. 5424–5427.
- [136] ABRAHAMSON, S. L. ; LOPATA, S. L.: The lattice parameter and solubility limits of alpha iron as affected by some binary transition-element additions. In: *Trans. Metall. Soc. AIME* 236 (1966), S. 76–87.
- [137] FISCHER, W. A. ; LORENZ, K. ; FABRITIUS, H. ; SCHLEGEL, D.: Untersuchung der α/γ -Umwandlung in hochreinen Zweistofflegierungen des Eisens mit Molybdän, Vanadin, Niob, Tantal, Zirkon und Kobalt. In: *Arch. Eisenhüttenwes.* 41 (1970), S. 489–498.
- [138] KAUFMAN, L. ; NESOR, H.: Calculation of superalloy phase diagrams: Part IV. In: *Metall. Trans. A* 6 (1975), S. 2123–2131.
- [139] HUANG, W.: A thermodynamic evaluation of the Fe–Nb–C system. In: *Z. Metallkd.* 81 (1990), S. 397–404.
- [140] SWARTZENDRUBER, P. E.: Iron-Niobium. In: [252], S. 1732–1733.
- [141] DROBYSHEV, V. N. ; REZUKHINA, T. N.: X-ray investigation of the Nb-Fe system and the determination of the thermodynamic properties of the compound NbFe₂. In: *Russ. Metall.* 2 (1966), S. 85–89.
- [142] SRIKANTH, Srinivasan ; PETRIC, Anthony: A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Nb System. In: *Z. Metallkd.* 85 (1994), S. 164–170.
- [143] TOFFOLON, C. ; SERVANT, C.: Thermodynamic Assessment of the Fe-Nb System. In: *CALPHAD* 24 (2000), S. 97–112.

- [144] XU, H. ; DU, Y. ; YUAN, Z. ; LI, S. ; SCHUSTER, J. C. ; HE, Y.: Phase equilibria of the Fe-Nb-Ti system at 900 °C. In: *J. Alloys Compds.* 396 (2005), S. 151–155.
- [145] ZELAYA BEJARANO, J. M. ; GAMA, S. ; RIBIERO, C. A. ; EFFENBERG, G.: The Iron-Niobium Phase Diagram. In: *Z. Metallkd.* 84 (1993), S. 160–164.
- [146] LÜ, F. X. ; JACK, K. H.: The occurrence of high-speed steel-carbide type η phases in the Fe–Nb system. In: *J. Less-Common Met.* 14 (1985), S. 123–127.
- [147] SCHÖN, C. G. ; SOARES TENÓRIO, J. A.: The chemistry of iron-niobium intermetallics. In: *Intermetallics* 4 (1996), S. 211–216.
- [148] ZELAYA BEJARANO, J. M. ; GAMA, S. ; RIBIERO, C. A. ; EFFENBERG, G. ; SANTOS, C.: On the Existence of the Fe_2Nb_3 phase in the Fe-Nb System. In: *Z. Metallkd.* 82 (1991), S. 615–620.
- [149] SMITH, A. W. ; ROGERS, J. A. ; RAWLINGS, R. D.: The Homogeneity Range and Defect Structure of the Laves Phase NbFe_2 . In: *Phys. Status Solidi A* 15 (1973), S. K119–K122.
- [150] BENTLEY, P. ; STEWARD, J. R. ; CYWINSKI, R.: Magnetic correlations in $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$. In: *Appl. Phys. A* 74 (2002), S. S862–S864.
- [151] CROOK, M. R. ; CYWINSKI, R.: Magnetic transitions in $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 140-144 (1995), S. 71–72.
- [152] CROOK, M. R. ; COLES, B. R. ; RITTER, C. ; CYWINSKI, R.: Magnetic order in $\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$. In: *J. Phys. Cond. Mat.* 8 (1996), S. 7785–7796.
- [153] KURISU, M. ; ANDOH, Y. ; YAMADA, Y.: Magnetic properties of NbFe_2 single crystal. In: *Physica B* 237-238 (1997), S. 493–495.
- [154] SHIGA, M. ; NAKAMURA, Y.: Magnetic Properties of Stoichiometric and Off-Stoichiometric NbFe_2 . In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 56 (1987), S. 4040–4046.
- [155] YAMADA, Y. ; SAKATA, A.: Weak Antiferromagnetism in NbFe_2 . In: *J. Phys. Soc. Japan* 59 (1988), S. 46–47.
- [156] YAMADA, Y. ; NAKAMURA, H. ; KITAOKA, Y. ; ASAYAMA, K. ; KOGA, K. ; SAKATA, A. ; MURAKAMI, T.: NMR Study of Weak Antiferromagnetism in NbFe_2 . In: *J. Phys. Soc. Japan* 59 (1990), S. 2976–2985.

- [157] ISHIDA, S. ; ASANO, S. ; ISHIDA, J.: Electronic Structures and Magnetic Properties of the C14 Laves Phase Compounds $ZrMn_2$, $TiFe_2$ and $NbFe_2$. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 54 (1985), S. 3925–3933.
- [158] BRANDO, M. ; MORONI-KLEMENTOWICZ, D. ; ALBRECHT, C. ; GROSCHE, F. M.: Quantum criticality in $NbFe_2$. In: *Physica B*, im Druck (2006).
- [159] KÖSTER, W. ; MULFINGER, W.: Die Systeme des Kobalts mit Bor, Arsen, Zirkon, Niob und Tantal. In: *Z. Metallkd.* 39 (1938), S. 348–350.
- [160] RAMAN, A.: X-ray investigation in the Niobium-Cobalt System. In: *Trans. Met. Soc. AIME* 236 (1966), S. 561–565.
- [161] MASSALSKI, T. B.: Cobalt-Niobium. In: [252], S. 1211–1212.
- [162] BATALEVA, S. K. ; KUPRINA, V. V. ; MARKIV, V. Y. ; BURNASHOVA, V. V. ; RONAMI, G. N. ; KUZNETSOVA, S. M.: Diagramma sostoyaniya sistemy kopal't-niobii. In: *Vest. Moskovs. Univ. Ser. Khim.* 4 (1970), S. 432–437.
- [163] DENKINGER, M. ; MEHRER, H.: Diffusion in the C15-type intermetallic Laves phase $NbCo_2$. In: *Phil. Mag. A* 80 (2000), S. 1245–1263.
- [164] GUPTA, K. P.: The Cobalt-Niobium-Nickel System. In: *J. Phase Equilibria* 18 (1997), S. 419–425.
- [165] HARI KUMAR, K. C. ; ANSARA, I. ; WOLLANTS, P.: Sublattice modelling of the μ -phase. In: *CALPHAD* 22 (1998), S. 323–334.
- [166] HARI KUMAR, K. C. ; ANSARA, I. ; WOLLANTS, P. ; DELAEY, L.: Thermodynamic optimisation of the Co–Nb system. In: *J. Alloys Compds.* 267 (1998), S. 105–112.
- [167] MEHRER, H. ; SPRENGEL, W. ; DENKINGER, M.: Diffusion in the Intermetallic Compounds $TiAl$ and $NbCo_2$. In: FULTZ, B. (Hrsg.) ; CAHN, R. W. (Hrsg.) ; GUPTA, D. (Hrsg.): *Diffusion in Ordered Alloys*. Warrendale : TMS Society, 1993 (EMPMD Monograph Series 3), S. 51–67.
- [168] OKAMOTO, H.: Co–Nb (Cobalt-Niobium). In: *J. Phase Equilibria* 21 (2000), S. 495.
- [169] PARGETER, J. K. ; HUME-ROTHERY, W.: The constitution of niobium-cobalt alloys. In: *J. Less-Common Met.* 12 (1967), S. 366–374.

- [170] SAITO, S. ; BECK, P. A.: Co-Rich Intermediate Phases in the Cb–Co System. In: *Trans. Metall. Soc. AIME* 218 (1960), August, S. 670–674.
- [171] SPRENGEL, W. ; DENKINGER, M. ; MEHRER, H.: Multiphase diffusion in the Co–Nb and Ni–Nb systems: Part I. Solid-solid equilibria and growth of intermetallic phases. In: *Intermetallics* 2 (1994), S. 127–135.
- [172] WALLBAUM, H. J.: Ergebnisse der röntgenographischen Strukturuntersuchung von Legierungen der Zusammensetzung AB_2 der Eisenmetalle mit Titan, Zirkon, Niob und Tantal. In: *Z. Kristollogr.* 103 (1941), S. 391–402.
- [173] BODAK, O. I. ; KOTUR, B. J. ; GAVRILENKO, I. S. ; MARKIV, V. J. ; IVANCHENKO, G. I.: Scandium-iron system phase diagram. In: *Dopov. Akad. Nauk Ukr.* (1978), S. 365–370.
- [174] MASSALSKI, T. B.: Iron-Scandium. In: [252], S. 1767–1768.
- [175] MINAYEVA, S. A. ; BUDBERG, P. B. ; GAVZE, A. L.: Phase structure of Ti–Cr alloys. In: *Russ. Metall.* (1971), S. 144–147.
- [176] SVECHNIKOV, V. N. ; TESILYUK, M. Y. ; KOCHERZHINSKII, Y. A. ; PETKOV, V. V. ; DABIZHA, E. V.: Three modifications of $TiCr_2$. In: *Dopov. Akad. Nauk Ukr.* (1970), S. 837–841.
- [177] MURRAY, J. L.: Chromium-Titanium. In: [252], S. 1345–1348.
- [178] PETKOV, V. V. ; PRIMA, S. B. ; TRETYACHENKO, L. A. ; KOCHERZHINSKII, Y. A.: New data ab the Laves phases in the system Zr–Cr. In: *Metallofizika* 46 (1973), S. 80–84.
- [179] ARIAS, D. ; ABRIATA, J. P.: Chromium-Zirconium. In: [252], S. 1359–1360.
- [180] KEJUN, Z. ; HÄMÄLÄINEN, M. ; LILIUS, K.: Thermodynamic modeling of the Laves phases in the Cr–Zr system. In: *CALPHAD* 17 (1993), S. 101–107.
- [181] OKAMOTO, H.: Iron-Hafnium. In: [252], S. 1709–1710.
- [182] KOCHERZHINSKII, Y. A. ; PETKOV, V. V. ; SHISHKIN, E. A.: Phase equilibria and srystal structures of the intermediate phases in the system Ta–Cr. In: *Metallofizika* 46 (1973), S. 75–80.
- [183] RAMAN, A.: Röntgenographische Untersuchungen im System Tantal-Kobalt. In: *Metall (Berlin)* 21 (1967), S. 900–903.

- [184] PETKOV, V. V. ; KOCHERZHINSKII, Y. A. ; MARKIV, V. Y.: Investigation of the phase diagram in the Ta–Co system. In: *Dopov. Akad. Nauk Ukr.* (1971), S. 852–854.
- [185] PETKOV, V. V. ; KOCHERZHINSKII, Y. A. ; MARKIV, V. Y.: Investigation of the phase diagram of the system Ta–Co. In: *Metallofizika* 41 (1972), S. 93–97.
- [186] MASSALSKI, T. B.: Cobalt-Tantalum. In: [252], S. 1244–1245.
- [187] KAUFMAN, L.: Coupled thermochemical and phase diagram data for tantalum binary alloys. In: *CALPHAD* 15 (1991), S. 243–259.
- [188] LIU, Z.-K. ; CHANG, Y. A.: Thermodynamic Assessment of the Co-Ta system. In: *CALPHAD* 23 (1999), S. 339–356.
- [189] SHEN, N.-F. ; JONES, I. P. ; PRATT, J. N.: Electron microscopy of annealed rapidly-cooled Co–Nb alloys. In: *Mater. Chem. Phys.* 15 (1986), S. 15–25.
- [190] ZHU, J. H. ; PIKE, L. M. ; LIU, C. T. ; LIAW, P. K.: Point defects in binary Laves phase alloys. In: *Acta Mater.* 47 (1999), S. 2003–2018.
- [191] IKEDA, K.: Electrical Resistivity of Laves Phase Compounds Containing Transition Elements. II. Co_2A (A = Ti, Y, Zr, and Nb). In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 42 (1977), S. 1541–1546.
- [192] YAMADA, H.: Electronic structure and magnetic properties of the cubic Laves phase transition metal compounds. In: *Physica B* 149 (1988), S. 390–402.
- [193] DRAPIER, J. M. ; BROUWER, J. L. ; COUTSOURADIS, D.: Refractory Metals and Intermetallic Precipitates in Cobalt-Chromium Alloys. In: *Cobalt* (1965), S. 59–72.
- [194] KALOEV, N. I. ; SOKOLOVSKAYA, E. M. ; ABRAMYAN, A. K. ; KALAGOVA, R. V.: Isothermal section of the Co–Cr–Nb system at 1273 K. In: *Soviet Non-Ferrous Metals Research* 14 (1986), S. 503–505.
- [195] SVECHNIKOV, V. N. ; PAN, V. M.: On the phases of the chromium-nickel-niobium system. In: *Dopov. Akad. Nauk Ukr.* (1960), S. 634–637.
- [196] SVECHNIKOV, V. N. ; PAN, V. M.: Diagram of states of Cr–Ni–Nb. In: *Dopov. Akad. Nauk Ukr.* (1961), S. 1290–1295.
- [197] GUPTA, K. P.: The Cr–Nb–Ni System. In: *Phase Diagrams of Ternary Nickel Alloys*. Kalkutta : Indian Institute of Metals, 1990, S. 49–70.

- [198] PANTELEIMONOV, L. A. ; BURTSEVA, O. G. ; ZUBENKO, V. V.: The physicochemical investigation of interaction of elements of group VIII, alloyed with niobium. In: *Moscow Univ. Chem. Bull.* 37 (1982), S. 71–72.
- [199] KODENTSOV, A. A. ; DUNAEV, S. F. ; SLYUSARENKO, E. M. ; SOKOLOVSKAYA, E. M.: An investigation of the solid-phase interaction in the Ni–Cr–Nb system. In: *Moscow Univ. Chem. Bull.* 41 (1986), S. 58–61.
- [200] KAUFMAN, L. ; NESOR, H.: Computer calculation of the chromium-columbium-nickel system. In: *Proceedings of the Conference on in situ Composites. III. Physical Properties* (1973), S. 21–31.
- [201] DU, Y. ; LIU, S. H. ; CHANG, Y. A. ; YANG, Y.: A thermodynamic modeling of the Cr–Nb–Ni system. In: *CALPHAD* 29 (2005), S. 140–148.
- [202] BOSTRÖM, M.: *Crystal Structures and Phase Equilibria in the Mn-Ga System*, Stockholm University, Diss., 2002.
- [203] PRINCE, E. (Hrsg.): *International Tables for Crystallography*. Bd. C. 3. Auflage. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [204] KOSSEL, W. ; MÖLLENSTEDT, G.: Electron interference in a convergent beam. In: *Nature* 26 (1938), S. 660.
- [205] TANAKA, M. ; TERAUCHI, M.: *Convergent-beam electron diffraction*. Tokio : JEOL-Maruzen, 1985.
- [206] WILLIAMS, D. B. ; CARTER, C. B.: *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science*. New York : Plenum Press, 1996.
- [207] BUXTON, B. F. ; EADES, J. A. ; STEEDS, J. W. ; RACKHAM, G. M.: The symmetry of diffraction zone axis patterns. In: *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 281 (1976), S. 171–194.
- [208] GJØNNES, J. ; MOODIE, A. F.: Extinction conditions in the dynamical theory of electron diffraction. In: *Acta Crystallogr.* 19 (1965), S. 65–67.
- [209] PRESTON-THOMAS, H.: The International Temperature Scale of 1990. In: *Metrologia* 27 (1990), S. 3–10, 107.
- [210] HÖHNE, G. W. F. ; HEMMINGER, W. F. ; FLAMMERSHEIM, H. J.: *Differential Scanning Calorimetry*. Berlin : Springer, 2003.
- [211] LUEKEN, H.: *Magnetochemie*. Stuttgart : Teubner, 1999.

- [212] BEARDEN, J. A. ; BURR, A. F.: Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels. In: *Rev. Mod. Phys.* 39 (1967), S. 125–142.
- [213] GRUNES, L. A.: Study of the K edges of $3d$ transition metals in pure and oxide form by x-ray absorption spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 27 (1983), S. 2111–2131.
- [214] ASHCROFT, N. W. ; MERMIN, N. D.: *Solid State Physics*. Fort Worth : Harcourt College Publishers, 1976.
- [215] BRADLEY, C. J. ; CRACKNELL, A. P.: *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*. Oxford : Clarendon Press, 1972.
- [216] WHANGBO, M.-H. ; HOFFMANN, R.: Band-structure of the tetracyanoplatinate chain. In: *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978), S. 6093–6098.
- [217] WHANGBO, M.-H. ; HOFFMANN, R. ; WOODWARD, R. B.: Conjugated one and 2-dimensional polymers. In: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 366 (1979), S. 23–46.
- [218] HOFFMANN, R.: *Solids and Surfaces : A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*. New York : VCH, 1988.
- [219] LANDRUM, G. A.: *Electronic Structure and Bonding in Molecules, Intermetallic Phases, and Other Extended Systems*, Cornell University, Diss., 1997.
- [220] CERDÁ, J. ; SORIA, F.: Accurate and transferable extended Hückel-type tight binding parameters. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), S. 7965–7971.
- [221] RAMIREZ, R. ; BÖHM, M. C.: The use of symmetry in reciprocal space integrations – asymmetric units and weighting factors for any crystal system. In: *Int. J. Quant. Chem.* 34 (1988), S. 571.
- [222] RAMIREZ, R. ; BÖHM, M. C.: Simple geometric generation of special points in Brillouin zone integrations – two-dimensional Bravais lattices. In: *Int. J. Quant. Chem.* 30 (1986), S. 391–411.
- [223] HOHENBERG, P. ; KOHN, W.: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), S. B864–B871.
- [224] KOHN, W. ; SHAM, L. J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), S. A1133–A1137.

- [225] ANDERSEN, O. K.: Linear methods in band theory. In: *Phys. Rev. B* 12 (1975), S. 3060–3083.
- [226] SKRIVER, H. L.: *The LMTO Method*. Berlin : Springer, 1984.
- [227] ANDERSEN, O. K. ; JEPSEN, O.: Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984), S. 2571–2574.
- [228] LAMBRECHT, W. R. L. ; ANDERSEN, O. K.: Minimal basis sets in the linear muffin-tin orbital method: Application to the diamond-structure crystals C, Si and Ge. In: *Phys. Rev. B* 34 (1986), S. 2439–2449.
- [229] BLÖCHL, P. E. ; JEPSEN, O. ; ANDERSEN, O. K.: Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), S. 16223–16233.
- [230] KÖPERNIK, K. ; ESCHRIG, H.: Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 1743–1757.
- [231] OPAHLE, I. ; KÖPERNIK, K. ; ESCHRIG, H.: Full-potential band-structure calculation of iron pyrite. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), S. 14035–14041.
- [232] ESCHRIG, H.: *Optimized LCAO Method and the Electronic Structure of Extended Systems*. Berlin : Springer, 1989.
- [233] MARTIN, R. M.: *Electronic Structure*. Cambridge : Cambridge University Press, 2004.
- [234] HUGHBANKS, T. ; HOFFMANN, R.: Chains of trans-edge-sharing molybdenum octahedra – metal metal-bonding in extended systems. In: *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983), S. 3528–3537.
- [235] DRONSKOWSKI, R. ; BLÖCHL, P.: Crystal Orbital Hamilton Populations (COHP). Energy-Resolved Visualization of Chemical Bonding in Solids Based on Density-Functional Calculations. In: *J. Phys. Chem.* 97 (1993), S. 8617–8624.
- [236] GLASSEY, W. V. ; HOFFMANN, R.: A comparative study of Hamilton and overlap population methods for the analysis of chemical bonding. In: *J. Chem. Phys.* 113 (2000), S. 1698–1704.

- [237] FRANZEN, H. F. ; KÖCKERLING, M.: The stabilization of ternary early transition-metal sulfides and phosphides at high temperatures by differential site occupancy. In: *Prog. Solid St. Chem.* 23 (1995), S. 265–289.
- [238] KLEINKE, H. ; FRANZEN, H. F.: Novel Quaternary Metal-Rich Phosphides: Stabilization by Differential Fractional Site Occupancies and Polar Intermetallic Bonding. In: *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997), S. 12824–12830.
- [239] KLEINKE, H. ; FRANZEN, H. F.: Fractional site occupation and local coordination in novel high-temperature materials. In: *Bol. Soc. Chil. Quim.* 42 (1997), S. 421–436.
- [240] RICHTER, K. W. ; PICHA, R. ; IPSER, H. ; FRANZEN, H. F.: Fractional site occupation of $\text{Hf}_{5-x}\text{Nb}_x\text{Ge}_4$: crystallographic investigation and thermodynamic modelling. In: *Solid State Sciences* 5 (2003), S. 653–662.
- [241] PAULING, L.: *The Chemical Bond*. Ithaca, NY : Cornell University Press, 1967.
- [242] MILLER, G. J.: The “Coloring Problem” in Solids: How It Affects Structure, Composition and Properties. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998), S. 523–536.
- [243] ESHELMAN, F. R. ; SMITH, J. F.: The Structure of Zr_2Ni_7 . In: *Acta Crystallogr. B* 28 (1972), S. 1594–1600.
- [244] MIZUTANI, U.: *Introduction to the Electron Theory of Metals*. Cambridge : Cambridge University Press, 2001.
- [245] BADER, R. F. W.: *Atoms in molecules : a quantum theory*. Oxford : Clarendon Press, 1995.
- [246] BIRCH, F.: Elasticity and constitution of the earth interior. In: *J. Geophys. Res.* 57 (1952), S. 227–286.
- [247] MURNAGHAN, F. D.: The compressibility of media under extreme pressures. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944), S. 244–247.
- [248] BELLI, M. ; SCAFATI, A. ; BIANCONI, A. ; MOBILIO, S. ; PALLADINO, L. ; REALE, A. ; BURATTINI, E.: X-ray absorption near edge structures (XANES) in simple and complex Mn compounds. In: *Solid State Commun.* 35 (1980), S. 355–361.

-
- [249] CHANG, J. Y. ; LIN, B. N. ; HSU, Y. Y. ; KU, H. C.: Co K-edge XANES and spin-state transition of RCoO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Eu}$). In: *Physica B* 329–333 (2003), S. 826–828.
- [250] HAAS, O. ; STRUIS, R. P. W. J. ; MCBREEN, J. M.: Synchrotron X-ray absorption of LaCoO_3 perovskite. In: *J. Solid State Chem.* 177 (2004), S. 1000–1010.
- [251] NAKAMICMI, T. ; AOKI, Y. ; YAMAMOTO, M.: Magnetic Properties of the Stoichiometric Laves Phase Compound in Cobalt-Titanium System. In: *J. Phys. Soc. Japan* 25 (1968), S. 77–81.
- [252] MASSALSKI, T. B. (Hrsg.): *Binary Alloy Phase Diagrams*. zweite Auflage. Materials Park, Ohio : ASM International, 1990.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Frank-Kasper-Polyeder mit den Koordinationszahlen 12, 14, 15 und 16.	5
2.2	Ebene Atomschichten in den Kristallstrukturen der Laves-Phasen. . .	8
2.3	Aufbau eines Schichtpakets aus B_4 -Tetraedern und AB_{12} -Einheiten. .	9
2.4	Stapelung und Orientierung von Samson-Schichtpaketen in den Polytypen der Laves-Phasen.	10
2.5	Histogramme der normierten interatomaren Abstände in den Polytypen C15, C14 und C36.	11
2.6	Lage der A - und B -Atome in 3^6 -Netzen sowie der B -Atome in 3.6.3.6-Netzen.	13
2.7	Mögliche Stapelfolgen von Kagomé- und 3^6 -Netzen in den Kristallstrukturen der Laves-Phasen.	14
2.8	Darstellung der Kristallstrukturen der Laves-Phasen mit Angabe der Stapelfolge.	15
2.9	Fundamentale Schichtpakete nach KOMURA.	17
2.10	$5^3.3/3.5.3.5$ - und 3^6 -Netze in den Kristallstrukturen der Laves-Phasen.	19
2.11	Kristallstruktur des C15-Typs.	21
2.12	Konstruktion zur Bestimmung interatomarer Abstände in der Kristallstruktur des C15-Typs.	21
2.13	Koordinationspolyeder im C15-Typ.	21
2.14	Kristallstruktur des C14-Typs.	23
2.15	Koordinationspolyeder im C14-Typ.	24
2.16	Kristallstruktur des C36-Typs.	25
2.17	Frank-Kasper-Polyeder mit der Koordinationszahl 16 im C36-Typ. . .	26
2.18	Koordinationspolyeder der B -Atome im C36-Typ.	26
2.19	Der <i>synchro-shear</i> -Mechanismus.	27
2.20	Burgers-Vektoren der Shockley-Versetzungen im hexagonalen Achsensystem.	28
2.21	Schematische Darstellung der Verzerrung von Kagomé-Netzen.	29
2.22	Symbole für interatomare Abstände in den Kristallstrukturen des C14- und C36-Typs.	30
2.23	Ausschnitt aus einer Strukturkarte für AB_2 -Verbindungen im Bereich der Übergangsmetalle als A - und B -Komponenten	36
2.24	Auftragung der Standardbildungsenthalpien binärer Laves-Phasen gegen das Radienverhältnis ihrer Konstituenten.	37
2.25	Strukturtypen der Laves-Phasen AB_2 mit Übergangsmetallen der Gruppen 3–6 als A -Komponente und $3d$ -Metallen als B -Komponenten. . .	39

2.26	Phasendiagramm Nb–Cr.	46
2.27	Phasendiagramm Nb–Mn von 0–50 at.-% Nb.	47
2.28	Phasendiagramm Nb–Fe.	48
2.29	Phasendiagramm Nb–Co.	50
2.30	Isothermer Schnitt des Phasendiagramms Nb–Cr–Co bei 1000 °C. . .	52
2.31	Isothermer Schnitt des Phasendiagramms Nb–Cr–Ni bei 1002 °C. . .	53
3.1	Schematische Darstellung eines CBED-Beugungsbildes und der entsprechenden EWALDschen Konstruktion im reziproken Raum.	60
3.2	Dynamische Auslöschung in CBED-Beugungsbildern.	61
3.3	Simulierte HREM-Aufnahmen von C14-, C15- und C36-NbCo ₂	62
3.4	Prinzipskizze der Vierpunktmethode zur Messung des elektrischen Widerstands.	64
3.5	Schematischer Aufbau eines Röntgenabsorptionsspektroskopie-Experiments.	65
3.6	Die erste Brillouin-Zone des kubisch-flächenzentrierten und des hexagonalen Bravaisgitters.	68
3.7	Schematische Darstellung der Berechnung des mittleren Potentials (VCA) und der Konstruktion des effektiven Potentials (CPA).	77
4.1	Schematische Darstellung des Phasendiagramms des Systems Nb–Co im Bereich von 0–51 at.-% Nb basierend auf den Ergebnissen der Phasenanalyse.	83
4.2	Pulverdiffraktogramm der wärmebehandelten Legierung Nb ₂₅ Co ₇₅ . . .	84
4.3	Gefügaufnahme von Nb ₂₅ Co ₇₅	84
4.4	Gefügaufnahme von Nb ₂₄ Co ₇₆	85
4.5	DSC-Kurven von Nb ₂₄ Co ₇₆	85
4.6	Gefügaufnahmen von Nb ₂₆ Co ₇₄	86
4.7	Verlauf der Gitterparameter von C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} in Abhängigkeit vom Nb-Gehalt.	87
4.8	Gefügaufnahme von Nb _{34,5} Co _{65,5}	88
4.9	Gefüge von Nb ₂₈ Co ₇₂ , Nb ₃₀ Co ₇₀ und Nb ₃₂ Co ₆₈	90
4.10	Gefügaufnahme von Nb ₃₃ Co ₆₇	91
4.11	Pulverdiffraktogramm der wärmebehandelten Legierung Nb ₃₃ Co ₆₇ . . .	91
4.12	Verlauf der mittleren Atomvolumina der Laves-Phasen im System Nb–Co in Abhängigkeit vom Nb-Gehalt.	92
4.13	DTA-Kurven von Nb ₃₆ Co ₆₄ (<i>as-cast</i>).	93
4.14	Gemessene / berechnete Pulverdiffraktogramme von C14-Nb _{1+x} Co _{2-x} . . .	94

4.15 Gefügaufnahme einer bei 1380 °C wärmebehandelten Nb–Co-Legierung mit einem nominellen Nb-Gehalt von 36,0 at.-%.	94
4.16 Differenz-Fourier-Karten in der Nähe der M1- und M2-Lage in der Kristallstruktur von C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,265$).	100
4.17 Schichtpakete in der Co-Teilstruktur von C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,265$).	101
4.18 Umgebung benachbarter Nb-Atome in der Kristallstruktur von C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,265$).	102
4.19 Umgebung von Co-Antistrukturatomen auf M1b und M2b in der Kristallstruktur von C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,265$).	104
4.20 Nb-Teilstruktur von C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,265$).	105
4.21 Mögliche Dekoration von M1–M1M2 ₃₋ und M2–M1 ₃ M2-Einheiten in der Kristallstruktur von C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,265$) mit Nb-Atomen und Co-Antistrukturatomen.	106
4.22 Feinbereichsbeugungsbilder von C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,241$).	109
4.23 [100]-HREM-Aufnahme von C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,241$).	109
4.24 CBED-Diagramm von C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,241$), Einstrahlrichtung [001].	110
4.25 [100]- und [210]-CBED-Diagramme von C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,241$).	111
4.26 Schema zur Symmetriereduktion in C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,241$).	112
4.27 Magnetische Suszeptibilitäten $M(T)/H$ von C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} mit $x = 0,25$ und $x = 0,244$	113
4.28 Spezifischer elektrischer Widerstand von C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,25$).	114
4.29 Schematische Darstellung der A-Teilstrukturen verschiedener C36-NbCo ₃ -Modellkristalle.	118
4.30 Konformationen von ethanartigen Fragmenten in der idealisierten Kristallstruktur von C36-NbCo ₂	120
4.31 ICOHP(E) für Co–Co- und Nb–Nb-Bindungen in C36-NbCo ₂	123
4.32 COHP der Co–Co-Bindungen in Struktureinheiten mit hexagonalem Verknüpfungsmuster.	124
4.33 COHP der Co–Co-Bindungen in Struktureinheiten mit kubischem Verknüpfungsmuster.	125
4.34 COHP der Nb–Nb-Bindungen in C36-NbCo ₂	126
4.35 CBED-Diagramm von C15-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,211$), Einstrahlrichtung [111].	132
4.36 Feinbereichsbeugungsbilder von C15-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,211$).	132
4.37 HREM-Aufnahme von C15-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = -0,04$).	133

4.38	Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität $M(T)/H$ von C15-Nb _{1-x} Co _{2+x} mit $x = 0$ und $x = 0,16$	135
4.39	Spezifischer elektrischer Widerstand von C15-Nb _{1-x} Co _{2+x}	135
4.40	Relativer spezifischer elektrischer Widerstand von C15-Nb _{1-x} Co _{2+x} und C36-Nb _{1-x} Co _{2+x}	136
4.41	Elektronische Bandstruktur von C15-NbCo ₂	138
4.42	Elektronische Zustandsdichte von C15-NbCo ₂	138
4.43	Partielle elektronische Zustandsdichte von Nb in C15-NbCo ₂	139
4.44	Partielle elektronische Zustandsdichte von Co in C15-NbCo ₂	139
4.45	COHP-Diagramme der Co–Co-, Nb–Co- und Nb–Nb-Bindungen in C15-NbCo ₂	140
4.46	Feinbereichsbeugungsbild von C14-Nb _{1+x} Co _{2-x} ($x = 0,09$), Einstrahlrichtung [100].	147
4.47	HREM-Aufnahme von C14-Nb _{1+x} Co _{2-x} ($x = 0,09$), Einstrahlrichtung [100].	147
4.48	Elektronische Bandstruktur von C14-NbCo ₂	148
4.49	Elektronische Zustandsdichte von C14-NbCo ₂	149
4.50	Partielle elektronische Zustandsdichte von Nb in C14-NbCo ₂	149
4.51	Partielle elektronische Zustandsdichte von Co1 in C14-NbCo ₂	150
4.52	Partielle elektronische Zustandsdichte von Co2 in C14-NbCo ₂	150
4.53	COHP-Diagramme der gemittelten Co–Co-, Nb–Co- und Nb–Nb-Bindungen in C14-NbCo ₂	151
4.54	–ICOHP(E) für Co–Co-Bindungen und Nb–Nb-Bindungen in C14-NbCo ₂	153
4.55	COHP-Diagramme für Co–Co-Bindungen in C14-NbCo ₂ mit idealisierter Kristallstruktur.	154
4.56	COHP-Diagramme für Nb–Nb-Bindungen in C14-NbCo ₂ mit idealisierter Kristallstruktur.	154
4.57	Kristallstruktur von des Überstrukturmodells Nb ₁₇ Co ₃₁	157
4.58	Elektronische Zustandsdichte von C14-NbCo ₂ und von einer Überstruktur mit der Zusammensetzung Nb ₁₇ Co ₃₁	158
4.59	Elektronische Zustandsdichte (FPLO-CPA) pro Elementarzelle von C14-Nb _{1+x} Co _{2-x} mit $x = 0$, $x = 0,04$ und $x = 0,06$	159
4.60	Elektronische Zustandsdichte von NbCo ₂ mit C14-, C15- und C36-Struktur.	162
4.61	Gesamtenergie von NbCo ₂ mit C14-, C15- und C36-Struktur als Funktion des mittleren Atomvolumens.	164

5.1	Pulverdiffraktogramm einer Legierung der nominellen Zusammensetzung Nb ₃₃ Cr ₆₆ im Gusszustand.	167
5.2	DTA-Kurven von Nb _{33,3} Cr _{66,7}	168
5.3	Gefügeaufnahmen von Nb ₃₀ Cr ₇₀ , Nb _{33,3} Cr _{66,7} und Nb ₃₇ Cr ₆₃	170
5.4	Verlauf des Elementarzellenvolumens von C15-NbCr ₂ bei 1100 °C in Abhängigkeit vom nominellen Nb-Gehalt.	171
5.5	Gemessene und berechnete Pulverdiffraktogramme von C15-NbCr ₂	173
5.6	Spezifischer elektrischer Widerstand $\rho(T)$ von NbCr ₂	174
5.7	Pulverdiffraktogramm einer Legierung der nominellen Zusammensetzung Nb ₁₀ Mn ₉₀ nach Wärmebehandlung bei 1100 °C und Behandlung mit verdünnter Salzsäure.	176
5.8	Differenz-Fourier-Karte um die gemischt besetzte M1-Lage in C14-Nb _{1-x} Mn _{2+x} ($x = 0,13$).	180
5.9	Gefügeaufnahme von Nb _{33,3} Fe _{66,7}	183
5.10	Pulverdiffraktogramm einer Legierung der nominellen Zusammensetzung Nb _{33,3} Fe _{66,7}	183
5.11	Verlauf der Gitterparameter a und c von C14-Nb _{1\mpx} Fe _{2\pmx} bei 1100 °C in Abhängigkeit vom nominellen Nb-Gehalt der Legierung.	184
5.12	Verlauf des Elementarzellenvolumens von C14-Nb _{1\mpx} Fe _{2\pmx} bei 1100 °C in Abhängigkeit vom nominellen Nb-Gehalt der Legierung.	184
5.13	Spezifischer elektrischer Widerstand $\rho(T)$ von C14-NbFe ₂	188
5.14	Pulverdiffraktogramm einer Legierung der nominellen Zusammensetzung Nb ₃₅ Fe ₆₅ (<i>as-cast</i>).	190
5.15	Elektronenmikroskopische Untersuchung von Nb ₃₅ Fe ₆₅	191
6.1	Verlauf des mittleren Atomvolumens von C14-Nb(Cr _{1-x} Co _x) ₂ in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad x bei 1100 °C.	195
6.2	Spezifischer elektrischer Widerstand $\rho(T)$ von Nb(Cr _{1-x} Co _x) ₂ mit $x = 0,33, 0,50$ und $0,67$	199
6.3	Differenz der AOP der B-Lagen in EHT-Modellrechnungen zur DFSO in C14-Nb(Cr _{1-x} Co _x) ₂	201
6.4	Gefügeaufnahme von Nb _{33,3} Cr _{33,3} Ni _{33,3}	205
6.5	Pulverdiffraktogramm einer Legierung der nominellen Zusammensetzung Nb _{33,3} Cr _{33,3} Ni _{33,3} nach Wärmebehandlung bei 1100 °C.	205
7.1	Röntgenabsorptionsspektren (Nb-K-Kante) der Laves-Phasen NbTM ₂ mit $TM = Cr, Mn, Fe, Co$	211
7.2	Röntgenabsorptionsspektren (Nb-K-Kante) der Laves-Phasen C14-Nb _{1+x} Co _{2-x} ($x = 0,07$), C15-NbCo ₂ und C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,25$).	211

7.3	Röntgenabsorptionsspektren (TM -K-Kante) der Laves-Phasen $NbTM_2$ mit $TM = Cr, Mn, Fe, Co$	212
7.4	Röntgenabsorptionsspektren (Co-K-Kante) der Laves-Phasen C14- $Nb_{1+x}Co_{2-x}$ ($x = 0,07$), C15- $NbCo_2$ und C36- $Nb_{1-x}Co_{2+x}$ ($x = 0,25$).	212
7.5	Elektronische Zustandsdichte von $NbTM_2$ mit $TM = Cr, Mn, Fe, Co$	214
7.6	$-ICOHP(E_F)$ für Nb-Nb-, Nb- TM - und TM - TM -Wechselwirkungen in C15- $NbTM_2$ mit $TM = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$	215
7.7	COHP pro Zelle und Bindung für die Cr-Cr-, Nb-Cr und Nb-Nb-Wechselwirkungen in C15- $NbCr_2$	216
7.8	COHP und ICOHP der Bindungen B_{11}^u und B_{11}^c in $NbMn_2$ mit idealisierter C14-Struktur.	222
A.1	Gefügaufnahme von $Nb_{22,7}Co_{77,3}$	266
A.2	Pulverdiffraktogramm der wärmebehandelten Legierung $Nb_{22,2}Co_{77,8}$	267

Tabellenverzeichnis

2.1	Bezeichnungen für die Stapelvarianten der Laves-Phasen und einiger Komura-Phasen.	6
2.2	Vergleich der Nomenklatorsysteme zur Bezeichnung der Netze in den Kristallstrukturen der Laves-Phasen.	12
2.3	Stapelfolge der Laves-Phasen nach verschiedenen Systemen der Nomenklatur.	16
2.4	Atomkoordinaten des C15-Strukturtyps in kubischer und rhomboedrischer Aufstellung mit hexagonalen Achsen.	20
2.5	Atomkoordinaten des C14-Strukturtyps.	22
2.6	Atomkoordinaten des C36-Strukturtyps.	24
2.7	Relative Abweichungen von idealen interatomaren Abständen in binären Laves-Phasen vom C36-Typ.	32
2.8	Relative Abweichungen von idealen interatomaren Abständen in binären Laves-Phasen vom C14-Typ mit Seltenerd- und Hauptgruppenelementen als Komponenten.	33
2.9	Relative Abweichungen nach Gleichung von idealen interatomaren Abständen in binären Laves-Phasen vom C14-Typ mit Übergangsmetallen als <i>A</i> - und/oder <i>B</i> -Komponenten.	34
2.10	Physikalisch-chemische Daten von Nb, Cr, Mn, Fe, Co und Ni.	44
2.11	Im System Nb–Cr beobachtete kristalline Phasen.	45
2.12	Im System Nb–Mn beobachtete kristalline Phasen.	46
2.13	Im System Nb–Fe beobachtete kristalline Phasen.	48
2.14	Im System Nb–Co beobachtete kristalline Phasen.	49
2.15	Bei 1000 °C im System Nb–Cr–Co beobachtete Phasen.	52
2.16	Bei 1002 °C im System Nb–Cr–Ni beobachtete Phasen.	54
3.1	Verwendete Ausgangsmaterialien.	55
3.2	In der Pulverdiffraktometrie verwendete monochromatische Röntgenstrahlung mit Angabe der Wellenlänge der $K\alpha_1$ -Emissionslinie.	56
3.3	Mustertabelle für die Angabe kristallographischer Daten.	57
3.4	Probenmassen für die Röntgenabsorptionsspektroskopie.	66
3.5	Parameter für Extended-Hückel-Rechnungen.	70
4.1	Ergebnisse der Phasenanalyse wärmebehandelter Nb–Co-Legierungen.	82
4.2	Homogenitätsbereiche der in Diffusionspaaren Co/C15-NbCo ₂ beobachteten Phasen.	95
4.3	Homogenitätsbereiche der in Diffusionspaaren C15-NbCo ₂ /Nb beobachteten Phasen.	95

4.4	Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,265$).	97
4.5	Atomlageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter von C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,265$).	98
4.6	Anisotrope Auslenkungsparameter von C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,265$).	98
4.7	Interatomare Abstände in C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,265$).	99
4.8	Wahrscheinlichkeiten p der nächsten interatomaren Abstände in der A-Teilstruktur, bezogen auf die Anzahl der M1-M1-, M2-M2-, M1-M2- bzw. M-M-Abstände.	107
4.9	Interatomare Abstände in den idealen und optimierten Kristallstrukturen von C36-NbCo ₂ und C36-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,265$).	116
4.10	Gesamtenergien geordneter C36-NbCo ₃ -Modellkristalle.	117
4.11	Verteilung interatomarer Abstände A-A mit $d < 670$ pm pro Elementarzelle für Modell I bis IV (Nb ₆ Co ₂ Co ₁₆).	119
4.12	Interatomare Abstände und $-ICOHP(E_F)$ in C36-NbCo ₂ -Modellstrukturen.	122
4.13	Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von C15-Nb _{1-x} Co _{2+x} mit $x = 0$ und $x = 0,12$	129
4.14	Atomlageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter von C15-NbCo ₂ und C15-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,12$).	130
4.15	Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von C15-NbCo ₂ und C15-Nb _{1-x} Co _{2+x} ($x = 0,12$).	130
4.16	Interatomare Abstände in C15-Nb _{1-x} Co _{2+x} für ausgewählte Zusammensetzungen bei 1100 °C.	130
4.17	Restwiderstände ρ_0 , temperaturabhängige Beiträge $\rho(293\text{ K}) - \rho_0$ und Restwiderstandsverhältnisse $\rho(293\text{ K})/\rho_0$ von C15-Nb _{1-x} Co _{2+x} und C36-Nb _{1-x} Co _{2+x}	136
4.18	Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von C14-Nb _{1+x} Co _{2-x} ($x = 0,07$).	142
4.19	Atomlageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter von C14-Nb _{1+x} Co _{2-x} ($x = 0,07$).	143
4.20	Anisotrope Auslenkungsparameter von C14-Nb _{1+x} Co _{2-x} ($x = 0,07$).	143
4.21	Interatomare Abstände in C14-Nb _{1+x} Co _{2-x} ($x = 0,07$).	144
4.22	Interatomare Abstände und $-ICOHP(E_F)$ von C14-NbCo ₂ -Modellstrukturen.	152
4.23	Interatomare Abstände in den idealen und optimierten Kristallstrukturen von C14-NbCo ₂ und C14-Nb _{1+x} Co _{2-x} ($x = 0,07$).	155

4.24	Interatomare Abstände und gemittelte $-ICOHP(E_F)$ in $Nb_{17}Co_{31}$. . .	157
4.25	Mittleres Atomvolumen, Gesamtenergie und Kompressionsmodul von $NbCo_2$ mit C14-, C15- und C36-Struktur.	163
4.26	Gemittelte $-ICOHP(E_F)$ in $NbCo_2$ mit C14-, C15- und C36-Struktur.	165
4.27	Co–Co-Bindungen in C14- und C36- $NbCo_2$: interatomare Abstände in der realen Kristallstruktur und $-ICOHP(E_F)$ in der idealisierten Kristallstruktur.	166
5.1	Ergebnisse der Phasenanalyse wärmebehandelter Nb–Cr-Legierungen.	169
5.2	Kristallographische Daten, Atomlageparameter und isotrope Auslenkungsparameter von C15- $NbCr_2$	173
5.3	Interatomare Abstände in C15- $NbCr_2$	173
5.4	Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von C14- $Nb_{1-x}Mn_{2+x}$ ($x = 0$ und $x = 0,13$). . .	177
5.5	Atomlageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter von C14- $Nb_{1-x}Mn_{2+x}$ ($x = 0$ und $x = 0,13$).	178
5.6	Anisotrope Auslenkungsparameter von C14- $Nb_{1-x}Mn_{2+x}$ ($x = 0$ und $x = 0,13$).	178
5.7	Interatomare Abstände in C14- $NbMn_2$	179
5.8	Interatomare Abstände in C14- $Nb_{1-x}Mn_{2+x}$ ($x = 0,13$).	179
5.9	Ergebnisse der Phasenanalyse bei 1100 °C wärmebehandelter Nb–Fe-Legierungen.	182
5.10	Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von C14- $NbFe_2$	186
5.11	Atomlageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter von C14- $NbFe_2$	187
5.12	Anisotrope Auslenkungsparameter von C14- $NbFe_2$	187
5.13	Interatomare Abstände in C14- $NbFe_2$	187
6.1	Ergebnisse der Phasenanalyse der bei 1100 °C wärmebehandelten Nb–Cr–Co-Legierungen.	194
6.2	Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von C14- $Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ ($x = 0,31$, $x = 0,48$ und $x = 0,66$).	196
6.3	Atomlageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter (in pm^2) von C14- $Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ ($x = 0,31$, $x = 0,48$ und $x = 0,66$).	197
6.4	Anisotrope Auslenkungsparameter von C14- $Nb(Cr_{1-x}Co_x)_2$ ($x = 0,31$, $x = 0,48$ und $x = 0,66$).	197

6.5	Interatomare Abstände in C14-Nb(Cr _{1-x} Co _x) ₂ ($x = 0,31, x = 0,48$ und $x = 0,66$).	198
6.6	Valenzelektronenkonzentration VEK, Achsenverhältnis c/a und relative Verzerrungen der A - und B -Teilstruktur in den Kristallstrukturen von C14-Nb(Cr _{1-x} Co _x) ₂ ($x = 0,31, x = 0,48$ und $x = 0,66$).	198
6.7	Restwiderstände ρ_0 , temperaturabhängige Beiträge $\rho(293\text{ K}) - \rho_0$ und Restwiderstandsverhältnisse $\rho(293\text{ K})/\rho_0$ von C14-Nb(Cr _{1-x} Co _x) ₂ mit $x = 0,33, 0,50$ und $0,67$	200
6.8	AOP, Co-Anteil und Volumen des Wirkungsbereichs der M1- und M2-Lage sowie Differenzen der AOP und der Besetzungsfaktoren dieser beiden Lagen in Mischkristallen C14-Nb(Cr _{1-x} Co _x) ₂ mit $x = 0,31, 0,48$ und $0,66$	202
6.9	Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von C14-Nb(Cr _{1-x} Ni _x) ₂ ($x = 0,49$).	206
6.10	Atomlageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter von C14-Nb(Cr _{1-x} Ni _x) ₂ ($x = 0,49$).	207
6.11	Anisotrope Auslenkungsparameter von C14-Nb(Cr _{1-x} Ni _x) ₂ ($x = 0,49$).	207
6.12	Interatomare Abstände in C14-Nb(Cr _{1-x} Ni _x) ₂ ($x = 0,49$).	208
7.1	Lage von Absorptionskanten und chemische Verschiebungen ΔE in Laves-Phasen NbTM ₂	209
7.2	Chemische Verschiebungen ΔE von Referenzmaterialien für die Röntgenabsorptionsspektroskopie.	210
7.3	Achsenverhältnis c/a , interatomare Abstände in der A -Teilstruktur von C14-Laves-Phasen und ihre relative Verzerrung.	218
7.4	Interatomare Abstände in der B -Teilstruktur von C14-Laves-Phasen und relative Verzerrung der Kagomé-Netze.	218
7.5	Ausgewählte interatomare Abstände in den optimierten und mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmten Kristallstrukturen von C14-NbMn ₂ , C14-NbFe ₂ und C14-NbCo ₂	220
7.6	-ICOHP(E_F) und relative Differenzen für Bindungen in der B -Teilstruktur von Modellkristallen mit idealisierter C14-Struktur.	221
A.1	Kristallographische Daten, Atomlageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter von C14-Nb _{1+x} Co _{2-x} ($x = 0,07$).	268
A.2	Anisotrope Auslenkungsparameter von C14-Nb _{1+x} Co _{2-x} ($x = 0,07$) (Rietveld-Verfeinerung).	269
A.3	NbCo ₃ -Modellkristalle I (Co auf M1) und III (Co auf M2).	269
A.4	NbCo ₃ -Modellkristalle Ia (Co auf M1a) und IIIa (Co auf M2a).	270

A.5	NbCo ₃ -Modellkristalle II (Co auf M1) und IV (Co auf M2).	270
A.6	NbCo ₃ -Modellkristalle IIa (Co auf M1a) und IVa (Co auf M2a).	270
A.7	Kristallographische Daten des Überstrukturmodells Nb ₁₆ (Co ₃₁ Nb).	271
A.8	Gitterparameter von Modellkristallen mit idealisierter C14-Struktur.	272

A Anhang

A.1 Computerprogramme

- [P1] STOE Win XPOW, Ver. 1.2. STOE & Cie. GmbH, Darmstadt 2001
- [P2] GABE, E. J. ; LE PAGE, Y. ; CHARLAND, J. P. ; LEE, F. L. ; WHITE, P. S. : NRCVAX—An Interactive Program System for Structure Analysis. In: *J. Appl. Crystallogr.* 22 (1989), S. 384.
- [P3] PETRICEK, V. ; DUSEK, M. : Jana2000. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2000.
- [P4] SHELDRICK, G. M. : SHELXL97-2, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, 1997.
- [P5] BURLA, M. C. ; CARROZINI, B. ; CASCARANO, G. L. ; GIACOVAZZO, C. ; POLIDORI, G. : More power for direct methods: SIR2002. In: *Z. Kristallogr.* 217 (2002) 629–635.
- [P6] GELATO, L. M. ; PARTHÉ, E. : STRUCTURE TIDY – a computer program to standardize crystal structure data. In: *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) S. 134–139.
- [P7] BRANDENBURG, K. : Diamond, Ver. 2.1e. Crystal Impact GbR, Bonn, 2001.
- [P8] STADELMANN, P. A. : EMS (Java version). Universität Lausanne, Schweiz, 2005.
- [P9] KLEMENTIEV, K. V. : XAFSmass. freeware:
<http://www.desy.de/~klmn/xafsmass.html>.
- [P10] RESSLER, T. : WinXAS v. 3.11 demo.
- [P11] LANDRUM, G. A. ; GLASSEY, W. V. : bind (ver 3.0). bind is distributed as part of the YAeHMOP extended Hückel molecular orbital package and is freely available on the WWW at <http://sourceforge.net/projects/yaehmop/>.
- [P12] JEPSEN, O. ; ANDERSEN, O. K. : The STUTTGART TB-LMTO-ASA program. Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart 2000.
- [P13] BOUCHER, F. ; JEPSEN, O. ; ANDERSEN, O. K. : Supplement to the TB-LMTO-ASA program version 4.7. Nancy 1997.

[P14] KOHOUT, M. : program Basin. Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, Germany 2004.

A.2 Berechnung von Koeffizienten in Summenformeln, Molenbrüchen und Valenzelektronenkonzentrationen

Die Homogenitätsbereiche lassen sich aus den Phasendiagrammen ablesen. Es ist jedoch wünschenswert zu wissen, welcher Konzentration von Punktdefekten eine bestimmte Zusammensetzung entspricht. Desgleichen ist bei Mischkristallreihen die Angabe eines Substitutionsgrades x häufig aussagekräftiger als die Zusammensetzung der ternären Phase in at.-%. In diesem Zusammenhang ist auch die Berechnung der Valenzelektronenkonzentration VEK interessant.

Bei der Umrechnung von Zusammensetzungen in Summenformeln muss der Defektmechanismus bekannt sein. Hier wird angenommen, dass die Defektmechanismen auf der A - und B -reichen Seite des Homogenitätsbereichs der Phase AB_2 vom *anti-site*-Typ sind. Sei x der Stoffmengenanteil der B -Komponente und δ die Konzentration von Punktdefekten auf dem betroffenen Untergitter (Substitutionsgrad). Die Umrechnung der beiden Größen erfolgt nach dem Schema

Seite	Formel	$x \rightarrow \delta$	$\delta \rightarrow x$
A -reich ($x \leq 2/3$)	$A(A_\delta B_{1-\delta})_2$	$\delta = 1 - 3x/2$	$x = 2(1 - \delta)/3$
B -reich ($x \geq 2/3$)	$(A_{1-\delta} B_\delta)B_2$	$\delta = 3x - 2$	$x = (2 + \delta)/3$

Für Mischkristallreihen AB_2-AC_2 verläuft die Umrechnung ähnlich. Sei der Stoffmengenanteil von A konstant $1/3$. Dann kann als allgemeine Formel der Mischkristalle $A(B_{1-\delta}C_\delta)_2$ und für die Zusammensetzung eines Mischkristalls $A_{1/3}B_{2/3-x}C_x$ geschrieben werden. Die Umrechnung zwischen x und δ erfolgt nach dem Schema

$x \rightarrow \delta$	$\delta \rightarrow x$
$\delta = 3x/2$	$x = 2\delta/3$

Die Valenzelektronenkonzentration VEK ist die Anzahl der Valenzelektronen geteilt durch die Anzahl der Atome in einer Formeleinheit. Für die Valenzelektronen muss eine Zählregel formuliert werden. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen ist die VEK eines Übergangsmetallatoms definiert als die Gruppennummer, also die Anzahl der $ns + (n - 1)d$ -Elektronen, wobei n die Periodennummer (Hauptquantenzahl der höchsten besetzten Schale) ist. In Verbindungen wird die VEK wie folgt berechnet:

$$\text{VEK} = \sum_i x_i \text{VEK}_i \quad (\text{A.1})$$

Darin sind die x_i und VEK_i die Molenbrüche und Valenzelektronenzahlen der einzelnen Konstituenten.

A.3 Untersuchungen an Nb_2Co_7

Verschiedene Autoren berichten über eine intermetallische Phase der ungefähren Zusammensetzung $NbCo_4$ (20 at.-% Nb) oder Nb_2Co_7 (22,2 at.-% Nb), die sich in einer peritektoiden Reaktion gemäß $Co(Nb) + C36 \rightarrow Nb_2Co_7$ bildet. Die Kristallstruktur ist unbekannt, und auch die Angaben über den Stabilitätsbereich sind nicht eindeutig.

Im Zuge der hier vorgestellten Untersuchungen wurde die Nb-reiche Grenze des Stabilitätsbereichs bei 1000 °C zu 22,6 at.-% Nb bestimmt (WDXS). Das Gefüge einer wärmebehandelten Legierung mit 22,7 at.-% Nb (nominell) ist in Abbildung A.1 im Hellfeld und im polarisierten Licht wiedergegeben. Neben der Hauptphase, die im folgenden als Nb_2Co_7 bezeichnet wird, sind einige Körner der C36-Phase zu erkennen, die im Hellfeld dunkel erscheinen. Einzelne Körner von Nb_2Co_7 können insbesondere im polarisierten Licht unterschieden werden. Unterschiedliche Orientierungen der Körner führen hier zu deutlichem Kontrast, während die C36-Phase im polarisierten Licht nur einen geringen Orientierungskontrast zeigt.

Versuche, die wärmebehandelte Probe zwecks Messung eines Pulverdiffraktogramms zu mörsern scheiterten aufgrund der ausgeprägten Duktilität. Darüber hinaus konnten auch keine Feilspäne von Nb_2Co_7 verwendet werden, da die Probe stets durch Abrieb vom Werkzeug (Diamantfeile, Stahlfeile) merklich verunreinigt wurde. Die Darstellung von pulverförmigem Nb_2Co_7 gelang ausgehend von einer Legierung der nominellen Zusammensetzung $Nb_{22,2}Co_{77,8}$. Diese Legierung wurde vom MPI für Eisenforschung, Düsseldorf zur Verfügung gestellt. Im Gusszustand besteht diese Legierung aus $Co(Nb)$, C15 und Spuren C36 und ist ausreichend spröde um im Hartmetallmörser pulverisiert zu werden. Das Pulver wurde gesiebt und die Fraktion mit Partikelgröße $< 50 \mu m$ wurde zwei Wochen bei 900 °C wärmebehandelt und anschließend in kaltem Wasser abgeschreckt. Ein nach der Wärmebehandlung gemessenes Pulverdiffraktogramm zeigt neben Reflexen einer Laves-Phase mit C15-Struktur Reflexe, die Nb_2Co_7 zugeordnet werden. Diese lassen sich monoklin mit den Gitterparametern $a = 458,7(2)$ pm, $b = 814,8(3)$ pm, $c = 1192,2(3)$ pm und $\beta = 94,32(2)^\circ$ indizieren. Da bereits im mit $CoK\alpha_1$ -Strahlung gemessenen Pulverdiffraktogramm eine deutliche Verbreiterung und Anisotropie einiger Reflexe zu erkennen war wurde ein Pulverdiffraktogramm mit Synchrotronstrahlung aufgenommen. Die Messung wurde von Dr. R. DINNEBIER (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) am ID31 (ESRF, Grenoble) durchgeführt. Das Pulverdiffrakto-

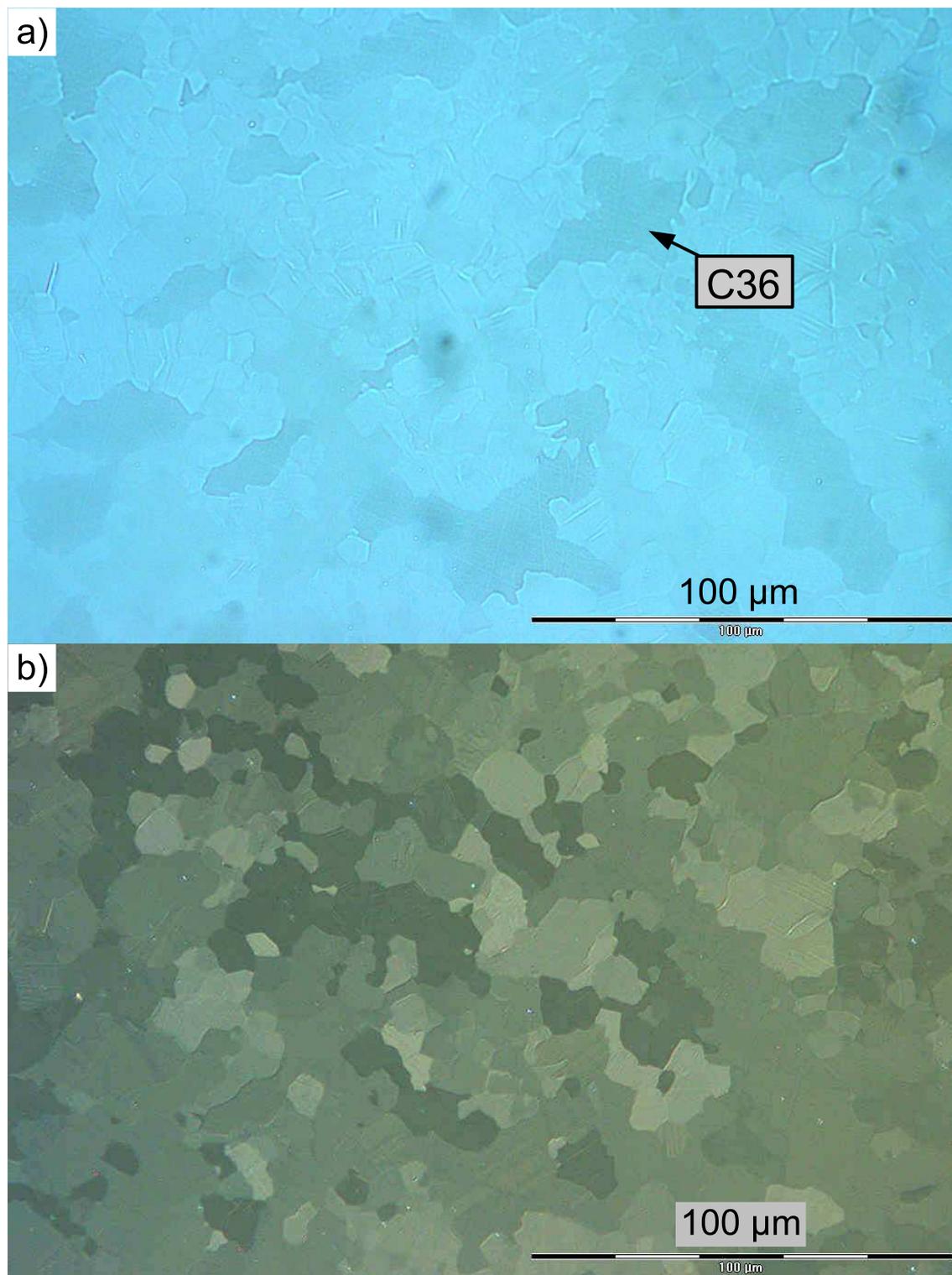


Abbildung A.1: Gefüge von $\text{Nb}_{22,7}\text{Co}_{77,3}$: a) Hellfeld: Neben der Hauptphase (Nb_2Co_7) sind Körner der C36-Phase zu erkennen; b) polarisiertes Licht: die Körner von Nb_2Co_7 zeigen einen deutlichen Orientierungskontrast, während die der C36-Phase kaum Kontrast aufweisen.

gramm ist in Abbildung A.2 dargestellt. Die Reflexpositionen der Minoritätsphase C15- $Nb_{1-x}Co_{2+x}$ (berechnet für $a = 673,00$ pm) sind angegeben.

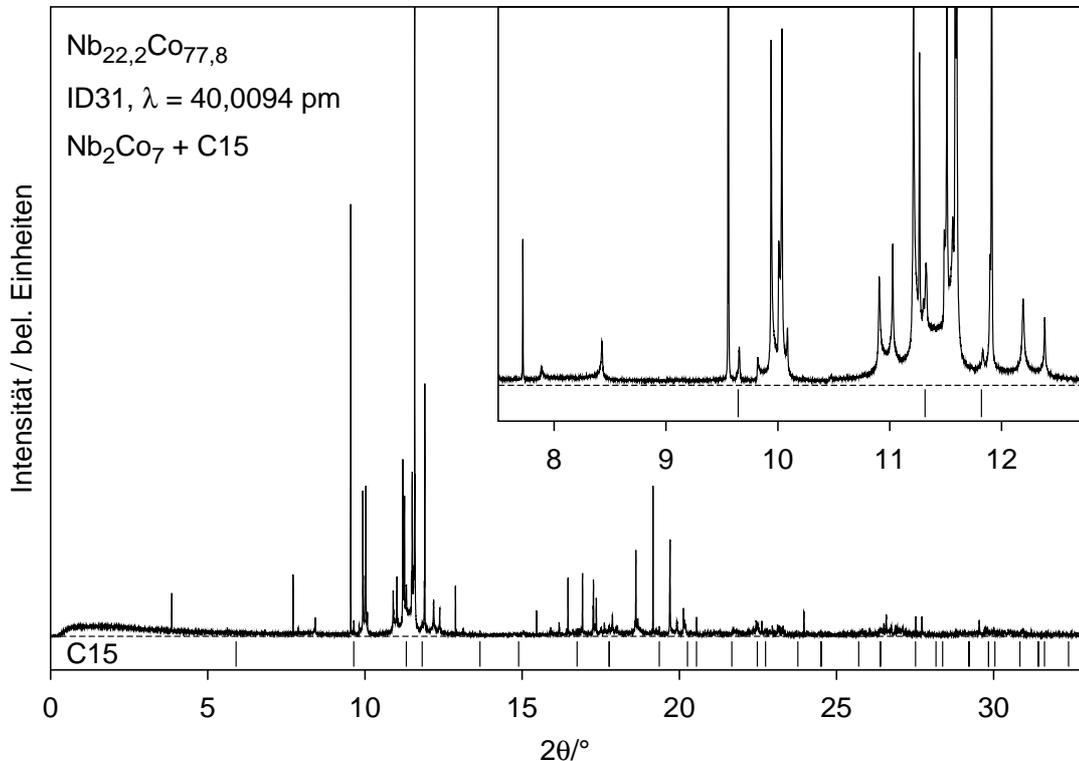


Abbildung A.2: Pulverdiffraktogramm der wärmebehandelten Legierung $Nb_{22,2}Co_{77,8}$: Neben Nb_2Co_7 liegt eine Laves-Phase mit C15-Struktur vor, deren Reflexpositionen angegeben sind; in der Vergrößerung sind Verbreiterung und Anisotropie einzelner Reflexprofile (s. Text) deutlich zu erkennen.

In der Literatur wird über wenige intermetallische Phasen der Zusammensetzung A_2B_7 berichtet. Darunter kristallisiert Zr_2Ni_7 [243] monoklin mit ähnlichen Gitterparametern wie Nb_2Co_7 . Für die meisten Reflexintensitäten ist die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Diffraktogramm und dem für Nb_2Co_7 mit den Strukturparametern von Zr_2Ni_7 und den oben genannten Gitterparametern berechneten gut. Nb_2Co_7 kristallisiert also gemäß den vorläufigen Ergebnissen isotyp zu Zr_2Ni_7 . Die deutlichsten Abweichungen zwischen dem gemessenen und dem berechneten Diffraktogramm lassen sich nicht auf unterschiedliche integrale Intensitäten, sondern vor allem auf unterschiedliche Reflexprofile zurückführen. Anhand der Profile können die Reflexe in zwei Gruppen unterteilt werden: Während $(h0l)$ -Reflexe scharf sind, zeigen Reflexe mit $k \neq 0$ deutlich verbreiterte Profile, die auf eine komplizierte Realstruktur hindeuten. Weitere Untersuchungen dazu werden zur Zeit in Zusammenarbeit mit Dr. A. LEINWEBER (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart) durchgeführt.

Aus den nach der oben beschriebenen Methode dargestellten Pulvern von Nb_2Co_7 konnten keine für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Einkristalle isoliert werden. Ein Einkristall wurde durch chemischen Transport von Nb_2Co_7 mit Iod erhalten. Dieser zeigt jedoch orthorhombische Symmetrie. Möglicherweise wurde durch chemischen Transport eine metastabile Modifikation von Nb_2Co_7 erhalten. Hier sind ebenfalls weitere Untersuchungen erforderlich.

A.4 Verfeinerung der Kristallstruktur von C14- $\text{Nb}_{1+x}\text{Co}_{2-x}$ an Hand von Pulverdaten

Zum Vergleich mit den Ergebnissen der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde die Kristallstruktur von C14- $\text{Nb}_{1+x}\text{Co}_{2-x}$ auch an Hand von Pulverdaten nach der Rietveld-Methode verfeinert. Ein Pulverdiffraktogramm eines Präparat der nominalen Zusammensetzung $\text{Nb}_{36,0}\text{Co}_{64,0}$ (Nr. 32) nach Wärmebehandlung bei 1380°C wurde auf einem Huber G670-Diffraktometer mit $\text{CoK}\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen. Der Untergrund wurde mit Chebyshev-Polynomen mit 15 Koeffizienten angepasst. Die Reflexprofile wurden mit Hilfe von Pseudo-Voigt-Funktionen beschrieben, die Asymmetrie mit einer Berar-Baldinozzi-Funktion mit 4 Termen. Die Verfeinerung der Atomlage-, Auslenkungs- und Besetzungsparameter konvergiert zu $R_P = 0,024$ und $R_{\text{Bragg}} = 0,018$. Kristallographische Daten, Atomlageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter sind in Tabelle 4.19, anisotrope Auslenkungsparameter in Tabelle 4.20 zusammengefasst. Zum Vergleich sind in den Tabellen auch die mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmten Werte (s. Abschnitt 4.4.1, S. 141) in der jeweils zweiten Zeile in Kursivschrift angegeben.

Tabelle A.1: Kristallographische Daten, Atomlageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter von C14- $\text{Nb}_{1+x}\text{Co}_{2-x}$ ($x = 0,07$).

Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194), $Z = 4$, $a = 483,29(5)$ pm, $c = 784,69(8)$ pm ^a						
Atom Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$	Occ.	
Co1	$6h$	0,1685(8)	$2x$	$1/4$	310(20)	1
		<i>0,1698(2)</i>	<i>$2x$</i>	<i>$1/4$</i>	<i>71(5)</i>	<i>1</i>
Nb1	$4f$	$1/3$	$2/3$	0,5647(4)	270(20)	1
		<i>$1/3$</i>	<i>$2/3$</i>	<i>0,5651(2)</i>	<i>93(5)</i>	<i>1</i>
M1	$2a$	0	0	0	210(50)	0,87(4) Co + 0,13 Nb
		<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>78(9)</i>	<i>0,86(3) Co + 0,14 Nb</i>

^aKalibrierte Pulverdaten, Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung: $a = 483,34(1)$ pm, $c = 784,64(3)$ pm (unkalibrierte Daten).

Tabelle A.2: Anisotrope Auslenkungsparameter (in pm²) von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co1	310(30)	240(30)	360(40)	0	0	$U_{22}/2$
	78(6)	58(8)	71(6)	0	0	$U_{22}/2$
Nb1	250(20)	U_{11}	310(30)	0	0	$U_{22}/2$
	109(5)	U_{11}	62(6)	0	0	$U_{22}/2$
M1	190(60)	U_{11}	240(80)	0	0	$U_{22}/2$
	93(9)	U_{11}	47(12)	0	0	$U_{22}/2$

Die Atomlage- und Besetzungsparameter nach der Rietveld-Verfeinerung stimmen gut mit den Daten aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse überein. Die Auslenkungsparameter zeigen indes deutliche Abweichungen. Für die Pulverdaten wurde allerdings keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die optische Dicke der in Transmissionsgeometrie gemessenen Probe wurde abgeschätzt.

A.5 Kristallographische Daten von NbCo₃-Modellkristallen

Um den Vergleich mit den Lageparametern der C36-Struktur in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ zu erleichtern sind die Daten in den folgenden Tabellen nicht in der Standardaufstellung angegeben. Die Bezeichnungen der Atompositionen entsprechen denjenigen in der Kristallstruktur von C36-Nb_{1-x}Co_{2+x} ($x = 0,265$).

Tabelle A.3: NbCo₃-Modellkristalle I (Co auf M1) und III (Co auf M2): idealisierte Lageparameter, Raumgruppe $P6_3mc$ (Nr. 186), $Z = 8$, $a = 473,86$ pm, $c = 1547,64$ pm.

Atom	Lage	x	y	z
Co1	6c	0,16667	$-x$	0,25
Co2	6c	0,5	$-x$	0
Co3	2b	1/3	2/3	0,375
Co3	2b	1/3	2/3	0,125
M1	2b	1/3	2/3	0,84375
M1	2b	1/3	2/3	0,65625
M2	2a	0	0	0,90625
M2	2a	0	0	0,09375

Tabelle A.4: NbCo₃-Modellkristalle Ia (Co auf M1a) und IIIa (Co auf M2a): experimentelle Lageparameter, Raumgruppe $P6_3mc$ (Nr. 186), $Z = 8$, $a = 474,14$ pm, $c = 1545,84$ pm.

Atom	Lage	x	y	z
Co1	$6c$	0,16341	$-x$	0,25
Co2	$6c$	0,5	$-x$	0
Co3	$2b$	1/3	2/3	0,37424
Co3	$2b$	1/3	2/3	0,12576
M1a	$2b$	1/3	2/3	0,8449
M1a	$2b$	1/3	2/3	0,6551
M2a	$2a$	0	0	0,9073
M2a	$2a$	0	0	0,0927

Tabelle A.5: NbCo₃-Modellkristalle II (Co auf M1) und IV (Co auf M2): idealisierte Lageparameter, Raumgruppe $P\bar{6}m2$ (Nr. 187), $Z = 8$, $a = 473,86$ pm, $c = 1547,64$ pm.

Atom	Lage	x	y	z
Co1	$3j$	0,33333	$-x$	0
Co1	$3k$	0,16667	$-x$	1/2
Co2	$6n$	0,5	$-x$	0,75
Co3	$2h$	1/3	2/3	0,625
Co3	$2i$	2/3	1/3	0,125
M1	$2h$	1/3	2/3	0,09375
M1	$2i$	2/3	1/3	0,59375
M2	$2g$	0	0	0,15625
M2	$2g$	0	0	0,65625

Tabelle A.6: NbCo₃-Modellkristalle IIa (Co auf M1a) und IVa (Co auf M2a): experimentelle Lageparameter, Raumgruppe $P\bar{6}m2$ (Nr. 187), $Z = 8$, $a = 474,14$ pm, $c = 1545,84$ pm.

Atom	Lage	x	y	z
Co1	$3j$	0,32682	$-x$	0
Co1	$3k$	0,16341	$-x$	1/2
Co2	$6n$	0,5	$-x$	0,75
Co3	$2h$	1/3	2/3	0,62424
Co3	$2i$	2/3	1/3	0,12424
M1a	$2h$	1/3	2/3	0,0949
M1a	$2i$	2/3	1/3	0,5949
M2a	$2g$	0	0	0,1573
M2a	$2g$	0	0	0,6573

A.6 Kristallographische Daten des Nb₁₇Co₃₁-Modellkristalls

Zur Analyse der elektronischen Struktur von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$) wird ein $2a \times 2a \times c$ -Überstrukturmodell mit der Summenformel Nb₁₇Co₃₁ formuliert. Diese Zusammensetzung ergibt $x = 0,0625$, wobei 1/8 der Co2-Lagen in der C14-Struktur mit Nb besetzt wird.

Um den Vergleich mit den Lageparametern der C14-Struktur in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ zu erleichtern sind die Daten in der folgenden Tabelle nicht in der Standardaufstellung angegeben. Die Bezeichnungen der Atompositionen entsprechen denjenigen in der Kristallstruktur von C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$), wobei Nb2 ein Nb-Atom auf der Co2-Lage darstellt.

Tabelle A.7: Überstrukturmodell Nb₁₆(Co₃₁Nb): Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164), $a = 966,58$ pm, $c = 784,69$ pm.

Atom	Lage	x	y	z
Co1	12j	0,4151	0,0849	0,25
Co1	6i	0,5849	$-x$	0,25
Co1	6i	0,0849	$-x$	0,25
Nb1	6i	0,8333	$-x$	0,4349
Nb1	6i	0,8333	$-x$	0,0651
Nb1	2d	1/3	2/3	0,4349
Nb1	2d	1/3	2/3	0,0651
Co2	3f	1/2	0	1/2
Co2	3e	1/2	0	0
Co2	1b	0	0	1/2
Nb2	1a	0	0	0

A.7 Gitterparameter von C14-Modellkristallen

In Tabelle A.8 sind Gitterparameter der für COHP-Rechnungen verwendeten idealen C14-Kristallstrukturen zusammengestellt. Diese wurden aus den Gitterparametern von C15-NbCr₂, C14-NbMn₂, C14-NbFe₂, C14-Nb_{1+x}Co_{2-x} ($x = 0,07$), C14-TiCr₂ [176], C14-TiMn₂ [57], C14-TiFe₂ [53] und C15-TiCo₂ [251] nach Gl. A.2 bzw. Gl. A.3 und Gl. A.4 berechnet.

$$a_{\text{id.}} = \frac{a_{\text{C15}}}{2} \cdot \sqrt{2} \quad (\text{A.2})$$

$$a_{\text{id.}} = (\sqrt{3/8} \cdot a_{\text{C14}}^2 \cdot c_{\text{C14}})^{1/3} \quad (\text{A.3})$$

$$c_{\text{id.}} = a_{\text{id.}} \cdot \sqrt{8/3} \quad (\text{A.4})$$

Darin sind $a_{\text{id.}}$ und $c_{\text{id.}}$ die Gitterparameter einer idealen C14-Struktur, a_{C14} und c_{C14} die experimentell bestimmten Gitterparameter der C14-Struktur und a_{C15} der Gitterparameter der C15-Struktur.

Tabelle A.8: Gitterparameter $a_{\text{id.}}$ und $c_{\text{id.}}$ (in pm) von Modellkristallen mit idealisierter C14-Struktur.

Verbindung	$a_{\text{id.}}$	$c_{\text{id.}}$
NbCr ₂	494,59	807,67
NbMn ₂	487,24	795,65
NbFe ₂	483,93	790,25
NbCo ₂	482,37	787,70
TiCr ₂	492,20	803,76
TiMn ₂	484,26	790,79
TiFe ₂	479,49	783,00
TiCo ₂	473,20	772,73

Liste der Veröffentlichungen

Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften:

GRÜNER, D. ; STEIN, F. ; PALM, M. ; KONRAD, J. ; ORMECI, A. ; SCHNELLE, W. ; GRIN, Yu. ; KREINER, G. :

Preparation, phase stability and structure of the C36 Laves phase $\text{Nb}_{1-x}\text{Co}_{2+x}$.

In: *Z. Kristallogr.* 221 (2006), S. 319–333.

YOKOSAWA, T. ; SÖDERBERG, K. ; BOSTRÖM, M. ; GRÜNER, D. ; KREINER, G. ; TERASAKI, O. :

Microscopic study of Laves phases and structurally related compounds: A transmission electron microscopy study.

In: *Z. Kristallogr.* 221 (2006), S. 357–374.

GRÜNER, D. ; STEIN, F. ; PALM, M. ; GRIN, Yu. ; KREINER, G. :

The C14 Laves phase in the Nb–Co system.

In: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.

Vorträge und Konferenzbeiträge:

GRÜNER, D. :

Zur Defektstruktur von NbCo_3 . (Vortrag)

Hemdsärmelkolloquium, Münster 2004.

GRÜNER, D. :

Nb-based Laves phase alloys. (Vortrag)

5th Baltic Boat Conference, Stockholm/Helsinki 2004.

GRÜNER, D. :

Das System Nb–Co: Eine Fallstudie zur Natur der Laves-Phasen. (Vortrag)

Hirschegg-Seminar zur Festkörperchemie, Hirschegg 2005.

GRÜNER, D. :

Off-stoichiometric Laves phases. (Vortrag)

6th Baltic Boat Conference, Stockholm/Turku 2006.

GRÜNER, D. ; KREINER, G. ; GRIN, Yu. :
Zur Defektstruktur von $\text{Nb}_{1-x}\text{Co}_{2+x}$ ($x \approx 0,25$). (Poster)
In: *Z. Kristallogr. Suppl.* 21 (2004), S. 159.

GRÜNER, D. ; ORMECI, A. ; KREINER, G. ; GRIN, Y. :
Laves-Phasen im System Cobalt–Niob. (Poster)
In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004), S. 1725.

GRÜNER, D. ; GRIN, Yu. ; KREINER, G. :
Strukturuntersuchungen an Nb-basierten Laves-Phasen vom MgZn_2 -Typ. (Poster)
In: *Z. Kristallogr. Suppl.* 22 (2005), S. 150.

GRÜNER, D. ; ORMECI, A. ; KREINER, G. ; STEIN, F. ; PALM, M. ; RAABE, D. ;
FROMMEYER, G. ; SAUTHOFF, G. ; GRIN, Yu. :
The Nb–Co system: a case study on the nature of Laves phases. (Poster)
In: *Book of Abstracts, 10th European Conf. Solid State Chem.* (2005), S. 114.

STEIN, F. ; PALM, M. ; JIANG, D. ; KONRAD, J. ; GRÜNER, D. ; KREINER, G. ;
GRIN, Yu. ; SAUTHOFF, G. ; FROMMEYER, G. ; RAABE, D. :
Off-Stoichiometry of Laves phases. (Poster)
Structural defects in ordered alloys and intermetallics : Joint COST-CNRS winter school, Bonascre 2006.

STEIN, F. ; GRÜNER, D. ; JIANG, D. ; KONRAD, J. ; KREINER, G. ; ORMECI, A. ;
PALM, M. :
Structures and homogeneity ranges of off-stoichiometric Laves phases in the
Co–Nb system.
Beitrag angemeldet zur Tagung *High Temperature Materials Chemistry*, Wien
2006.

ORMECI, A. ; GRÜNER, D. ; GRIN, Y. ; KREINER, G. :
First-principles study of C14 Laves phases NbTM_2 (TM = Mn, Fe, Co).
Beitrag angemeldet zur *13. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe
Festkörperchemie und Materialforschung*, Aachen 2006.

STEIN, F. ; PALM, M. ; PRYMAK, O. ; GRÜNER, D. ; ORMECI, A. ; KREINER, G. ;
LEINWEBER, A. ; FISCHER, D. ; SAUTHOFF, G. ; FROMMEYER, G. ; RAABE, D. ;
MITTEMEIJER, E. J. ; JANSEN, M. ; GRIN, Yu. :

The Nature of Laves Phases – Case Studies on Selected Binary and Ternary
Transition Metal Systems.

Beitrag angemeldet zum *MRS Fall Meeting*, Boston 2006.

**Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften, die nicht in
dieser Arbeit behandelt werden:**

MAKONGO, J. P. A. ; MOGUILNIKOV, Yu. ; KUDLA, C. ; GRÜNER, D. ;
SCHÄPERS, M. ; KREINER, G. :

Crystal Chemistry and Electronic Structure of Magnesium based Mackay
Icosahedron Type Approximants.

In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 805 (2004), S. LL2.1.1–LL2.1.11.

UHRIG, E. ; BRÜHNE, S. ; ASSMUS, W. ; GRÜNER, D. ; KREINER, G. :
Quasicrystals in the Mg–Zn–RE system: growth and new phases.

In: *J. Crystal Growth*, 275 (2005) e1987–e1991.

EWALD, B. ; PROTS, Yu. ; KUDLA, Ch. ; GRÜNER, D. ; CARDOSO-GIL, R. ;
KNIEP, R. :

Crystal Structure and Thermochemical Properties of a First Scandium
Borophosphate, $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

In: *Chem. Mater.*, im Druck.

HAARMANN, F. ; GRÜNER, D. ; GRIN, Yu. :

Chemical Bonding and Solid State NMR of Alkali Metal Monostannides MSn (M
= Li, Na, K, Rb, Cs).

In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632 (2006), S. 1423–1431.

BRANDO, M. ; MORONI-KLEMENTOWICZ, D. ; ALBRECHT, C. ; DUNCAN, W. ;
GRÜNER, D. ; BALLOU, R. ; FÁK, B. ; GROSCHE, F. M. :

Logarithmic Fermi-liquid breakdown in $\text{Nb}_{1.02}\text{Fe}_{1.98}$.

In: *J. Magn. Magn. Mater.*, eingereicht.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Dissertation wurde unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Juri Grin in der Zeit von Juni 2002 bis April 2006 am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden angefertigt.

Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden vom 16. April 2003 in vollem Umfang an.

Dresden, den

(Daniel Grüner)