

NMR-Spektroskopie an intermetallischen Phasen
in den Systemen EA -Al-Ga mit $EA = \text{Ca, Sr und Ba}$
Experimentelle und theoretische Untersuchungen
der chemischen Bindung

DISSERTATION

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Oliver Pecher

aus Plauen im Vogtland

- | | |
|------------|---|
| 1. Bericht | Jun.-Prof. Dr. F. Haarmann
RWTH Aachen University, Institut für Anorganische Chemie |
| 2. Bericht | Prof. J. Grin
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden |
| 3. Bericht | Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. B. Blümich
RWTH Aachen University, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie |

Tag der mündlichen Prüfung: 15. November 2013

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

meiner Familie

Diese Dissertation wurde im Zeitraum von Oktober 2008 bis Juni 2013 am Institut für Anorganische Chemie (Juniorprofessur für Moderne Strukturanalytik komplexer chemischer Systeme mit hochauflösenden experimentellen Methoden) der RWTH Aachen University sowie am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (Forschungsbereich Chemische Metallkunde) Dresden angefertigt. Die Arbeiten wurden teilweise durch die *Exzellenzinitiative des Bundes und der Länder* (RWTH Aachen University) finanziell unterstützt.

Publikationen im Rahmen dieser Arbeit

O. Pecher, F. Haarmann. In intermetallische Phasen hineinschauen. *Nachr. Chem.* **61**, 1018–1021 (2013).

O. Pecher, F. Haarmann. Substitutional Disorder in Intermetallic Phases: Investigations of Chemical Bonding by XRD–NMR–QM. *Z. Kristallogr. Suppl.*, im Druck (2013).[†]

O. Pecher, F. Haarmann. Ga Bonding Variability in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ Visited by Solid State NMR Spectroscopy. *Z. anorg. allg. Chem.* **638(10)**, 1622 (2012).[†]

O. Pecher, F. Haarmann. The Automatic Tuning Matching Goniometer (ATMG) Probe System - Mapping Chemical Questions Using Orientation Dependent NMR Experiments. *Z. Kristallogr., Suppl.* **32**, 24 (2012).[†]

F. Haarmann, K. Koch, P. Jeglič, O. Pecher, H. Rosner, Yu. Grin. NMR Spectroscopy of Intermetallic Compounds: An Experimental and Theoretical Approach to Local Atomic Arrangements in Binary Gallides. *Chem. Eur. J.* **17(27)**, 7560–7568 (2011).

O. Pecher, F. Haarmann. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$: NMR Spectroscopy. *Z. anorg. allg. Chem.* **636(11)**, 2089 (2010).[†]

F. Haarmann, K. Koch, D. Grüner, W. Schnelle, O. Pecher, R. Cardoso-Gil, H. Borrmann, H. Rosner, Yu. Grin. Electronic Structure, Chemical Bonding, and Solid-State NMR Spectroscopy of the Digallides of Ca, Sr, and Ba. *Chem. Eur. J.* **15**, 1673–1684 (2009).

O. Pecher, H. Borrmann, Yu. Prots, F. Haarmann. The Ga Rich Part of the Phase Diagram Ca–Ga. *Z. Kristallogr. Suppl.* **29**, 32 (2009).[†]

F. Haarmann, K. Koch, D. Grüner, W. Schnelle, O. Pecher, R. Cardoso-Gil, H. Borrmann, H. Rosner, Yu. Grin. Structure and Chemical Bonding of Alkaline-Earth Digallides. *Z. anorg. allg. Chem.* **634(11)**, 2022 (2008).[†]

O. Pecher, F. Haarmann. Solid-State NMR of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$. *Z. anorg. allg. Chem.* **634(11)**, 2069 (2008).[†]

[†] Konferenzbeitrag.

Weitere Publikationen

M. Waibel, O. Pecher, B. Mausolf F. Haarmann, T. F. Fässler. Rb₇NaE₈ - Soluble Zintl Phases Containing Heteroatomic Tetrahedral [E₄]⁴⁻ Clusters (E = Si/Ge). *Eur. J. Inorg. Chem.* **32**, 5541–5546 (2013).

O. Pecher, F. Haarmann. Bericht zur 16. Tagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh). *Nachr. Chem.*, **61**, 489–490 (2013).

C. Merckens, O. Pecher, F. Steuber, S. Eisenhut, A. Görne, F. Haarmann, U. Englert. Crystal-to-Crystal Transformations in a Seven-Coordinated Scandium Complex. *Z. anorg. allg. Chem.* **639(2)**, 340–346 (2013).

T. Goebel, A. Ormeci, O. Pecher, F. Haarmann. The Silicides M₄Si₄ with M = Na, K, Rb, Cs and Ba₂Si₄ - NMR-Spectroscopy and Quantum Mechanical Calculations. *Z. anorg. allg. Chem.* **638(10)**, 1437–1445 (2012).

Y. Liang, B. Böhme, A. Ormeci, H. Borrmann, O. Pecher, F. Haarmann, W. Schnelle, M. Baitinger, Yu. Grin. A Clathrate-I Phase with Li–Ge Framework. *Chem. Eur. J.* **18(32)**, 9818–9822 (2012).

T. Goebel, Yu. Prots, A. Ormeci, O. Pecher, F. Haarmann. Synthesis, Crystal Structure and Chemical Bonding of the Zintl Phase Rb₇NaSi₈. *Z. anorg. allg. Chem.* **637**, 1982–1991 (2011).

D. Bräunling, O. Pecher, D. M. Trots, A. Senyshyn, D. A. Zherebtsov, F. Haarmann, R. Niewa. Synthesis, Crystal Structure and Li Motion of Li₈SeN₂ and Li₈TeN₂. *Z. anorg. allg. Chem.* **636**, 936–946 (2010).

O. Pecher, S.-T. Kong, T. Goebel, V. Nickel, K. Weichert, C. Reiner, H.-J. Deiseroth, J. Maier, F. Haarmann, D. Zahn. Atomistic Characterization of Li⁺ Mobility and Conductivity in Li_{7-x}PS_{6-x}I_x Argyrodites from Molecular Dynamics Simulations, Solid-State NMR and Impedance Spectroscopy. *Chem. Eur. J.* **16**, 8347–8354 (2010).

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. F. Haarmann** für die Übertragung dieses interessanten Themas, die ausgezeichnete Betreuung und fortwährende Unterstützung, zahllose Diskussionen und den großen Freiraum bei der Durchführung sowie Fertigstellung dieser Arbeit. Die detaillierten Einblicke in verschiedene Facetten des wissenschaftlichen Arbeitens motivierten für die Projekte dieser Arbeit, aber auch darüber hinaus.

Ich danke Herrn **Prof. J. Grin** für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, seine Diskussionsbereitschaft und den Rückhalt.

Ich danke Herrn **Prof. Dr. Dr. h.c. B. Blümich** für die Übernahme des Korreferats meiner Arbeit sowie die Diskussionsbereitschaft.

Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden

Ich danke den Herren Dr. H. Borrmann und Dr. Yu. Prots für röntgenographische Untersuchungen an Pulvern und Einkristallen, sowie deren Unterstützung bei der Auswertung. Mein Dank gilt Herrn S. Hückmann für die Aufnahme zahlreicher Röntgenpulverdiffraktogramme.

Ich danke den Herren Dr. S. Hoffmann und P. Marasas sowie insbesondere Frau S. Scharsach für die Durchführung zahlreicher DTA-Messungen.

Ich danke Herrn Dr. U. Burkhardt, Frau M. Eckert, Frau P. Scheppan und Frau S. Kostmann für ihre Hilfe bei metallographischen Untersuchungen.

Ich danke Frau Dr. G. Auffermann, Frau U. Schmidt und Frau A. Völzke für die Durchführung von chemische Analysen.

Ich danke Herrn Dr. P. Jeglič für zahlreiche Diskussionen und die Bereitstellung einer ersten Version von Matlab-Skripten für die NMR-Signal-Linienformanalyse.

Mein Dank gilt Herrn Dr. T. Goebel für seine Diskussionsbereitschaft und stetige freundschaftliche Unterstützung. Ich danke Herrn Dr. T. Harmening für die angenehme Zusammenarbeit. Herrn Dr. A. Czulucky danke ich für die angenehme Zeit im Büro.

Für deren unkomplizierte Hilfe bei gerätetechnischen Aufbauten und materialbezogenen Fragestellungen danke ich den Herren Dr. A. Leithe-Jasper, Dr. M. Schmidt und Dr. P. Höhn. Ich danke insbesondere Frau S. Leipe für ihre unerschöpfliche Unterstützung bei allen präparativen und organisatorischen Angelegenheiten, auch über Bundesländergrenzen hinweg. Auch Frau K. Vanatko möchte ich hierbei meinen großen Dank aussprechen.

Ich danke den Herren der EDV-Abteilung des Instituts für die stets schnelle und unkomplizierte Hilfe bei hardware- und softwaretechnischen Fragestellungen und Umbauten. Insbesondere gilt mein Dank Herrn J. Gerlach für sein Engagement bei der Erstellung des *replicate*-Skriptes für das Aufsetzen von speziellen NMR-Experimenten. Den Herren der mechanischen Werkstatt, der Elektrowerkstatt und der Glasbläserei danke ich für die fortwährende Unterstützung sowie Herrn J. Schreiber für tiefkalte Gase zu jeder Jahreszeit.

Ich möchte mich bei Frau M. Pester für Ihre stetige Unterstützung und Hilfsbereitschaft bedanken. Den Damen der Gästebetreuung und Verwaltung danke ich für immerwährende Unterstützung. Und nicht zuletzt möchte ich allen Freunden, Wegbegleitern und Kollegen am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe für das angenehme Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft danken.

RWTH Aachen University

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Dronskowski für die freundliche und offene Aufnahme in die Festkörperchemie an der RWTH Aachen University. Das Beiwohnen der wöchentlichen Arbeitskreistreffen machte den Einstand zu einem Vergnügen.

Mein Dank gilt den Herren Dr. P. Müller und K. Kruse für die Aufnahme vieler Röntgenpulverdiffraktogramme und Messungen an Einkristallen. Eine Welt ohne elektronische Datenverarbeitung? Undenkbar! Mein Dank gilt Herrn Dr. B. Eck.

Ich danke Herrn Prof. Dr. U. Englert, Frau C. Merkens und Herrn K. Lamberts für die Durchführung von Einkristallröntgenmessungen sowie deren Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei der Datenbearbeitung und Strukturlösungen.

Für die Diskussionsbereitschaft, das Verständnis, die Hilfe und exzellente Umsetzung zahlreicher kleiner und großer Aufträge im Rahmen der Laboratorien-

aufbauten und darüber hinaus, möchte ich sehr den Herren der mechanischen Werkstatt, insbesondere T. Marioneck, G. Kirff sowie P. Rong und den Herren G. Mohr und S. Göbbels aus der Elektrowerkstatt danken. Auch den Herren H.-P. Lorenz und Dr. U. Flesch sei an dieser Stelle gedankt.

Ich danke meinen Kollegen, S. Eisenhut, A. Korthaus, (Big) B. Mausolf und V. Peters für die Unterstützung und das angenehme Miteinander. Allen Mitstreitern des Arbeitskreises, die ich während dieser Zeit kennen lernen, erleben und betreuen durfte, möchte ich Dank aussprechen. Im Rahmen dieser Arbeit danke ich insbesondere den Herren K. Lamberts, M. Gehring, I. Fajzulin, D. Oligschläger, P. Offer, C. Schwab und nicht zuletzt D. Bogdanovski sowie Frau R. Kannengießer und Frau J. Parras für moralische und tatkräftige Unterstützung. Aber auch den Herren M. Esters, A. Görne und A. Dzierbinski danke ich für das angenehme Zusammenarbeiten.

Ich danke Frau M. Marquardt, Frau M. Liefertz und Frau C. Nellessen für die vielen verwaltungstechnischen und organisatorischen Hilfestellungen.

Nicht zuletzt gilt ein ganz besonderer Dank meinen Wegbegleitern an der RWTH Aachen University: Frau Dr. C. Schulze, Frau A. Akuç, Frau Dr. N. Boymans, Herr Dr. C. Goerens, Frau K. Blech und insbesondere Frau Dr. A. Leifert.

Kooperationen mit der Industrie

Ich danke den Herren Dr. M. Braun und A. Schönemann der Firma NMR Service GmbH (Erfurt/DE) für die Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bei der Entwicklung und Inbetriebnahme der ATMG-Probenkopfsysteme in Dresden und Aachen. Ich danke des Weiteren für die freundliche Genehmigung Bilder und Details der Software, Benutzeroberflächen sowie Bauteile der Probenkopfsysteme für diese Arbeit nutzen zu können.

Ich danke Herrn G. Schmidt der Firma Bruker (Rheinstetten/DE) für seine fortwährende Unterstützung und zahlreichen Erläuterungen zur NMR-Hard- und Software sowie die sehr angenehme Atmosphäre bei der Inbetriebnahme des Aachener Spektrometers. Dank gilt weiterhin Herrn Dr. S. Steuernagel. Ich danke zudem für die freundliche Genehmigung Auszüge aus Puls- und Automatisierungsprogrammen der Topspin-Software kommentiert abbilden zu dürfen.

Kurzfassung

Die Anwendung metallischer Werkstoffe ist in Industrie und Technik weit verbreitet. Auch heute noch basiert deren Herstellung zu einem Großteil auf Erfahrungswissen [1,2]. Der Mangel an einem Verständnis der chemischen Bindung insbesondere in intermetallischen Phasen begrenzt die zielgerichtete Synthese von metallischen Werkstoffen mit gewünschten Eigenschaften. Detaillierte Informationen über die Struktur-Bindungs-Eigenschafts-Beziehungen intermetallischer Phasen zu erhalten ist mit Sicherheit ein Weg, neue Anwendungsbereiche zu eröffnen sowie die Effizienz vorhandener Materialien zu erhöhen.

Atomare Fehlordnungsphänomene können von entscheidendem Einfluss in Hinblick auf die Eigenschaften intermetallischer Phasen sein. Aufgrund dessen wurde der Einfluss von substitutioneller Fehlordnung auf die lokalen Bindungssituationen in den Systemen $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$, $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$, $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $M = \text{Sr}$, Ba sowie $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ bzw. $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ untersucht. Die kombinierte Anwendung von Diffraktion, NMR-Spektroskopie und quantenmechanischen (QM) Berechnungen ist hierbei über die Analyse des elektrischen Feldgradienten (EFG) gut geeignet, Informationen über atomare Wechselwirkungen zu erhalten [3–5].

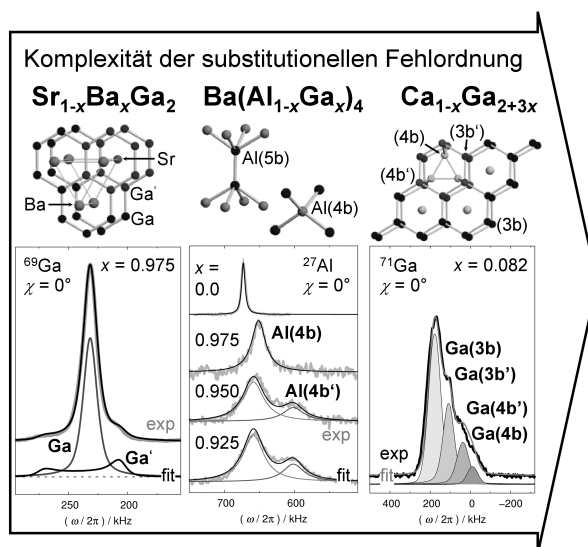
Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein spezielles Probenkopfsystem für orientierungsabhängige NMR-Experimente an im Magnetfeld ausgerichteten Pulverproben entwickelt [6]. Dies ermöglichte eine Anwendung der zuvor genannten methodischen Herangehensweise auf intermetallische Phasen, die stark durch substitutionelle Fehlordnung geprägt sind.

Durch Röntgenpulverdiffraktion, thermoanalytische sowie metallographische Untersuchungen wurde die Einphasigkeit der Proben für NMR-spektroskopische Messungen sicher gestellt. Dies führte zu einer Überarbeitung des Ga-reichen Bereichs des Phasendiagrammes Ca–Ga mit einem speziellen Augenmerk auf die intermetallischen Phasen $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ sowie $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$. Zudem wurden Erkenntnisse über die Strukturchemie und Mischkristallbildung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$, $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ sowie $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $M = \text{Sr}$, Ba gewonnen.

Orientierungsgabhängige ^{27}Al - und $^{69,71}\text{Ga}$ -NMR-Experimente an ausgerichteten Pulverproben wurden für eine Analyse der lokalen Al- und Ga-Umgebungen genutzt [5,6]. Der Einfluss von Erdalkalimetallsubstitution auf die Ga-Atome

wurde anhand der Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ untersucht. Zwei unterschiedliche Ga-Umgebungen, Ga bzw. Ga', mit ähnlichen Werten des EFG wurden anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen ersichtlich. Eine lokale Symmetrierniedrigung für Ga' wurde experimentell belegt (Abbildung, links). Ein signifikanter Einfluss der Substitution von Al- und Ga-Atomen auf die Bindungssituation sowie die Vorzugsbesetzung von vierbindigen (4b) bzw. fünfbindigen (5b) Atompositionen konnte in der Mischkristallreihe $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ studiert werden (Abbildung, Mitte). Für die Phase $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ war die Auflösung und Analyse unterschiedlicher dreibindiger (3b) sowie vierbindiger (4b) Ga-Umgebungen, resultierend aus einer partiellen Substitution von Ca-Atomen durch Ga_3 -Einheiten, möglich (Abbildung, rechts).

Die lokalen atomaren Umgebungen konnten teilweise mit Überstrukturen modelliert und somit QM-Berechnungen der NMR-Kopplungsparameter zugänglich gemacht werden. Mit Hilfe dieser Ergebnisse war eine Bestätigung der experimentellen Daten möglich. Darauf basierend steht zukünftig die Analyse der elektronischen Beiträge zum EFG aus.



- [1] Yu. Grin, *Wiss. Z. Techn. Univers. Dresden* **2000**, *49*, 16. [2] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 789. [3] F. Haarmann, K. Koch, D. Grüner, W. Schnelle, O. Pecher, R. Cardoso-Gil, H. Borrmann, H. Rosner, Yu. Grin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1673. [4] F. Haarmann, K. Koch, P. Jeglič, O. Pecher, H. Rosner, Yu. Grin, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7560. [5] F. Haarmann, *Quadrupolar NMR of Intermetallic Compounds*. In: R. K. Harris and R. E. Wasylshen (Eds-in-chief), *Encyclopedia of Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (**2011**). [6] O. Pecher, F. Haarmann, *Z. Kristallogr.* **2012**, *Suppl.* *32*, 24.

Abstract

Intermetallic phases are widely used in industrial and technical applications. Until this day, the modification of properties is still based on empiric approaches [1,2]. The lack of a precise knowledge about the chemical bonding in intermetallic phases limits the target oriented synthesis of materials with designated properties. Achieving detailed information about the structure-bonding-property relationships in intermetallic phases is a necessary step to open new opportunities for applications and to increase efficiency of existing materials.

Since substitutional disorder is of pronounced role concerning the properties of intermetallic phases, the impact on the local bonding situation in the systems $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$, $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$, $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ with $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ as well as $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ was investigated, respectively. The combined application of diffraction (XRD), NMR spectroscopy and quantum mechanical (QM) calculations is well suited to gain information on atomic interactions by an analysis of the electric field gradient (EFG) [3–5].

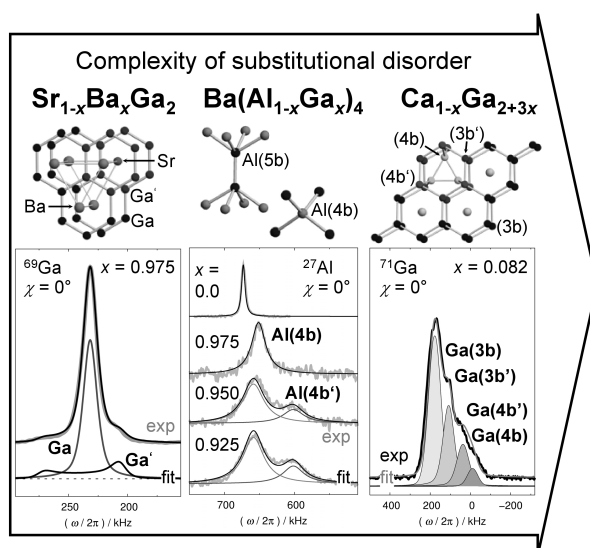
Within the scope of this work, a specially designed probe system for orientation dependent NMR experiments on magnetically aligned powder samples was commissioned [6] to establish the XRD \leftrightarrow NMR \leftrightarrow QM approach on intermetallic phases being strongly influenced by substitutional disorder.

To ensure single phase material for NMR spectroscopy, a detailed characterization of the samples was performed using X-ray diffraction, thermoanalytical and metallographic investigations. This resulted in a re-investigation of the Ga-rich part of the phase diagram Ca–Ga focussing on the intermetallic phases $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ and $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$. Furthermore, conclusions about the structural chemistry and miscibility of the solid solutions $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$, $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ as well as $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ with $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ were achieved.

Orientation dependent ^{27}Al and $^{69,71}\text{Ga}$ NMR experiments on aligned powder samples were used to analyse the local Al and Ga environments [5,6]. The influence of alkaline earth metal substitution on the Ga atoms was investigated in the solid solution $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$. NMR spectroscopy revealed two different species Ga and Ga' with similar values of the EFG. A local symmetry reduction for Ga' was proven (figure, left). In the solid solution $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ a significant influ-

ence of group 13 elements substitution on the bonding situation with preferred occupancy of four (4b) and five bonded (5b) Al and Ga positions was studied, respectively (figure, middle). In $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ triangular Ga_3 units partially substitute the Ca atoms. Different three (3b) and four bonded (4b) Ga environments could be resolved and analysed by NMR experiments (figure, right).

The local atomic environments could partially be modelled in superstructures enabling QM calculations of NMR coupling parameters. From that, a verification of experimental results was possible. Future studies will have to focus on an analysis of the electronic contributions dominating the EFG.



- [1] Yu. Grin, *Wiss. Z. Techn. Univers. Dresden* **2000**, *49*, 16. [2] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 789. [3] F. Haarmann, K. Koch, D. Grüner, W. Schnelle, O. Pecher, R. Cardoso-Gil, H. Borrmann, H. Rosner, Yu. Grin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1673. [4] F. Haarmann, K. Koch, P. Jeglič, O. Pecher, H. Rosner, Yu. Grin, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7560. [5] F. Haarmann, *Quadrupolar NMR of Intermetallic Compounds*. In: R. K. Harris and R. E. Wasylshen (Eds-in-chief), *Encyclopedia of Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (**2011**). [6] O. Pecher, F. Haarmann, *Z. Kristallogr.* **2012**, *Suppl.* *32*, 24.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Experimentelle Methoden	9
2.1	Synthese intermetallischer Phasen	9
2.2	Röntgenographische Untersuchungen	10
2.2.1	Pulverproben	10
2.2.2	Gitterparameterbestimmungen	10
2.2.3	Einkristalle	11
2.3	Thermoanalytische Untersuchungen	12
2.4	Metallographische Untersuchungen	12
2.4.1	Licht- und Rasterelektronenmikroskopie	13
2.4.2	Röntgenspektralanalysen	13
2.5	Quantenmechanische Berechnungen	14
3	Festkörper-NMR-Spektroskopie	17
3.1	Grundlagen	18
3.1.1	Magnetische Wechselwirkungen	20
3.1.2	Elektrische Wechselwirkungen	21
3.2	NMR-Signal-Linienformanalyse	24
3.3	Kristallitorientierung im Magnetfeld	27
3.4	Symmetrierestriktionen	32
3.5	Probenpräparation und NMR-Messparameter	36
4	Das ATMG-Probenkopfsystem	39
4.1	Funktionsweise	40

4.2	Evaluierung des Probenkopfsystemes	41
4.2.1	^{71}Ga -NMR-Untersuchungen an BaGa_2	41
4.2.2	^{63}Cu -NMR-Untersuchungen an $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$	48
4.3	Zusammenfassung	52
5	Das System Ca–Ga im Bereich > 66 At.-% Ga	53
5.1	Synthese	54
5.2	Die intermetallische Phase $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$	55
5.2.1	Kristallstruktur	57
5.2.1.1	Basisstruktur	57
5.2.1.2	Überstruktur	62
5.2.2	Existenzbereich	67
5.2.2.1	Röntgenpulverdiffraktion	68
5.2.2.2	Metallographische Untersuchungen	73
5.2.2.3	Thermoanalytische Untersuchungen	73
5.2.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen	77
5.2.3.1	Erwartungsspektrum anhand der Struktur	77
5.2.3.2	NMR-Signal-Linienformanalyse	80
5.2.3.3	EFG und chemische Bindung	85
5.3	Die intermetallische Phase $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$	87
5.3.1	Kristallstruktur und Existenzbereich	88
5.3.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen	90
5.4	Zusammenfassung	94
6	Die Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $0.0 \leq x \leq 1.0$	97
6.1	Synthese	99
6.2	Charakterisierung	100
6.2.1	Röntgenpulveruntersuchungen	100
6.2.2	Röntgen-Einkristallstrukturuntersuchungen	103
6.2.3	Thermoanalytische Untersuchungen	106
6.2.4	Metallographische Untersuchungen	108
6.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen	110
6.4	Zusammenfassung	116

7	Sr(Al_{1-x}Ga_x)₂ und M(Al_{1-x}Ga_x)₄ mit M = Sr, Ba	117
7.1	Synthese	117
7.2	Charakterisierung	123
7.2.1	Sr(Al _{1-x} Ga _x) ₂	123
7.2.2	M(Al _{1-x} Ga _x) ₄ mit M = Sr und Ba	126
7.3	²⁷ Al-NMR-Untersuchungen	133
7.3.1	Sr(Al _{1-x} Ga _x) ₂	133
7.3.2	M(Al _{1-x} Ga _x) ₄ mit M = Sr und Ba	136
7.4	Zusammenfassung	147
8	Zusammenfassung und Ausblick	149
	Literaturverzeichnis	155
9	Anhang	175
9.1	Berechnung von NMR-Signalen	176
9.1.1	Pulvermittelung	176
9.1.1.1	Reguläres Pulver	177
9.1.1.2	Ausgerichtetes Pulver mit $V_{ZZ} \parallel B_{or}$	178
9.1.1.3	Ausgerichtetes Pulver mit $V_{ZZ} \perp B_{or}$	181
9.1.2	Simulation von NMR-Signalen	182
9.2	ATMG-Probenkopfsystem (Dokumentation)	185
9.2.1	Softwareinstallationen	187
9.2.1.1	<i>National Instruments</i> Software und Treiber	187
9.2.1.2	ATM-EXE-Software	188
9.2.2	Bedienung der ATM-EXE-Software	190
9.2.2.1	Tab <i>Automatic</i>	190
9.2.2.2	Tab <i>Manual</i>	193
9.2.2.3	Tab <i>Goniometer</i>	194
9.2.2.4	Tab <i>Settings</i>	194
9.2.2.5	Tab <i>Input Power Test</i>	197
9.2.2.6	Tab <i>Exit</i>	197
9.2.3	ATM-EXE-Software und <i>Bruker</i> Topspin	197
9.2.4	Aufsetzen von NMR-Experimenten	207

9.2.5	Datenauswertung	209
9.2.5.1	Topspin pseudo-2D Datei	209
9.2.5.2	Extraktion eines Spektrums	210
9.3	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ (Anhang)	213
9.3.1	Einkristall-Röntgenuntersuchungen	214
9.3.1.1	$x = 0.069$ (OP-182a) - Basisstruktur	217
9.3.1.2	$x = 0.091$ (OP-212b) - Basisstruktur	219
9.3.1.3	$x = 0.115$ (OP-187ck) - Basisstruktur	221
9.3.1.4	$x = 0.115$ (OP-215a) - Überstruktur	223
9.3.1.5	$x = 0.115$ (YP-OP-215c) - Überstruktur	226
9.3.1.6	$x = 0.135$ (YP-OP-218c) - Überstruktur	229
9.3.1.7	$x = 0.135$ (YP-OP-218f) - Überstruktur	231
9.3.2	Metallographie: CaGa_2 -Standard für WDXS	233
9.3.3	WDXS-Analysen zu $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$	235
9.3.4	χ -abhängige $^{69;71}\text{Ga}$ -NMR-Messungen	238
9.4	$\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ (Anhang)	240
9.4.1	Mittlere Abstände von Substitutionszentren	242
9.4.2	Metallographische Untersuchungen	244
9.5	$\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$, $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ und $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ (Anhang) . . .	252
9.6	Gitterparameterbestimmungen	254
9.6.1	Gitterparameter von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$	255
9.6.2	Gitterparameter von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$	293
9.6.3	Gitterparameter von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$	297
9.6.4	Gitterparameter von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$	322
9.6.5	Gitterparameter von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$	337
9.6.6	Gitterparameter von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$	353

1 Einleitung und Motivation

Seit jeher begleiten metallische Werkstoffe die Geschichte der Menschheit [1]. Als Zahlungsmittel, Werkzeuge, Waffen und auch in der Medizintechnik hatten sie schon in den ersten Hochkulturen wichtige Schlüsselrollen erobert [2, 3]. Ganze Kulturperioden, wie die Bronze- oder Eisenzeit, wurden durch bestimmte Legierungen geprägt [1]. Stets hat man es offenbar verstanden, die Eigenschaften von metallischen Werkstoffen nutzbringend anzuwenden - auch ohne tiefere Kenntnis von Strukturen und chemischer Bindung [2, 3].

Aufgrund der in erster Linie durch praktische Anwendungen und Erfahrungswissen geprägten Entwicklung von metallischen Werkstoffen ist das Verständnis ihrer Natur, insbesondere von intermetallischen Verbindungen als deren Bestandteil eher zurückgeblieben [1]. Faszinierende, zukunftssträchtige und gewinnversprechende Anwendungen als hochschmelzende hochfeste Superlegierungen, magnetische Verbindungen, leichte hochfeste Legierungen, Supraleiter und metallische Gläser machen diese Verbindungsklasse sehr interessant für Technik und Industrie [2, 3]. Die Materialkunde begründet die Eigenschaften moderner Werkstoffe weniger durch deren chemische Zusammensetzung als vielmehr durch das Gefüge bzw. die Mikrostruktur [4].

Die Sichtweisen von Ingenieurs- und Naturwissenschaften lassen sich auf einen gemeinsamen Nenner bringen: Ein grundlegendes Verständnis der Materialien auf mikroskopischer Ebene ist ausschlaggebend für ein Verständnis der Eigenschaften. Deren zielgerichtete Beeinflussung und damit eine Herstellung von maßgeschneiderten Werkstoffen basiert somit auf einem grundlegenden Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Bindungs-Beziehungen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es einen Beitrag zum Verständnis der chemischen Bindung in intermetallischen Phasen zu leisten. Diese sind nach WESTBROOK und FLEISCHER als Strukturen definiert, in denen zwei oder mehr Metallatomtypen

in relativ konstanten Verhältnissen vorliegen und gewöhnlicher Weise in verschiedenen Teilstrukturen geordnet sind [5]. Oft wird das Auftreten von atomarer Fehlordnung beobachtet. Die Definition kann zudem durch das Einbeziehen von Metall-Halbmetail-Elementen erweitert werden [1, 5]. Somit ändern sich häufig die Eigenschaften von metallisch leitend hin zu halbleitend.

Für die strukturelle Beschreibung intermetallischer Phasen existieren verschiedenen Konzepte, wie die der LAVES-, ZINTL- und HUME-ROTHERY-Phasen [6–8]. Bei einer Vielzahl von Problemstellungen können diese angewendet werden, ermöglichen Erklärungen und erlauben Vorhersagen zur Verbindungsbildung. Wesentliche Fragen zu intermetallischen Phasen können bisher jedoch nicht eindeutig beantwortet werden: Warum bilden sich diese bei bestimmten Zusammensetzungen, warum und unter welchen Bedingungen weisen sie Homogenitätsbereiche auf, und schließlich, warum sind manche Struktur motive extrem stabil und häufig anzutreffen, andere dagegen sehr selten [1, 9]? Während die metallische, ionogene und kovalente Bindung in deren idealisierten Formen gut verstanden sind, ist dies für die Bindungssituation in intermetallischen Phasen nicht der Fall. Sie weist Anteile aller drei Hauptbindungsarten auf (Abb. 1.1) [10, 11].

Eine empfindliche Größe für atomare Wechselwirkungen ist der elektrische Feldgradient (EFG) als Maß für die Anisotropie der Ladungsverteilung [12–14]. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie ermöglicht durch Messung der Quadrupolkopplung eine Bestimmung des EFG. Somit steht eine experimentelle Methode für die Analyse der Bindung und lokaler Atomanordnungen zur Verfügung.

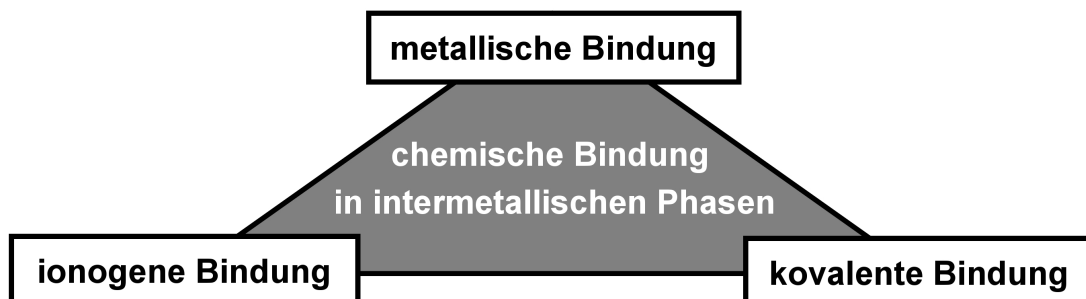


Abbildung 1.1: Einordnung der chemischen Bindung in intermetallischen Phasen in das VAN ARKEL-KETELAAR-Dreieck der drei Hauptbindungsarten.

Die Kombination von Röntgendiffraktion, NMR-Spektroskopie und quantenmechanischen Berechnungen hat sich als zielführend zur Interpretation der chemischen Bindung in intermetallischen Phasen herausgestellt (Abb. 1.2) [14]. Hierbei liefern Diffraktionsexperimente ein gemittelttes Strukturmodell, welches die Grundlage für die Auswertung von NMR-spektroskopischen Daten darstellt. Diese wiederum geben Aufschluss über die lokalen chemischen Umgebungen in einer Verbindung. Mit Hilfe auf der Basisstruktur basierenden Überstrukturen werden lokale Umgebungen der Atome modelliert und für quantenmechanische Berechnungen der NMR-Wechselwirkungsparameter zugänglich gemacht. Somit werden Informationen über die elektronische Struktur einer Substanz erhalten. Der EFG bildet nunmehr das Bindeglied für einen Abgleich experimenteller und theoretisch berechneter Daten. Damit ist er die Basis zur Validierung des zu Grunde gelegten Strukturmodelles. Darüber hinaus ist durch quantenchemische Berechnungen eine Entfaltung der Beiträge zum EFG und somit eine Interpretation der Daten hinsichtlich der atomaren Bindungssituation möglich.

Dieses Konzept konnte bereits erfolgreich für die Verbindungen $M\text{Ga}_2$ mit $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ sowie $M\text{Ga}_4$ mit $M = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba angewendet werden, das heißt für intermetallische Phasen mit hoher atomarer Ordnung [12, 13]. Im Fokus dieser Arbeit steht die Weiterentwicklung dieser Strategie auf intermetallische Phasen mit substitutioneller Fehlordnung. Einerseits wird hierbei die technische Umsetzung und Evaluierung von NMR-Experimenten unter Ausnutzen der orientierungsabhängigen NMR-Signal-Linienformanalyse von Pulverproben mit

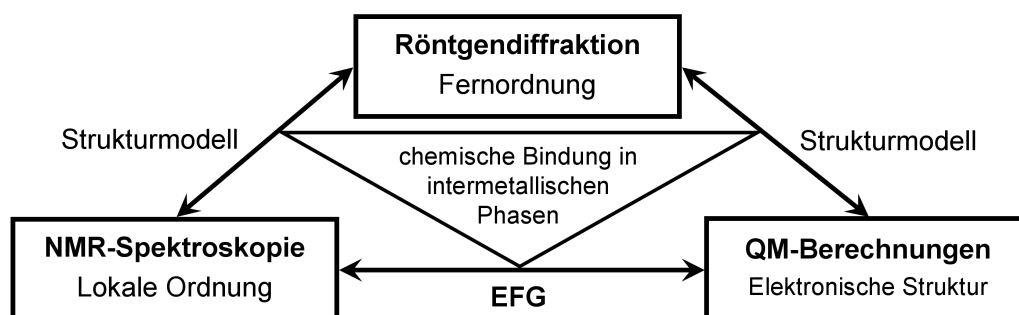


Abbildung 1.2: Anwendung von Röntgenbeugung, NMR-Spektroskopie und quantenmechanischen (QM) Rechnungen zur Untersuchung der chemischen Bindung in intermetallischen Phasen mit Hilfe des elektrischen Feldgradienten (EFG) [14].

im Magnetfeld ausgerichteten polykristallinen Partikeln diskutiert (Kapitel 3 sowie Kapitel 4) [14, 15]. Andererseits stehen NMR-Messungen, Auswertungen und Interpretationen zur lokalen Atomanordnung in binären und ternären intermetallischen Phasen der Systeme EA -Al-Ga mit $EA = \text{Ca, Sr und Ba}$ im Vordergrund. Die schmale Grenze zwischen Bindungsvielfalt und strukturellen Gemeinsamkeiten macht diese Verbindungen für Untersuchungen der chemischen Bindung interessant. Auf den folgenden Seiten wird hierzu ein Überblick der Kristallstrukturen in den Systemen EA -Al-Ga mit $EA = \text{Ca, Sr und Ba}$ gegeben. Auch werden für deren Beschreibung relevante Definitionen eingeführt. Im Rahmen dieser Arbeit werden für ein Studium der lokalen Ga- und Al-Bindungssituationen beim Auftreten von substitutioneller Fehlordnung drei Schwerpunkte herausgegriffen:

- Im Ga-reichen Bereich des Systems Ca-Ga wird nach einer Überarbeitung des Phasendiagrammes und der Kristallstrukturen von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ und $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ die Ga-Bindungssituation bei **komplexer Substitution** von Ca-Atomen durch Ga_3 -Dreiecke untersucht (Kapitel 5).
- Einem Studium der Ga-Bindungssituation bei **Kationensubstitution** widmen sich Untersuchungen der Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ (Kapitel 6).
- Lokale Atomanordnungen der polyanionischen Al- bzw. Ga-Gerüststrukturen beim Auftreten **heteroatomarer Al \leftrightarrow Ga-Substitution** werden an $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ sowie $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $M = \text{Sr, Ba}$ analysiert (Kapitel 7).

Die Systeme EA -Al-Ga mit $EA = \text{Ca, Sr und Ba}$

Bereits an den Elementstrukturen der Trierlemente Al und Ga wird die Komplexität der Bindungsverhältnisse ersichtlich. Während Al in einer kubisch dichtesten Packung mit interatomaren Abständen von 2,86 Å kristallisiert (Abb. 1.3, links), realisiert α -Ga eine komplizierte Kristallstruktur unter Ausbildung eines dreidimensionalen Gerüsts von siebenfach gebundenen Ga-Atomen [2, 16]. Die nächsten Nachbarn eines Ga-Atomens sind eines in 2,48 Å und je zwei in 2,69 Å, 2,73 Å sowie 2,79 Å Entfernung (Abb. 1.3, rechts) [17]. Das klassische Metall Al und das eher exotische Metall Ga weisen in intermetallischen Phasen eine große Flexibilität der Bindung in Form einer großen Strukturvielfalt auf. Kürzlich wurde die

Realisierung eines glockenähnlichen $[\text{Ga}_5]$ -Strukturelementes beschrieben und im Zusammenhang mit der Vielfalt von einbindigen Ga(1b)- bis hin zu vierbindigen Ga(4b)-Atome in binären Galliden diskutiert [18]. Der Begriff Bindigkeit (nb) soll im Folgenden nicht im Sinne einer Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindung verstanden werden, sondern beschreibt interatomare Abstände, die kleiner sind als die mittleren Atomabstände von $2,86 \text{ \AA}$ in Al bzw. $2,70 \text{ \AA}$ in α -Ga [1, 16, 17].

Für die Systeme $EA\text{-Al-Ga}$ mit $EA = \text{Ca, Sr und Ba}$ geben Tabelle 1.1 sowie Abbildung 1.4 einen Überblick über die Strukturtypen der binären (1:2)- und (1:4)-Erdalkalimetallaluminide bzw. -gallide. Strukturchemisch lassen sich die Verbindungen als eine Kombination von isolierten Kationen des Erdalkalimetalls mit polyanionischen Al- bzw. Ga-Teilstrukturen verstehen. Sie zeigen metallische Leitfähigkeit und lassen sich nicht durch einfache Zählregeln, wie die $(8 - N)$ -Regel, beschreiben [19].

Unter den binären (1:2)-Erdalkalimetallaluminiden bzw. -galliden werden in CaAl_2 im MgCu_2 -Strukturtyp sechsfach gebundene Al(6b)-Atome in spitzen-

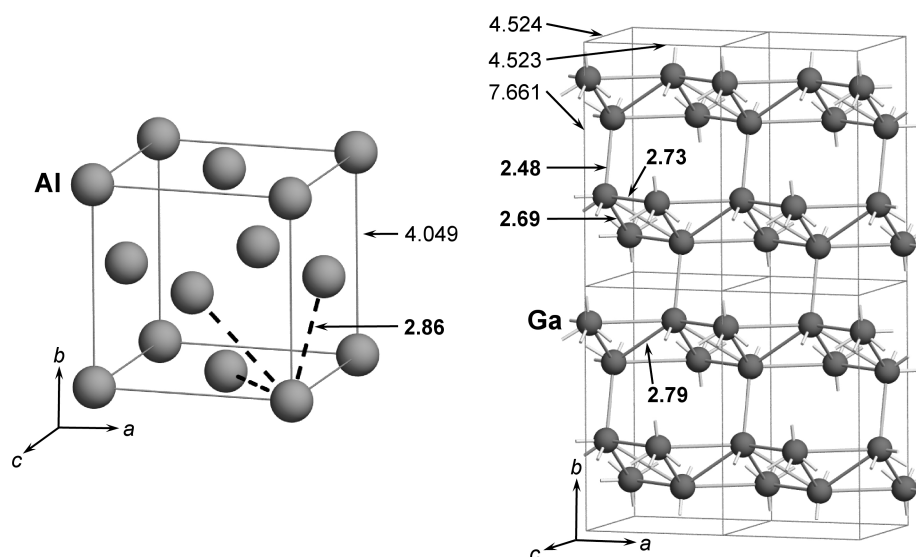


Abbildung 1.3: (Links) Elementarzelle der Kristallstruktur von Al unter Angabe der nächste-Nachbarn-Abstände mit gestrichelten Linien [16]. (Rechts) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von α -Ga unter Darstellung von vier Elementarzellen [17]. Ga-Ga-Bindungen innerhalb dieses Gerüsts sind mit dicken grauen Linien dargestellt. Alle Zahlenwerte in Å .

Tabelle 1.1: Strukturtypen der binären (1:2)- und (1:4)-Erdalkalimetallaluminide bzw. -gallide. Tief- und Hochtemperaturmodifikationen sind mit TT bzw. HT abgekürzt. Modifikationen unter hohem Druck sind mit HD gekennzeichnet.

M	MAl_2	MGa_2	MAl_4	MGa_4
Ca	MgCu ₂	CaIn ₂ ^{TT} \rightleftharpoons AlB ₂ ^{HT}	CaAl ₄ ^{TT} \rightleftharpoons BaAl ₄ ^{HT}	CaGa ₄
Sr	KHg ₂ \rightarrow MgCu ₂ ^{HD}	AlB ₂	BaAl ₄	BaAl ₄
Ba	MgCu ₂ ^{HD}	AlB ₂	BaAl ₄	BaAl ₄

verknüpften Al-Tetraedern realisiert (Abb. 1.4a) [20–28]. Ein dreidimensionales Gerüst aus Al(3b+1b)-Atomen wird in SrAl₂ im KHg₂-Strukturtyp aufgebaut (Abb. 1.4b) [25, 29–33]. Abgeschreckte Hochdruckproben von SrAl₂^{HD} belegen die Ausbildung des MgCu₂-Strukturtyps bei circa 7 GPa und 1000 °C [28, 29, 33]. Die kubische LAVES-Phase BaAl₂^{HD} wird auch für das binäre Bariumaluminid unter hohen Drücken berichtet (Abb. 1.5a) [28, 33]. Einphasige Proben konnten bei 7 GPa und einer Temperatur von 550 °C erhalten werden [33]. Unter Normalbedingungen existiert nicht BaAl₂ sondern es wird die Ba-reichere intermetallische Phase Ba₇Al₁₃ gebildet (Abb. 1.5b) [34, 35]. Diese bildet eine Überstruktur mit der Formeleinheit Ba₂₁Al₄₀ in Raumgruppe $P31m$ mit $Z = 1$ aus, die als Ba-Überschuss-Varainte des hexagonalen MgNi₂ LAVES-Phasen-Strukturtyps verstanden werden kann (Abb. 1.5c) [34].

Die (1:2)-Erdalkalimetallgallide realisieren zwei Strukturtypen. So wird durch Ga(3b+1b)-Atome der CaIn₂-Typ für CaGa₂ in der Tieftemperaturmodifikation gebildet (Abb. 1.4c) [12, 25, 36–40]. Oberhalb von 597 °C findet ein reversibler Phasenübergang in den AlB₂-Strukturtyp statt (Abb. 1.4d). Unter Ausbildung von Ga(3b)-Atomen kristallisieren in diesem auch SrGa₂ [12, 25, 37, 40] und BaGa₂ [12, 37, 40, 41].

Für SrAl₄ [31, 32, 42–44], BaAl₄ [31, 45–47], SrGa₄ [13, 37, 48–50] sowie BaGa₄ [13, 37, 48, 51] ist die Ausbildung des BaAl₄-Typs prägend (Abb. 1.4e). Oberhalb von 170 °C kristallisiert CaAl₄^{HT} ebenfalls im BaAl₄-Typ [52, 53]. Vierbindige Al/Ga(4b)- und fünfbindige Al/Ga(5b)-Atome realisieren dreidimensionale polyanionische Gerüststrukturen zwischen welchen sich die Erdalkaliatome befinden [13]. Eine Ausnahme bilden die Ca-Verbindungen CaAl₄^{TT} [52, 53] und

CaGa_4 [13, 37, 38, 48, 51], die isotyp in einer monoklin verzerrten Variante des BaAl_4 -Strukturtyps kristallisieren (Abb. 1.4f). Die Bindigkeiten der Al- bzw. Ga-Atome lassen sich in gleicher Weise wie für BaAl_4 beschreiben.

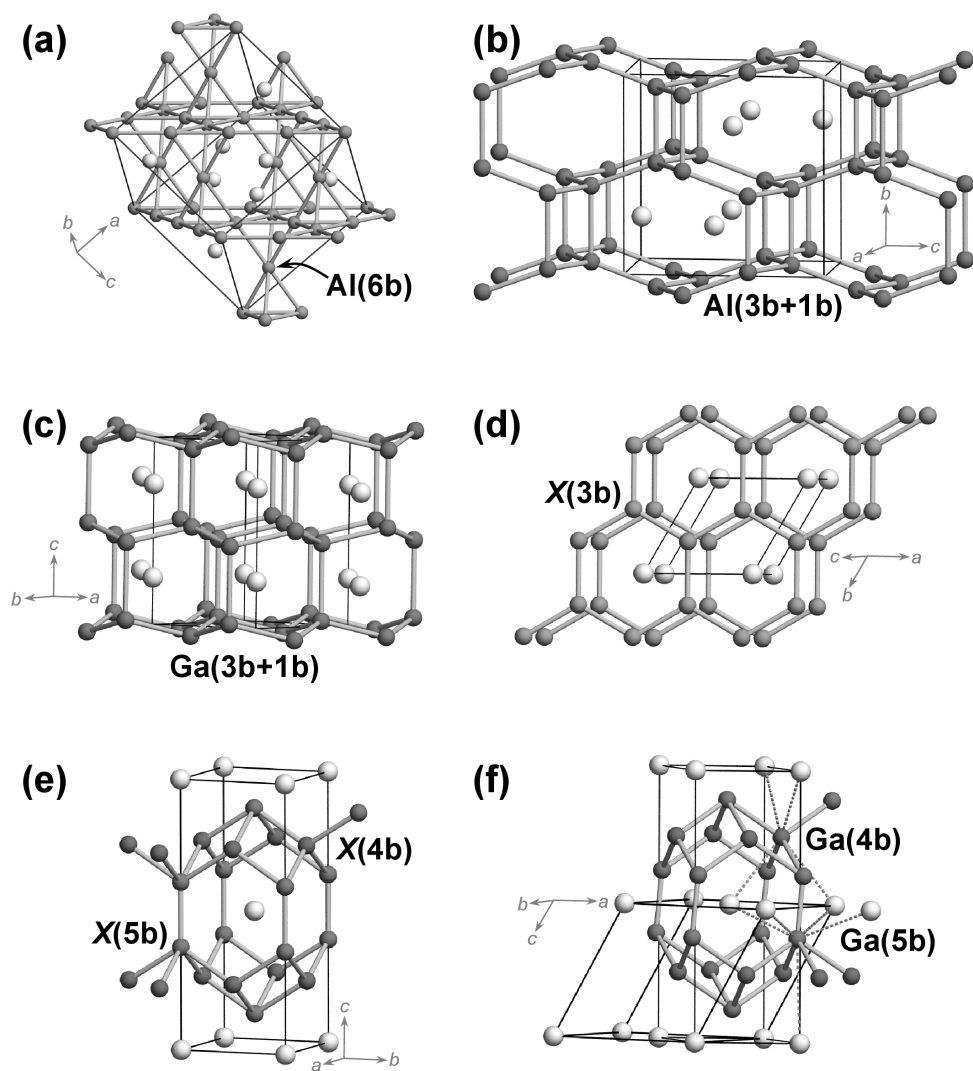


Abbildung 1.4: Kristallstrukturtypen der binären (1:2)- und (1:4)-Erdalkalimetallaluminide bzw. -gallide. (a) MgCu_2 -, (b) KHg_2 -, (c) CaIn_2 -, (d) AlB_2 -, (e) BaAl_4 - sowie (f) CaGa_4 -Strukturtyp. Erdalkalimetallatome in hellgrau, X steht für Al bzw. Ga. Elementarzellen in dünnen schwarzen Linien, für CaGa_4 zudem die pseudo-tetragonale Aufstellung.

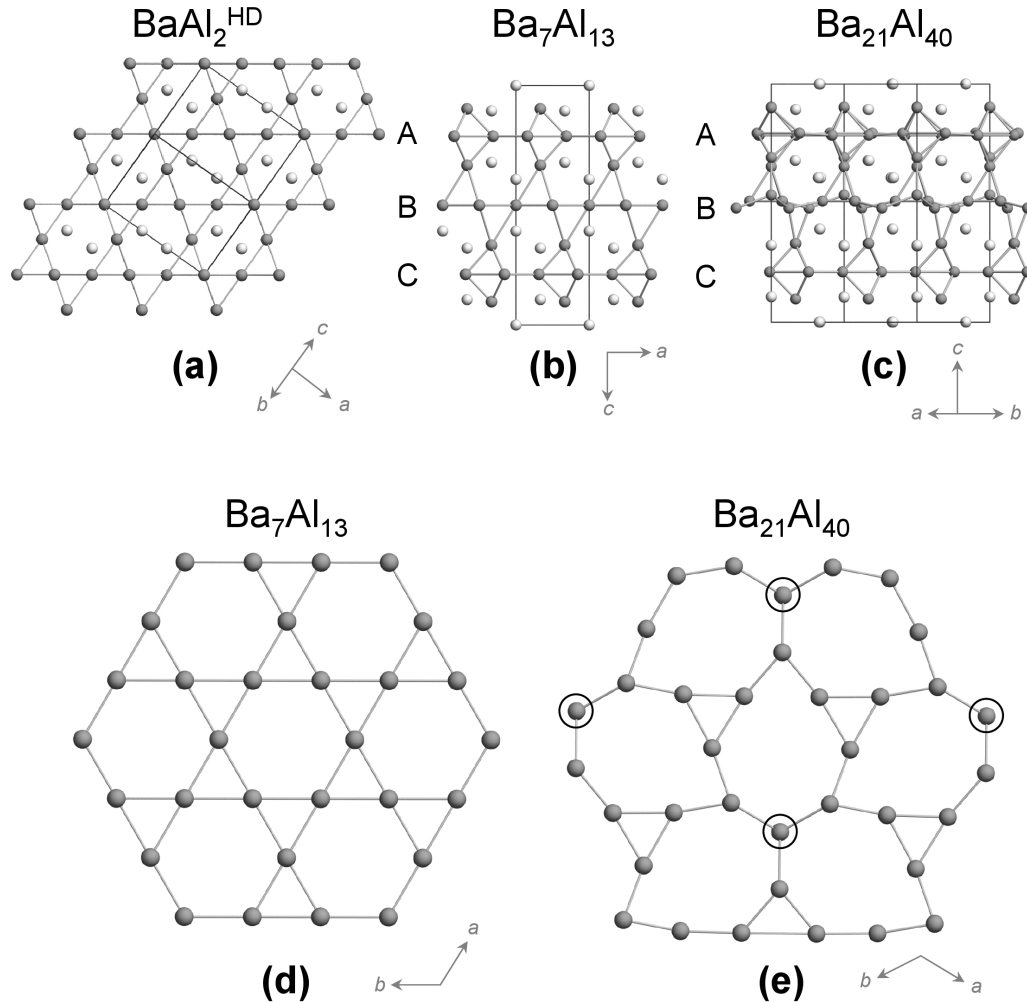


Abbildung 1.5: Kristallstrukturen von $\text{BaAl}_2^{\text{HD}}$, $\text{Ba}_7\text{Al}_{13}$ und $\text{Ba}_{21}\text{Al}_{40}$. Ba-Atome sind hellgrau, Al-Atome dunkelgrau, Al–Al-Bindungen mit dicken Linien sowie die Elementarzellen mit dünnen schwarzen Linien gezeichnet. (a) Kagomé-Netze in Stapelfolge A–B–C in $\text{BaAl}_2^{\text{HD}}$. Al-Atome zwischen den Schichten ermöglichen das Ausbilden von Al-Tetraedern. (b) Analoge Stapelfolge in $\text{Ba}_7\text{Al}_{13}$ wobei die Kagomé-Netze nach einer A–B–C-Abfolge durch isolierte Ba-Atome separiert sind. (c) Verzerrung der A- und C-Netze in $\text{Ba}_{21}\text{Al}_{40}$ sowie das Vorhandensein einer weiteren Al-Position (markiert durch Kreise) in der B-Schicht. (d und e) Herausstellung der Kagomé-Netze der B-Schicht für $\text{Ba}_7\text{Al}_{13}$ (d) und $\text{Ba}_{21}\text{Al}_{40}$ (e) mit Blickrichtung entlang der c -Achse.

2 Experimentelle Methoden

2.1 Synthese intermetallischer Phasen

Aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der verwendeten Ausgangssubstanzen (Tab. 2.1) und der hergestellten Proben erfolgten alle Arbeiten unter Inertgasbedingungen in einem Handschuhkasten der Firma *MBraun* mit $p(\text{O}_2)$ sowie $p(\text{H}_2\text{O}) \leq 0,1 - 0,6$ ppm. Die Syntheserouten sind in den Ergebniskapiteln für den Ga-reichen Bereich des Systems Ca–Ga (Kapitel 5.1, S. 54), der Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ (Kapitel 6.1, S. 99) sowie für $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ und die Mischkristallreihen $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ (Kapitel 7.1, S. 117) beschrieben. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen zielten auf die Herstellung von einphasigen polykristallinen Proben ab. Ausschließlich diese sind für NMR-spektroskopische Untersuchungen sinnvoll, da es sich bei der NMR-Spektroskopie um eine nicht-phasensensitive Methode handelt. Umfassende Charakterisierungen der Proben sind entsprechend von großer Bedeutung.

Tabelle 2.1: Hersteller bzw. Lieferanten und Reinheiten der Ausgangssubstanzen für die Präparation. Die Abkürzung m.b. steht für *metals basis*.

Element	Firma	Kommentar	Reinheit / %
Calcium	<i>Alfa Aesar</i>	Crystalline dendritic pieces, m.b.	99,987
Strontium	<i>Alfa Aesar</i>	Distilled dendritic pieces, m.b.	99,95
Barium	<i>Alfa Aesar</i>	Crystalline dendritic solid, m.b.	99,9
Aluminium	<i>ChemPur</i>	Pellets	99,999
Aluminium	<i>Alfa Aesar</i>	Al foil 0,1 mm thickness, m.b.	99,99
Aluminium	<i>Alfa Aesar</i>	Al foil 0,25 mm thickness, m.b.	99,997
Gallium	<i>ChemPur</i>	Pellets < 8 mm	99,999

2.2 Röntgenographische Untersuchungen

Röntgenographische Untersuchungen dienten zur Phasenanalyse der dargestellten Proben und dem Prüfen auf kristalline Verunreinigungen. Zudem wurden anhand der Röntgenpulverdaten Gitterparameterbestimmungen durchgeführt. Einkristalluntersuchungen ermöglichten die Bestimmung der Kristallstruktur.

2.2.1 Pulverproben

Für die Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen wurde fein verriebene Probe auf einer dünnen Schicht getrockneten Hochvakuumfetts zwischen zwei Kapton[®]- bzw. Acetat-Folien eingebracht und auf einen Flachbettträger gespannt. Somit konnte eine Abschirmung vor Oxidation durch Luftsauerstoff und Feuchtigkeit erzielt werden. Der Transport und die Aufbewahrung des Flachbettpräparates außerhalb des Handschuhkastens geschahen unter Argonatmosphäre in Vakuumbehältern mit Teflondichtung. Die Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme am MPI CPfS erfolgte an einer GUINIER-Kamera der Firma *Huber* (Image Plate, G670, Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, Quarz-(101)-Monochromator, $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$).

An der RWTH wurden die Röntgenpulverdaten durch Messungen an einem Röntgenpulverdiffraktometer STADI P der Firma *Stoe & Cie* (Darmstadt) in Transmissionsgeometrie erhalten. Als Strahlungsquelle diente eine Cu-Anode. Ein fokussierender Ge-Monochromator nach JOHANN erzeugte Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Die Flachbettpräparate wurden bei $\Omega = 55^\circ$ gemessen. Ein Imageplatedetektor, der 140° in 2θ bei einer Schrittweite von $0,015^\circ$ simultan messen konnte, diente zur Registrierung der Interferenzen.

2.2.2 Gitterparameterbestimmungen

Röntgenpulverdaten für die Gitterparameterbestimmung wurden mit LaB_6 ($a = 4,15692 \text{ \AA}$) [54] als internem Standard erhalten. Hierbei wurde über das Programm *STOE WinXPow* [55] ein Intensitäts- 2θ -Datensatz der jeweiligen Messung generiert und in das Programm *WinCSD-2000* [56] eingelesen. Dort erfolgte eine Einzelreflexprofilanpassung über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate

und die Indizierung. Die 2θ -Skala wurde durch Einbeziehen der Reflexlagen des internen LaB_6 -Standards korrigiert.

2.2.3 Einkristalle

Röntgenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen der intermetallischen Phase $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ wurden am MPI CPfS an einem *Rigaku* R-Axis Spider Diffraktometer mit einem Image Plate Detektor und einer Drehanode als Quelle für Ag K_α -Strahlung ($\lambda = 0,56087 \text{ \AA}$), monochromatisiert und fokussiert durch eine *OSMIC* VariMax MR Optik, durchgeführt. Zudem erfolgten Messungen an einem *Rigaku* AFC 7 mit CCD SATURN 724+ Detektor unter Verwendung von Mo K_α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Die Kristalle wurden unter perfluoriertem Ether auf die Spitze einer ausgezogenen Glaskapillare geklebt, anschließend in einer zweiten Kapillare mit 0,1 mm Durchmesser fixiert und mit Zwei-Komponenten-Kleber verschlossen. Somit wurde ein ausreichender Schutz der Proben gegen eine Oxidation durch Luftsauerstoff und Feuchtigkeit für den Zeitraum der Messungen sichergestellt. Die silbrig glänzenden Kristalle zeigten auch nach fünf Stunden unter Perfluorether an Luft keine Anzeichen von Oxidation. Zudem konnten Einkristalle innerhalb einer Handschuhbox isoliert, an der Spitze eines ausgezogenen Glasfadens fixiert und so innerhalb einer Kapillare mit 0,2 mm Durchmesser verklemmt werden. Die Kapillare wurde anschließend abgeschmolzen und auf dem Goniometer montiert.

An der RWTH wurde ein Einkristall von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.5$ mittels Kristallöl (Perfluoropolyalkylether AB128333, viscosity 1800 cSt., Firma *ABCR*) an einem ausgezogenen Glasfaden fixiert und bei Temperaturen von 293(3) K sowie 100(3) K im Stickstoffstrom gemessen. Kristallgeometrie und Intensitätsdaten wurden im ω -Scan-Modus mit einem *APEX* CCD Flächendetektor [57] auf einem *Bruker* D8 Goniometer, ausgestattet mit einer *Incoatec microsource* mit Mehrlagenoptik, unter Verwendung von Mo K_α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) gemessen. Ein *Oxford* Kryostatensystem (Cryostream 700) wurde für die Tieftemperaturmessungen verwendet. Die Datenprozessierung erfolgte mit dem Programm SAINT+ [58]. Multi-Scan-Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm SADABS [59] durchgeführt.

Die Auswertung der Datensätze, Einkristallstrukturlösungen und -verfeinerungen erfolgten mit den Programmpaketen WinGX Version 1.70.00 [60], SHELXS-97 und SHELXL-97 [61] sowie WinCSD-2000 [56].

2.3 Thermoanalytische Untersuchungen

Für thermoanalytische Untersuchungen der Proben wurden Temperatur-Differenz-Thermoanalysen durchgeführt, welche auch als Differenz-Thermoanalysen DTA (englisch: differential thermal analysis) bezeichnet werden [62]. Bei dieser Differenzthermometrie wird die Änderung der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Probe und Referenz als Funktion der Temperatur T oder der Zeit t gemessen, während beide demselben Temperaturprogramm unterworfen sind. Aus den $\Delta T - T$ - bzw. $\Delta T - t$ -Funktionen wurden Umwandlungs- und Schmelztemperaturen der Proben bestimmt [63]. Damit konnten Rückschlüsse auf deren Phasenreinheit und Phasenumwandlungen gezogen werden [64].

Die Messungen erfolgten unter Argonatmosphäre mit dem Gerät *Netzsch* DSC 404C Pegasus (Argonstrom $150 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Die Untersuchungen wurden im Mitteltemperaturbereich zwischen Zimmertemperatur und 1200°C in verschweißten Nb-Ampullen durchgeführt. Als Referenzprobe diente eine leere, unter Argon verschlossene Nb-Ampulle [63]. Beide Ampullen wurden in einem Korund-Aufsatz auf einem *Netzsch* DSC Probenträger Typ S befestigt. Die Heiz- und Kühlraten betragen $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Für die Kalibrierung wurden zuvor die Umwandlungs- und Schmelztemperaturen von fünf Standards (CsCl_2 , BaCO_3 , SrCO_3 , KNO_3 und K_2SO_4) jeweils dreifach mit dem gleichen Versuchsaufbau bestimmt. Die Datenauswertung erfolgte mit dem Programm Proteus Analysis der Firma *Netzsch*.

2.4 Metallographische Untersuchungen

Die Präparation metallographischer Schiffe von Proben aus dem Ga-reichen Bereich des Systems Ca–Ga erfolgte in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre. Ein kristalliner Teil der Probe wurde in das Zweikomponentenpolymer Epo-Tek[®] H20E der Firma *Polytec PT GmbH* eingebettet und bei 100°C auf einer Heizplatte zur Aushärtung gebracht. Das Schleifen und Polieren erfolgte

mit SiC-Papier (Körnung 320, 600 bzw. 1200) und Poliertüchern verschiedener Rauigkeit (Partikelgrößen 6,0 – 0,2 μm). Das während des Polierens der Proben verwendete Hexan wurde zuvor über Natrium getrocknet.

Die Präparation von metallographischen Schliffen an Proben der Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ erfolgte aufgrund einer geringeren Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit nicht unter Schutzgasatmosphäre. Bruchstücke von circa 8 mm^3 Volumen mit ausgeprägten Kanten und Flächen wurden in einer Warmeinbettpresse (ProntoPress-20, Firma *Struers GmbH*) bei 180 °C in das elektrisch leitfähige Harz PolyFast (Firma *Struers GmbH*) eingebettet und anschließend in drei Schritten mit SiC-Papier einer Körnung von 320, 600 bzw. 1200 geschliffen. Nach zwei Polierzyklen mit Diamantsuspensionen auf Ethanolbasis und Partikelgrößen von 6,0 μm bzw. 3,0 μm folgte ein zweiminütiges finales Polieren bei Partikelgrößen mit 0,25 μm mit einem synthetischen Textiltuch. Die Durchführbarkeit dieser Probenvorbereitung wurde zunächst exemplarisch an SrGa_2 und BaGa_2 verifiziert und mit Ergebnissen aus metallographischen Untersuchungen verglichen, die nach einer Probenpräparation unter Schutzgasatmosphäre erhalten wurden.

2.4.1 Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Lichtmikroskopische Aufnahmen im Hellfeld (HF) und unter polarisiertem Licht (PL) dienen zur Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit und Gefügezusammensetzung der Proben. Um Aussagen über die Beschaffenheit und Zusammensetzungen der Proben zu treffen, wurden Rückstreuenaufnahmen (Back-Scattered Electrons, BSE) durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) der Firma *Philips* (REM, XL 30, LaB_6 -Kathode). Aufgrund unterschiedlicher Streueigenschaften der Elemente ist anhand eines resultierenden Kontrastunterschiedes in BSE-Aufnahmen eine qualitative Beurteilung der chemischen Zusammensetzung der Probe möglich.

2.4.2 Röntgenspektralanalysen

Für die quantitative Bestimmung der Probenzusammensetzung wurden elektronen- bzw. wellenlängendispersive Röntgenspektralanalysen (Electron Dispersive X-Ray,

EDX bzw. Wavelength Dispersive X-Ray, WDX) an den metallographischen Schlif-
fen durchgeführt. Anhand von BSE-Aufnahmen wurden hierfür Messbereiche
bzw. Messpunkte ausgewählt.

WDX-Messungen erfolgten für die Proben aus dem System Ca–Ga gegen einen
CaGa₂-Standard, dessen Einphasigkeit zuvor geprüft wurde (Anhang, Kapitel
9.3.2, S. 233). Die WDX-Daten wurden bezüglich der Ordnungszahl, Absorption
und Fluoreszenz korrigiert.

An Proben der Mischkristallreihe Sr_{1-x}Ba_xGa₂ wurden standardlose EDX-
Untersuchungen durchgeführt. Die Gehalte an Sr, Ba bzw. Ga verschiedener
Messpunkte und Messfelder wurden zunächst separat zusammengefasst. In einem
zweiten Schritt erfolgte mit Hilfe dieser Daten die Berechnung der Zusammen-
setzung für die allgemeine Summenformel Sr_aBa_bGa_c unter Normierung der Sr-
und Ba-Gehalte zu ($a + b = 1$). Aus den erhaltenen Probenzusammensetzungen
wurden der Mittelwert und die Standardabweichung bestimmt. Die EDX-Daten
in Ma.-% und At.-% sind aus dem Experiment mit vier Nachkommastellen genau
angegeben. Ein Vergleich der Nettointensitäten der Elemente mit deren Hinter-
grundrauschen sowie des resultierenden internen Fehlers der Messungen führt zu
einer vertrauenswürdigen Angabe von zwei Dezimalstellen für die stöchiometri-
schen Faktoren der Summenformel.

2.5 Quantenmechanische Berechnungen

Im Rahmen der Arbeit wurde auf quantenmechanisch berechnete Werte des EFG
für Al der intermetallischen Phase Sr(Al_{1-x}Ga_x)₄ zurück gegriffen (Kapitel 7.3.2).
Die Berechnungen wurden von Herrn D. BOGDANOVSKI im Rahmen seiner Mas-
terarbeit an der RWTH Aachen University durchgeführt, in welcher Details der
Rechnungen und Diskussionen zu finden sind [65]. Die im Rahmen dieser Ar-
beit diskutierten Werte des EFG für Sr(Al_{1-x}Ga_x)₄ mit $x = 0.0$, $x = 0.5$ bzw.
 $x = 0.938$ basieren jeweils auf den Ergebnissen der in Bezug auf die Gesamtenergie
des Systems bevorzugten Kristallstruktur.

Sowohl für die Strukturoptimierungen als auch die Analyse des EFG wurde das
Programm WIEN2K in Version 11.1 verwendet [66]. Dieses nutzt den LAPW-
Ansatz (*Linear Augmented Plane Wave*), optional unter Zuhilfenahme von Loka-

Tabelle 2.2: Muffin-Tin-Radien R_{MT} , optimierte Strukturparameter sowie Parameter der quantenmechanischen Berechnungen des EFGs mit WIEN2K für $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ unter Verwendung des PW92(LSDA)-Funktionalis.

	R_{MT} / a.u.	x	Raumgruppe	a / Å	c / Å	$R_{MT}K_{max}$	E_{Sep} / Ry	l_{max}	N_k
Sr	2,5	0.0	$I4/mmm$	4,4021	10,8526	8,50	-6,0	10	405
Al	2,28	0.5	$I4/mmm$	4,3577	10,7451	8,50	-6,0	10	405
Ga	2,31	0.938	$P1$	8,8487	10,6913	8,00	-6,0	10	90

lorbitalen. Der WIEN2K-Code ist ein Vollpotenzial-Gesamtelektronen-Code, da durch die Verwendung des LAPW-Ansatzes die interstitielle Region zwischen den Atomen genau behandelt wird und sowohl Valenz- als auch Nicht-Valenzzustände als diskrete Teilchen des Gesamtsystems betrachtet werden.

Für die Berechnungen zu $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.0$, $x = 0.5$ bzw. $x = 0.938$ wurden die in Tabelle 2.2 zusammengefassten Muffin-Tin-Radien R_{MT} für Sr, Al bzw. Ga genutzt. Raumgruppe und optimierte Strukturparameter der jeweiligen Zusammensetzung sind mit der Anzahl an k -Punkten N_k im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone angegeben. Die Anzahl der Basisfunktionen des PW92(LSDA)-Funktionalis (PERDEW und WANG 1992 [67], *Local Spin Density Approximation*, LSDA) wurden über den Wert von $R_{MT}K_{max}$ mit K_{max} als Größe des maximalen K -Vektors im reziproken Raum ermittelt. Die Separationsenergie E_{Sep} wurde so festgelegt, dass die $\text{Al}(3s3p)$ - und $\text{Ga}(3d4s4p)$ -Orbitalzustände als *semicore* bzw. *valence states* sowie alle darunter liegenden als *core states* behandelt wurden. Der maximale l -Wert für Basisfunktionen innerhalb der MT-Sphären wurde auf l_{max} gesetzt (Tab. 2.2).

3 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Grundlagen und Methoden der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie (*Nuclear Magnetic Resonance*, NMR-Spektroskopie) erstrecken sich über sehr weite Bereiche. Im folgenden Kapitel werden Schwerpunkte der NMR-Theorie zu metallisch leitfähigen Verbindungen diskutiert. Zudem werden im Rahmen dieser Arbeit angewandte experimentelle Methoden erläutert. Der Umfang dieser Ausführungen soll ein Verständnis der Ergebnisdiskussionen, auch ohne vorherige NMR-spektroskopische Kenntnisse, ermöglichen. Dies zielt nicht auf eine lehrbuchhafte Abhandlung über die NMR-Spektroskopie ab. Der Leser wird zunächst an die Methode herangeführt, woraufhin anschließend experimentelle und theoretische Grundlagen in Hinblick auf die durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen herausgearbeitet werden.

Die Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie werden in einem Übersichtsartikel in der *Angewandten Chemie* von JERSCHOW et al. beschrieben [68]. Eine gute Einführung zum Thema ist bei LEVITT [69] und BLÜMICH [70] zu finden. Ausführliche Beschreibungen der NMR-Spektroskopie an Festkörpern gibt DUER [71]. Die Monographien von ABRAGAM [72] und SLICHTER [73] beschreiben die Wechselwirkungen der Kernspins mit deren Umgebung sehr detailliert und auf hohem Niveau.

Konzeptionell und anhand von Beispielen geht der Übersichtsartikel von HAARMANN in *Encyclopedia of Magnetic Resonance* auf NMR-spektroskopische Untersuchungen an intermetallischen Phasen ein [14]. In der Dissertation von GOEBEL findet sich eine umfangreiche Einführung in die Thematik [74]. Die Kombination von Diffraktion, NMR-Spektroskopie und quantenchemischen Berechnungen an (Erd)Alkalimetallgalliden sind in den Publikationen zu $M\text{Ga}_2$ mit $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ bzw. $M\text{Ga}_4$ mit $M = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ von HAARMANN et al. in *Chemistry - A European Journal* zusammengefasst [12, 13].

Hinsichtlich der Untersuchung von intermetallischen Phasen sind zwei Punkte der NMR-Spektroskopie von großer Relevanz. Einerseits ist diese Methode empfindlich auf die Bindungssituation von Atomen und andererseits ermöglicht die NMR-Spektroskopie als lokale Sonde die Untersuchung von Fehlordnungsphänomenen, die in intermetallischen Phasen häufig auftreten. Aufgrund dessen ist die NMR-Spektroskopie eine ausgezeichnete Untersuchungsmethode um den Mangel an kurzreichweitigen Informationen aus Diffraktionsexperimenten zu kompensieren [14]. Die Untersuchung lokaler Atomverbände in fehlgeordneten Materialien wurde für metallisch nichtleitende Substanzen bereits erfolgreich gezeigt [75]. Eine Anwendung der etablierten NMR-Experimente auf metallisch leitende Verbindungen ist nicht ohne Weiteres möglich, da Wechselwirkungen der Kernspins mit den Leitungselektronen einen signifikanten Einfluss auf die Experimente besitzen können. Hinsichtlich dieser Problematik ist diese Arbeit auch als Teil einer systematischen Evaluierung der Anwendung der Festkörper-NMR-Spektroskopie für nicht-magnetische intermetallische Phasen, geprägt von Fehlordnung, zu verstehen. Für atomar geordnete intermetallische Phasen wurden von ECKERT und PÖTTGEN kürzlich ^{45}Sc -NMR-Studien [76] sowie von HAARMANN et al. $^{63,65}\text{Cu}$ - und $^{69,71}\text{Ga}$ -NMR-Untersuchungen [12, 13, 77] veröffentlicht.

3.1 Grundlagen

Alle Atomkerne mit einem Kernspin $I \neq 0$ besitzen ein magnetisches Moment und sind NMR-aktiv. Die NMR-Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung des magnetischen Momentes mit einem elektromagnetischen Feld im Radiofrequenzbereich unter dem Einfluss eines starken äußeren Magnetfeldes B_0 . Die lokalen Magnetfelder umgebender Atomkerne und Elektronen beeinflussen diese Wechselwirkungen.

Grundsätzlich wird zwischen externen und internen Wechselwirkungen der NMR-Spektroskopie unterschieden. Die externen Wechselwirkungen sind die Wechselwirkung des Kernspins mit dem äußeren Magnetfeld (ZEEMAN-Effekt) und die experimentelle Manipulation der Kernspins durch Hochfrequenzfelder. Die Linienform eines NMR-Signals wird durch die internen Wechselwirkungen bestimmt. Hierbei wird zwischen magnetischen Wechselwirkungen für alle Atomkerne mit

einem Kernspin von $I > 0$ und elektrischen Wechselwirkungen für $I > \frac{1}{2}$ unterschieden. Zu den magnetischen Wechselwirkungen zählen die Chemische Verschiebung, die KNIGHT-Verschiebung, direkte und indirekte Dipol-Dipol-Kopplungen sowie Spinrotation. Die Größenordnung der drei letzten Kopplungen ist für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten NMR-Untersuchungen vernachlässigbar klein. Diese werden daher nicht weiter diskutiert.

Die Wechselwirkungen der NMR-Spektroskopie lassen sich durch Tensoren zweiter Stufe in deren Hauptachsensystem (*Principal Axis System*, PAS) beschreiben. Eine Orientierungsabhängigkeit der Wechselwirkungen wird über die Orientierung des PAS bezüglich des Kristallachsensystems (*Crystal Axis System*, CAS) beschrieben. Anschaulich lässt sich dies durch die Orientierung eines Magnetfeldvektors $\vec{B} = (0,0,B_0)$ im PAS verdeutlichen (Abb. 3.1). Die Spitze des Vektors zeigt auf eine Kugeloberfläche. Unterschiedliche Orientierungen von B_0 gegenüber des PAS lassen sich mit Hilfe der Polarkoordinaten θ (Polarwinkel) und ϕ (Azimutwinkel) beschreiben. Im Falle unterschiedlicher Orientierungen der PAS von magnetischer und elektrischer Wechselwirkung können diese über die EULER-Winkel α, β, γ ausgedrückt werden [14, 78]. Weitere Ausführungen zu den magnetischen Wechselwirkungen finden sich in Kapitel 3.1.1. Die elektrische Wechselwirkung wird in Kapitel 3.1.2 im Detail diskutiert.

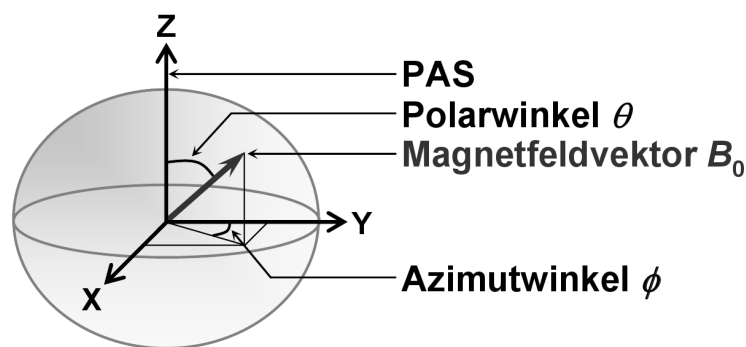


Abbildung 3.1: Darstellung des Magnetfeldvektors B_0 im PAS sowie dessen Orientierungsabhängigkeit, gegeben durch die Polarkoordinaten θ und ϕ .

3.1.1 Magnetische Wechselwirkungen

Die magnetischen Wechselwirkungen für Atome mit einem Kernspin $I \neq 0$ werden durch die Wechselwirkung der Kern- und Elektronenspins mit dem äußeren Magnetfeld B_0 beschrieben (Abb. 3.2, links). Einerseits wird das lokale Magnetfeld am Kernort durch die Bewegung der Elektronen beeinflusst. Dies wird als Chemische Verschiebung σ bezeichnet. Andererseits wechselwirken in nicht-magnetischen, metallisch leitenden Verbindungen die Leitungselektronen mit dem Magnetfeld und den Kernspins. Dies wird zusammen als KNIGHT-Verschiebung K bezeichnet. In intermetallischen Phasen beeinflussen sowohl die Chemische Verschiebung als auch die KNIGHT-Verschiebung simultan das lokale Magnetfeld am Kernort [79] und können experimentell nicht unterschieden werden.

Aufgrund dessen muss ein weiterer Satz an NMR-Parametern für die NMR-Signalverschiebung eingeführt werden, um die magnetischen Wechselwirkungen vollständig beschreiben zu können. Das mittlere Magnetfeld am Atomkernort wird durch die isotrope Abschirmung $\Delta_{\text{iso}} = \sigma_{\text{iso}} + K_{\text{iso}}$ beeinflusst. Die Orientierungsabhängigkeit der NMR-Signalverschiebung ist über den Anisotropieparameter Δ_{aniso} sowie den Asymmetrieparameter der NMR-Signalverschiebung η_{Δ} erfasst [14]:

$$\Delta_{\text{iso}} = \frac{1}{3} (\Delta_{XX} + \Delta_{YY} + \Delta_{ZZ}) \quad (3.1)$$

$$\Delta_{\text{aniso}} = \Delta_{ZZ} - \Delta_{\text{iso}} \quad (3.2)$$

$$\eta_{\Delta} = \frac{\Delta_{YY} - \Delta_{XX}}{\Delta_{ZZ} - \Delta_{\text{iso}}} \quad (3.3)$$

Die Reihenfolge der Hauptachsen des Wechselwirkungstensors der NMR-Signalverschiebung Δ_{II} folgt hierbei der Definition nach MEHRING [80] mit:

$$|\Delta_{ZZ} - \Delta_{\text{iso}}| \geq |\Delta_{XX} - \Delta_{\text{iso}}| \geq |\Delta_{YY} - \Delta_{\text{iso}}| \quad (3.4)$$

Mit Hilfe dieser Parameter kann für jedes Atom einer Elementarzelle dessen NMR-Signalverschiebungsfrequenz $\nu(\theta, \phi)$ simuliert werden [14]:

$$\nu(\theta, \phi) = \Delta_{\text{iso}} + \frac{\Delta_{\text{aniso}}}{2} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta_{\Delta} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos 2\phi) \quad (3.5)$$

In Abhängigkeit der Orientierung gegenüber des PAS werden unterschiedliche Frequenzen erhalten (Abb. 3.3a+b). Zumeist werden in der NMR-Spektroskopie

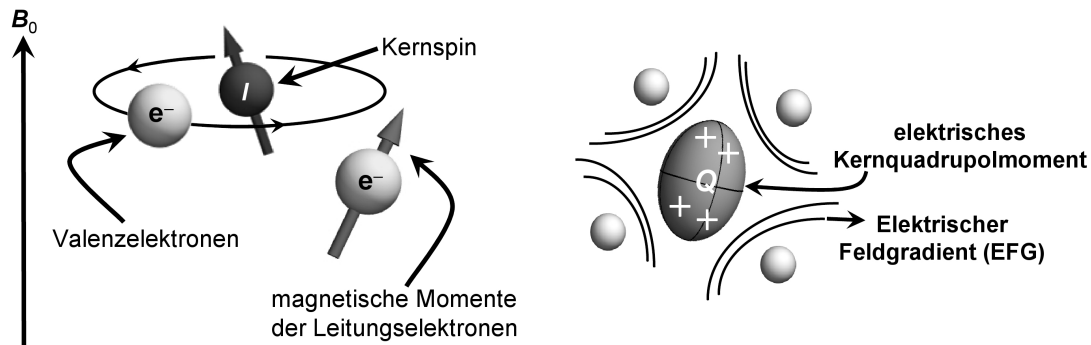


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der NMR-Signalverschiebung durch Chemische Verschiebung und KNIGHT-Verschiebung für alle Atome mit einem Kernspin $I \neq 0$ (links) sowie der Quadrupolkopplung als elektrische Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes Q mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort für alle Atome mit einem Kernspin $I \geq \frac{1}{2}$ (rechts).

an Festkörpern Pulverproben untersucht. Die unterschiedlichen Orientierungen von Kristalliten einer Pulverprobe müssen für die Berechnung der Frequenzen berücksichtigt werden. Dies ist durch eine Variation der Polarkoordinaten θ und ϕ gemäß eines Pulvermittelungsschemas möglich [81]. Die Umsetzung verschiedener Pulvermittelungen wird im Anhang erläutert (Kapitel 9.1.1, S. 176).

Das NMR-Signal einer Pulverprobe entspricht somit formal einer Häufigkeit der Resonanzfrequenzen für verschiedene Kristallitorientierungen gegenüber der Frequenz. Das Resultat solcher Berechnungen für eine Pulverprobe mit statistischer Verteilung der Kristallitorientierungen (reguläres Pulver) zeigen Abbildung 3.3a für $\eta_\Delta = 0$ sowie Abbildung 3.3b für $\eta_\Delta \neq 0$. Im ersten Fall sind zwei charakteristische Frequenzen zu erkennen. Diese entsprechen den Orientierungen eines Einkristalls von $\theta = 0^\circ$ bzw. $\theta = 90^\circ$ (Abb. 3.3a). Ein von null abweichender Asymmetrieparameter resultiert in drei charakteristischen Frequenzen der NMR-Signal-Linienform (Abb. 3.3b).

3.1.2 Elektrische Wechselwirkungen

Stärker als die NMR-Signalverschiebung kann die Quadrupolkopplung einen Einfluss auf die NMR-Signal-Linienform besitzen. Hierbei handelt es sich um die Wechselwirkung des elektrischen Kernquadrupolmomentes Q mit dem elektri-

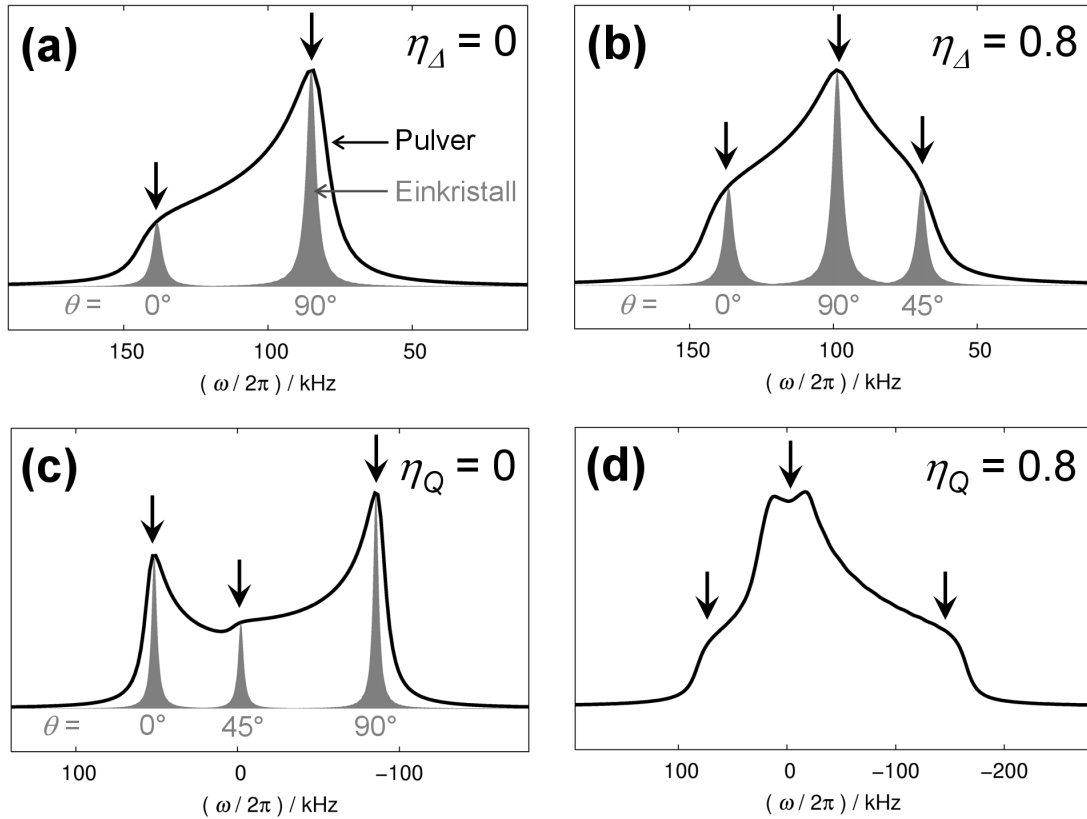


Abbildung 3.3: Simulationen von ^{71}Ga -NMR-Signalen von Einkristallen (grau, Intensitäten willkürlich skaliert) bei verschiedenen Orientierungen sowie regulären Pulverproben (schwarz) unter Berücksichtigung von ausschließlich NMR-Signalverschiebung mit $\Delta_{\text{iso}} = 840$ ppm und $\Delta_{\text{aniso}} = 340$ ppm (a+b) bzw. Quadrupolwechselwirkung mit $C_Q = 11,6$ MHz (c+d). Im zweiten Fall ist der Zentralübergang gezeigt. Charakteristische Frequenzen der NMR-Signal-Linienformen sind mit schwarzen Pfeilen markiert.

schen Feldgradienten (EFG) am Atomkernort (Abb. 3.2, rechts). Der EFG ist als die zweite räumliche Ableitung des elektrischen Potentials $V_{ij} = \partial^2 V / (\partial x_i \partial x_j)$ definiert und kann als spurlos symmetrischer Tensor zweiter Stufe beschrieben werden. Für dessen Eigenwerte gilt die Reihenfolge $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$, wobei V_{ZZ} als Hauptkomponente des EFG bezeichnet wird [14]. Anschaulich lässt sich V_{ZZ} als ein Maß für die Anisotropie der Ladungsverteilung betrachten.

Quadrupolkopplung oder auch Quadrupolwechselwirkung tritt für alle Atome mit einem Kernspin $I > \frac{1}{2}$ mit nicht kubischer Punktlagensymmetrie auf. Hierbei sind $2I$ Einquanten-Übergänge zwischen den Energieniveaus als NMR-Signale

detektierbar. Für Atome mit einem Kernspin von $I = \frac{n}{2}$ sind die resultierenden NMR-Signal-Linienformen prinzipiell unterschiedlich, je nachdem ob es sich bei n um eine ganzzahlige oder ungerade Zahl handelt. Im Falle von halbzahligem Kernspins (n ist eine ungerade Zahl), wie für die Isotope ^{27}Al mit $I = \frac{5}{2}$ oder $^{69;71}\text{Ga}$ mit $I = \frac{3}{2}$, setzt sich das NMR-Signal aus einem Zentralübergang $m_l = \frac{1}{2} \longleftrightarrow m_l = -\frac{1}{2}$ und den Satellitenübergängen $m_l \longleftrightarrow m_{l-1}$ mit $m_l \neq \frac{1}{2}$ zusammen. Die Quadrupolwechselwirkung wird durch die Quadrupolkopplungskonstante C_Q bzw. die Quadrupolkopplungsfrequenz ν_Q beschrieben [14]:

$$C_Q = \frac{V_{ZZ} \cdot e \cdot Q}{h} \text{ mit } V_{ZZ} = e \cdot q \quad (3.6)$$

$$\nu_Q = \frac{3 \cdot C_Q}{2I \cdot (2I - 1)} \quad (3.7)$$

Beide Parameter enthalten die Naturkonstanten Elementarladung $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ sowie das PLANCKsche Wirkungsquantum $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$. Die Werte für die Kernquadrupolmomente Q finden sich in der Literatur und sind für die Isotope ^{27}Al und $^{69;71}\text{Ga}$ in Tabelle 3.2 auf Seite 37 zusammengefasst [82, 83]. Durch Einsetzen des Kernspins I in Gleichung 3.7 können Quadrupolkopplungskonstante bzw. -frequenz ineinander umgerechnet werden, so dass sich für ^{27}Al mit $I = \frac{5}{2}$ die Gleichung $\nu_Q = \frac{3}{20} \cdot C_Q$ bzw. für $^{69;71}\text{Ga}$ mit $I = \frac{3}{2}$ der Zusammenhang $\nu_Q = \frac{1}{2} \cdot C_Q$ ergibt. Ein weiterer Parameter der Quadrupolwechselwirkung ist der Asymmetrieparameter

$$\eta_Q = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}, \quad (3.8)$$

welcher die Eigenwerte des EFG-Tensors zueinander ins Verhältnis setzt [14]. Ausgehend von einer definitionsgemäßen $V_{ZZ} \parallel z$ Orientierung zwischen der EFG-Hauptkomponente und der z -Achse des PAS, ist der Asymmetrieparameter η_Q als Abweichung von der Kreisform der xy -Ebene zu verstehen.

In NMR-Experimenten ist der Betrag der Eigenwerte des EFG zugänglich. Über quantenmechanische Berechnungen sind sowohl die Vorzeichen des EFG ermittelbar als auch dessen Orientierung in der Elementarzelle (Kapitel 2.5, S. 14). Als ein Maß der Anisotropie der Ladungsverteilung ist der EFG sensitiv auf die lokale Bindungssituation der Atome. Die Ermittlung von V_{ZZ} und η_Q lässt somit Rückschlüsse auf die Ladungsverteilung um die Atome zu. Zusammen mit den

Symmetrierestriktionen, die sich für die Wechselwirkungstensoren ergeben, wird dies in Kapitel 3.4 diskutiert.

Für ein durch moderate Quadrupolwechselwirkung geprägtes NMR-Signal sind ausschließlich die Satellitenübergänge $m_l \longleftrightarrow m_{l-1}$ mit $m_l \neq \frac{1}{2}$ durch die Orientierungsabhängigkeit der Resonanzfrequenzen in Störungsrechnung erster Ordnung für $\nu_Q \ll \nu_0$ mit ν_0 als entsprechende LARMOR-Frequenz beeinflusst [14]:

$$\nu_{\text{quad}}^{(1)}(\theta, \phi) = -\frac{\nu_Q}{2} \cdot \left(m_l - \frac{1}{2} \right) \cdot (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta_Q \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos 2\phi) \quad (3.9)$$

Im Falle starker Quadrupolwechselwirkung mit $\nu_Q < \nu_0$ muss der Einfluss auf den Zentralübergang $m_l = \frac{1}{2} \longleftrightarrow m_l = -\frac{1}{2}$ in Störungsrechnung zweiter Ordnung berücksichtigt werden [14]:

$$\nu_{\text{quad}}^{(2)}(\theta, \phi) = \frac{1}{96} \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right) \cdot \frac{\nu_Q^2}{\nu_0} \cdot \left\{ \begin{array}{l} 6 \sin^2 \theta (1 - 9 \cos^2 \theta) \\ -4 \cdot \eta_Q \cdot \cos 2\phi \cdot \sin^2 \theta \cdot (\cos^2 \theta + 1) \\ + \eta_Q^2 \cdot \left(-\frac{16}{3} + 8 \cos^2 \theta + 6 \cos^2 2\phi \cdot \sin^4 \theta \right) \end{array} \right\} \quad (3.10)$$

In Abhängigkeit der Kristallitorientierungen werden charakteristische NMR-Signal-Linienformen für den Zentralübergang erhalten (Abb. 3.3c+d). Charakteristische Frequenzen der NMR-Signale regulärer Pulverproben sind durch die Häufigkeit des Auftretens spezieller Einkristallorientierungen geprägt. Der Asymmetrieparameter η_Q besitzt einen maßgeblichen Einfluss auf die Linienform. Für $\eta_Q = 0$ sind drei charakteristische Frequenzen ersichtlich, die Einkristallorientierungen von $\theta = 0^\circ, 45^\circ$ bzw. 90° entsprechen (Abb. 3.3c). Ein von null abweichender Asymmetrieparameter resultiert im Ausbilden einer komplexen Linienform und mehreren charakteristischen Frequenzen des NMR-Signales.

3.2 NMR-Signal-Linienformanalyse

Das NMR-Signal einer Pulverprobe entspricht einer Verteilung von Resonanzfrequenzen mit unterschiedlichen Häufigkeiten. Diese ergeben sich aus den Orientierungsmöglichkeiten des Magnetfeldvektors der Kristallite im PAS und bestimmen somit die Intensität einer Resonanzfrequenz. Die Werte der Frequenzen sind durch

die Wechselwirkungen der NMR-Spektroskopie beeinflusst. Durch die Variation der NMR-Parameter während der Anpassung eines simulierten an ein gemessenes NMR-Signal lassen sich diese bestimmen. Hierbei können charakteristische Frequenzen der Linienform hilfreich für die Anpassung sein.

In atomar vollständig geordneten pulverförmigen Verbindungen resultiert für die Atome in identischer chemischer Umgebung ein NMR-Signal (Abb. 3.4a). Die Linienform des Signales kann simultan durch NMR-Signalverschiebung und Quadrupolwechselwirkung beeinflusst sein. Die charakteristischen Frequenzen des NMR-Signals werden entsprechend beeinflusst (Abb. 3.4b).

Ist eine Verbindung von atomarer Fehlordnung beeinflusst finden sich lokal unterschiedliche Bindungsverhältnisse (Abb. 3.4c). Entsprechend des Grades an Fehlordnung werden mehrere NMR-Signale mit unterschiedlichen Intensitäten detektiert. In Pulverproben kann es zu einer Überlagerung der NMR-Signale kommen (Abb. 3.4d). Jedes Signal kann durch unterschiedliche Parameter der elektrischen und magnetischen Wechselwirkung beeinflusst sein. Unterschiedliche Intensitätsverhältnisse fließen in erster Näherung über deren integralen Beiträge zum detektierten Gesamtsignal ein. Aufgrund von Fehlordnung kann es zu einem starken Verschmieren der charakteristischen Frequenzen der NMR-Signale kommen. Damit gehen wichtige Anhaltspunkte für eine Analyse der Linienform und die Bestimmung der NMR-Kopplungsparameter aller NMR-Signalkomponenten verloren.

Eine Bestimmung von Wechselwirkungsparametern für alle Atome in unterschiedlichen chemischen Umgebungen kann aufgrund dessen anhand von ausschließlich einer NMR-Messung stark eingeschränkt bis hin zu unmöglich sein. Die Analyse von NMR-Signalen von durch Fehlordnung geprägten Verbindungen erfordert eine große Basis an NMR-Daten. Diese kann durch Anregung verschiedener Isotope eines Atoms sowie Messungen bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken erhalten werden. Nicht immer sind diese Möglichkeiten zugänglich. Für metallisch leitfähige Proben bietet das Ausrichten der Kristallite im Magnetfeld (ausgerichtete Pulver) und ein Ausnutzen der orientierungsabhängigen Entwicklung der NMR-Signal-Linienform einen entscheidenden Vorteil für die Erhöhung der NMR-Datengrundlage. In Kapitel 3.3 wird darauf näher eingegangen.

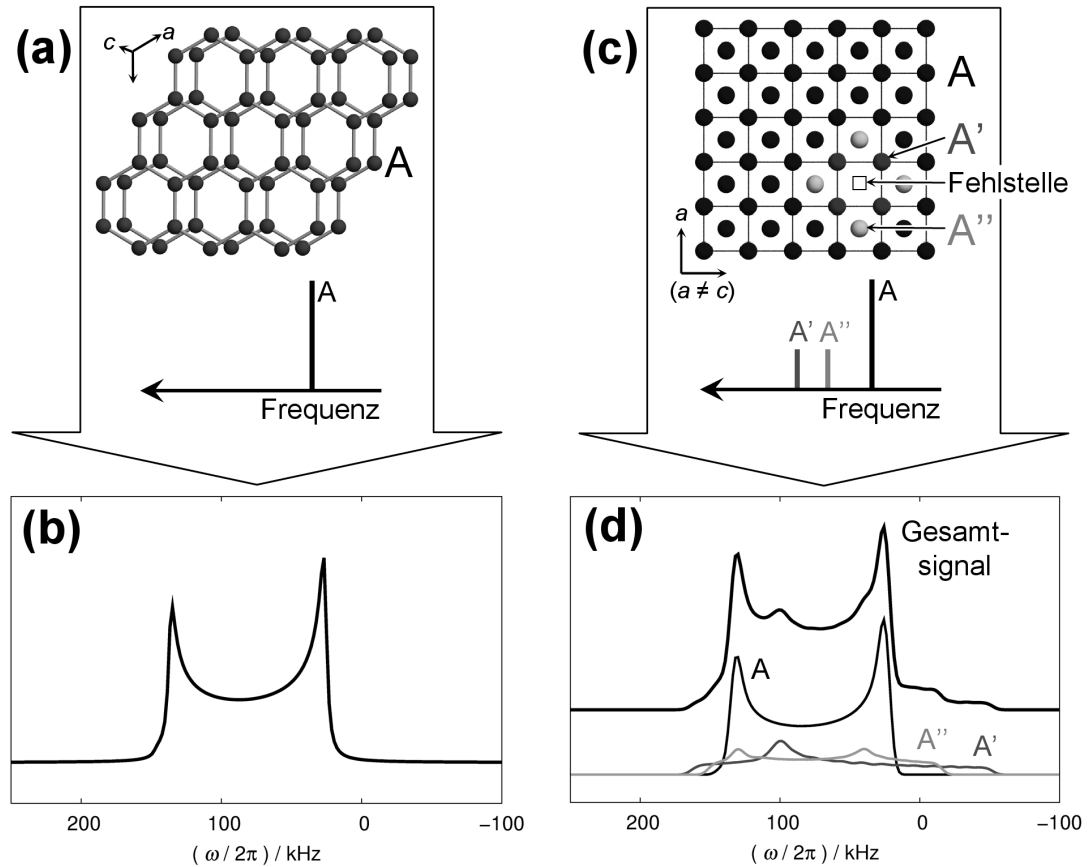


Abbildung 3.4: Erwartung an die Anzahl und Intensitätsverhältnisse von NMR-Signalen im Falle einer vollständig geordneten (a) bzw. von Fehlordnung geprägten (c) Verbindung. Simulation eines NMR-Signales (b) bzw. dreier sich überlagernder NMR-Signale (d) von Pulverproben im Falle von NMR-Signalverschiebung und Quadrupolwechselwirkung.

Ziel der NMR-Signal-Linienformanalyse ist die Bestimmung der NMR-Parameter der magnetischen und elektrischen Wechselwirkung. Die Simulation eines NMR-Signals wird durch schrittweise Variation der Parameter über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die experimentellen Daten angepasst.

Für reguläre Pulverproben unter statischen und MAS-Bedingungen bietet hierbei das Programm SIMPSON gute Möglichkeiten zur Anpassung der Signale [78]. Hinsichtlich einer großen Anzahl von NMR-Messungen kann dessen Simulationsroutine aufgrund der Berechnung des vollständigen Dichtematrixformalismus jedoch mit einem großen Zeitaufwand verbunden sein. Pulvermittlungschemata

für ausgerichtete Pulver können zusätzlich implementiert werden [12]. Schnelle und sehr effiziente Möglichkeiten der NMR-Signal-Linienformanalyse bieten Anpassungen unter Zuhilfenahme von eigens verfassten Matlab-Skripten [84]. Hierbei werden die NMR-Resonanzfrequenzen direkt berechnet und anschließend entsprechende Pulvermittelungen durchgeführt. Eine zeitgleiche Simulation und Anpassung von regulären sowie ausgerichteten Pulverproben, gemessen bei verschiedenen Magnetfeldstärken und unter Anregung der Isotope eines Elementes mit unterschiedlichen Kernquadrupolmomenten, sind möglich. Die Beurteilung der Anpassung kann somit auf eine sehr große NMR-Datenbasis gestellt werden.

Erläuterungen zur praktischen Umsetzung einer Berechnung von NMR-Signalen sowie von Pulvermittelungsschemata für reguläre und ausgerichtete Pulver mit Hilfe von Matlab-Skripten finden sich im Anhang (Kapitel 9.1, S. 176).

3.3 Kristallitorientierung im Magnetfeld

Intermetallische Phasen sind oftmals aus Atomen mit einem Kernspin von $I > \frac{1}{2}$ aufgebaut. In nicht kubischer Punktlagensymmetrie ist die Quadrupolwechselwirkung hierbei zumeist die dominierende NMR-Wechselwirkung. Aufgrund der Orientierungsabhängigkeit der Wechselwirkungen können sich NMR-Signale über große spektrale Bereiche zwischen einigen kHz bis hin zu mehreren MHz erstrecken. Die Analyse der charakteristischen NMR-Signal-Linienformen ist der Schlüssel für eine Bestimmung der Wechselwirkungsparameter, die einen Atomkern mit dessen Umgebung ausmachen. Mehrere Atome in ähnlichen aber unterschiedlichen Umgebungen tragen anteilig zu einem NMR-Signal bei. Oftmals überlagern sich diese Signale und erschweren eine Auswertung oder machen diese gar unmöglich (Abb. 3.4d).

Mit dem Ziel einer Bestimmung der Wechselwirkungsparameter geht daher die Notwendigkeit einer hohen Datenqualität als Grundlage für NMR-Signal-Linienformanalysen einher. Eine gesteigerte experimentelle Auflösung ist hierbei wünschenswert. Schnelle Probenrotation um den magischen Winkel von $54,7^\circ$ (*Magic Angle Spinning*, MAS) ermöglicht dies prinzipiell¹.

¹ Im Folgenden werden NMR-Messungen ohne MAS als *statische Messungen* bezeichnet.

Anisotrope $(3 \cos^2 \theta - 1)$ -Anteile der NMR-Signal-Frequenzverteilungen werden zu null gemittelt (Glg. 3.5, 3.9 und 3.10). Im Falle eines Asymmetrieparameters von $\eta = 0$ vereinfachen sich vor allem für die NMR-Signalverschiebung die NMR-Signale zu hochaufgelösten schmalen Signalen, welche um den Wert von Δ_{iso} verschoben sind. Im Falle von $\eta \neq 0$ beeinflussen weiterhin anisotrope Anteile die NMR-Signal-Linienform. Die $(\sin^2 \theta)$ -, $(\cos 2\phi)$ -, $(\cos^2 2\phi)$ - bzw. $(\sin^4 \theta)$ -Terme der Gleichungen 3.5, 3.9 und 3.10 werden für den magischen Winkel nicht zu null gemittelt und beeinflussen weiterhin die Verteilung von Resoanzfrequenzen.

Im Falle starker Quadrupolwechselwirkung können MAS-NMR-Experimente einen maßgeblichen Einfluss auf die Signale der Satellitenübergänge nehmen (Glg. 3.9), sind aber bezüglich des Zentralüberganges limitiert (Glg. 3.10). Eine Erhöhung der MAS-Rotationsgeschwindigkeit bis in das *fast rotation limit* ist in Abbildung 3.5 für ^{71}Ga -NMR-Signale des Zentralüberganges von SrGa_2 gezeigt. Die NMR-Signal-Linienform wird bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 65 kHz signifikant beeinflusst, erstreckt sich aber immer noch über mehrere hundert kHz. Experimentell lassen sich derzeit Rotationsgeschwindigkeiten bis 100 kHz realisieren. Aber auch im *fast rotation limit* bei 200 kHz bleibt ein Zentralübergang mit circa 100 kHz spektraler Breite bestehen.

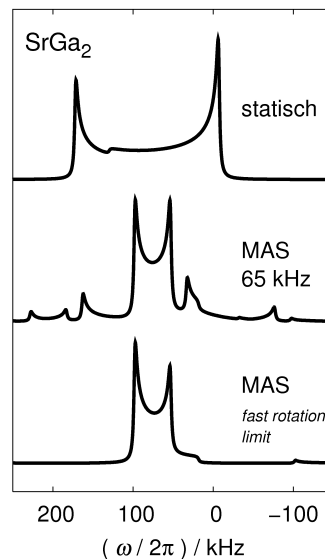


Abbildung 3.5: Simulationen der ^{71}Ga -NMR-Signale von SrGa_2 im statischen Falle sowie unter MAS-Bedingungen bei 65 kHz bzw. im *fast rotation limit*.

Neben der limitierten Erhöhung der Auflösung steht oftmals die experimentelle Umsetzung von MAS-NMR-Experimenten an intermetallischen Phasen in keinem Verhältnis zu dem Gewinn an Informationen. Aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit dieser Substanzen müssen entsprechende Pulverproben mit nichtleitenden Substanzen (GeO_2 , SiO_2 , NaCl) verdünnt werden. Somit wird eine hohe Güte des Probenkopf-Resonanz-Schwingkreises ermöglicht [85, 86]. Andererseits wird das Auftreten von Wirbelströmen, die eine instabile Probenrotation und -erwärmung verursachen können, verhindert. Aufgrund der Verdünnung kommt es zu einem geringeren Probenvolumen und längeren NMR-Messzeiten. Je nach Fragestellung bleibt festzuhalten, dass MAS-NMR-Experimente bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten erfolgreich auf metallisch leitfähige Verbindungen anzuwenden sind. Im Vergleich zu Isolatoren bleiben sie jedoch in ihrer Vielfalt stark limitiert.

Aufgrund anisotroper elektrischer Leitfähigkeit richten sich die Kristallite metallisch leitender Substanzen im Einflussbereich eines äußeren Magnetfeldes aus. Dies kann einen immensen Einfluss auf die NMR-Signale haben. Ein systematisches Ausnutzen der NMR-Signal-Linienformveränderung in Abhängigkeit der Orientierung solcher Proben ermöglicht die Erzeugung einer großen Grundlage an NMR-Signal-Details.

Im Normalfall weisen Pulverproben eine statistische Verteilung der Kristallitorientierungen auf. Dies wird als *reguläres Pulver* bezeichnet (Abb. 3.6, oben). Intermetallische Phasen weisen häufig Vorzugsrichtungen der Elektronenbewegung im Kristall auf. Diese anisotrope Leitfähigkeit ist in Abbildung 3.6 durch graue Fläche angedeutet. Dies kann in quantenchemischen Berechnungen durch die Auswertung der FERMI-Flächen auch quantifiziert werden [12, 14], soll hier aber weiterhin anschaulich beschrieben werden. Im Einflussbereich eines starken äußeren Magnetfeldes B_0 kommt es zu einer Wechselwirkung der Elektronenbewegung mit dem Magnetfeld, der LORENTZ-Kraft \vec{F}_L . Diese ist als Kreuzprodukt des Vektors der Elektronenbewegung \vec{e} mit dem Magnetfeldvektor $\vec{B} = (0, 0, B_0)$ unter Einbeziehung der Elementarladung q definiert:

$$\vec{F}_L = -q \cdot \vec{B} \times \vec{e} \quad (3.11)$$

Ziel des Systems ist eine Minimierung der Energie, indem die LORENTZ-Kraft minimiert wird. Dies ist für eine parallele Orientierung des Magnetfeld- und Elektro-

nenbewegungsvektors der Fall: $\vec{F}_L = 0$ für $\vec{B} \parallel \vec{e}$. Aufgrund dessen kommt es zu einer Vorzugsorientierung der Kristallite der Pulverprobe im Sinne einer parallelen Ausrichtung der Elektronenbewegungsrichtung zum Magnetfeld (Abb. 3.6, unten). Dieser dem Einkristall ähnliche Zustand wird als *orientiertes Pulver* bezeichnet. Im Folgenden wird die Vorzugsorientierung der Hauptkomponente der Wechselwirkungstensoren für die Quadrupolkopplung diskutiert. Zwei für die NMR-Spektroskopie sehr unterschiedliche Grenzfälle für die Hauptkomponente des EFG werden erläutert: (a) eine parallele Orientierung zum Magnetfeld $V_{ZZ} \parallel B_0$ sowie (b) eine senkrechte Orientierung $V_{ZZ} \perp B_0$.

Die praktische Umsetzung der Kristallitorientierung für NMR-Untersuchungen wird durch die Herstellung einer Pulverproben-Leim-Suspension erzielt. Anschließend wird diese in ein Quarzglasröhrchen gepresst und beidseitig mit Quarzglasstopfen verschlossen. Das mit einer Winkelscheibe versehene Röhrchen wird in der Spule des Probenkopfes in einem Goniometer fixiert und letztlich in diesem in das Magnetfeld zur Aushärtung der Pulverproben-Leim-Suspension gegeben (Abb. 3.7, links).

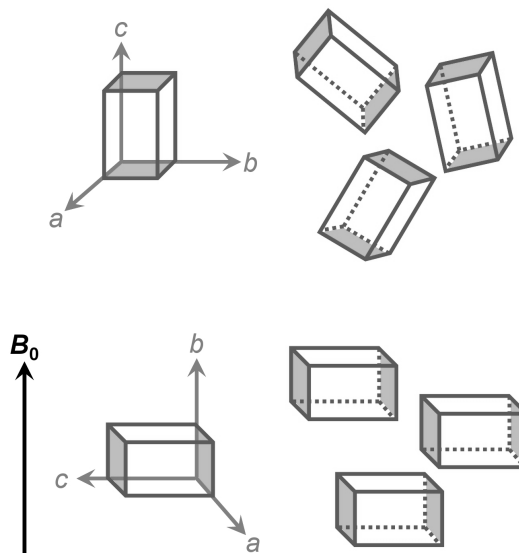


Abbildung 3.6: Oben: Statistische Verteilung der Kristallitorientierungen (reguläres Pulver). Richtungen schneller Elektronenbewegung sind grau markiert. Unten: Vorzugsorientierung der Kristallite (ausgerichtetes Pulver) im Magnetfeld.

Für weitere Beschreibungen des Ausnutzens der Kristallitorientierung bzw. der orientierungsabhängigen Entwicklung der NMR-Signal-Linienform von orientierten Pulvern müssen zwei weitere Parameter eingeführt werden: das orientierende Magnetfeld B_{or} und der Winkel χ . Das orientierende Magnetfeld B_{or} besitzt häufig die gleiche Magnetfeldstärke wie das äußere Magnetfeld der Messung B_0 , da es zumeist mit diesem identisch ist. Eine Unterscheidung muss jedoch getroffen werden, um eindeutig verschiedene Orientierungen einer ausgehärteten ausgerichteten Pulverprobe zu beschreiben. Nach dem Einbringen der Probe in das Magnetfeld sind B_0 und B_{or} parallel zueinander. Der Winkel zwischen beiden Magnetfeldern χ ist null Grad: $\chi = 0^\circ \rightarrow B_0 \parallel B_{or}$ (Abb. 3.7, Mitte). Aus einer Drehung der Probe resultiert eine Auslenkung von B_{or} aus der parallelen Ausrichtung der beiden Magnetfelder. Die exakte Orientierung der Probe kann durch Werte von $0^\circ \leq \chi \leq 180^\circ$ angegeben werden (Abb. 3.7, rechts). Im Folgenden wird ausschließlich der Wert für den Winkel χ verwendet, welcher den Winkel zwischen dem äußeren Magnetfeld der Messung B_0 und dem orientierenden Magnetfeld B_{or} beschreibt.

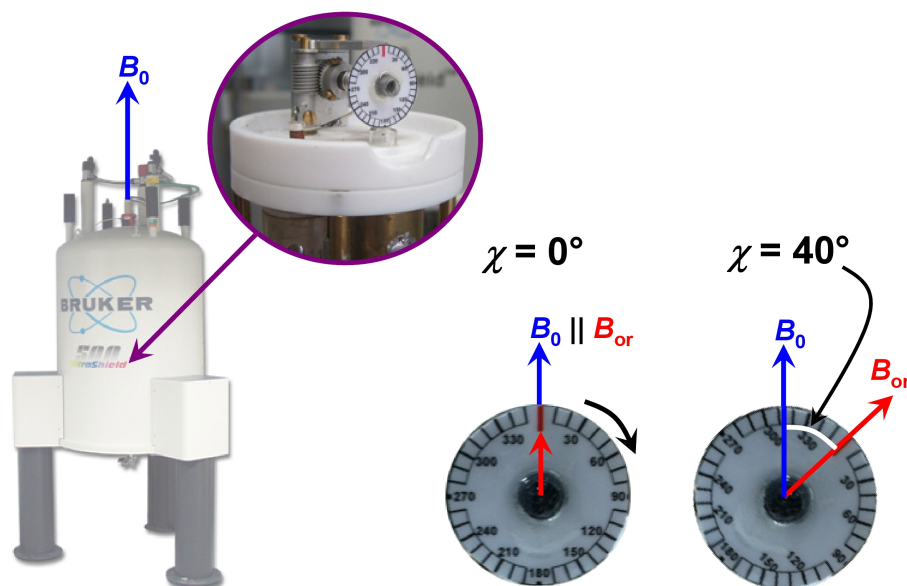


Abbildung 3.7: Position einer in den Probenkopf eingebauten, ausgerichteten Pulverprobe im Zentrum des Magneten. Definition des Winkels χ anhand der Frontalansicht auf die Winkelscheibe einer ausgerichteten Pulverprobe.

Die zuvor beschriebenen Grenzfälle für die Ausrichtung der Hauptkomponente des EFG müssen nunmehr erneut aufgegriffen werden. Im Zustand der minimierten Energie des Systems für $\chi = 0^\circ$ kommt es zu einer parallelen $V_{ZZ} \parallel B_{or}$ oder senkrechten Ausrichtung $V_{ZZ} \perp B_{or}$. Im Sinne einer räumlichen Beschreibung mit Hilfe des PAS (Abb. 3.1, S. 19) ist der erste Fall ausschließlich für eine parallele Orientierung von V_{ZZ} bezüglich des Magnetfelds in z -Richtung, konventionsgemäß B_0 , erfüllt (Abb. 3.8, oben). Für $V_{ZZ} \perp B_{or}$ ist eine parallele Orientierung von $B_0 \parallel B_{or}$ hingegen für alle V_{ZZ} erfüllt, welche sich in der äquatorialen Ebene befinden (Abb. 3.8, unten). Der Einfluss auf die NMR-Signal-Linienform des Zentralüberganges im Falle starker Quadrupolwechselwirkung ist für beide Fälle in Abbildung 3.8 auf der rechten Seite gezeigt. Für $\chi = 0^\circ$ resultiert ein schmales symmetrisches NMR-Signal. Eine Variation des Winkels χ führt im ersten Fall zu einer Verschiebung dieses Signals. Alle Orientierungen von V_{ZZ} , die sich auf einer Kreisebene des PAS befinden, erfüllen in Abhängigkeit des Winkels χ die Bedingung (Abb. 3.8, oben). Für $\chi = 90^\circ$ wird die Äquatorialebene erreicht. Ausgehend von $V_{ZZ} \perp B_{or}$ resultiert bei einer Veränderung des Winkels χ hingegen eine Vielfalt von V_{ZZ} -Orientierungen, die eine entsprechende Winkeleinstellung erfüllen (Abb. 3.8, unten). Die NMR-Signal-Linienform weist entsprechend in Abhängigkeit der Orientierung eine charakteristische Entwicklung sowohl der spektralen Breite als auch von diversen Signalmaxima auf (Abb. 3.8, rechts unten). Für eine Orientierung von $\chi = 90^\circ$ wird die spektrale Breite des regulären Pulvers mit einer charakteristischen NMR-Signal-Linienform erreicht.

In Abhängigkeit der Orientierung kann somit für eine Probe ein großer NMR-Datensatz gesammelt und für anschließende NMR-Signal-Linienformanalysen genutzt werden (Kapitel 3.2, S. 24). Exemplarisch werden die Grenzfälle der Orientierungen von $V_{ZZ} \parallel B_{or}$ bzw. $V_{ZZ} \perp B_{or}$ im Rahmen der Evaluierung des ATMG-Probenkopfsystems anhand der intermetallischen Phasen $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ und BaGa_2 in Kapitel 4.2.2 bzw. Kapitel 4.2.1 diskutiert.

3.4 Symmetriestriktionen

Die Orientierungsabhängigkeit der verschiedenen NMR-Wechselwirkungen in Einkristallen, regulären bzw. orientierten Pulvern führt zu charakteristischen Fre-

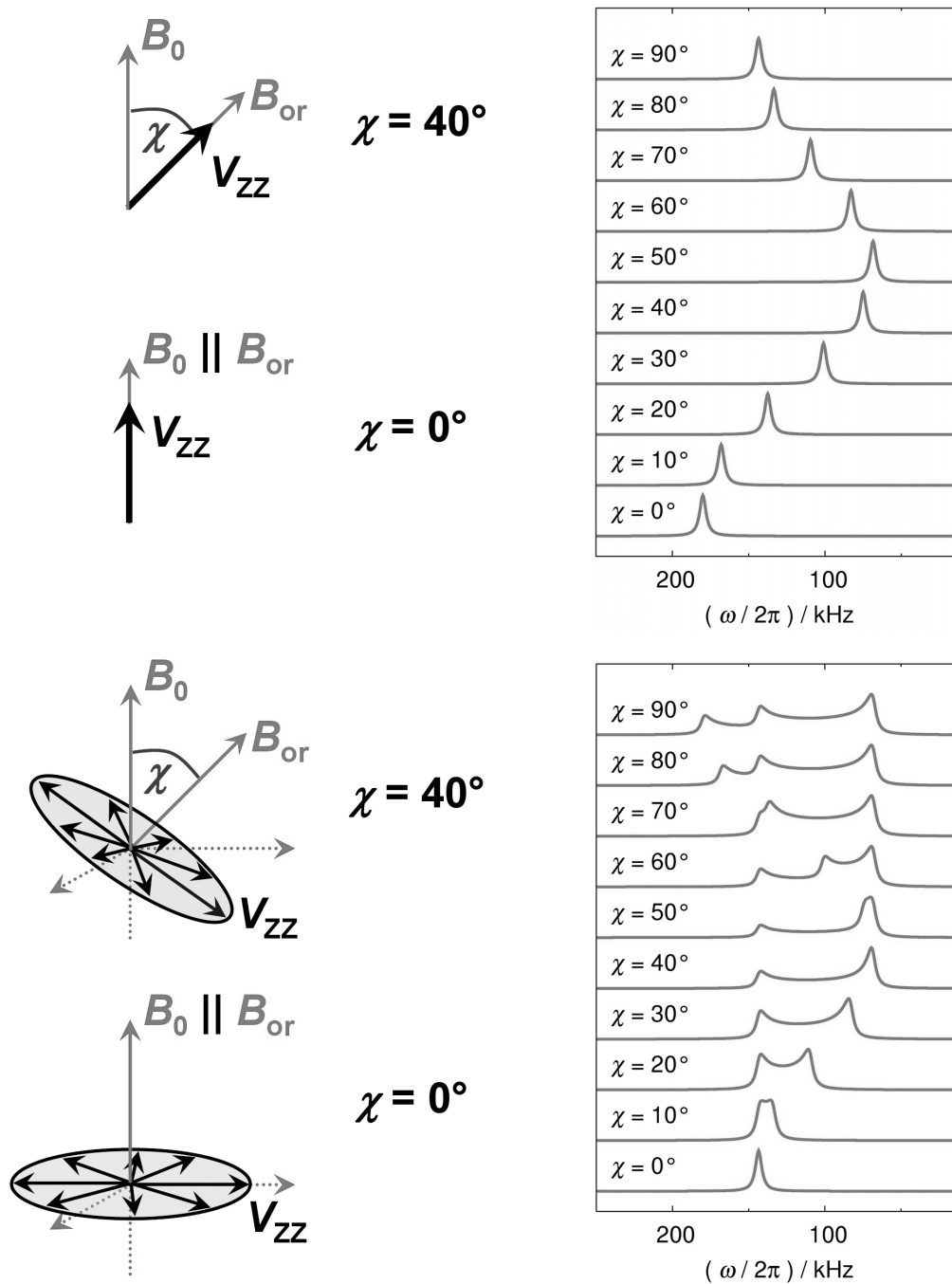


Abbildung 3.8: Zusammenhang zwischen der Ausrichtung der Hauptkomponente des EFG V_{ZZ} in Bezug auf das Magnetfeld sowie Simulationen der entsprechenden Entwicklung der NMR-Signallinienform in orientierungsabhängigen NMR-Experimenten. (Oben) Im energetischen Minimum für $\chi = 0^\circ$ richtet sich $V_{ZZ} \parallel B_{or}$ aus. (Unten) Im energetischen Minimum für $\chi = 0^\circ$ gilt $V_{ZZ} \perp B_{or}$.

quenzen und NMR-Signal-Linienformen (Kapitel 3.1, S. 18). Deren Analyse durch eine Bestimmung der NMR-Parameter beinhaltet wertvolle Informationen über die Umgebung eines untersuchten Atomkernes (Kapitel 3.2, S. 24) [14].

Aus dem Zusammenhang, dass der Wechselwirkungstensor die Symmetrieeoperationen der Punktgruppe des untersuchten Atomes erfüllen muss, ergeben sich entsprechende Symmetrierestriktionen. Für kubische Punktlagen wie tetraedrische, oktaedrische, kubische oder ikosaedrische Koordinationen sind aufgrund dessen keine anisotropen Wechselwirkungen vorhanden. Atomkerne, die sich auf einer n -zähligen Drehachse mit $n \geq 3$ befinden, besitzen axialsymmetrische Wechselwirkungstensoren mit einem Asymmetrieparameter von $\eta = 0$. Dies führt zu charakteristischen Orientierungsabhängigkeiten der NMR-Signale. Für Atomlagen mit geringerer Punktlagensymmetrie ergeben sich keine Restriktionen hinsichtlich der NMR-Signale. Die Orientierung des PAS kann jedoch durch Spiegelebenen oder zweizählige Drehachsen beeinflusst sein.

Sind verschiedene NMR-Wechselwirkungen für einen untersuchten Atomkern vorhanden, müssen alle entsprechenden PAS die Symmetrierestriktionen erfüllen. Es resultieren Restriktionen für die EULER-Winkel. Eine Übersicht des Zusammenhanges zwischen der Punktlagensymmetrie eines Atoms und des Wechselwirkungstensors gibt Tabelle 3.1, die den Ausführungen von JEFFREY und PENNER in *NMR Crystallography* entnommen ist [87]. Eine weitreichende Einführung in die Thematik der Symmetrierestriktionen wird im gleichen Lehrwerk von ASHBROOK und WIMPERIS gegeben [88].

Am Beispiel des EFG soll im Folgenden der Zusammenhang von Punktlagensymmetrie eines Atoms und der Ladungsverteilung anschaulich diskutiert werden. Im Falle einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung, wie es für isolierte und Atome auf kubischer Punktlage der Fall ist, sind alle Eigenwerte des EFG gleich groß und der Asymmetrieparameter ist entsprechend $\eta_Q = 0$ (Glg. 3.8, Abb. 3.9a). Im Festkörper finden sich jedoch keine isolierten Atome, weshalb die Ladungsverteilung in nicht kubischer Punktlagensymmetrie abgeflacht $V_{ZZ} > 0$ [12] oder elongiert $V_{ZZ} < 0$ [13] sein kann. Schematisch stellt Abbildung 3.9b ein positives Vorzeichen von V_{ZZ} mit entsprechender Abflachung der Ladungsverteilung dar. Die Punktlagensymmetrie des Atoms im Zentrum der so oblat geformten Ladungsverteilung legt den Asymmetrieparameter auf $\eta_Q = 0$ fest ($V_{XX} = V_{YY}$)

Tabelle 3.1: Zusammenhang zwischen der Punktlagensymmetrie eines Atoms und des Wechselwirkungstensors, nach Tabelle 26.1 auf Seite 387 in Referenz [87].

Punktlagensymmetrie	Restriktionen des Tensors
1 oder $\bar{1}$	Keine Restriktionen
2 oder $\bar{2}$	Eine der Hauptachsen ist parallel zur zweizähligen Achse
M	Eine der Hauptachsen ist senkrecht zur Spiegelebene während die anderen zwei in der Ebene liegen
222, mmm , $mm2$	Die Hauptachsen des Tensors sind parallel zum Kristallachsensystem
3, $\bar{3}$, 4, $\bar{4}$, 6, $\bar{6}$	Der Tensor ist axialsymmetrisch und eine der Hauptkomponenten ist parallel zur Rotationsachse
Kubisch	Alle Elemente des Tensors sind null und alle Komponenten sind gleich

und ist beispielsweise durch eine dreizählige Achse gegeben (Abb. 3.9c) [12]. Ausschließlich mit $\eta_Q = 0$ erfüllt der Wechselwirkungstensor die Symmetrie der Punktlage. Eine Stauchung oder Streckung von V_{XX} oder V_{YY} führt zu einem Asymmetrieparameter von $\eta_Q \neq 0$ (Abb. 3.9d). Eine lokale Reduzierung der Symmetrie der Atomlage im Mittelpunkt geht in einem solchen Fall einher. Es ist

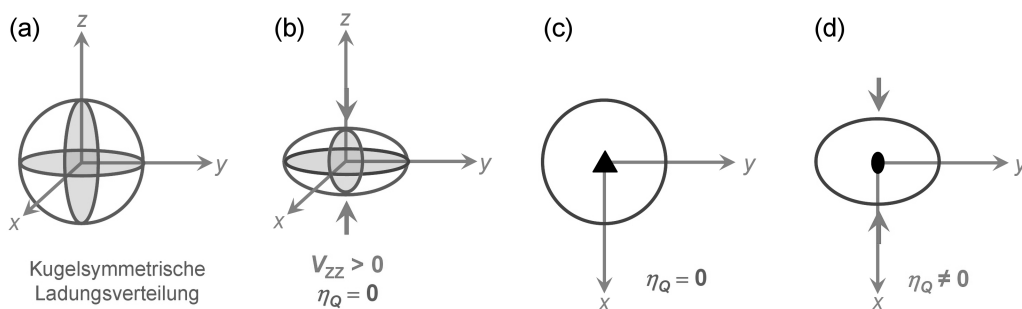


Abbildung 3.9: Darstellung der Anisotropie der Ladungsverteilung. (a) Kugelsymmetrische Ladungsverteilung, wie sie für isolierte Atome auftritt. (b) Abgeflachte Ladungsverteilung entlang der z-Richtung durch $V_{ZZ} > 0$ für $\eta_Q = 0$. (c) Herausstellung der xy-Ebene und Markierung einer dreizähligen Punktlagensymmetrie im Falle $\eta_Q = 0$. (d) Eine Minimierung der lokalen Symmetrie hin zur Zweizähligkeit für $\eta_Q \neq 0$.

somit möglich durch die Analyse der NMR-Parameter der Quadrupolwechselwirkung experimentelle Rückschlüsse über die lokale Symmetrie eines untersuchten Atoms zu ziehen.

3.5 Probenpräparation und NMR-Messparameter

Die NMR-Experimente wurden bei Zimmertemperatur an einer *Bruker* Avance III und Avance I Konsole bei Magnetfeldern von $B_0 = 9,40$ T (RWTH) bzw. $B_0 = 11,74$ T (MPI CPfS) durchgeführt. Die entsprechenden Resonanzfrequenzen für die Isotope ^{27}Al , ^{69}Ga sowie ^{71}Ga sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die NMR-Signale wurden entsprechend der IUPAC-Empfehlungen gegen Lösungen von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ bzw. $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ in D_2O referenziert (Tab. 3.2).

Für Messungen an regulären und orientierten Pulvern wurden die Proben unter Inertgasbedingungen in Zwei-Komponenten-Kleber (*UHU Endfest 300*) eingebettet und die Suspension in Quarzglasröhrchen ($d = 5$ mm) gepresst.² Aufgrund reduzierter Signalintensität durch geringe Eindringtiefe elektromagnetischer Strahlung in metallisch leitfähige Materialien (Skin-Effekt) wurden die Proben vor deren Einbetten fein verrieben. Die Ausrichtung der Kristallite wurde durch das Einbringen der suspendierten Probe in das Magnetfeld während des Aushärtens des Klebers erreicht (Kapitel 3.3, S. 27). Für MAS-NMR-Messungen wurde ein fein verriebener Teil Probe zu circa zwei Drittel mit zuvor unter Hochvakuum bei 50°C getrocknetem GeO_2 vermischt und in ZrO_2 -Rotoren mit 4,0 mm bzw. 2,5 mm Durchmesser fest gestopft.

Direkte NMR-spektroskopische Messungen eines Festkörpersignals großer spektraler Breite mit konstanter Einstrahlfrequenz und kurzen Pulszeiten werden als *Wideline*-NMR-Messungen bezeichnet. Die maximale Anregungsbreite wird hierbei über die Pulszeit und die Güte Q des Probenkopfes bestimmt.

Statische *Wideline*-NMR-Messungen an regulären und ausgerichteten Pulverproben mit bzw. ohne Ausnutzen der Orientierungsabhängigkeit der NMR-Signale erfolgten in manuell und automatisiert einstellbaren Tuning Matching

² Reguläre Pulverproben wurden außerhalb des Magnetfeldes in der Leimsuspension zum Aushärten gebracht. Somit wurde eine Teilausrichtung der metallisch leitfähigen Kristallite während der NMR-Messung verhindert.

Tabelle 3.2: NMR-spektroskopische Parameter, Referenzsubstanzen sowie Berechnungen zur LARMOR-Frequenz ν_0 für die ^{27}Al - und $^{69;71}\text{Ga}$ -Isotope [82, 83].

Parameter / Einheit	^{27}Al	^{69}Ga	^{71}Ga
Kernspin I	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$
ν_0 bei $B_0 = 9,40 \text{ T}^\dagger$ / MHz	104,269	96,044	122,036
ν_0 bei $B_0 = 11,74 \text{ T}^\dagger$ / MHz	130,321	120,040	152,526
Kernquadrupolmoment Q / fm ²	14,66	17,1	10,7
gyromagnetisches			
Verhältnis γ / $10^7 \text{ rad}\cdot(\text{s}\cdot\text{T})^{-1}$	6,976	6,439	8,181
natürliche Häufigkeit x / %	100	60,108	39,892
Frequenzverhältnis $\Xi^{\dagger\dagger}$ / %	26,056859	24,001354	30,496704
Referenzsubstanz 1,1 mol·kg ⁻¹ in D ₂ O	Al(NO ₃) ₃	Ga(NO ₃) ₃	Ga(NO ₃) ₃

† Berechnung über $\nu_0 = -\gamma \cdot B_0$ oder über die Frequenzverhältnisse

†† Berechnung von ν_0 anhand der ^1H -Resonanzfrequenz in verschiedenen Magnetfeldern

via $\nu_0 = (\Xi \cdot 400,16)/100$ bzw. $\nu_0 = (\Xi \cdot 500,14)/100$ für $B_0 = 9,40 \text{ T}$ bzw. $B_0 = 11,74 \text{ T}$

Goniometer (A)TMG-Probenkopfsystemen der Firma *NMR Service GmbH* (Erfurt/DE) mit Manganin³- oder Silberdrahtspulen unterschiedlicher Windungszahl (Kapitel 4, S. 39 und Anhang Kapitel 9.2, S. 185). Für die Aufnahme von NMR-Signalen mit großer spektraler Breite bzw. schnell abklingendem Zeitsignal wurde mit einer Festkörper-Echo-Pulsfolge (*solid-echo* oder auch *quadrupolar-echo*) gemessen, um Totzeiten zu umgehen. Eine Refokussierung der transversalen Magnetisierung wird dabei durch zwei aufeinanderfolgende $\pi/2$ -Pulse, deren Phase sich um 90° unterscheidet, ermöglicht. Eine Präambel im Pulsprogramm ermöglichte die Steuerung und Synchronisation der Probenkopfsysteme mit dem Spektrometer (Kapitel 4, S. 39 sowie Anhang Kapitel 9.2, S. 185).

Frequenz-Sweep-NMR-Experimente dienen der Messung großer spektraler Bereiche, welche mit konstanter Einstrahlfrequenz und kurzen Pulszeiten nicht vollständig oder nur unter Verzerrung der NMR-Signal-Linienform erfassbar sind. Es handelt sich um ein schrittweises Messen zwischen ν_{\min} und ν_{\max}

³ Anmerkung: Die Mangan-Kupfer-Nickel-Legierung Manganin ($\text{Cu}_{84}\text{Ni}_4\text{Mn}_{12}$) eignet sich nicht für Tieftemperatur-NMR-Messungen, da sehr starke Linienformverzerrungen resultieren können.

durch Anregung mit selektiven Pulsen. Die Anzahl von benötigten Einzalexperimenten n wird durch ein festgelegtes Frequenzintervall $\Delta\nu$ bestimmt. Jedes der Experimente erfolgt bei einer um jeweils $\Delta\nu$ größeren Einstrahlfrequenz ν_{Ein} durch zwei selektive $\pi/2$ -Pulse mit geringer Anregungsbreite unter Verwendung einer Festkörper-Echo-Pulsfolge. Die Echo-Signale der Experimente werden detektiert und über FT in Einzelspektren entfaltet. Durch eine Auftragung der Werte der integrierten Einzelsignalintensitäten gegenüber der jeweiligen Einstrahlfrequenz wird die Linienform des Gesamtsignals erhalten. Entsprechende NMR-Untersuchungen wurden an regulären und ausgerichteten Pulverproben mit Hilfe des ATMG-Probenkopfsystems unter Verwendung einer *solid-echo*-Pulssequenz durchgeführt (Kapitel 4, S. 39 sowie Anhang Kapitel 9.2, S. 185).

MAS-NMR-Experimente wurden in kommerziell erhältlichen *Triple*-Resonanz MAS-Probenköpfen der Firma *Bruker* (Rheinstetten/DE) bei Rotationsfrequenzen bis 35 kHz durchgeführt. Die Detektion der NMR-Signale erfolgte mit einer an die Rotationsfrequenz angepassten *solid-echo*-Pulssequenz.

Die Optimierung der Pulslänge für einen $\pi/2$ -Puls erfolgte durch die Aufnahme von Nutationskurven unter Variation der Senderleistung und Verwendung einer Einzelpulssequenz. Entsprechende Optimierungen auf maximale Signalintensität wurden mit Hilfe einer *solid-echo*-Pulssequenz und der Variation der Wartezeiten nach dem ersten Puls durchgeführt. *Wideline*-NMR-Messungen erfolgten mit Relaxationszeiten nach den Pulsen zwischen 0,25 – 0,50 s, $\pi/2$ -Pulsen von 1,5 – 2,0 μs und Interpulsdistanzen der Echo-Sequenzen zwischen 60 – 100 μs . Schnell abfallende FIDs wurden mit einer Datendetektionsrate von 0,1 μs gemessen. Für Frequenz-*Sweep*-NMR-Experimente wurde ein $\pi/2$ -Puls auf 50 μs Pulslänge optimiert, wodurch circa 20 kHz Bereiche des NMR-Signales selektiv angeregt wurden. Aufgrund des dabei langsam abfallenden FIDs wurde mit einer Datendetektionsrate von 0,5 μs gemessen. Alle NMR-Messungen wurden mit einer achtfachen Zyklisierung der Pulssequenzen durchgeführt.

Die Prozessierung der Messdaten erfolgte mit den Programmen *Bruker* Topspin 2.0 (MPI CPfS) und Topspin 3.0.b.42 (RWTH). Für die NMR-Signal-Linienformanalyse wurden das SIMPSON-Programmpaket [78] sowie Matlab-Skripte [84] genutzt (Anhang, Kapitel 9.1, S. 176).

4 Das ATMG-Probenkopfsystem

Ein grundlegendes Ziel von NMR-Experimenten ist die fehlerfreie Erfassung der NMR-Signal-Linienform. Anhand dieser ist die Bestimmung und Analyse NMR-spektroskopischer Parameter sowie die Interpretation der Ergebnisse in Bezug auf chemische Fragestellungen möglich. Für intermetallische Phasen kann bereits der erste Schritt zu einer experimentellen Herausforderung werden [14]. Oftmals geprägt durch starke Quadrupolwechselwirkung erstrecken sich selbst NMR-Signale des Zentralüberganges über Frequenzbereiche > 1 MHz und sind durch *Wideline*-Experimenten nicht ohne Verzerrungen der Linienform detektierbar. Zudem kann ein Auflösen überlagerter NMR-Signalbeiträge des Gesamtsignals schwierig bis gar unmöglich sein (Kapitel 3.2, S. 24). Eine endliche Messzeit mit vertretbarem experimentellen Aufwand motivieren die Automatisierung der Messprozesse. Hierfür wurden im Rahmen dieser Arbeit am MPI CPfS und an der RWTH in Kooperation mit der Firma *NMR Service GmbH* (Erfurt/DE) spezielle Probenkopfsysteme und zugehörige Software für automatisierte orientierungsabhängige Frequenz-*Sweep*- und *Wideline*-NMR-Messungen entwickelt. Im Folgenden wird die Funktionsweise dieser sogenannten *Automatic Tuning Matching Goniometer* (ATMG) Probenkopfsysteme zusammengefasst (Kapitel 4.1, S. 40) [15]. Es schließen sich Ausführungen zur Präzision und Empfindlichkeit des Systems an (Kapitel 4.2, S. 41). Für diese Evaluierungen erfolgten NMR-Messungen an BaGa_2 [12] und $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ [77] als Referenzsubstanzen. Die Diskussion der Untersuchungen fasst Möglichkeiten des ATMG-Probenkopfsystems zusammen und spiegelt das experimentelle Pendant der theoretischen Ausführungen zur Kristallitorientierung intermetallischer Phasen wider (Kapitel 3.3, S. 27). Somit soll auch ein leichter Einstieg in die Diskussion weiterer Ergebnisse aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit gegeben werden.

4.1 Funktionsweise

Die Funktionsweise des ATMG-Probenkopfsystems liegt in einem Zusammenspiel des Probenkopfes mit dem NMR-Spektrometer begründet. Hierbei werden zwei Komponenten miteinander verknüpft: Der Probenkopf mit Steuereinheit und zugehöriger Software sowie das NMR-Spektrometer und dessen Software (Abb. 4.1). Am Fuße des ATMG-Probenkopfes befinden sich zwei piezoelektrische Motoren, deren Gestänge mit einem Kondensator für das Tuning bzw. das Matching des Schwingkreises verbunden sind. Des Weiteren lässt sich mit Hilfe eines dritten piezoelektronischen Motors das Goniometer am oberen Ende des Probenkopfes bewegen. Alle Motoren sind mit der ATMG-Steuerbox verbunden. Diese wird über einen PC mit entsprechender Software bedient. Einerseits sind somit manuelle Einstellungen des Schwingkreises und Goniometers möglich.

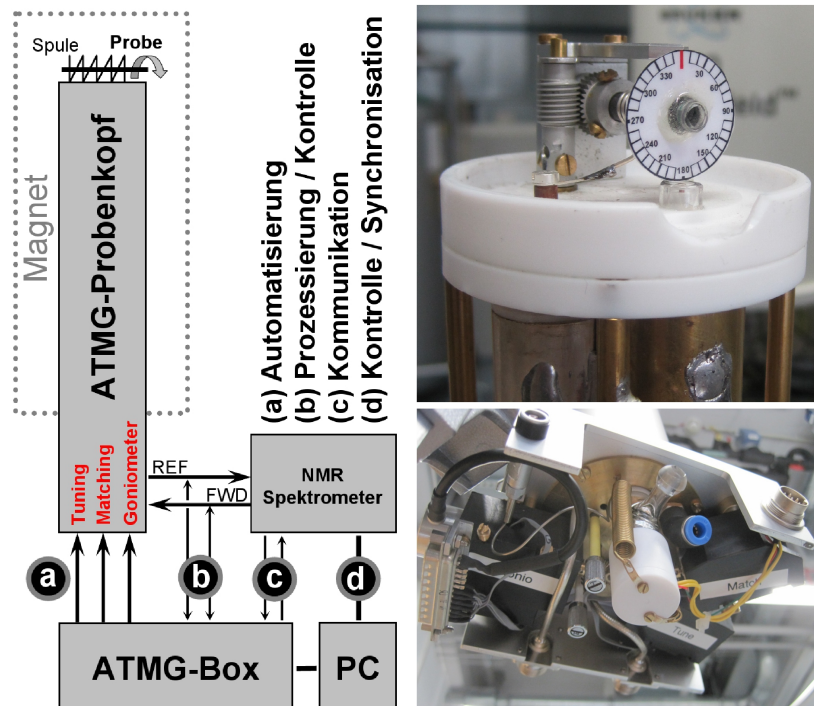


Abbildung 4.1: Links: Zusammenspiel der Komponenten des ATMG-Probenkopfsystems. Rechts: Probenkopf des ATMG-Systems unter Herausstellung des Goniometers mit eingebaute orientierter Pulverprobe (oben) sowie der Unterseite des Probenkopfes (unten).

Andererseits erlaubt die Auswertung von gesendeter (FWD) zu reflektierter (REF) Leistung bei einer gewünschten Einstrahlfrequenz automatisierte Variationen. Über Spannungsspitzen-Signale zwischen der ATMG-Steuerbox und dem NMR-Spektrometer gelingt eine Abstimmung dieser Hardware-Komponenten. Eine entsprechende Präambel im Pulsprogramm synchronisiert dieses Zusammenspiel. Im Anhang findet sich eine Dokumentation, in der sowohl die Installation und Bedingung der Software als auch die Umsetzung von NMR-Experimenten und deren Datenauswertung zusammengefasst sind (Kapitel 9.2, S. 185).

4.2 Evaluierung des Probenkopfsystemes

Publizierte Ergebnisse der genutzten Referenzverbindungen BaGa_2 [12] sowie $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ [77] werden zu Beginn der folgenden Kapitel 4.2.1 bzw. Kapitel 4.2.2 zunächst zusammengefasst. Dies soll ein Verständnis der Ausführungen dieser Arbeit ohne weiterführendes Literaturstudium ermöglichen.

4.2.1 ^{71}Ga -NMR-Untersuchungen an BaGa_2

Die intermetallische Phase BaGa_2 kristallisiert in einer Variante des AlB_2 -Strukturtyps in Raumgruppe $P6/mmm$ mit einer leichten Wellung der Ga-Schichten [12]. Ga(3b)-Atome mit Ga-Ga-Abständen von 2,56 Å innerhalb der (001)-Ebene bilden graphitähnliche Schichten. Diese sind entlang der c -Achse gestapelt (Kapitel 1, Abb. 1.4d, S. 7). Aufgrund der Ga-Punktlagensymmetrie $\bar{6}m2$ resultiert ein Asymmetrieparamter $\eta_\Delta = \eta_Q = 0$.

Im Einflussbereich eines äußeren Magnetfeldes findet eine parallele Ausrichtung der (001)-Ebene der BaGa_2 -Kristallite zu B_0 statt. Die Hauptkomponente des EFGs ist somit für $\chi = 0^\circ$ senkrecht zum orientierenden Magnetfeld B_{or} ausgerichtet (Kapitel 3.3, S. 27) [12]. Für die Evaluierung des ATMG-Probenkopfsystems dient die Auswertung der ^{71}Ga -NMR-Signale des Zentralüberganges von BaGa_2 als Modellverbindung für den Fall $V_{ZZ} \perp B_{or}$ mit $\eta = 0$. Orientierungsabhängige ^{71}Ga -*Wideline*-NMR-Messungen an BaGa_2 im Bereich $0^\circ \leq \chi \leq 180^\circ$ und $0^\circ \leq \chi \leq 90^\circ$ in Magnetfeldern von 9,40 T bzw. 11,74 T zeigen in Abhängigkeit des Winkels χ die typische Entwicklung der NMR-Signal-Linienform (Abb. 4.2).

In einem Winkelbereich von $0^\circ \leq \chi \leq 50^\circ$ nimmt die spektrale Breite der Signale zu, woran sich zwischen $50^\circ \leq \chi \leq 90^\circ$ signifikante Veränderungen der Signal-Linienform anschließen. Die Messungen in einem Magnetfeld von 9,40 T im Bereich zwischen $90^\circ \leq \chi \leq 180^\circ$ zeigen den rückläufigen Trend dieser Entwicklung der NMR-Signal-Linienform (Abb. 4.2 links). Orientierungen der Probe von $\chi = 0^\circ$ bzw. $\chi = 180^\circ$ führen zu identischen Linienformen. Die redundanten NMR-Messungen von Probenorientierungen zwischen $0^\circ \leq \chi \leq 90^\circ$ und $90^\circ \leq \chi \leq 180^\circ$ wurden durchgeführt, um die Genauigkeit der Winkeleinstellung des Goniometers zu ermitteln.

Die Anpassung der Datensätze mit literaturbekannten NMR-spektroskopischen Parametern für BaGa_2 ist zufriedenstellend möglich (Tab. 4.1, S. 48). Für die

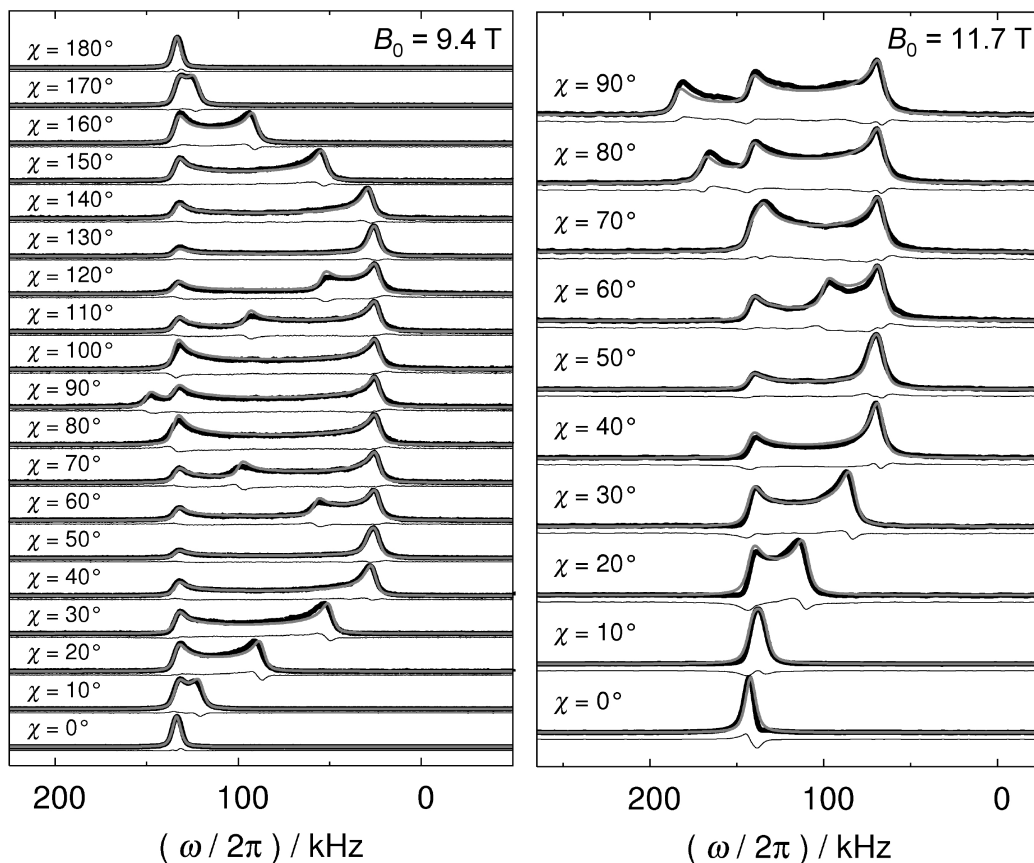


Abbildung 4.2: Orientierungsabhängige ^{71}Ga -NMR-Signale des Zentralüberganges von BaGa_2 . In Schwarz sind die experimentellen Daten, in Grau die Anpassungen sowie mit dünnen schwarzen Linien die Differenzkurven dargestellt.

Anisotropie der Signalverschiebung wird ein um circa 30 ppm größerer Wert im Vergleich zu den Literaturdaten bestimmt. Dieser Parameter manifestiert sich in NMR-Signal-Linienform-Simulationen vor allem im Abstand der hochfrequenten Signalmaxima bei einer Orientierung von $\chi = 90^\circ$. Um diesbezüglich bei der experimentellen Datenerfassung Verzerrungen der Linienform durch eine zu hohe Güte des Schwingkreises ausschließen zu können, wurden exemplarisch für $\chi = 90^\circ$ ^{71}Ga -*Wideline*-NMR-Messungen mit einer Ag(Cu)- und einer Manganin-Spule sowie eine Frequenz-*Sweep*-NMR-Messung durchgeführt. Die qualitativ identischen NMR-Signalformen dieser Messungen sind in Abbildung 4.3 zusammengefasst. Die Parameter für deren Anpassung unterscheiden sich innerhalb des Fehlers nicht (Tab. 4.1, S. 48).

Das ATMG-Probenkopfsystem ermöglicht in *Wideline*-NMR-Messungen mit leistungsstarken kurzen Pulsen unter Verwendung einer Ag(Cu)-Spule die ver-

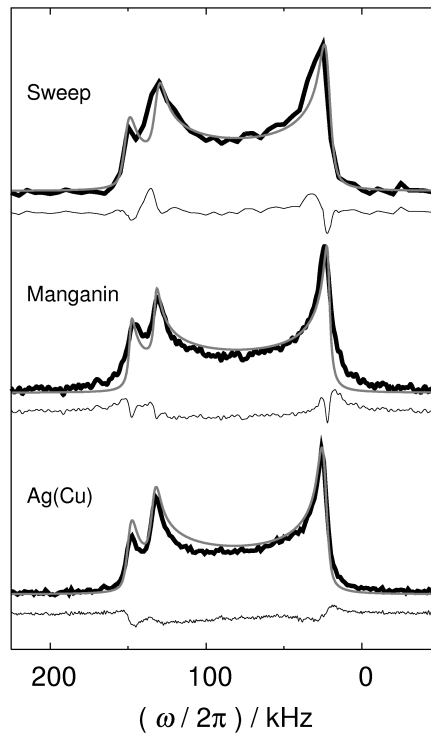


Abbildung 4.3: ^{71}Ga -NMR-Signale ($B_0 = 9,40 \text{ T}$) von BaGa_2 bei $\chi = 90^\circ$. In Schwarz sind die experimentellen Daten, in Grau die Anpassungen sowie mit dünnen schwarzen Linien die Differenzkurven dargestellt.

zerrungsfreie Erfassung von NMR-Signalen, die sich bis zu einem Frequenzbereich von maximal 200 kHz erstrecken. Somit spiegelt die konsistente Bestimmung eines größeren Wertes für die Anisotropie der Signalverschiebung in BaGa₂ anhand automatisierter orientierungsabhängiger Messungen die große Präzision unter gleichzeitigem Ausnutzen der Redundanz der Datensätze wider.

Die Genauigkeit der Winkeleinstellung wurde experimentell und in Simulationen geprüft. Diese zeigen, dass Abweichungen der Orientierung für $\chi = 0^\circ$ bzw. 180° einerseits in einer leichten Verschiebung des Signals resultieren. In Winkelbereichen von $10^\circ \leq \chi \leq 70^\circ$ bzw. $110^\circ \leq \chi \leq 170^\circ$ ist andererseits ein signifikanter Einfluss auf die Linienform festzustellen. Den ersten Punkt greift ein Vergleich der ⁷¹Ga-NMR-Signalmaxima nach Messungen (a) bei perfekter $\chi = 0^\circ$ Orientierung während des zwölfstündigen Aushärtens der Probe im Magnetfeld mit (b) dem Signal bei einer Orientierung von $\chi = 180^\circ$ nach automatisierten Winkeleinstellungen in Schritten von $\Delta\chi = 10^\circ$ auf (Abb. 4.4a und Abb. 4.4b). Die Signale weisen identische Linienformen und Halbwertsbreiten auf, wobei das Signal für $\chi = 180^\circ$ im Maximum um +240 Hz bezüglich der perfekten Orientierung verschoben ist. Ein Verstellen des Goniometers um -180° und die entsprechende ⁷¹Ga-NMR-Messung zeigt, dass die so erhaltene Orientierung von $\chi \approx 0^\circ$ noch um +160 Hz bezüglich der perfekten Orientierung verschoben ist (Abb. 4.4c). Weitere Veränderungen dieser Orientierung um $\pm 1^\circ$ haben einen minimalen Einfluss auf die Verschiebung des Signalmaximums, welche noch +80 Hz beträgt. Somit resultiert eine Genauigkeit der Winkeleinstellung von $\pm 1^\circ$ für das ATMG-Probenkopfsystem. Für optimale Messbedingungen muss eine zu untersuchende Probe neu im Magnetfeld ausgehärtet werden und anschließend alle orientierungsabhängigen Messungen durchgeführt werden. Als praktischer Tipp bleibt festzuhalten, dass einmal aus dem Probenkopf entfernte, magnetisch ausgerichtete Proben anhand der Winkelscheibe nachträglich auf $\pm 1^\circ$ genau erneut eingebaut werden können. Anhand von Testmessungen und Signalverschiebungen von maximal +160 Hz bezüglich der entsprechenden perfekten $\chi = 0^\circ$ Orientierung ist dabei eine Optimierung möglich.

Die Berücksichtigung einer Genauigkeit der Winkeleinstellung von $\pm 1^\circ$ wurde durch die Verwendung unterschiedlicher Modelle bei der Anpassung der orientierungsabhängigen ⁷¹Ga-NMR-Signale bei $B_0 = 9,40$ T von BaGa₂ für $90^\circ \leq \chi \leq$

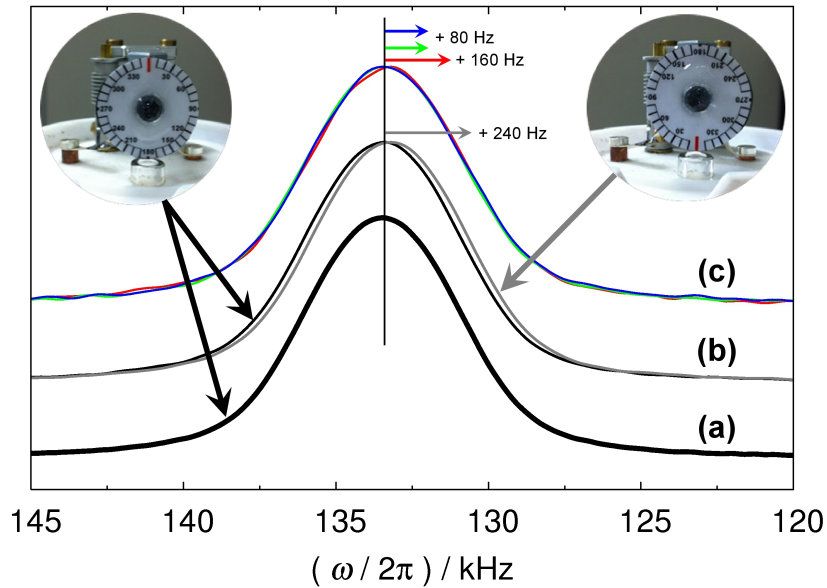


Abbildung 4.4: ^{71}Ga -NMR-Signale ($B_0 = 9,40\text{ T}$) des Zentralüberganges einer magnetisch ausgerichteten Pulverprobe von BaGa_2 . Zudem sind Fotos der Probe mit Winkelscheibe gezeigt. (a) Perfekte $\chi = 0^\circ$ Orientierung. (b) Vergleich der $\chi = 0^\circ$ mit der $\chi = 180^\circ$ Orientierung nach automatisierten $\Delta\chi = 10^\circ$ Winkeleinstellungen. (c) Von $\chi = 180^\circ$ auf $\chi = 0^\circ$ verstellte Probenausrichtung (rot) sowie eine Berücksichtigung von $\pm 1^\circ$ bei diesen Einstellungen (grün bzw. blau).

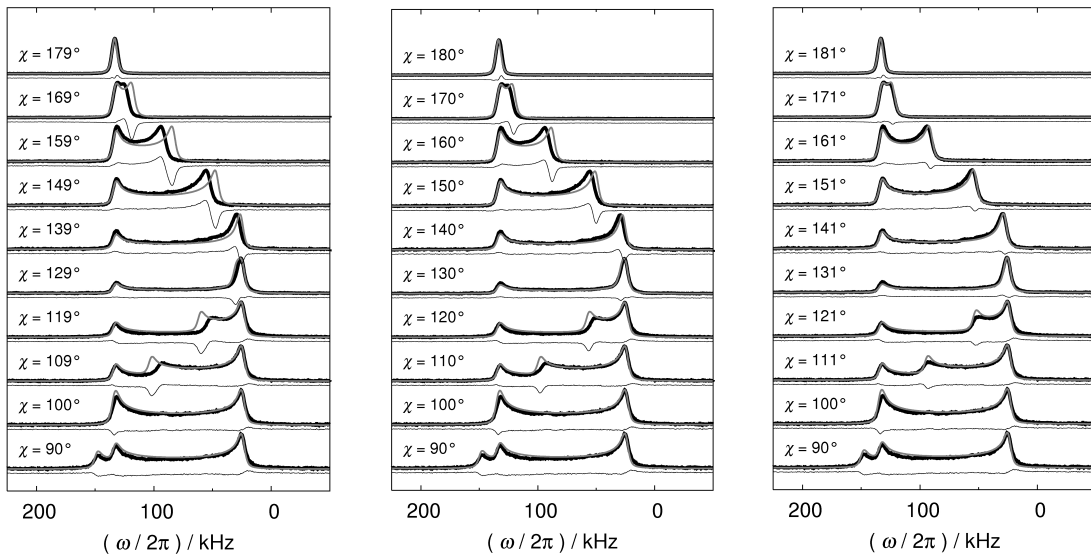


Abbildung 4.5: Orientierungsabhängige ^{71}Ga -NMR-Signale ($B_0 = 9,40\text{ T}$) des Zentralüberganges von BaGa_2 im Bereich $90^\circ \leq \chi \leq 180^\circ$. In Schwarz sind die experimentellen Daten, in Grau die Anpassungen sowie mit dünnen schwarzen Linien die Differenzkurven dargestellt.

180° bestätigt (Abb. 4.5). Die Messungen gingen von einer perfekten $\chi = 0^\circ$ Orientierung aus, welche in $\Delta\chi = 10^\circ$ Schritten bis $\chi = 180^\circ$ automatisiert lief. Die entsprechenden experimentellen und simulierten Daten für $110\pm 1^\circ \leq \chi \leq 180\pm 1^\circ$ sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Anhand der Differenzkurven der jeweiligen Anpassungen wird ersichtlich, dass zufriedenstellende Ergebnisse nur unter Berücksichtigung einer Abweichung von $+1^\circ$ für $\chi \geq 110^\circ$ erzielt werden. Das ATMG-Probenkopfsystem zeigt demnach im Rahmen dieser Untersuchung eine leichte Überdrehung der angestrebten Orientierung im soeben definierten Bereich. Dieser wurde ausschließlich im Rahmen der Evaluierung des Probenkopfsystems gemessen. Für entsprechende Auswertungen reicht ein Datensatz von $0^\circ \leq \chi \leq 90^\circ$ aus, um die maximale Information an orientierungsabhängiger NMR-Signal-Linienformentwicklung zu erhalten. In diesem Bereich kommt eine Überdrehung des Goniometers nicht zum Tragen.

Ein Vergleich der ^{71}Ga -NMR-Signal-Linienform einer regulären gegenüber einer magnetisch ausgerichteten Pulverprobe mit $\chi = 90^\circ$ Orientierung von BaGa_2 zeigt anschaulich das simultane Auftreten von NMR-Wechselwirkungsbeiträgen der Quadrupolkopplung und NMR-Signalverschiebung (Abb. 4.6, siehe hierzu auch Kapitel 3.1, S. 18). Das Ausnutzen der Orientierungsabhängigkeit für die Entfaltung der Wechselwirkungsbeiträge und NMR-Parameterbestimmung soll an diesem Beispiel diskutiert werden. Die NMR-Signale sind geprägt von starker Quadrupolwechselwirkung sowie von Anisotropie der Signalverschiebung (Tab. 4.1, S. 48).

Die PAS dieser Wechselwirkungen sind für BaGa_2 identisch orientiert. Die Frequenzen und Intensitätsmaxima des Zentralüberganges eines regulären Pulversignales sind somit durch die Lage der entsprechenden Hauptachsen der Wechselwirkungstensors der Quadrupolkopplung $V_{XX;YY;ZZ}$ sowie der Anisotropie der NMR-Signalverschiebung $\Delta_{XX;YY;ZZ}$ bei deren entsprechenden Resonanzfrequenzen bestimmt. Hierbei sind die Hauptkomponenten des Wechselwirkungstensors V_{ZZ} bzw. Δ_{ZZ} konventionsgemäß am stärksten positiv verschoben.

Ein Beitrag der Anisotropie der Signalverschiebung manifestiert sich in einer hochfrequenten Schulter des NMR-Signals der regulären Pulverprobe von BaGa_2 (Abb. 4.6, oben). Maßgeblich verändert sich hingegen die NMR-Signal-Linienform in diesem Frequenzbereich für eine magnetisch ausgerichtete Pulver-

probe von BaGa_2 in einer Orientierung von $\chi = 90^\circ$ (Abb. 4.6, unten). Die schwache Schulter der regulären Pulverprobe ist nun als ausgeprägtes Signalmaximum der hochfrequenten Seite des Signales zu erkennen. Ferner wird durch diesen Beitrag der spektrale Bereich des Gesamtsignals um circa 10 kHz verbreitert, was vor allem in den orientierungsabhängigen ^{71}Ga -NMR-Messungen zwischen $50^\circ \leq \chi \leq 140^\circ$ deutlich wird (Abb. 4.2, S. 42).

Ein Blick auf die $\chi = 90^\circ$ Orientierung zeigt ein über die maximale spektrale Breite von 10 – 160 kHz reichendes NMR-Signal mit einem deutlich ausgeprägten hochfrequenten Signalmaximum bei circa 150 kHz. Dieser Sachverhalt liegt im simultanen Auftreten der elektrischen und magnetischen Wechselwirkungen in BaGa_2 begründet. Bisher wurde zumeist eine Probenorientierung und somit eine Orientierung der Hauptkomponente des EFG diskutiert. Ein Zustand von $V_{ZZ} \perp B_{or}$ bedingt bei identischer Orientierung der PAS aber auch eine senkrechte Orientierung der Hauptkomponente der Anisotropie der Signalverschiebung $\Delta_{ZZ} \perp B_{or}$. Ein Drehen der Probe zu $\chi = 90^\circ$ maximiert die Häufigkeit von Kristallorientierungen mit $V_{ZZ} \parallel B_0$ und $\Delta_{ZZ} \parallel B_0$. Entsprechend intensiver wird

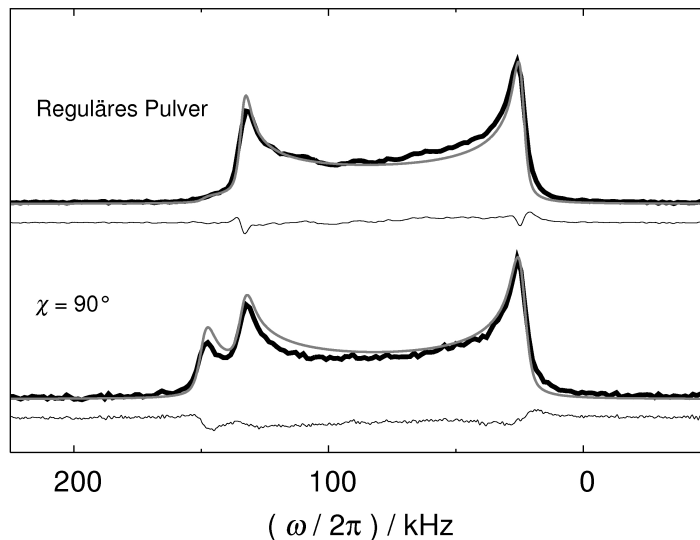


Abbildung 4.6: ^{71}Ga -NMR-Signale ($B_0 = 9,40 \text{ T}$) des Zentralüberganges einer zu $\chi = 90^\circ$ orientierten sowie einer regulären Pulverprobe von BaGa_2 . In Schwarz sind die experimentellen Daten, in Grau die Anpassungen sowie mit dünnen schwarzen Linien die Differenzkurven dargestellt.

Tabelle 4.1: NMR-spektroskopische Parameter von BaGa_2 anhand von ^{71}Ga -NMR-Untersuchungen mit dem ATMG-Probenkopfsystem bei $B_0 = 9,40$ T und $B_0 = 11,74$ T sowie unter Verwendung verschiedener Spulenmaterialien im ersteren Fall. Die Messungen erfolgten an regulären (RP) sowie im Magnetfeld ausgerichteten (χ) Pulverproben.

B_0 / T	11,74	11,74	9,40	9,40	9,40	9,40
Orientierung	RP	$0^\circ \leq \chi \leq 90^\circ$	$0^\circ \leq \chi \leq 180^\circ$	$\chi = 90^\circ$	$\chi = 90^\circ$	RP
Spulenmaterial	Ag	Ag	Ag(Cu)	Manganin	<i>Sweep</i>	Ag(Cu)
Δ_{iso} / ppm	840(10)	838(10)	852(10)	840(10)	840(10)	854(10)
Δ_{aniso} / ppm	340(10)	370(10)	370(10)	376(10)	395(10)	370(10)
η_Δ	0	0	0	0	0	0
$V_{ZZ} / 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$	4,48(4)	4,53(4)	4,50(4)	4,53(4)	4,53(4)	4,50(4)
η_Q	0	0	0	0	0	0
Referenz	[12]	Abb. 4.2		Abb. 4.3		Abb. 4.6

das NMR-Signal bei dieser Resonanzfrequenz. Ein Ausnutzen der orientierungsabhängigen NMR-Signal-Linienformen ermöglicht eine genauere Bestimmung der Anisotropie der Signalverschiebung für BaGa_2 als dies durch Messungen am regulären Pulver möglich ist (Tab. 4.1).

4.2.2 ^{63}Cu -NMR-Untersuchungen an $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$

$\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ kristallisiert im CuAl_2 -Strukturtyp in Raumgruppe $I4/mcm$ [89]. Kovalent gebundene, sich durchdringende graphitähnliche Al- 6^3 -Netze sind über Cu–Al–Cu-Dreizentrenbindungen mit linearen Cu-Strängen verknüpft. Durch Cu-Fehlstellen wird in $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ ein Homogenitätsbereich von $0.012 \leq x \leq 0.059$ realisiert [77, 89]. ^{63}Cu -NMR-Untersuchungen an $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ mit $x = 0.025$ belegen das Vorhandensein von zwei Cu-Umgebungen mit einem dreifach größeren Wert des EFGs für Cu(A) im Vergleich zu Cu(B) [77]. Eine parallele Orientierung von V_{ZZ} zum Magnetfeld wird beschrieben. Aufgrund der Punktlagensymmetrie der Cu-Atome besitzt $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ einen Asymmetrieparameter von $\eta_\Delta = \eta_Q = 0$. Im Rahmen der Evaluierung des ATMG-Probenkopfsystemes dient $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ als Modellverbindung für den Fall $V_{ZZ} \parallel B_{or}$ mit $\eta = 0$.

^{63}Cu -*Wideline*-NMR-Messungen (ATMG) des Zentralüberganges einer orientierten Pulverprobe von $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ mit $x = 0.025$ im Bereich $0 \leq \chi \leq 180^\circ$ zeigen

zwei NMR-Signale mit deutlich unterschiedlichen Intensitäten (Abb. 4.7). Die Signale können den Cu(A)- bzw. Cu(B)-Umgebungen in der Kristallstruktur zugewiesen werden und weisen in Abhängigkeit der Probenorientierung eine deutliche Verschiebung von $\Delta_{\text{iso}}^{A;B}$ bei gleichbleibender NMR-Signal-Linienform auf. Dieser Verlauf bestätigt eine $V_{ZZ} \parallel B_{or}$ Orientierung. Die Signalmaxima konnten in Abhängigkeit der Orientierung über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit jeweils zwei Pseudo-Voigt-Funktionen bestimmt werden (Tab. 4.2 und Abb. 4.7).

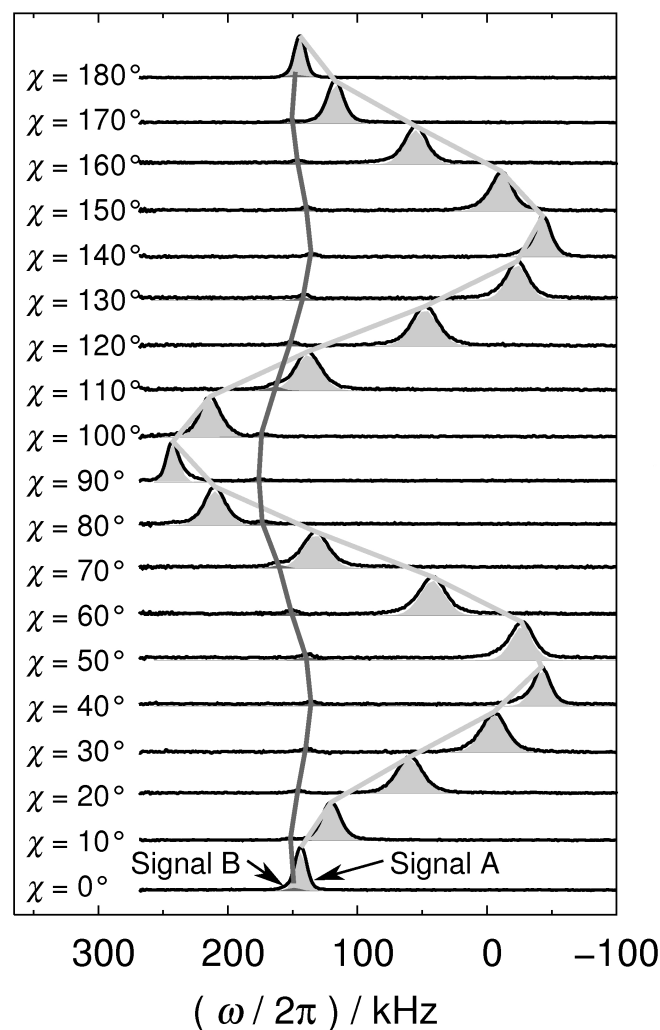


Abbildung 4.7: Orientierungsabhängige ^{63}Cu -NMR-Signale ($B_0 = 9,40 \text{ T}$) des Zentralüberganges von $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ für $0 \leq \chi \leq 180^\circ$. Experimentelle Daten in Schwarz, Anpassungen der Cu(A)- und Cu(B)-Signale in Hell- bzw. Dunkelgrau. Orientierungsabhängiger Verlauf der Signalmaxima mit hell- bzw. dunkelgrauen Linien.

Tabelle 4.2: NMR-Signalverschiebungen Δ_{iso} der Cu(A)- und Cu(B)-Signale von $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ aus orientierungsabhängigen ^{63}Cu -NMR-Messungen ($B_0 = 9,40$ T). Die Genauigkeit der Winkeleinstellung beträgt $\Delta\chi = \pm 1^\circ$. In Klammern ist die einfache Standardabweichung der LS-Anpassungen angegeben.

$\chi/^\circ$	Δ_{iso}^A / kHz	Δ_{iso}^B / kHz	$\chi/^\circ$	Δ_{iso}^A / kHz	Δ_{iso}^B / kHz
0	143,46(1)	149,1(2)	100	213,60(5)	173,8(4)
10	120,22(7)	151,6(7)	110	138,09(3)	163,2(2)
20	59,60(4)	146,3(3)	120	47,75(4)	151,6(3)
30	-5,34(5)	140,0(4)	130	-23,22(4)	142,0(4)
40	-42,07(4)	135,8(3)	140	-43,11(3)	135,8(3)
50	-26,68(6)	139,5(5)	150	-10,93(4)	139,6(3)
60	42,21(5)	150,9(4)	160	55,07(2)	146,2(3)
70	132,31(4)	160,2(3)	170	117,12(2)	150,6(3)
80	210,01(2)	173,4(2)	180	144,30(1)	147,9(2)
90	242,31(6)	176,1(7)			

Anhand einer Anpassung des Verlaufs von $\Delta_{\text{iso}}^{A;B}$ gegenüber χ über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate und unter Verwendung der Frequenzverteilung für elektrische und magnetische Wechselwirkungen im Falle von $V_{ZZ} \parallel B_{or}$ konnten für die Cu(A)- und Cu(B)-Umgebungen in $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ deren NMR-spektroskopische Parameter bestimmt werden (Abb. 4.8 und Tab. 4.3).

Auch die Vorgabe von keinerlei Restriktionen für den Asymmetrieparameter und den EFG während der Anpassungen führte zu $\eta_\Delta = \eta_Q = 0$ und $V_{ZZ}^A \approx 3 \cdot V_{ZZ}^B$. Die Sensitivität des EFG auf die Unterschiede in den lokalen Cu-Bindungsverhältnissen wird somit widerspiegelt und die publizierten Werte der Quadrupolwechselwirkung innerhalb der zweifachen Standardabweichung bestätigt (Tab. 4.3) [77]. Die Auswertung der ^{63}Cu -NMR-Daten des ATMG-Probenkopfsystems ermöglicht zudem die Bestimmung der Wechselwirkungsparameter der NMR-Signalverschiebung (Tab. 4.3). Die Cu(B)-Umgebung weist im Vergleich zu Cu(A) einen circa 200 ppm größeren Wert von Δ_{iso} sowie mit $\Delta_{\text{aniso}}^B = -77(10)$ ppm einen deutlich negativen Wert für die Anisotropie der NMR-Signalverschiebung. Eine weitere Interpretation diese Ergebnisse ist nur mit Hilfe von quantenmechanischen

Tabelle 4.3: NMR-spektroskopische Parameter der Cu(A)- und Cu(B)-Umgebungen von $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ aus orientierungsabhängigen ^{63}Cu -NMR-Messungen. Es sind sowohl die publizierten Werte aus [77] als auch die Daten dieser Arbeit aufgeführt ($B_0 = 9,40$ T).

	Signal Cu(A)		Signal Cu(B)	
	Ref. [77] †	diese Arbeit	Ref. [77] †	diese Arbeit
$\Delta_{\text{iso}} / \text{ppm}$	-	1304(10)	-	1512(10)
$\Delta_{\text{aniso}} / \text{ppm}$	-	1,1(10)	-	-77(10)
η_{Δ}	0	0	0	0
C_Q / MHz	15,4(1)	15,0(1)	5,6(2)	5,0(2)
$V_{ZZ} / 10^{21} \text{Vm}^{-2}$	2,90(4)	2,82(4)	1,05(4)	0,95(4)
η_Q	0	0	0	0

† $C_Q = \frac{V_{ZZ} \cdot e \cdot Q}{h}$ mit $Q(^{63}\text{Cu}) = -22,0 \text{ fm}^2$ [82, 83], $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

Rechnungen möglich. Diese sind für Verbindungen mit metallischer Leitfähigkeit derzeit noch nicht zugänglich [14]. Im Rahmen laufender Anstrengungen zu dieser Problematik werden zukünftige Analysen aber auch hierzu weitere Schlussfolgerungen aus einem Vergleich von Experiment und Theorie ermöglichen [66, 90].

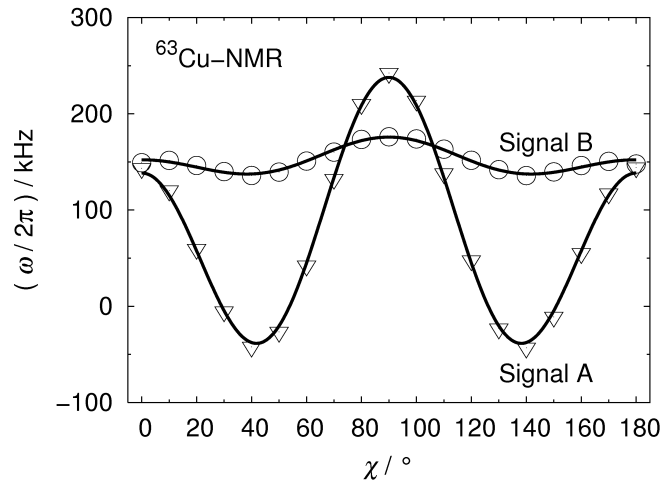


Abbildung 4.8: Maxima der orientierungsabhängigen NMR-Signalverschiebungen der ^{63}Cu -NMR-Signale A (Dreiecke) und B (Kreise) von $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ ($B_0 = 9,40$ T). Zusammenfassung der NMR-Parameter dieser Anpassungen in Tabelle 4.3.

4.3 Zusammenfassung

Das ATMG Probenkopfsystem ermöglicht *Wideline*- und *Frequenz-Sweep*-NMR-Experimente unter automatisierter Einstellung der Probenorientierung. Die Genauigkeit des Goniometers ist hierbei $\pm 1^\circ$. Bei einer nachträglichen Einstellung der $\chi = 0^\circ$ Probenorientierung kann diese über Δ_{iso} auf circa 80 Hz genau justiert werden. In *Wideline*-NMR-Experimenten mit kurzen intensiven Pulsen (1,5 – 2,5 μs) unter Verwendung von Ag-, Ag(Cu)- oder auch Manganin-Spulen sind NMR-Signale mit Frequenzverteilungen bis zu 200 kHz ohne Verzerrungen der Linienform messbar. Im Zweifelsfall ermöglichen *Frequenz-Sweep*-NMR-Experimente unter Verwendung selektiver Pulse (50 – 100 μs) und geringer Leistung ein Prüfen der NMR-Signal-Linienform. Für spektrale Bereiche > 400 kHz sind ausschließlich *Frequenz-Sweep*-NMR-Experimente sinnvoll.

Die in Abhängigkeit des Experimentes schnelle automatisierte Messung einer großen Basis an NMR-Daten hoher Qualität ist für die Entfaltung breiter, sich überlagernder NMR-Signale unerlässlich. Das automatisierte Einstellen der Probenorientierung bietet im Vergleich mit bisweilen manuellen Winkelbestimmungen höhere Genauigkeit. Die resultierende NMR-Datenqualität führte im Rahmen der Evaluierung des ATMG-Probenkopfsystems zur Verfeinerung von Δ_{aniso} für BaGa_2 sowie einer erstmaligen Parameterbestimmung der $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ NMR-Signalverschiebung.

5 Das System Ca–Ga

im Bereich > 66 At.-% Ga

Im Ga-reichen Bereich des Systems Ca–Ga zwischen 66,7–80,0 At.-% Ga werden die intermetallischen Phasen CaGa_2 , CaGa_{2+x} , Ca_3Ga_8 sowie CaGa_4 beschrieben (Anhang, Kapitel 9.3, Abb. 9.5, S. 213) [38, 91, 92]. Diese zeigen eine große Flexibilität der Ga-Bindigkeit für diesen verhältnismäßig schmalen Konzentrationsbereich (Abb. 5.1). CaGa_2 und CaGa_4 repräsentieren die binären Verbindungen mit dem geringsten und höchsten Ga-Gehalt innerhalb dieses Bereiches und weisen keinen Homogenitätsbereich auf.

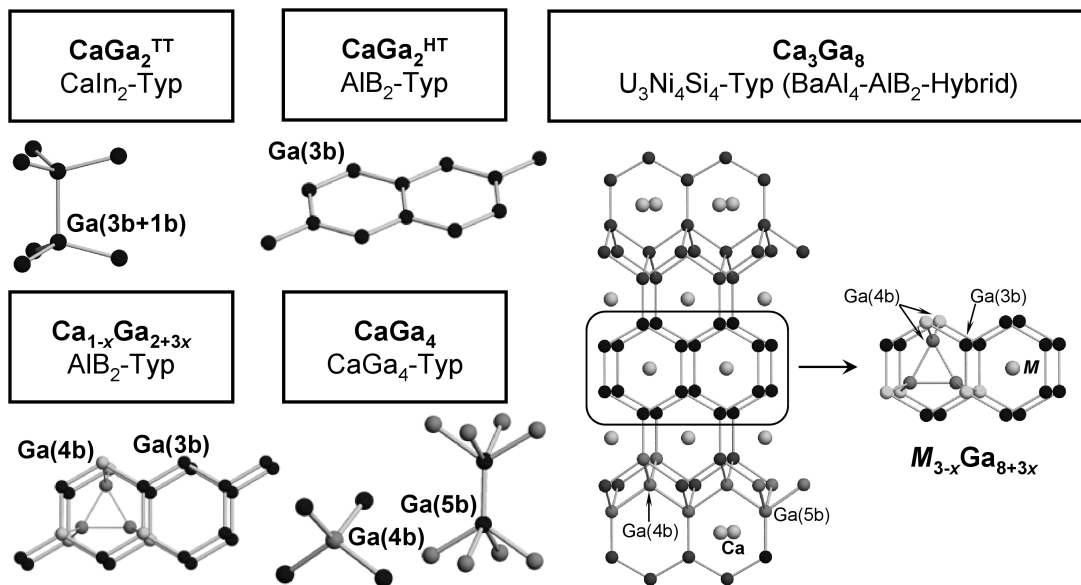


Abbildung 5.1: Ga-Bindigkeit in $\text{CaGa}_2^{\text{TT}}$, $\text{CaGa}_2^{\text{HT}}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$, CaGa_4 sowie Ca_3Ga_8 . Die Herausstellung des AlB_2 -Strukturteils von Ca_3Ga_8 zeigt die Ga-Umgebungen für $M_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}$.

CaGa_2 schmilzt bei 990°C kongruent und zeigt bei 597°C einen reversiblen Phasenübergang vom CaIn_2 - in den AlB_2 -Strukturtyp (Abb. 1.1c+d, S. 6) [12]. Die Ga-Bindungssituation ändert sich von Ga(3b+1b) der Tieftemperatur- hin zu Ga(3b)-Atomen der Hochtemperaturmodifikation (Abb. 5.1). CaGa_4 kristallisiert in einer monoklin verzerrten Variante des BaAl_4 -Strukturtyps (Abb. 1.1e, S. 6) [13]. Ga(4b)- und Ga(5b)-Atome bauen eine polyanionische Gerüststruktur auf, in welche die Ca-Atome eingebunden sind (Abb. 5.1). Bei 680°C wird eine reversible Phasenumwandlung gefolgt von einer peritektischen Zersetzung beschrieben [13]. CaGa_{2+x} kristallisiert in einer Substitutionsvariante des AlB_2 -Strukturtyps [38] und muss chemische sinnvoller als $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ formuliert werden [92–95]. Dreieckige Ga_3 -Einheiten substituieren die Ca-Atome und führen zu Ga(3b)- und Ga(4b)-Umgebungen (Abb. 5.1). Dieses Substitutionsmuster ist auch für YbGa_{3-x} [96], $\text{Eu}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ [97] sowie $\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ [98] bekannt. Eine binäre Variante des $\text{U}_3\text{Ni}_4\text{Si}_4$ -Strukturtyps, die als Hybrid des BaAl_4 - mit dem dem AlB_2 -Typs verstanden werden kann, wird für Ca_3Ga_8 beschrieben [38, 99]. Im AlB_2 -Strukturteil ist in Anlehnung zu $\text{Eu}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ [100] und $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ [101] eine Substitution durch Ga_3 -Einheiten sowie eine Formulierung als $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ naheliegend (Abb. 5.1) [92].

NMR-spektroskopische Studien der komplexen Ga-Bindungssituation in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ (Kapitel 5.2.3, S. 77) und $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ (Kapitel 5.3.2, S. 90) sind Schwerpunkte dieses Kapitels. Vorherige Untersuchungen zu Kristallstruktur und Existenzbereich sind hierbei notwendig und werden diskutiert.

5.1 Synthese

Die Einwaage der Edukte (Tab. 2.1, S. 9) erfolgte entsprechend der angestrebten nominellen Zusammensetzung in Ta-Ampullen mit Durchmessern von acht, zehn bzw. zwölf Millimetern und einer Länge von circa drei Zentimetern. Diese wurden im Lichtbogenofen mit einem Deckel verschweißt. Um eine vollständige Umsetzung der Elemente zu gewährleisten, erfolgte ein Aufheizen bis 1100°C im Hochfrequenzofen sowie ein fünfminütiges Halten der Probe bei dieser Temperatur. Im Induktionsfeld konnte diese mit Hilfe eines Pyrometers (optischer Infrarot-Temperatursensor mit Laserzielhilfe) indirekt auf $\pm 50^\circ\text{C}$ bestimmt werden. Um

einer Oxidation der Ta-Ampullen bei hohen Temperaturen entgegenzuwirken, wurden diese für die thermische Nachbehandlung in evakuierte Quarzglasampullen eingeschmolzen. Für die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes wurden Probenansätze zu $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ im Muffelofen folgenden Temperaturprogrammen mit anschließendem Abschrecken unter gleichzeitigem Aufbrechen der Quarzglasampullen in Eiswasser (Eiswasserquenchen, EWQ) unterworfen: zwei Wochen bei 880 °C oder zwei Wochen bei 750 °C oder zwei Wochen bei 750 °C mit anschließendem Abkühlen auf 500 °C in fünf Stunden und dortigem Tempern für drei Wochen. Ansätze zu $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ wurden entsprechend bei 600 °C fünf Wochen thermisch behandelt und anschließend in Eiswasser abgeschreckt. Hierbei sollte der über die Wärmebehandlung eingestellte Gleichgewichtszustand erhalten werden, um gezielt Proben verschiedener Zusammensetzung einer Isotherme des Phasendiagrammes Ca–Ga untersuchen zu können.

5.2 Die intermetallische Phase $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$

Erste Untersuchungen zu $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ gehen auf BRUZZONE et al. zurück, die als Ga-reichere Nachbarphase von CaGa_2 die intermetallische Phase CaGa_{2+x} mit $0.1 \leq x \leq 0.4$ beschreiben. Diese kristallisiert in einer Substitutionsvariante des AlB_2 -Strukturtyps (Anhang, Kapitel 9.3, Abb. 9.5, S. 213) [38]. Die Eingrenzung des Homogenitätsbereiches ist über eine Auswertung von Röntgenpulverdaten möglich. Anhand eines Einkristalls der Zusammensetzung CaGa_{2+x} mit $x = 0.36(5)$ gelang die Verfeinerung der Kristallstruktur in Raumgruppe $P6/mmm$. Die Ausbildung des AlB_2 -Strukturtyps sowie des Homogenitätsbereiches werden anhand einer Substitution der Ca-Atome auf Wyckoff-Lage 1a durch eine zusätzliche, vollständig besetzte Ga-Position auf Wyckoff-Lage 6l erklärt. Über die geometrische Form des Substituenten wird keine Aussage getroffen, wobei die teilweise Substitution der Ca-Atome mit aus der Punktlagensymmetrie resultierenden Sechsecken von Ga-Atomen strukturchemisch nicht sinnvoll ist. Es ergeben sich hierbei Ga–Ga-Abstände, die deutlich zu kurz für die Ausbildung einer Bindung sind. In Anlehnung an die Substitutionsmuster von YbGa_{3-x} [96], $\text{Eu}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ [97] sowie $\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ [98] konnte gezeigt werden, dass CaGa_{2+x} strukturchemisch sinnvoller als $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ zu formulieren ist [92–95]. Dreie-

ckige Ga_3 -Einheiten substituieren die Ca-Atome, wodurch Ga(3b)-, Ga(4b)- und Ga(4b')-Umgebungen in der Kristallstruktur resultieren (Abb. 5.2, links). Eine leichte Wellung der Ga(3b)–Ga(4b')-Schichten der Substitutionsvariante des AlB_2 -Strukturtyps wird für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ beschrieben [92–94].

Bei höheren Substitutionsgraden wird für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ das Ausbilden einer Überstruktur berichtet [92, 94, 95]. In Abhängigkeit des Substitutionsgrades sind bisher zwei Überstrukturmodelle des AlB_2 -Typs für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}^{(\text{ÜS})}$ beschrieben: eine Strukturlösung in Raumgruppe $P6/mmm$ mit $a' = \sqrt{3}a$ und $c' = c$ sowie in Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit $a' = 3a$ und $c' = 2c$ [95]. Eine ähnliche Überstruktur wie im zweiten Fall ist für YbGa_{3-x} mit $x = 0.36(5)$ bekannt [96]. Hierbei wird eine Überstruktur des AlB_2 -Typs in Raumgruppe $P6/mmm$ mit $a' = 3a$ und $c' = 2c$ beschrieben, in der die Yb-Schichten in (001) teilweise geordnet durch trigonale Ga_3 -Einheiten substituiert werden (Abb. 5.2, rechts). In Bezug auf die Überstruktur von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ bestehen derzeit noch Unstimmigkeiten im Sinne einer konsistenten Vereinbarung der Formelschreibweise bzgl. des x -Wertes anhand der Besetzungen von Ca- bzw. Ga-Atomlagen der Kristallstrukturverfeinerungen. Des Weiteren zeigen Vergleiche der anhand literaturbekannter Kristallstrukturmodelle berechneten Röntgenpulverdiffraktogramme mit experimentellen Pulverdaten einphasiger Proben von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ Unstimmigkeiten bzgl. der Reflexanzahl und -intensitäten.

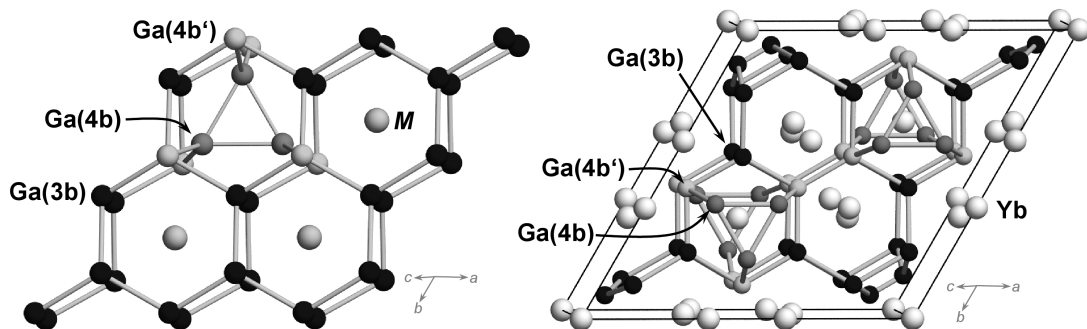


Abbildung 5.2: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $M_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $M = \text{Eu}$, Sr bzw. Ca (links) sowie YbGa_{3-x} mit $x = 0.36(5)$ (rechts). Ga–Ga-Bindungen sind mit dicken grauen Linien sowie die Elementarzelle von YbGa_{3-x} mit dünnen schwarzen Linien gezeichnet.

5.2.1 Kristallstruktur

Für die Untersuchung der Kristallstruktur von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ gelang es von Proben der nominellen Zusammensetzung mit $x = 0.069$ und $x = 0.091$, die bei $750\text{ }^\circ\text{C}$ getempert und nachließend in Eiswasser abgeschreckt wurden, Einkristalle zu isolieren. Des Weiteren wurden Einkristalle von Proben untersucht, die bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ ($x = 0.115$) bzw. $750\text{ }^\circ\text{C}$ ($x = 0.135$) thermische nachbehandelt und anschließend sehr langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt wurden.

5.2.1.1 Basisstruktur - $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$ und $x = 0.091$

Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ gelingt in einer vom AlB_2 -Strukturtyp abgeleiteten Substitutionsvariante in Raumgruppe $P6/mmm$ mit $a = 4,3201(2)\text{ \AA}$ und $c = 4,3266(4)\text{ \AA}$ für $x = 0.069$ sowie $a = 4,3233(2)\text{ \AA}$ und $c = 4,3341(4)\text{ \AA}$ für $x = 0.091$ (Tab. 5.1, Tab. 5.2). Neben den Ca-Atomen auf Wyckoff-Position $1a$ sowie den Ga(3b)-Atomen der hexagonalen Schichten in (001) auf Wyckoff-Position $4h$ müssen für die Strukturlösung zwei weitere kristallographische Lagen eingeführt werden (Tab. 5.3). Zunächst eine Ga-Lage auf Wyckoff-Position $6l$, deren Besetzung mit der der Ca-Atome verknüpft ist sowie eine weitere Ga-Position auf $4h$, die mit einer Beeinflussung der Auslenkung der hexagonalen Ga(3b)-Schichten in der (001)-Ebene in Zusammenhang steht (Tab. 5.3).

Ausgehend von einer AlB_2 -Zelle ist die Verfeinerung der Elektronendichte sowohl mit einer isotropen ($R_1(x = 0.069) = 0,200$ bzw. $R_1(x = 0.091) = 0,200$) als auch anisotropen ($R_1(x = 0.069) = 0,073$ bzw. $R_1(x = 0.091) = 0,058$) Auslenkung der Atome nicht akzeptabel. Auch unter Berücksichtigung einer anisotropen Verteilung ist die Elektronendichte der Ca-Atome auf $1a$ kugelförmig. Für die Ga(3b)-Atome auf $4h$ zeigt sich mit $U_{11} = U_{22} \ll U_{33}$ eine deutliche Anisotropie. Diese Verhältnisse bestätigen sich in allen Verfeinerungen. In hexagonaler Anordnung um die Ca-Position der (001)-Ebene sind bei Verwendung der AlB_2 -Zelle für die Verfeinerung deutlich Bereiche mit hoher Restelektronendichte ersichtlich. Durch das Einführen der weiteren Ga-Lage auf $6l$ können diese in allen weiteren Schritten der Verfeinerung angepasst werden. Hierbei würden Ga-Ga-Abstände benachbarter Positionen des Hexagons von circa $1,5\text{ \AA}$ resultieren.

Tabelle 5.1: Röntgen-Einkristalldatensammlung und -bearbeitung sowie Parameter der Strukturverfeinerung für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$.

Summenformel aus Verf.	$\text{Ca}_{0.929(2)}\text{Ga}_{2.216(8)}$ $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.07(1)$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	191,36
Kristallgröße / mm	$0,025 \cdot 0,025 \cdot 0,120$
Kristallfarbe	grau
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6/mmm$ (Nummer 191)
a / Å (Pulver)	4,3201(2)
c / Å (Pulver)	4,3266(4)
V_{EZ} / Å ³	69,93(1)
Anzahl Formeleinheiten Z	1
Diffraktometer	Rigaku R-Axis Spider
Detektor	Image Plate
λ / Å	0,56087 (AgK_α)
μ (AgK_α) / mm^{-1}	11,80
$\rho_{\text{ber.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4,54
T / K	293(2)
2θ max. / °	79,64
	$-8 \leq h \leq 7, -9 \leq k \leq 7, -9 \leq l \leq 7$
Gemessene Reflexe	1222
Unabhängige Reflexe	211
R_{int}	0,014
Beobachtete Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$	175
Anzahl der Parameter	10
$R_1(F_o > 4\sigma(F_o))/R_1$ (alle Daten)	0,016/0,021
$wR_2(F_o > 4\sigma(F_o))/wR_2$ (alle Daten)	0,032/0,033
<i>Goodness of Fit</i> (GooF)	1,12
Restelektronendichte (Loch / Peak) e / Å ⁻³	-0,840/0,527

Tabelle 5.2: Röntgen-Einkristalldatensammlung und -bearbeitung sowie Parameter der Strukturverfeinerung für $Ca_{1-x}Ga_{2+3x}$ mit $x = 0.091$.

Summenformel aus Verf.	$Ca_{0.910(3)}Ga_{2.270(8)}$ $Ca_{1-x}Ga_{2+3x}$ mit $x = 0.09(1)$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	194,74
Kristallgröße / mm	0,010 · 0,060 · 0,070
Kristallfarbe	grau
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6/mmm$ (Nummer 191)
a / Å (Pulver)	4,3233(2)
c / Å (Pulver)	4,3341(4)
V_{EZ} / Å ³	70,16(1)
Anzahl Formeleinheiten Z	1
Diffraktometer	Rigaku R-Axis Spider
Detektor	Image Plate
λ / Å	0,56087 (AgK_{α})
μ (AgK_{α}) / mm^{-1}	12,04
$\rho_{ber.}$ / $g \cdot cm^{-3}$	4,61
T / K	293(2)
2θ max. / °	64,66
	$-7 \leq h \leq 6, -8 \leq k \leq 8, -6 \leq l \leq 8$
Gemessene Reflexe	945
Unabhängige Reflexe	125
R_{int}	0,041
Beobachtete Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$	123
Anzahl der Parameter	10
$R_1(F_o > 4\sigma(F_o))/R_1$ (alle Daten)	0,020/0,021
$wR_2(F_o > 4\sigma(F_o))/wR_2$ (alle Daten)	0,036/0,036
<i>Goodness of Fit</i> (GooF)	1,16
Restelektronendichte	
(Loch / Peak) e / Å ⁻³	-0,624/0,660

Dieser Abstand ist im Vergleich mit dem mittleren Abstand in α -Ga sehr gering, so dass eine Besetzung benachbarter Positionen auszuschließen ist. Durch eine hälftige Besetzung des Hexagons resultieren unter Ausbildung von Ga_3 -Dreiecken sinnvolle Abstände von circa 2,6 Å (Abb. 5.3). Interatomare Abstände zur ober- und unterhalb liegenden Ga(3b)-Schicht von circa 2,5 Å sprechen für das Ausbilden einer Bindung, woraus Ga(4b)-Atome der Ga_3 -Dreiecke resultieren. Die Auslenkungsparameter für Ga(4b) zeigen mit $U_{22} \approx U_{33} \approx 2 \cdot U_{11}$ eine deutliche Anisotropie ($R_1(x = 0.069) = 0,014$ bzw. $R_1(x = 0.091) = 0,017$). Unter Berücksichtigung der geringen Zahl von Elektronen, die Ga(4b) verglichen mit der Gesamtelektronenzahl beiträgt, erscheint es nicht sinnvoll für diese Atome anisotrope Auslenkung zu betrachten.

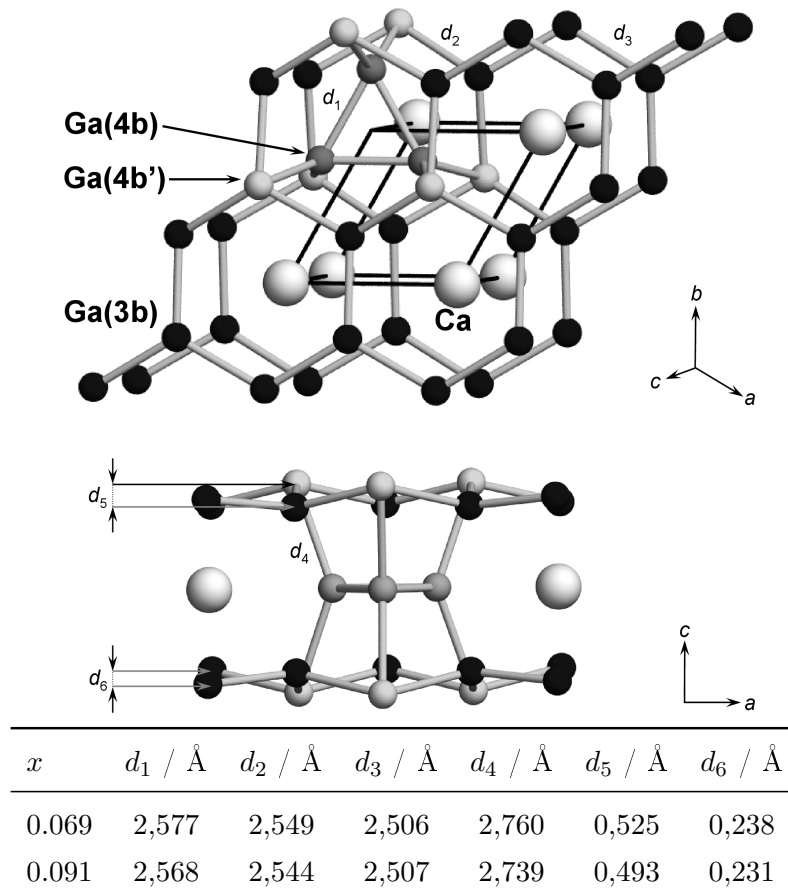


Abbildung 5.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$ und $x = 0.091$. Die Elementarzelle ist mit schwarzen Linien gezeichnet, interatomare Abstände (d_i) sind tabellarisch zusammengefasst.

Aufgrund dessen wurden die Ga(4b)-Atome in allen nachfolgenden Schritten unter Berücksichtigung isotroper Auslenkung verfeinert ($R_1(x = 0.069) = 0,020$ bzw. $R_1(x = 0.091) = 0,016$). Hierbei verbleibende Bereiche hoher Restelektro-
 nondichte ober- und unterhalb der Ga(3b)-Lage lassen sich durch das Einführen einer Splitlage unter isotroper Auslenkung beschreiben ($R_1(x = 0.069) = 0,062$ bzw. $R_1(x = 0.091) = 0,029$). Die hexagonalen Ga(3b)-Schichten in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ zeigen demnach eine Wellung von circa $0,2 \text{ \AA}$ (Abb. 5.3). Das Auftreten einer solchen Wellung ist auch für die intermetallischen Phasen SrGa_2 und BaGa_2 im AlB_2 -Strukturtyp bekannt [12]. Immer noch verbleibende Bereiche hoher Restelektro-
 nondichte ober- und unterhalb der Ga(3b)-Splitpositionen können durch das Einführen einer weiteren Splitlage, Ga(4b'), auf Wyckoff-Position $4h$ beschrieben werden (Tab. 5.3, Tab. 5.4), die ebenfalls isotrop verfeinert wird ($R_1(x = 0.069) = 0,016$ bzw. $R_1(x = 0.091) = 0,020$). Diese stärkere Auslenkung der Ga-
 Atome in Bezug auf die Ga(3b)-Schichten resultiert durch das Ausbilden einer Bindung zu den Ga(4b)-Atomen der Ga_3 -Dreiecke im Abstand von circa $2,7 \text{ \AA}$ (Abb. 5.3).

5.2.1.2 Überstruktur - $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.115$ und $x = 0.135$

Ab $x \geq 0.115$ kommt es zu einem Ausordnen der Ga_3 -Dreiecke in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ unter Ausbildung einer Überstruktur. Die Lösung und Verfeinerung zweier Datensätze mit $x = 0.115$ sowie $x = 0.135$ ist erfolgreich in einer Substitutionsvariante der AlB_2 -Zelle mit $a' = \sqrt{3}a$ und $c' = c$ in Raumgruppe $P6/mmm$ möglich (Tab. 5.5, Tab. 5.6). Die Ca-Lage auf Wyckoff-Position $1a$ spaltet in zwei Positionen $1a$ sowie $2c$ auf. In Folge der Symmetriereduktion findet sich die Ga(3b)-Lage der Basisstruktur auf Wyckoff-Lage $12n$ der Überstruktur wieder (Tab. 5.7). Die Ga_3 -Dreiecke können durch das Einführen von zwei ($x = 0.115$) bzw. einer ($x = 0.135$) weiteren kristallographischen Ga-Lage auf $6j$ ($6l$) beschrieben werden (Tab. 5.7).

Die Verfeinerung ist unter Berücksichtigung isotroper Auslenkung für Ca1, Ca2 sowie der Ga-Atome auf $12n$ gut möglich. Für letztere führt eine Beschreibung durch Splitlagen zu sehr guten Anpassungen der Elektronendichte. Die Ga-Atome der hexagonalen Schichten in (001) weisen somit eine Wellung von circa $0,3 \text{ \AA}$ auf (Abb. 5.4).

Tabelle 5.5: Röntgen-Einkristalldatensammlung und -bearbeitung sowie Parameter der Strukturverfeinerung für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.115$.

Summenformel aus Verf.	$\text{Ca}_{2.652(5)}\text{Ga}_{7.044(17)}$ $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.12(1)$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	600,53
Kristallgröße / mm	$0,025 \cdot 0,030 \cdot 0,095$
Kristallfarbe	grau
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6/mmm$ (Nummer 191)
a / Å (Pulver)	7,4983(3)
c / Å (Pulver)	4,3446(3)
V_{EZ} / Å ³	211,53(3)
Anzahl Formeleinheiten Z	6
Diffraktometer	Rigaku AFC 7
Detektor	CCD SATURN 724+
λ / Å	0,71073 ($\text{MoK}\alpha$)
μ ($\text{MoK}\alpha$) / mm^{-1}	23,74
$\rho_{\text{ber.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4,71
T / K	295(2)
2θ max. / °	64,42
	$-6 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 10, -6 \leq l \leq 6$
Gemessene Reflexe	1934
Unabhängige Reflexe	180
R_{int}	0,037
Beobachtete Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$	152
Anzahl der Parameter	15
$R_1(F_o > 4\sigma(F_o))/R_1$ (alle Daten)	0,043/0,049
$wR_2(F_o > 4\sigma(F_o))/wR_2$ (alle Daten)	0,110/0,112
<i>Goodness of Fit</i> (GooF)	1,12
Restelektronendichte (Loch / Peak) e / Å ⁻³	-0,948/1,577

Tabelle 5.6: Röntgen-Einkristalldatensammlung und -bearbeitung sowie Parameter der Strukturverfeinerung für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.135$.

Summenformel aus Verf.	$\text{Ca}_{2.621(6)}\text{Ga}_{7.140(18)}$ $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.13(1)$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	602,11
Kristallgröße / mm	$0,015 \cdot 0,060 \cdot 0,080$
Kristallfarbe	grau
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6/mmm$ (Nummer 191)
a / Å (Pulver)	7,5029(4)
c / Å (Pulver)	4,3448(4)
V_{EZ} / Å ³	211,89(4)
Anzahl Formeleinheiten Z	6
Diffraktometer	Rigaku AFC 7
Detektor	CCD SATURN 724+
λ / Å	0,71073 (Mo K_α)
μ (Mo K_α) / mm^{-1}	23,80
$\rho_{\text{ber.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4,72
T / K	295(2)
2θ max. / °	67,04
	$-11 \leq h \leq 7, -11 \leq k \leq 10, -6 \leq l \leq 6$
Gemessene Reflexe	1996
Unabhängige Reflexe	195
R_{int}	0,043
Beobachtete Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$	162
Anzahl der Parameter	8
$R_1(F_o > 4\sigma(F_o))/R_1$ (alle Daten)	0,054/0,062
$wR_2(F_o > 4\sigma(F_o))/wR_2$ (alle Daten)	0,140/0,150
<i>Goodness of Fit</i> (GooF)	1,05
Restelektronendichte (Loch / Peak) e / Å ⁻³	-1,370/1,819

Tabelle 5.7: Wyckoff-Lagen, fraktionelle Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter in \AA^2 und Atomlagenbesetzungsfaktoren (*site occupancy factors, sof*) für $Ca_{1-x}Ga_{2+3x}$ mit $x = 0.115$ und $x = 0.135$.

Atom	Lage	x	y	z	U_{iso}	<i>sof</i>
Ca _{1-x} Ga _{2+3x} mit $x = 0.115$						
Ca1	1a	0	0	0	0,0135(7)	0,652(5)
Ga(4b) ^a	6j	0,1995(6)	x	0	0,0135(7)	0,165(2)
Ga(4b) ^b	6l	0,114(6)	$2x$	0	0,0135(7)	0,009(2)
Ca2	2c	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0,0136(6)	1,0
Ga(4b')	12n	-0,33302(8)	0	0,4643(3)	0,0087(5)	0,5
Ca _{1-x} Ga _{2+3x} mit $x = 0.135$						
Ca1	1a	0	0	0	0,0151(7)	0,621(6)
Ga(4b)	6j	0,1988(5)	x	0	0,0151(7)	0,190(3)
Ca2	2c	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0,0132(6)	1,0
Ga(4b')	12n	-0,33303(8)	0	0,4643(3)	0,0090(5)	0,5

Restelektronendichte in hexagonaler Anordnung um die Ca1-Position auf den Ecken der Elementarzelle kann durch die Einführung einer weiteren Ga-Lage auf Wyckoff-Position 6j unter Berücksichtigung isotroper Auslenkung beschrieben werden (Tab. 5.7). Bei hälftiger Besetzung der Atomlagen resultieren Ga-Ga-Abstände von circa 2,6 \AA , die für das Ausbilden einer Bindung sinnvoll sind. Dies führt zu Ga₃-Einheiten von Ga(4b)-Atomen, welche die Ca1-Atome auf den Ecken der Elementarzelle substituieren und entlang der *c*-Achse entgegengesetzt orientiert sind (Abb. 5.4). Zwischen den Ga₃-Einheiten und den Ga-Atomen der hexagonalen Schichten ist das Ausbilden einer Bindung bei Ga-Ga-Abständen von circa 2,5 \AA wahrscheinlich und führt zu Ga(4b')-Atomen. Die leichte Wellung dieser Schichten steht strukturellchemisch im Einklang mit einer Flexibilität in Bezug auf die komplexe Bindungssituation. Für $Ca_{1-x}Ga_{2+3x}$ mit $x = 0.115$ wird eine leichte Verdrehung der Ga₃-Einheiten auf den Ecken der Elementarzelle gefunden. Diese kann zufriedenstellend mit einer weiteren Ga(4b)^b-Lage auf Wyckoff-Position 6l beschrieben werden (Tab. 5.7), deren Besetzung verknüpft mit den Ga(4b)^a-Atomen auf 6j sowie den Ca1-Atomen verfeinert wird. Die Verdrehung

der Ga_3 -Dreiecke wird für $x = 0.135$ nicht gefunden (Abb. 5.4). Ursächlich hierfür ist sehr wahrscheinlich die mit 750°C um 250°C höhere Temperatur der thermischen Nachbehandlung der Probe, im Vergleich zu $x = 0.115$ mit 500°C . Der höhere Energieeintrag ermöglichte ein besseres Ordnen der Ga_3 -Dreiecke.

Ein Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$, $x = 0.091$, $x = 0.115$ und $x = 0.135$ zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den anhand der Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogrammen (Abb. 5.5). Auch die Berechnung der Kristallzusammensetzungen anhand der Atomlagenmultiplizitäten sowie -besetzungsfaktoren ist für alle Datensätze im Vergleich mit der nominellen Zusammensetzung zufriedenstellend möglich:

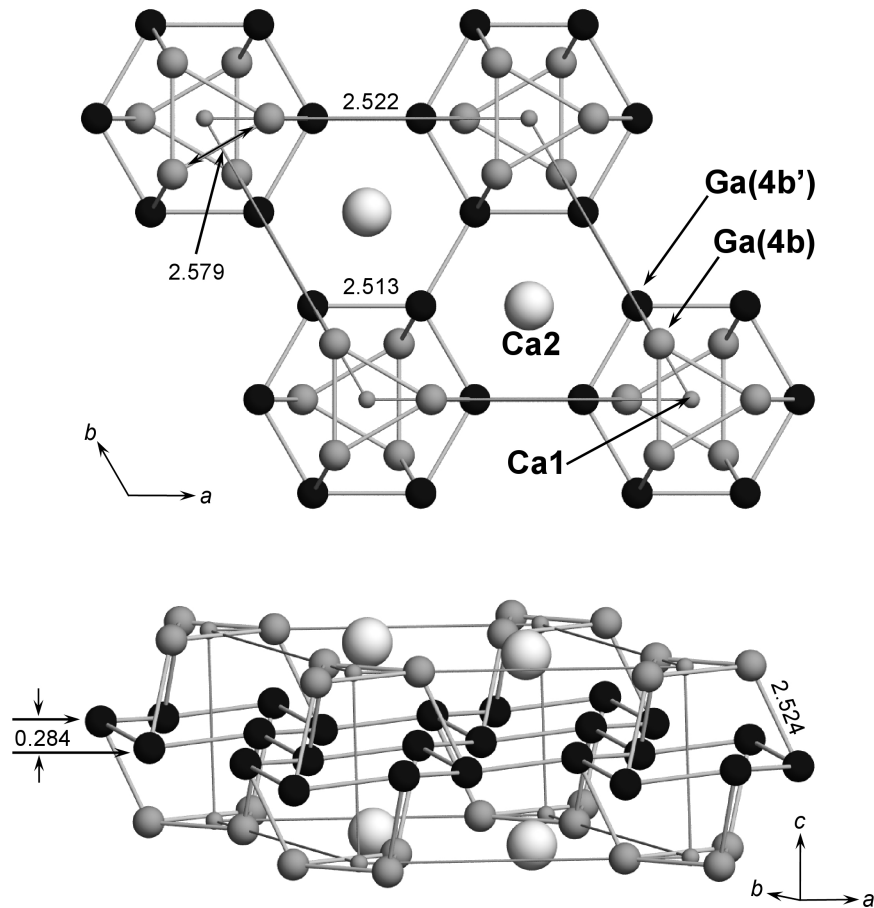


Abbildung 5.4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Überstruktur von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.135$. Die Elementarzelle ist mit grauen Linien gezeichnet. Alle interatomaren Abstände in Å.

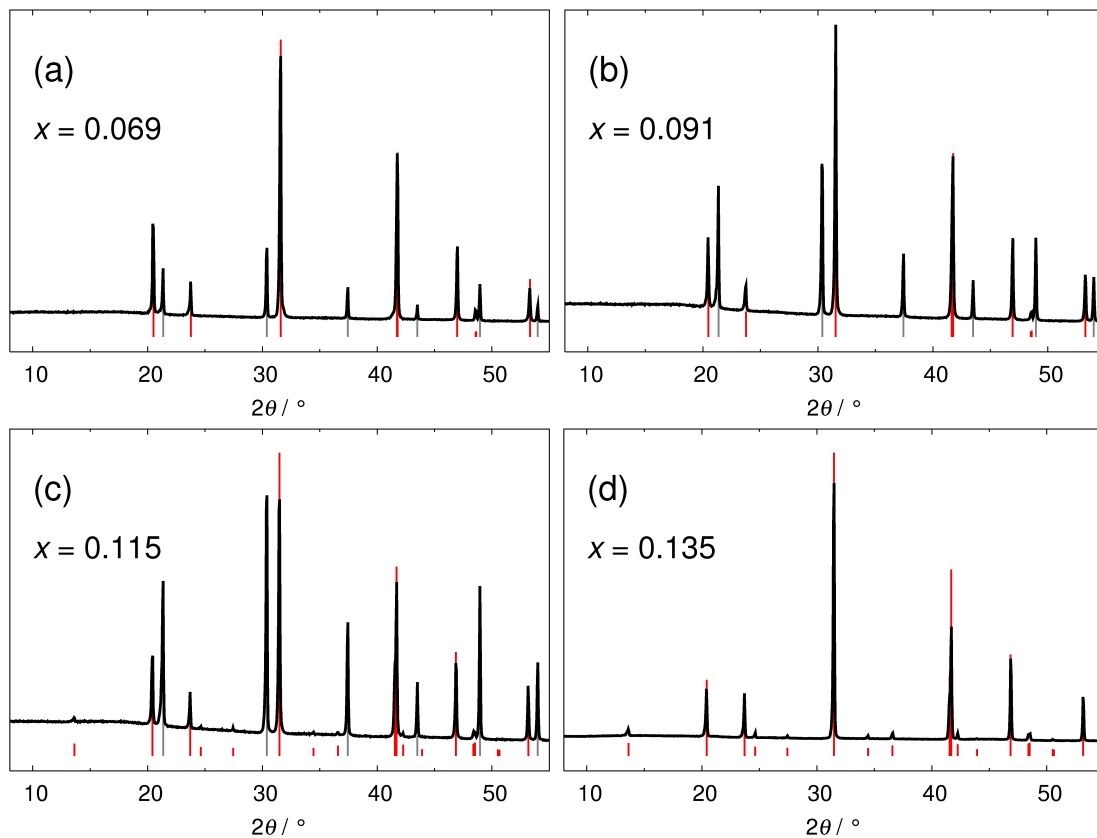


Abbildung 5.5: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. In Schwarz ist die Messung sowie in Rot das basierend auf den Röntgen-Einkristalluntersuchungen berechnete Diffraktogramm gezeigt. Reflexlagen des internen Standards LaB_6 sind in Grau angegeben.

$x = 0.069 \leftrightarrow 0.07(1)$, $x = 0.091 \leftrightarrow 0.09(1)$, $x = 0.115 \leftrightarrow 0.12(1)$ sowie $x = 0.135 \leftrightarrow 0.13(1)$. Weitere Details der Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen zu $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ sind im Anhang zusammengefasst (Kapitel 9.3.1, S. 214).

5.2.2 Existenzbereich

Im Rahmen der Untersuchungen zum Existenzbereich von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ wurden bei 880°C , 750°C sowie 500°C Ca–Ga-Proben mit Ga-Gehalten zwischen 69,23 – 74,50 At.-% Ga hergestellt (Kapitel 5.1). Entsprechend der nominellen Zusammensetzung kann ein x -Wert gemäß $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ berechnet werden (Anhang, Kapitel 9.6.1, Tab. 9.32, S. 256). Im Folgenden werden ein- und mehrpha-

sige Proben dieser Ansätze von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ stets durch in Anführungszeichen gesetzte x -Werte für mehrphasige Proben unterschieden.

5.2.2.1 Röntgenpulverdiffraktion und Gitterparameterbestimmungen

Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben des 880°C Ansatzes belegen die Einphasigkeit für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $0.056 \leq x \leq 0.069$ (Abb. 5.6). Bei geringeren Ga-Gehalten treten neben intensitätsstarken Reflexen von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ weitere schwache Reflexe mit vergleichsweise großen Halbwertsbreiten auf (Abb. 5.6, untere Einfügung). Diese lassen sich einer Minoritätsphase von $\text{CaGa}_2^{\text{HT}}$ geringer Kristallinität zuordnen. Aufgrund der verhältnismäßig geringen Abkühlrate des Abschreckens der Proben in Eiswasser ist für diese eine teilweise Umwandlung hin zu $\text{CaGa}_2^{\text{TT}}$ nicht auszuschließen und erklärt die signifikante Verbreiterung der Reflexe. Proben von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit „ $x \geq 0.082$ “ weisen Reflexe einer unbekanten kristallinen Nebenphase auf (Abb. 5.6, obere Einfügung). Die Reflexlagen stimmen nicht mit denen der Ga-reicheren Nachbarphasen $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ oder CaGa_4 überein. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um eine nicht identifizierbare Ta–Ga-Verbindung. Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben des 750°C Ansatzes belegen einphasige Proben für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $0.069 \leq x \leq 0.135$, wobei für $0.115 \leq x \leq 0.135$ Überstruktureffekte deutlich ersichtlich werden (Abb. 5.7). Intensitätsschwache breitere Reflexe von $\text{CaGa}_2^{\text{HT}}$ werden für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit „ $x \leq 0.056$ “ ersichtlich (Abb. 5.7, untere Einfügung). Im Bereich von „ $x \geq 0.145$ “ treten neben intensitätsstarken Basis- und Überstruktureffekten der Hauptphase $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ zudem Reflexe von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ auf (Abb. 5.7, obere Einfügung). Für die 500°C Ansätze lassen sich Proben der Zusammensetzung $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit „ $0.048 \leq x \leq 0.056$ “ Reflexe einer $\text{CaGa}_2^{\text{TT}}$ Minoritätsphase zuordnen (Abb. 5.8, untere Einfügung). Für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Proben von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $0.069 \leq x \leq 0.115$ wird röntgenographische Einphasigkeit gefunden. Ab einem x -Wert von $x = 0.110$ treten Überstruktureffekte von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ auf (Abb. 5.8).

Für die einphasigen Proben mit $0.056 \leq x \leq 0.069$ (880°C), $0.069 \leq x \leq 0.135$ (750°C) sowie $0.069 \leq x \leq 0.115$ (500°C) wird ein linearer Anstieg der Gitterparameter a und c gefunden, der die Ausbildung eines temperaturabhängigen Homogenitätsbereichs belegt (Abb. 5.9 sowie Anhang, Kapitel 9.6.1, S. 255).

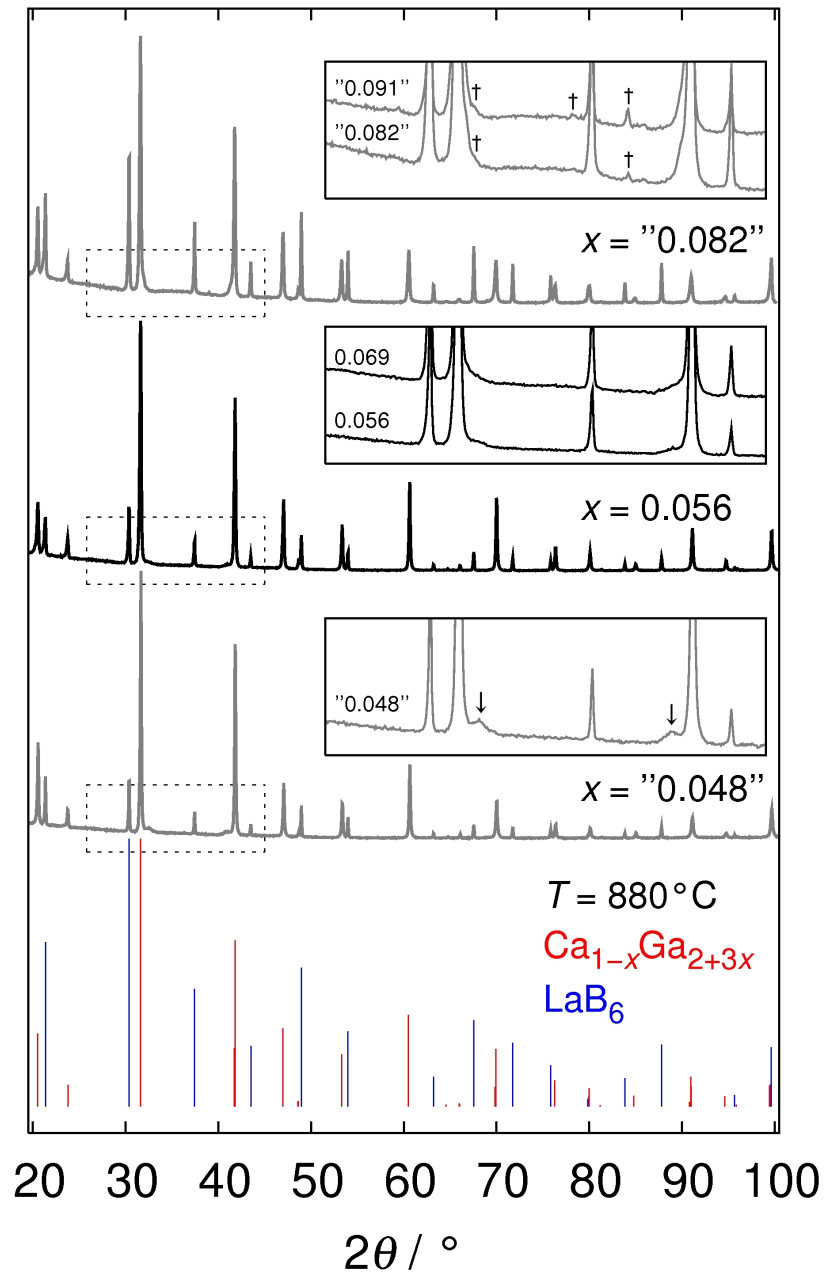


Abbildung 5.6: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ -Proben des 880°C Präparationsansatzes. Die Einschübe zeigen in der Intensität stark nach oben skalierte Reflexe im Bereich $25,8^\circ \leq 2\theta \leq 45,0^\circ$. Berechnete Reflexlagen von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ in der Basisstruktur sind Rot bzw. von LaB_6 in Blau gezeichnet. Die Diffraktogramme mehrphasiger Proben sind grau, die einphasiger Proben schwarz dargestellt. Nebenphasenreflexe von $\text{CaGa}_2^{\text{HT}}$ sind mit Pfeilen (\downarrow) bzw. für eine unbekannte Phase mit einem Kreuz (\dagger) markiert.

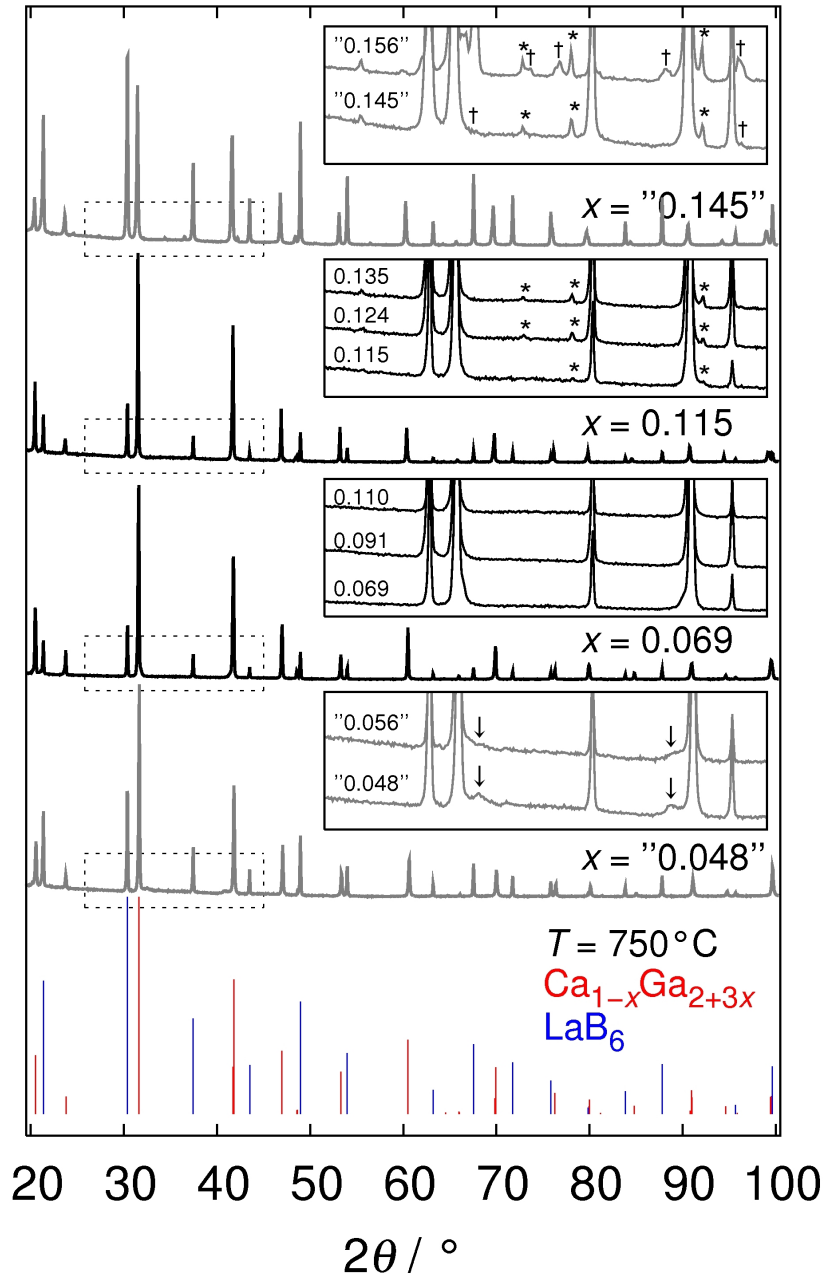


Abbildung 5.7: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ -Proben des 750°C Präparationsansatzes. Die Einschübe zeigen in der Intensität stark nach oben skalierte Reflexe im Bereich $25,8^\circ \leq 2\theta \leq 45,0^\circ$. Berechnete Reflexlagen von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ in der Basisstruktur sind Rot bzw. von LaB_6 in Blau gezeichnet. Die Diffraktogramme mehrphasiger Proben sind grau, die einphasiger Proben schwarz dargestellt. Überstruktureflexe von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ sind mit Sternen (*), Nebenphasenreflexe von $\text{CaGa}_2^{\text{HT}}$ mit Pfeilen (\downarrow) bzw. für $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit einem Kreuz (\dagger) markiert.

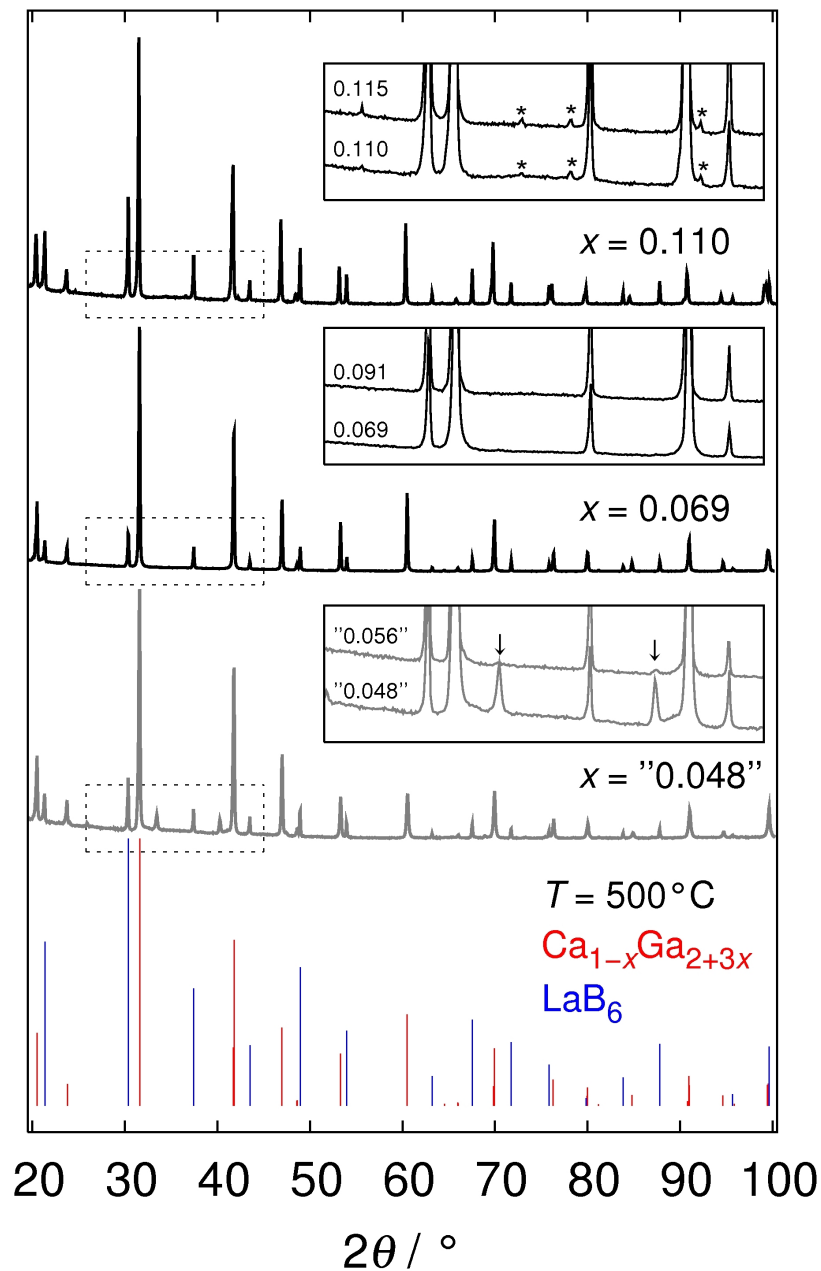


Abbildung 5.8: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ -Proben des 500°C Präparationsansatzes. Die Einschübe zeigen in der Intensität stark nach oben skalierte Reflexe im Bereich $25,8^\circ \leq 2\theta \leq 45,0^\circ$. Berechnete Reflexlagen von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ in der Basisstruktur sind Rot bzw. von LaB_6 in Blau gezeichnet. Die Diffraktogramme mehrphasiger Proben sind grau, die einphasiger Proben schwarz dargestellt. Überstrukturreflexe von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ sind mit Sternen (*) und Nebenphasenreflexe von $\text{CaGa}_2^{\text{TF}}$ mit Pfeilen (↓) markiert.

Die Erhöhung des Substitutionsgrades in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ führt zu einer Kristallstrukturaufweitung aufgrund des größeren Raumbedarfs der Ga_3 -Einheiten im Vergleich zu den Ca-Atomen. Zusätzliche Ga(4b)–Ga(4b')-Bindungen kompensieren offensichtlich nicht den eingebrachten Größeneffekt auf die Kristallstruktur (Abb. 5.3). Dies ist beispielsweise in der isotypen Phase $\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $0.0 < x \leq 0.056$ der Fall [94, 98]. Für diese wird ein linearer Anstieg für den Gitterparameter a neben einem Abfall für den c -Gitterparameter beschrieben.¹

¹ Daten zu $\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$, Prof. Dr. F. Haarmann, RWTH Aachen University (2013).

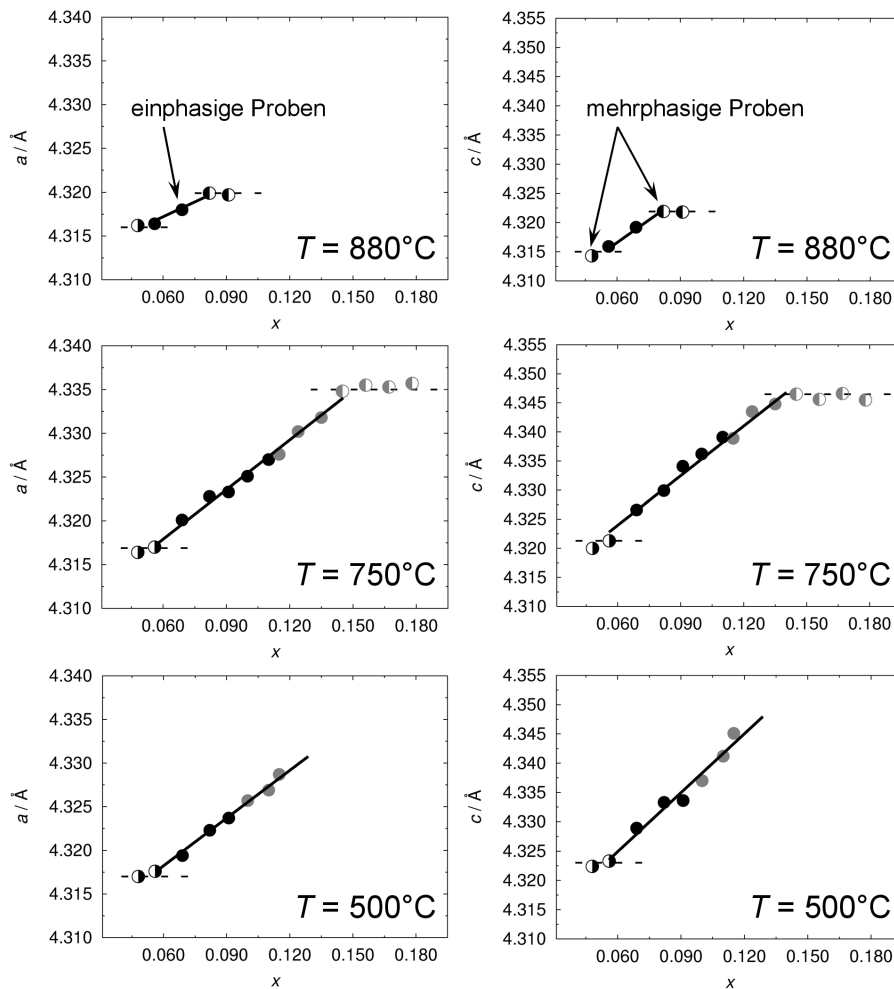


Abbildung 5.9: Verlauf der Gitterparameter a und c von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ in Raumgruppe $P6/mmm$. Indizierung der Pulverdaten in der Basisstruktur (schwarz) bzw. der Überstruktur (grau), zurückgerechnet auf die AlB_2 -Zelle ($a = a'/\sqrt{3}$ und $c' = c$).

5.2.2.2 Metallographische Untersuchungen und WDXS-Messungen

Lichtmikroskopische und Aufnahmen unter polarisiertem Licht sowie BSE-Aufnahmen der röntgenographisch einphasigen Proben von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ zeigen keine Kontrastunterschiede, die auf das Vorhandensein von Nebenphasen schließen lassen (Abb. 5.10 bis 5.12). Die Probenzusammensetzungen können anhand von WDXS-Messungen gut mit den Erwartungen anhand der nominellen Zusammensetzung bestätigt werden (Anhang, Kapitel 9.3.3, Tab. 9.29, S. 236). Eine Analyse der Differenzen von WDXS-Mess- zu Erwartungswert belegt Abweichungen von maximal $\pm 2,0\%$ für die Ca-Gehalte (Anhang, Abb. 9.12, S. 237). Für die Ga-Gehalte wird mit maximalen Abweichungen von circa neun Promille eine sehr gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie gefunden.

5.2.2.3 Thermoanalytische Untersuchungen

DTA-Aufheizkurven von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ zeigen ein schmales intensives Signal bei $890\text{ }^\circ\text{C}$, gefolgt von einem weniger intensiven Signal bei $930\text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 5.13). Diese Effekte lassen sich einer peritektischen Zersetzung der Phase zu CaGa_2 und der Schmelze zuschreiben (Abb. 5.14). Ein Aufschmelzen von CaGa_2 wird in einem intensitätsschwachen endothermen Signal bei $990\text{ }^\circ\text{C}$ deutlich (Abb. 5.13).

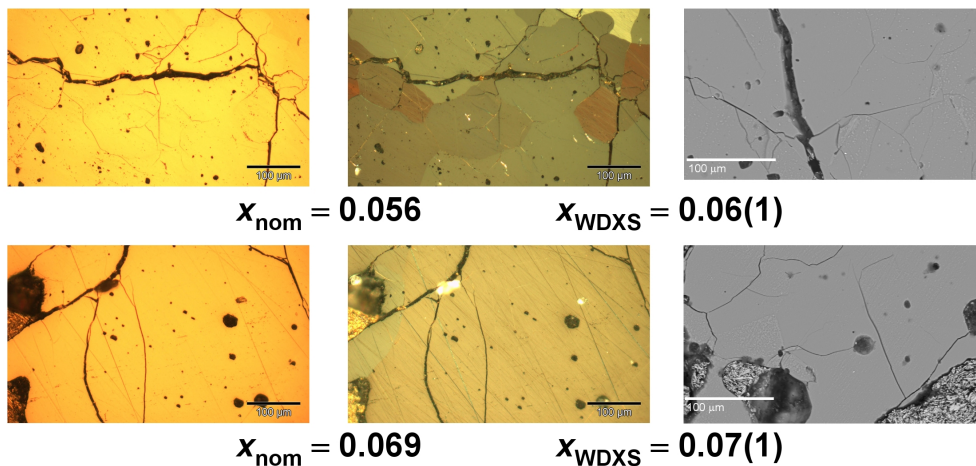


Abbildung 5.10: Metallographische Schiffe von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ -Proben des $880\text{ }^\circ\text{C}$ Präparationsansatzes unter Hellfeld (links), polarisiertem Licht (Mitte) sowie Rückstreuungsaufnahmen (rechts).

Die Auswertung der Röntgenpulverdaten zeigt, dass sich der Homogenitätsbereich von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ zwischen 750°C und 880°C unterschiedlich weit in den Ga-reichen Bereich des Phasendiagrammes Ca–Ga erstreckt (Kapitel 5.2.2.1). Die Phasengrenze zwischen $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ und der Schmelze besitzt in diesem Tempe-

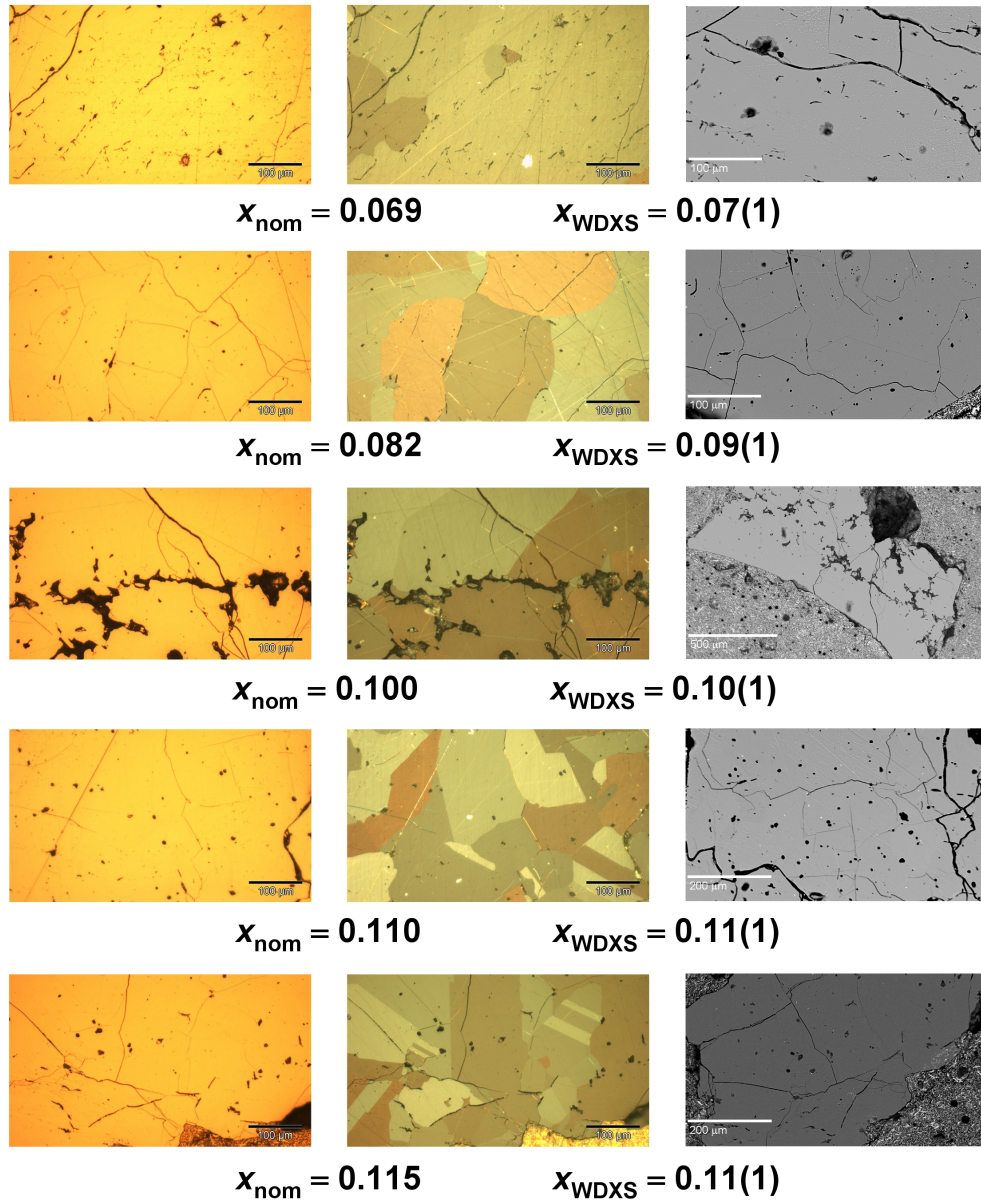


Abbildung 5.11: Metallographische Schlitte von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ -Proben des 750°C Präparationsansatzes unter Hellfeld (links), polarisiertem Licht (Mitte) sowie Rückstreuungsaufnahmen (rechts).

raturbereich keinen senkrechten Verlauf. Das Aufheizen einphasiger Proben zeigt einen endothermen Effekt, welcher der Zersetzung vorgelagert ist (Abb. 5.13, Symbol \downarrow). Mit zunehmendem Ga-Gehalt ist dieser zu tieferen Temperaturen hin verschoben und beschreibt den Verlauf der zuvor beschriebenen Phasengrenze.

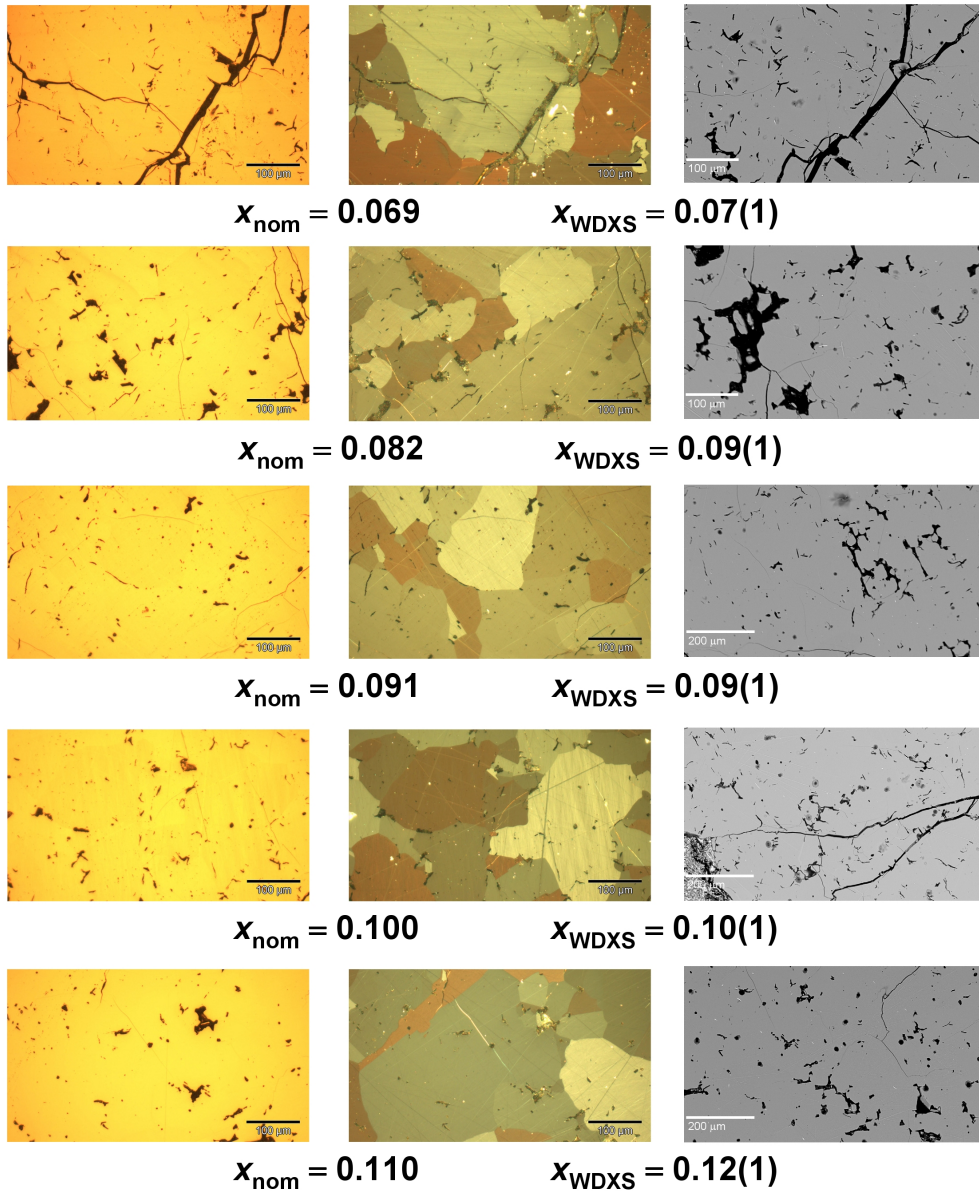


Abbildung 5.12: Metallographische Schliche von $Ca_{1-x}Ga_{2+3x}$ -Proben des $500\text{ }^\circ\text{C}$ Präparationsansatzes unter Hellfeld (links), polarisiertem Licht (Mitte) sowie Rückstreuungsaufnahmen (rechts).

Aufgrund der Heizrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ist davon auszugehen, dass es während der DTA-Messungen nicht zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes kommt. Aufgrund dieses kinetischen Effekts kann das intensitätsstarke breitgezogene Signal zwischen $950 - 980^\circ\text{C}$ dem Übergang in die Schmelze zugeordnet werden (Abb. 5.13, Symbol *). Dieses Maximum entspricht daher näherungsweise der Temperatur der Liquiduskurve. Ein weiterer thermischer Effekt bei 778°C der Aufheizkurve von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.135$ lässt sich durch einen Zersetzungsprozess erklären (Abb. 5.13, Symbol \Downarrow).

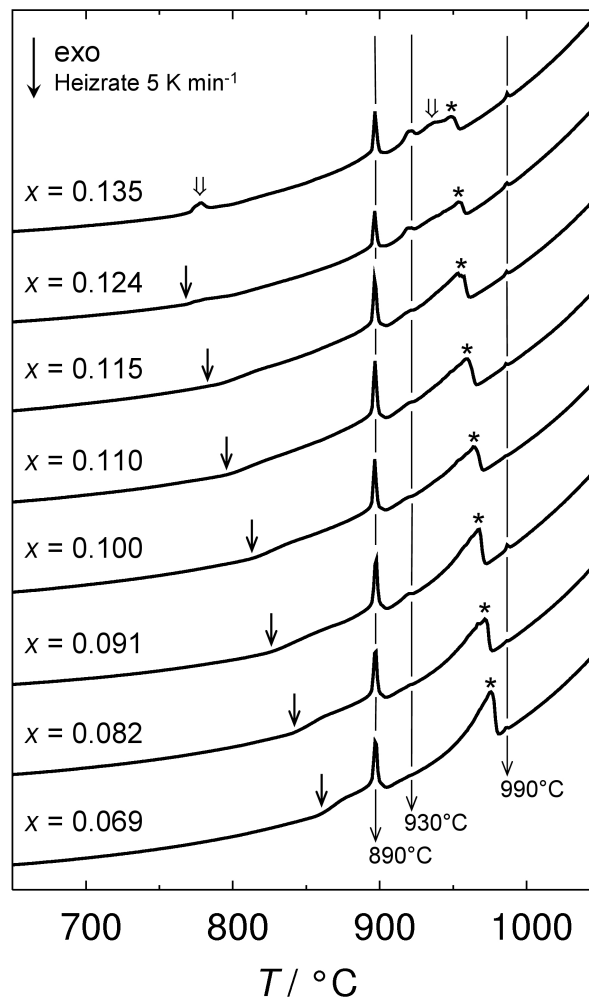


Abbildung 5.13: DTA-Aufheizkurven von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $0.069 \leq x \leq 0.135$ des Präparationsansatzes bei 750°C . Die Markierungen von thermischen Effekten sind im Text erläutert.

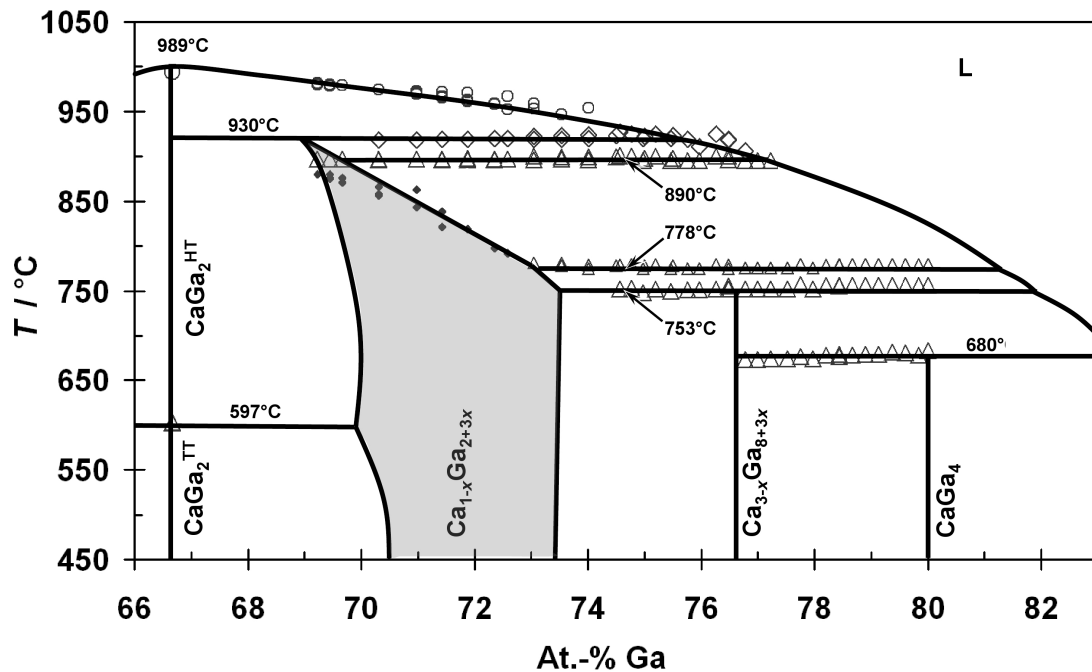


Abbildung 5.14: Vorschlag für das Phasendiagramm des Ga-reichen Bereichs des Systems Ca–Ga, basierend auf den Untersuchungen dieser Arbeit.

Weitere Diskussionen zum Verlauf der Phasengrenzen im Ga-reichen Bereich des Phasendiagrammes Ca–Ga finden sich unter Einbeziehung von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ und CaGa_4 in Kapitel 5.3 ab Seite 87.

5.2.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

5.2.3.1 Erwartungsspektrum anhand des Strukturmodells

Aus einer partiellen Substitution der Ca-Atome durch Ga_3 -Dreiecke resultieren im Einflussbereich der ersten Koordinationssphäre vier unterschiedliche lokale Ga-Umgebungen in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ (Abb. 5.15). Hierbei müssen die Ga(3b)-Atome in Nachbarschaft zum Substitutionszentrum in deren Bindungssituation unterschieden werden. Diese sind im Folgenden als Ga(3b') gekennzeichnet (Abb. 5.15). Für ein experimentelles Auflösen der unterschiedlichen Ga-Umgebungen sowie die Bestimmung der NMR-Kopplungsparameter wurden von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$, $x = 0.082$ und $x = 0.100$ (alle Proben des 750 °C Präparationsansatzes). Orientierungsabhängige ^{71}Ga -NMR-Messungen der Zentralübergänge

bei Magnetfeldern von $B_0 = 9,40$ T und $B_0 = 11,74$ T durchgeführt. Hierbei wurden bewusst Proben ohne Ausbildung der Überstruktur mit möglichst geringem ($x = 0.069$) bis hin zu einem hohen ($x = 0.100$) Grad an Substitution untersucht, um den Einfluss auf die NMR-Signal-Linienform zu studieren.

Aufgrund von NMR-Ergebnissen der Ga-ärmeren Nachbarphase CaGa_2 [12] und Voruntersuchungen zu $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ [93, 94] ist ein starker Einfluss von Quadrupolwechselwirkung zu erwarten. Durch eine Überlagerung der Ga-Signalkomponenten sowie unterschiedliche NMR-Kopplungsparameter ist somit von einer komplexen NMR-Signal-Linienform auszugehen (Kapitel 3). In einem ersten Schritt sind demnach Überlegungen zu den Abständen von Ga_3 -Substitutionszentren sowie den relativen Intensitätsverhältnissen der Ga-NMR-Signalkomponenten anhand struktureller Aspekte von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ notwendig, um anschließend die NMR-Signal-Linienform analysieren zu können.

In Abhängigkeit des Substitutionsgrades und der jeweiligen Gitterparameter (Anhang, Kapitel 9.6.1, S. 255) lassen sich die mittleren Abstände von Ga_3 -Substitutionszentren abschätzen. Der Kehrwert des x -Wertes von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ entspricht hierbei dem Faktor für eine Vergrößerung der Elementarzelle, um die notwendige Verdünnung entsprechend des Substitutionsgrades zu erreichen. Da es sich um eine dreidimensionale Struktur handelt wird durch Multiplikation der dritten Wurzel des x -Kehrwertes $\sqrt[3]{(1/x)}$ mit den Gitterparametern a bzw. c der

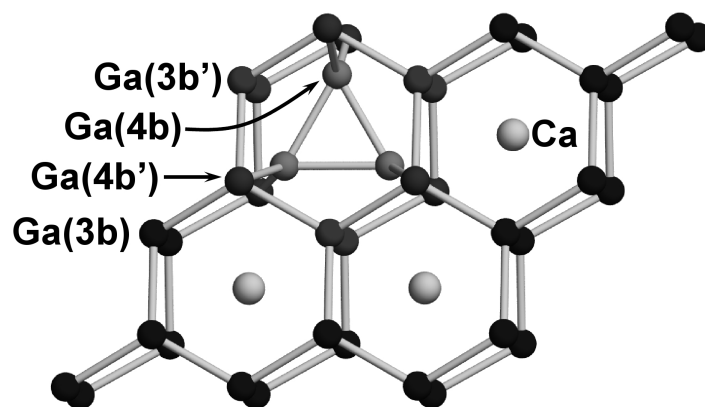


Abbildung 5.15: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ unter Hervorhebung von der durch Substitution resultierenden vier unterschiedlichen lokalen Ga-Atomanordnungen.

Tabelle 5.8: Vereinfachte Berechnung der mittleren Abstände \bar{d} der Substitutionszentren in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$, $x = 0.082$ und $x = 0.100$. Die Berechnungen erfolgten anhand des Substitutionsgrades x und unter Verwendung der Gitterparameter a und c (Anhang, Kapitel 9.6.1). Für weitere Erläuterungen siehe Text.

x	$\frac{1}{x}$	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\bar{d} = \frac{\sqrt[3]{\frac{1}{x} \cdot (6a+2c)}}{8} / \text{Å}$
0.069	14,5	4,3201	4,3266	10,54
0.082	12,2	4,3228	4,3299	9,96
0.100	9,3	4,3251	4,3362	9,32

Abstand zu einem nächsten Substitutionszentrum erhalten. Das Substitutionszentrum ist in der (001)-Ebene von sechs sowie entlang [001] von zwei Nachbarn in gleichen interatomaren Abständen koordiniert. Unter Einbeziehen dieser Faktoren lässt sich der mittlere Abstand $\bar{d} = \sqrt[3]{(1/x) \cdot (6a + 2c)}/8$ der Substitutionszentren abzuschätzen.

Für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $0.069 \leq x \leq 0.100$ liegen die mittleren Abstände zwischen $10,5 \lesssim \bar{d} \lesssim 9,3 \text{ Å}$ (Tab. 5.8). Anhand dieser einfachen Abschätzung sind diese circa zwei Elementarzellen voneinander entfernt. Hierbei werden jedoch keine langreichweitigen Beeinflussungen über die erste Koordinationssphäre hinaus berücksichtigt. Es bleibt demnach festzuhalten, dass in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $0.069 \leq x \leq 0.100$ nicht von isolierten Substitutionszentren ausgegangen werden kann. Die mikroskopische Betrachtung der lokalen Ga-Umgebungen ist grenzwertig, da die Ga-Atome außerhalb der ersten Koordinationssphäre zwischen zwei Ga_3 -Substitutionszentren ebenfalls in deren chemischer Umgebung beeinflusst werden. In erster Näherung sind die zuvor aufgestellten Erwartungen an vier Ga-NMR-Signalkomponenten jedoch sinnvoll (Abb. 5.15).

Innerhalb der ersten Koordinationssphäre sind sechs Ga(3b')-, drei Ga(4b)- und sechs Ga(4b')-Atome durch die Substitution beeinflusst (Abb. 5.15). Anhand dieser Überlegung zur lokalen Ordnung lassen sich in Abhängigkeit des Substitutionsgrades die relativen Intensitätsverhältnisse der Ga-NMR-Signalkomponenten abschätzen (Tab. 5.9). Für von starker Quadrupolwechselwirkung beeinflusste NMR-Signale ist der Beitrag einer Komponente zum Gesamtsignal anhand der integralen Intensität nur abzuschätzen, da die Anregung eine Funktion der Quadru-

Tabelle 5.9: Anhand strukturechemischer Überlegungen zu $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ abgeschätzte relative Intensitätsverhältnisse der Ga-NMR-Signalkomponenten.

x	Ga(3b)	Ga(3b')	Ga(4b)	Ga(4b')
0.069	1,00	0,35	0,18	0,35
0.082	1,00	0,48	0,24	0,48
0.100	1,00	0,60	0,30	0,60

polkopplungskonstante ist. Dies schränkt eine exakte Berechnung anhand strukturechemischer Überlegungen für sich überlagernde NMR-Signalkomponenten aufgrund unterschiedlicher Pulsdauern deutlich ein [102].

5.2.3.2 NMR-Signal-Linienformanalyse

^{71}Ga -NMR-Untersuchungen von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$, $x = 0.082$ und $x = 0.100$ bei $\chi = 0^\circ$ in einem Magnetfeld von $B_0 = 9,40$ T zeigen eine NMR-Signal-Linienform, die nicht mit einer Ga-NMR-Signalkomponente vereinbar ist (Abb. 5.16). In Abhängigkeit des Substitutionsgrades sind deutliche Veränderungen charakteristischer Frequenzen der circa 400 kHz breiten NMR-Signale ersichtlich. Die Linienform lässt sich unter Verwendung von vier Ga-NMR-Signalkomponenten mit $V_{ZZ} \parallel B_{or}$ gut anpassen (Kapitel 3.3), die den Ga(3b)-, Ga(3b')-, Ga(4b)- sowie Ga(4b')-Umgebungen in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ zugeordnet werden können (Tab. 5.10). Die Annahme einer $V_{ZZ} \parallel B_{or}$ Orientierung für alle Ga-Umgebungen muss hierbei als Vereinfachung gesehen werden. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungssituationen ist nicht von einer identischen Orientierung der EFGs aller Ga-Umgebungen innerhalb der Struktur auszugehen. Entsprechend ist eine parallele Ausrichtung aller Hauptkomponenten V_{ZZ} gegenüber dem Magnetfeld bei $\chi = 0^\circ$ nicht möglich. Sehr wahrscheinlich trifft $V_{ZZ} \parallel B_{or}$ für Ga(3b) sowie Ga(3b') zu, aber nicht für Ga(4b) und Ga(4b'). Für deren V_{ZZ} Ausrichtung ist ein Winkel zwischen $0^\circ < \angle(V_{ZZ}, B_{or}) < 90^\circ$ oder auch eine Verteilung von Orientierungsmöglichkeiten denkbar. Die Orientierung der EFGs in Bezug auf die kristallographischen Achsen ist über quantenmechanische Berechnungen zugänglich. Anhand dieser ist unter Einbeziehen der orientierungsabhängigen Linienform auch eine Aussage über die $\angle(V_{ZZ}, B_{or})$ aller Ga-Umgebungen möglich.

Im Rahmen der NMR-Signal-Linienformanalyse wird die einheitliche Ausrichtung von $V_{ZZ} \parallel B_{or}$ dennoch genutzt, um zunächst die experimentelle Abschätzung der NMR-Kopplungsparameter zu erreichen.

Mit steigendem Substitutionsgrad gelingt die konsistente Beschreibung der NMR-Signale durch Ga(3b)-, Ga(3b')-, Ga(4b)- sowie Ga(4b')-NMR-Signalkomponenten unter ausschließlicher Variation der Intensitätsverhältnisse (Abb. 5.16), Tab. 5.10, unterer Teil). Dies spiegelt den zunehmenden Einfluss der Ga₃-Substitution auf die lokalen Ga-Umgebungen in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ wider. Die relativen Intensitätsverhältnisse stimmen nur mäßig gut mit den Erwartungen anhand strukturchemischer Überlegungen überein (Tab. 5.9). Am stärksten kommt dies bei einem Vergleich der NMR-Signalintensitäten von Ga(3b) und Ga(3b') zum Tragen. Für

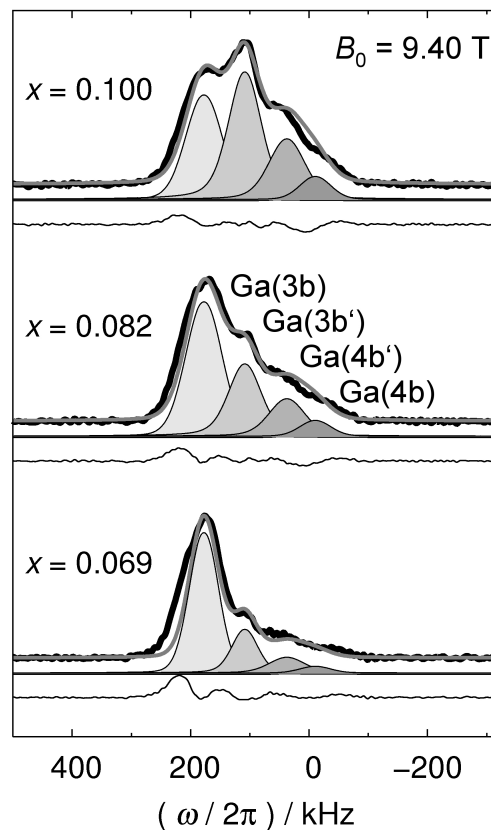


Abbildung 5.16: ^{71}Ga -NMR-Signale der Zentralübergänge von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ in $\chi = 0^\circ$ Orientierung. In Schwarz sind die experimentellen Daten und in Grau die Anpassungen dargestellt. Die Differenzlinie zwischen Experiment und Anpassung ist mit einer dünnen schwarzen Linie gezeichnet.

Tabelle 5.10: NMR-Kopplungsparameter der Ga-Umgebungen in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$. Für alle Ga-Atome ist $\eta_\Delta = 0$. Für Ga(3b) ist $\eta_Q = 0$ und wurde in der Anpassung nicht variiert. Im unteren Teil sind für verschiedene Zusammensetzungen von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ die integralen Skalierungsfaktoren der Ga-NMR-Signalbeiträge zusammengefasst.

	$\Delta_{\text{iso}} / \text{ppm}$	$\Delta_{\text{aniso}} / \text{ppm}$	$V_{ZZ} / 10^{21} \text{Vm}^{-2}$	η_Q
Ga(3b)	1000(10)	450(10)	6,76(4)	0
Ga(3b')	1090(10)	−200(10)	4,83(4)	0,01(1)
Ga(4b)	−800(10)	500(10)	6,00(4)	0,80(5)
Ga(4b')	550(10)	−300(10)	2,61(4)	0,95(5)
x	Ga(3b)	Ga(3b')	Ga(4b)	Ga(4b')
0.069	1,00	0,30	0,05	0,15
0.082	1,00	0,55	0,10	0,30
0.100	0,80	1,00	0,15	0,50

$\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.100$ wird die Ga(3b')-NMR-Signalkomponente der intensivste Beitrag zum Gesamtsignal. Zusammen mit einer starken Verbreiterung und einem Ausschmieren der NMR-Signale lässt sich dies auf den signifikanten Einfluss der substitutionellen Fehlordnung in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ zurückführen. Das Modell isolierter Substitutionszentren ist nur bedingt erfüllt. Im Rahmen der NMR-Signal-Linienformanalyse kann dies jedoch durch verhältnismäßig große Werte der Glättungsfunktion und Variationen des Gauß-Lorentz-Anstiegs einbezogen werden. Eine Bestätigung von vier lokalen Ga-Umgebungen unterschiedlicher Bindungssituation in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ ist somit anhand der NMR-spektroskopischen Daten möglich.

Die NMR-Signal-Linienformanalysen für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$, $x = 0.082$ und $x = 0.100$ bei $\chi = 0^\circ$ in einem Magnetfeld von $B_0 = 9,40$ T dienten maßgeblich der Ermittlung von vier Startdatensätzen an NMR-Kopplungsparametern für die Ga(3b)-, Ga(3b')-, Ga(4b)- sowie Ga(4b')-NMR-Signalkomponenten. Ausschließlich durch die weitere Analyse der NMR-Signal-Linienform in Abhängigkeit der Probenorientierung ist jedoch die eindeutige Bestimmung der NMR-Kopplungsparameter möglich.

^{71}Ga -NMR-Messungen von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$, $x = 0.082$ und $x = 0.100$ im Bereich $0^\circ \leq \chi \leq 180^\circ$ belegen einen deutlichen Einfluss auf die NMR-Signal-Linienform des Gesamtsignals in Abhängigkeit der Probenorientierung (Abb. 5.17 sowie Anhang Abb. 9.13, Abb. 9.14, S. 238). Mit $V_{ZZ} \parallel B_{or}$ ermöglicht die Anpassung des Verlaufs der Signalmaxima von Ga(3b) und Ga(3b') gegenüber χ eine Abschätzung der NMR-Kopplungsparameter dieser Ga-Umgebungen (vgl. Kapitel 4.2.2, Abb. 4.8, S. 51).

Die Ga(3b)- und Ga(3b')-Atome weisen einen großen Wert der isotropen Signalverschiebung und deutlich unterschiedliche Anisotropieparameter auf (Tab. 5.10). Ein von null verschiedener Asymmetrieparameter η_Δ beeinflusst die Linienform nur minimal und ist gegenüber dem Beitrag an Quadrupolwechselwirkung ver-

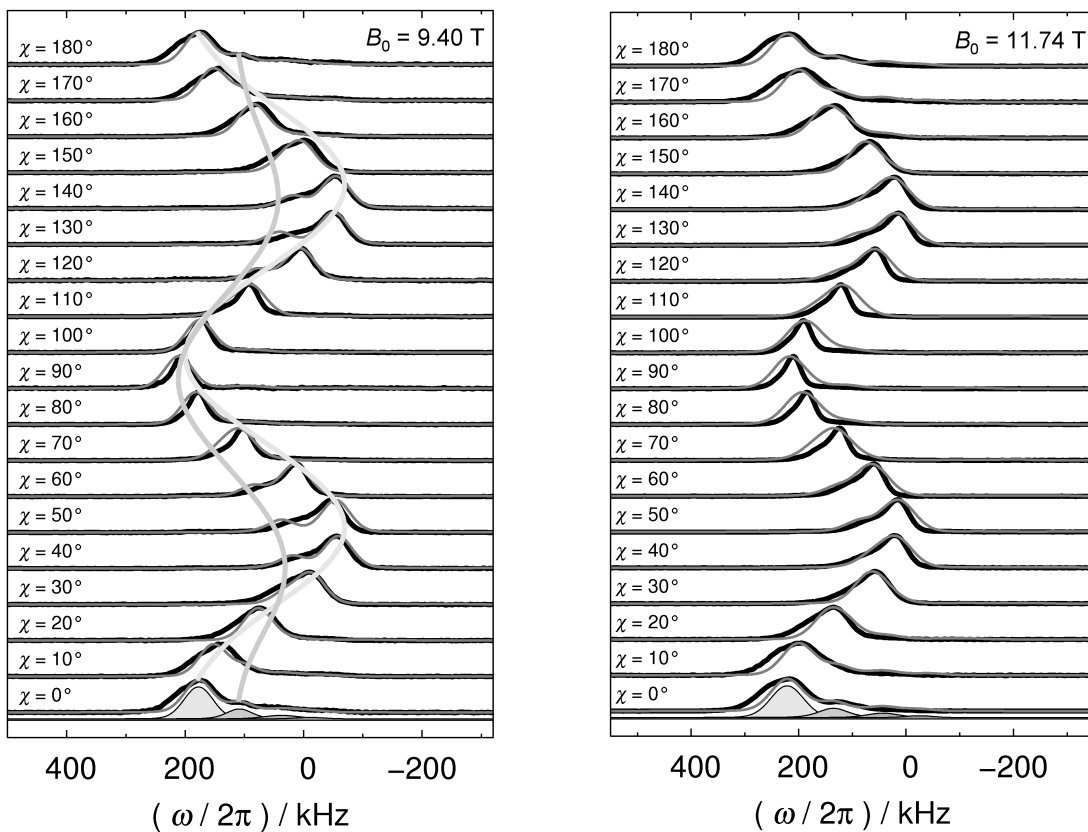


Abbildung 5.17: Orientierungsabhängige ^{71}Ga -NMR-Signale des Zentralüberganges von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$. In Schwarz sind die experimentellen Daten und in Grau die Anpassungen dargestellt. Hell- bzw. dunkelgraue Linien zeigen den Verlauf der Signalmaxima von Ga(3b) bzw. Ga(3b') in Abhängigkeit der Probenorientierung.

nachlässigbar. Der Wert für η_{Δ} wurde deshalb zu null belassen. Die Ladungsverteilung um die Ga(3b)- bzw. (Ga(3b'))-Atome ist deutlich unterschiedlich, was in einem größeren Wert für $V_{ZZ}^{\text{Ga}(3b)}$ zum Tragen kommt. Für beide Ga-Umgebungen findet sich $\eta_Q \simeq 0$, wodurch eine axialsymmetrische Ladungsverteilung belegt wird (Tab. 5.10). Mit Hilfe dieser NMR-Kopplungsparameter konnte die orientierungsabhängige NMR-Signal-Linienform in einem ersten Schritt angepasst werden. Eine eindeutige Zuordnung der Ga(3b)- bzw. Ga(3b')-Signalkomponenten ist vor allem durch den Tausch der Signalintensitäten in Abhängigkeit des Substitutionsgrades von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ und einen Wechsel der Lage der NMR-Signalmaxima in Abhängigkeit der Probenorientierung eindeutig möglich.

Die Startparametersätze der NMR-Kopplungsparameter der Quadrupolwechselwirkung für Ga(4b) und Ga(4b') orientierten sich in Bezug auf die Größenordnung von V_{ZZ} und η_Q an den Ergebnissen aus quantenmechanischen Berechnungen zur isotypen Verbindung $\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.010$ (Tab. 5.11). In Einklang mit den Erwartungen anhand des Strukturmodells zu $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ findet sich ein deutliches Abweichen von Axialymmetrie des EFG für diese Ga-Umgebungen. Asymmetrieparameter von $\eta_Q = 0,80(1)$ und $\eta_Q = 0,95(1)$ für Ga(4b) bzw. Ga(4b') resultieren (Tab. 5.10). Die Ermittlung aller weiteren NMR-Kopplungsparameter erfolgte anhand der Anpassung an die orientierungsabhängige Linienform des Gesamtsignales, wiederum ausschließlich unter Verwendung der für $\chi = 0^\circ$ festgelegten Intensitätsverhältnisse.

In einem letzten Schritt der NMR-Signal-Linienformanalyse mussten die Winkeleinstellungen für die Simulationen der Ga-NMR-Signalkomponenten vor allem für $20^\circ \leq \chi \leq 70^\circ$ bzw. $110^\circ \leq \chi \leq 160^\circ$ in Grenzen von bis zu $\pm 4^\circ$ variiert werden, um eine bestmögliche Anpassung der Simulation an die experimentellen Daten zu erzielen. Messtechnisch sind die Proben auf $\pm 1^\circ$ exakt orientiert (Kapitel 4.3). Die notwendige Anpassung der Winkel in den genannten Bereichen spricht für eine nicht absolut einheitliche $V_{ZZ} \parallel B_{or}$ Orientierung aller Kristallite der Pulverproben von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ durch den hohen Grad an Fehlordnung.

Die Auswertung der orientierungsabhängigen ^{71}Ga -NMR-Messungen von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$, $x = 0.082$ und $x = 0.100$ im Bereich $0^\circ \leq \chi \leq 180^\circ$ in einem Magnetfeld von $B_0 = 9,40$ T führt im Einklang mit den Erwartungen an das mikroskopische Bild der Kristallstruktur zu einem Modell von vier Ga-

Umgebungen. Für diese konnten die NMR-spektroskopischen Parameter ermittelt werden. Die Konsistenz dieses Modells wurde für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$ und $x = 0.082$ anhand von ^{71}Ga -NMR-Untersuchungen in einem Magnetfeld von $B_0 = 11,74$ T geprüft (Abb. 5.17 sowie Anhang Abb. 9.13, S. 238).

Aufgrund der indirekten Proportionalität von Quadrupolwechselwirkung und Magnetfeldstärke (Glg. 3.10, S. 24) resultieren für diese Messungen geringere spektralen Breiten der Gesamtsignale. Unter Verwendung der integralen Intensitätsverhältnisse und NMR-Kopplungsparameter für die Ga(3b)-, Ga(3b')-, Ga(4b)- sowie Ga(4b')-Umgebungen können die bei höherem Magnetfeld gemessenen NMR-Signale innerhab der Fehlergrenzen gut angepasst werden (Tab. 5.10). Dies spricht für die Richtigkeit der NMR-Signal-Linienformanalysen von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ und einer Bestimmung von vier lokalen Ga-Umgebungen.

5.2.3.3 Elektrischer Feldgradient und chemische Bindung

Anhand von NMR-Untersuchungen lässt sich ausschließlich der Betrag von V_{ZZ} für die vier Ga-Umgebungen in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ ermitteln, wobei durch einen Vergleich mit quantenmechanisch berechneten Werten zur Nachbarphase CaGa_2 ebenfalls ein positives Vorzeichen nahe liegt (Tab. 5.11). Daraus kann geschlossen werden, dass die Ga-Atome in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ sehr wahrscheinlich eine abgeflachte Ladungsverteilung besitzen (Kapitel 3.4) [12]. Die nicht von den Ga_3 -Dreiecken beeinflussten Ga(3b)-Atome in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ besitzen mit $V_{ZZ} = 6,76(4) \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ den größten Wert und $\eta_Q = 0$ eine axialsymmetrische Ladungsverteilung. Diese Bindungssituation ist vergleichbar mit $\text{CaGa}_2^{\text{HT}}$, das ebenfalls im AlB_2 -Strukturtyp kristallisiert und ähnliche NMR-Parameter der Ga-Atome aufweist (Tab. 5.11). Die Ga(3b')-Atome der hexagonalen Schichten in (001) ober- bzw. unterhalb eines Ga_3 -Substitutionszentrums weisen ein im Vergleich zu Ga(3b) deutlich kleineres V_{ZZ} auf, besitzen aber nahezu axialsymmetrische Anisotropien der Ladungsverteilung. Die Größenordnung von V_{ZZ} ist vergleichbar mit den Ga(3b+1b)-Atomen in $\text{CaGa}_2^{\text{TT}}$, wobei deren Bindungssituation nicht die Situation in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ widerspiegelt (Tab. 5.11). Ein deutliches Abweichen von einer axialsymmetrischen Ladungsverteilung wird in den Asymmetrieparametern von $\eta_Q = 0,80(5)$ und $\eta_Q = 0,95(5)$ für die Ga(4b)- bzw. Ga(4b')-Atome in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ deutlich. Sehr unterschiedliche Werte von V_{ZZ} lassen auf deutlich unterschiedliche Bin-

Tabelle 5.11: Hauptkomponenten des EFG V_{ZZ} sowie Asymmetrieparameter η_Q für die Ga-Atome in CaGa_2 , $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$, CaGa_4 sowie $\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.010$. Die Werte stammen aus NMR-Signal-Linienformanalysen (NMR) bzw. quantenmechanischen Berechnungen (QM). Entsprechende Referenzen sind angeführt.

Verbindung	Referenz	Ga-Bindigkeit		$V_{ZZ} / 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$	η_Q
$\text{CaGa}_2^{\text{HT}}$	†	(3b)	QM	6,32	0
$\text{CaGa}_2^{\text{TT}}$	[12]	(3b+1b)	NMR	4,44(4)	0
			QM	3,77	0
$\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$	††	(3b)	NMR	6,76(4)	0
		(3b')	NMR	4,83(4)	0,01(1)
		(4b)	NMR	6,00(4)	0,80(5)
		(4b')	NMR	2,61(4)	0,95(5)
$\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$	†	(3b)	QM	5,42	0
		(3b')	QM	7,32	0,08
		(4b)	QM	6,02	0,77
		(4b')	QM	2,00	0,94
CaGa_4	[13]	(4b)	NMR	4,9(1)	0
			QM	-4,7305	0
		(5b)	NMR	2,89(5)	0
			QM	-2,8021	0

† Nicht publizierte Daten, Prof. Dr. F. Haarmann, RWTH Aachen University.

†† Diese Arbeit.

dungssituationen rückschließen. Die Ga(4b)-Atome der trigonalen Ga_3 -Einheiten besitzen mit $V_{ZZ} = 6,00(4) \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ eine vermutlich stark abgeflachte Ladungsverteilung. Die an diese Atome gebundenen Ga(4b')-Atome des hexagonalen Schichtringes von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ weisen mit $V_{ZZ} = 2,61(4) \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ hingegen den kleinsten Wert für die Ga-Umgebungen in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ auf. Dieser liegt betragsmäßig in der Größenordnung der Ga(5b)-Atome in CaGa_4 (Tab. 5.11). Ein Vergleich bzw. Rückschlüsse sind hierbei jedoch nicht erlaubt, da die Ga-Atome in dieser Ga-reichsten Nachbarphase von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ eine elongierte Ladungsverteilung aufweisen. Die Auswertung der Hauptkomponente des EFGs und Asymmetrieparameters für die lokalen Ga-Umgebungen in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ zeigt das große Potenzial über diese Analyse einen Beitrag zum Verständnis der Bindungssituati-

on in von Fehlordnung geprägten intermetallischen Phasen zu leisten. Detaillierte Auswertungen und Interpretationen werden jedoch erst durch die kombinierte Auswertung der experimentellen Daten mit Werten aus quantenmechanischen Berechnungen zugänglich sein. Hierbei steht der Beleg für die Vermutung einer abgeflachten Ladungsverteilung der Ga-Atome sowie die Aufschlüsselung der s -, p - und d -Orbitalbeiträge zum EFG aus. Erste quantenmechanische Berechnungen zu $\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.010$ [98] zeigen, dass die Verhältnisse der experimentell ermittelten NMR-Kopplungsparameter in guter Übereinstimmung mit den Werten aus quantenmechanischen Berechnungen stehen (Tab. 5.11).

5.3 Die intermetallische Phase $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$

Eine Verbindung der Zusammensetzung Ca_3Ga_8 wird nicht bei einem entsprechenden, sondern bei höheren Ga-Gehalten im Phasendiagramm Ca–Ga gefunden. In Anlehnung an Ergebnisse zu $\text{Eu}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ [100] und $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ [101] ist eine Formulierung als $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit einer Substitution der Ca-Atome des AlB_2 -Strukturteils durch Ga_3 -Einheiten naheliegend (Abb. 5.18, rechts unten) [92]. In der Literatur wird ein Substitutionsmuster durch Ga_2 -Einheiten, formuliert als $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+2x}$, diskutiert (Abb. 5.18, rechts oben) [95]. Diese Verfeinerung der Kristallstruktur basiert auf dem Datensatz eines Einkristalls, der aus einer mehrphasigen Pulverprobe isoliert werden konnte. Die Besetzung der Ca-Position des AlB_2 -Strukturteils wurde hierbei statistisch gegen eine Ga_2 -Hantel verfeinert. Der Vergleich eines basierend auf diesem Strukturmodells berechneten Röntgenpulverdiffraktogrammes mit experimentellen Daten dieser Arbeit (Kapitel 5.3.1) zeigt Unstimmigkeiten. Aufgrund dessen muss das Strukturmodell zu $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+2x}$ als kritisch und nicht endgültige Lösung der Kristallstruktur betrachtet werden. Im Sinne der zuvor beschriebenen Analogie einer Substitution von Eu- bzw. Sr-Atomen durch trigonale Ga_3 -Einheiten in $\text{Eu}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ [100] und $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ [101] wird im Folgenden ausschließlich das Modell zu $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ als Arbeitshypothese diskutiert. In $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ kommt es zur Ausbildung einer Vielzahl von Ga(3b)-, Ga(4b)- sowie Ga(5b)-Umgebungen (Abb. 5.18). Mit Hilfe NMR-spektroskopischer Untersuchungen soll der Versuch unternommen werden, diese auf lokaler Ebene aufzulösen.

5.3.1 Kristallstruktur und Existenzbereich

Anstrengungen, einen Einkristall von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ zu isolieren und einen sehr guten Datensatz zu messen, sind bisher gescheitert. Die Auswertung von Röntgenpulverdaten stützt sich derzeit auf berechnete Reflexlagen basierend auf dem Strukturmodell zu Ca_3Ga_8 unter Anpassung der Gitterparameter (Anhang, Kapitel 9.6.2, S. 293). Eine Probe von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit $x = 0.281$ (76,50 At.-% Ga) konnte als röntgenographisch einphasig bestimmt werden (Abb. 5.19).

Bei geringeren Ga-Gehalten treten Reflexe von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ sowie bei höheren Ga-Gehalten Reflexe von CaGa_4 auf, die ab 77,25 At.-% Ga besonders intensiv werden. Die Indizierung der Röntgenpulverdiffraktogramme gelingt in Raumgruppe *Immm* des $\text{U}_3\text{Ni}_4\text{Si}_4$ -Strukturtyps. Innerhalb der einfachen Standardabweichung stimmen die Gitterparameter von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ in ein- und mehrphasigen Proben überein (Tab. 5.12). Die Ausbildung eines Homogenitätsbereiches kann somit ausgeschlossen und die intermetallische Phase als $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit $x = 0.281$ formuliert werden.

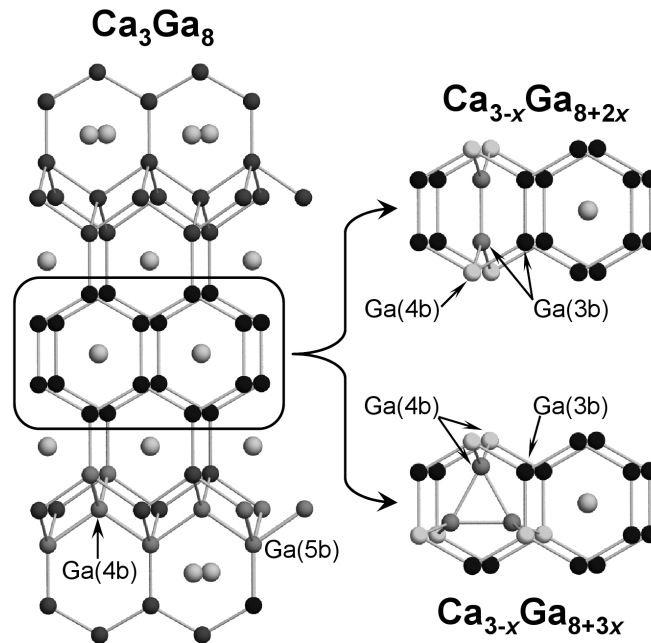


Abbildung 5.18: Kristallstruktur von Ca_3Ga_8 im $\text{U}_3\text{Ni}_4\text{Si}_4$ -Typ (links) sowie Herausstellungen des AlB_2 -Strukturteils mit einer Ca-Substitution durch Ga_2 -Hanteln in $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+2x}$ (rechts oben) bzw. Ga_3 -Dreiecken in $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ (rechts unten).

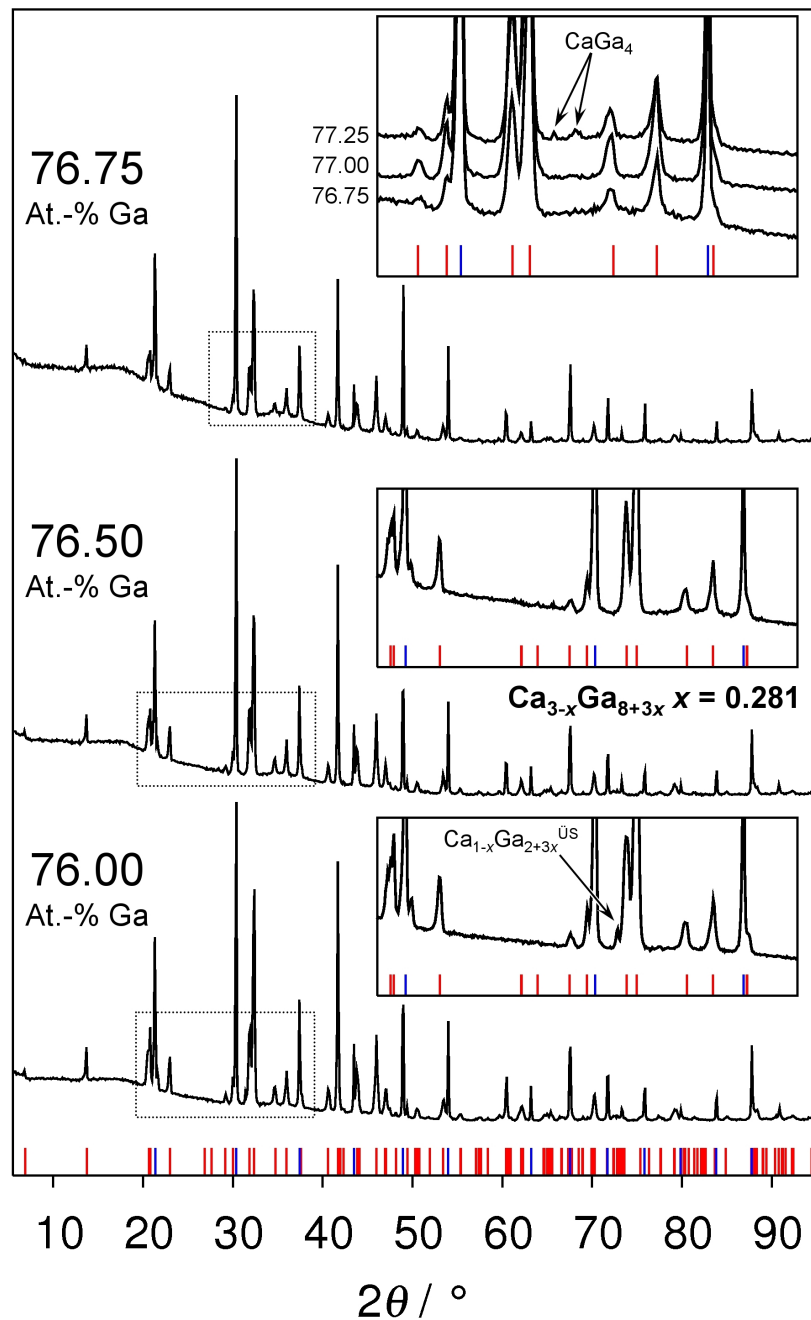


Abbildung 5.19: Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben zu $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ des 600°C Präparationsansatzes mit Ga-Gehalten zwischen 76,00 – 77,25 At.-% Ga. Die Einschübe zeigen in der Intensität nach oben skalierte Reflexe im Bereich zwischen circa $20^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ bzw. $30^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$. Zur Orientierung sind die entsprechenden Bereiche mit gestrichelten Linien nochmals markiert. Berechnete Reflexlagen von Ca_3Ga_8 sind Rot bzw. von LaB_6 in Blau gezeichnet. Nebenphasenreflexe sind in den Einschüben direkt markiert und beschriftet.

Tabelle 5.12: Ga-Gehalte laut nomineller Zusammensetzung, sich daraus ergebende x -Werte sowie Gitterparameter von Proben zu $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ des Präparationsansatzes bei 600°C in Raumgruppe *Immm*. Einfache Standardabweichung in Klammern.

At.-% Ga	x	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$
76,00	„0.241“	4,327(1)	4,325(1)	25,79(1)
76,50	0.281	4,329(1)	4,327(1)	25,80(1)
76,75	„0.304“	4,330(1)	4,328(1)	25,80(1)

DTA-Aufheizkurven von Proben zu $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ im Bereich zwischen 76,00 – 77,25 At.-% Ga zeigen eine Vielzahl thermischer Effekte (Abb. 5.20). Ein Einbeziehen der Aufheizkurven von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.135$ und CaGa_4 kann die Vielfalt der Effekte sowie Entwicklung der Signalformen entwirren (Abb. 5.20, graue Linien). Ein endothermer Effekt bei 680°C entspricht der peritektischen Zersetzung von CaGa_4 zu $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ sowie der Schmelze (Abb. 5.14, S. 77). Ab 76,75 At.-% Ga tritt dieser Effekt mit ansteigender Intensität in den Aufheizkurven auf und belegt somit die Zunahme des CaGa_4 -Nebenphasenanteils bei diesen Zusammensetzungen. $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit $x = 0.281$ (76,50 At.-% Ga) zersetzt sich bei 753°C peritektisch zu $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ und der Schmelze, was in einem intensiven endothermen Signal wiedergespiegelt wird (Abb. 5.20). Ein weniger intensiver Effekt bei 778°C entspricht einem Zersetzungsprozess der Ga-ärmeren Nachbarphase (Abb. 5.14, S. 77). Weitere endotherme Signale der Aufheizkurven von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ bei 890°C bis 990°C lassen sich durch Zersetzen und Schmelzen der Ga-ärmeren Nachbarphasen erklären (Abb. 5.20). Die Effekte sind im Vergleich zu den Aufheizkurven von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ (Abb. 5.13, S. 76) weniger intensiv und verbreitert. Dies resultiert aus einem nicht erreichten Gleichgewichtszustand beim Aufheizen der Proben mit 5 K/min.

5.3.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Anhand der Kristallstruktur von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ sind sechs unterschiedliche Ga-Umgebungen in Hinblick auf die erste Koordinationssphäre vorhanden. Eine erste Differenzierung lässt sich strukturechemisch vornehmen, indem die Ga(4b)- und Ga(5b)-Atome des BaAl_4 -Strukturteils von den Ga(3b)-Atomen des AlB_2 -

Strukturteils unterschieden werden (Abb. 5.18, links). Aufgrund der Ca-Substitution durch Ga_3 -Einheiten resultieren ober und unterhalb $Ga(3b')$ -Umgebungen sowie $Ga(4b')$ des Substituenten und $Ga(4b'')$ durch an diesen bindenden Atome.

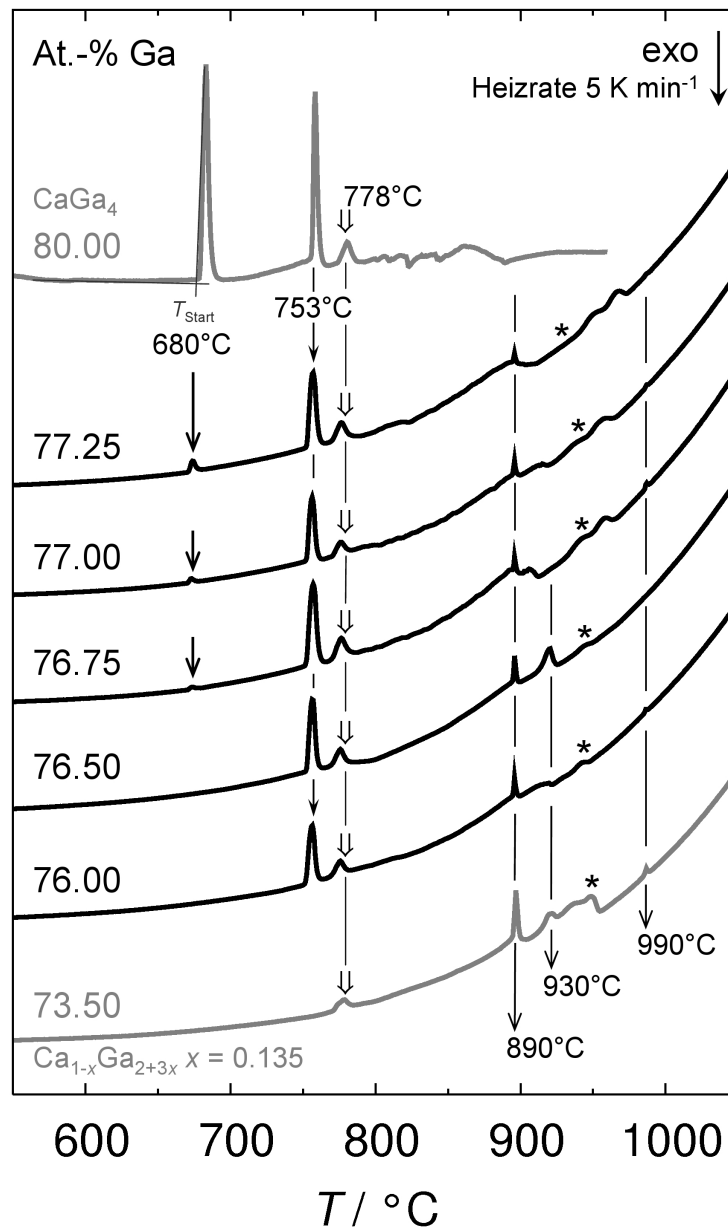


Abbildung 5.20: DTA-Aufheizkurven von Proben zu $Ca_{3-x}Ga_{8+3x}$ des $600^\circ C$ Präparationsansatzes mit Ga-Gehalten zwischen $76,00 - 77,25$ At.-% Ga in Schwarz. Zudem sind die Aufheizkurven von $Ca_{1-x}Ga_{2+3x}$ mit $x = 0.135$ und $CaGa_4$ in Grau gezeigt. Die Markierungen von thermischen Effekten sind im Text erläutert.

^{71}Ga -Frequenz-*Sweep*-NMR-Messungen des Zentralüberganges einer regulären Pulverprobe von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit $x = 0.281$ zeigen ein circa 800 kHz breites Signal mit stark verschmierten charakteristischen Frequenzen (Abb. 5.21). Offensichtlich überlagern mehrere NMR-Signalkomponente mit komplexen NMR-Signal-Linienformen. Das Ausrichten der Kristallite im Magnetfeld besitzt einen Einfluss auf die NMR-Signal-Linienform. In $\chi = 0^\circ$ Probenorientierung nimmt ein hochfrequentes Signalmaximum bei 380 kHz stark an Intensität zu (Abb. 5.21). Die charakteristischen Frequenzen zwischen circa -100 – 200 kHz werden in deren Intensitätsverhältnis und Breiten beeinflusst. Das Gesamtsignal der $\chi = 0^\circ$ Orientierung ist im *Wideline*-NMR-Experiment ohne Verzerrung der NMR-Signal-Linienform gerade noch messbar. Ein Überbetonung der Signalintensität bei circa 50 kHz, dem Zentrum der Einstrahlung des *Wideline*-Pulses, ist jedoch ersichtlich (Abb. 5.21, graue Linie). Im Gegenzug wird die Intensität des hochfrequenten Signalmaximums bei circa 380 kHz nicht im richtigen Verhältnis zum Gesamtsignalmittelpunkt erfasst. Für Untersuchungen der orientierungsabhängigen Entwicklung der NMR-Signal-Linienform ist dieses Resultat aber vertretbar.

Orientierungsabhängige ^{71}Ga -*Wideline*-NMR-Messungen zeigen einen Einfluss auf die NMR-Signal-Linienform und belegen somit unterschiedliche NMR-Kopp-

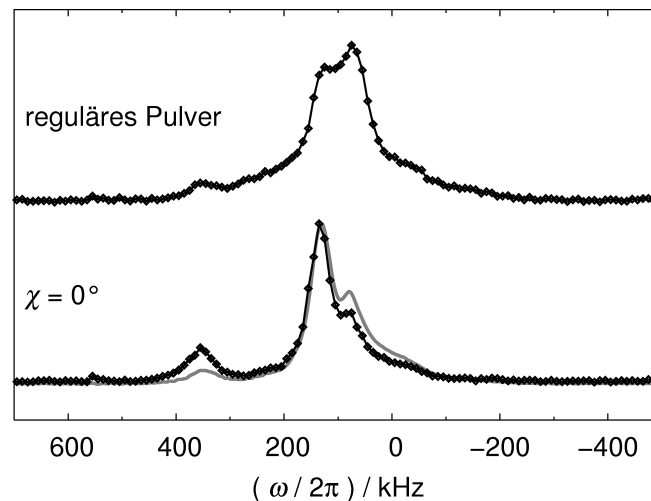


Abbildung 5.21: ^{71}Ga -NMR-Signale des Zentralüberganges einer regulären bzw. ausgerichteten Pulverprobe von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit $x = 0.281$ bei $B_0 = 9,40$ T. In Schwarz sind Frequenz-*Sweep*- bzw. in Grau *Wideline*-NMR-Messungen gezeigt.

lungparameter für mehrere Ga-Umgebungen in $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ (Abb. 5.22). Signalmaxima zwischen circa $-100 - 200$ kHz sind in Abhängigkeit der Probenorientierung teilweise separiert ($\chi = 0^\circ, \chi = 10^\circ, 40^\circ \leq \chi \leq 70^\circ$) bis hin zu vollständig überagert und verschmiert ($\chi = 20^\circ, \chi = 30^\circ, \chi = 80^\circ, \chi = 90^\circ$). Auch für die ausgerichtete Pulverprobe bleibt die sehr große spektrale Breite des Gesamtsignals festzuhalten.

Versuche die NMR-Kopplungsparameter der Ga-Umgebungen in $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ durch NMR-Signal-Linienformanalyse basierend auf den ^{71}Ga -NMR-Daten zu bestimmen scheitern. Es ist nicht möglich die anhand des lokalen Bildes der Kristallstruktur abgeschätzte Anzahl von Ga-Umgebungen aufzulösen. Auch eine Abschätzung von integralen Signalintensitäten der Ga-NMR-Signalkomponenten ist nicht möglich. Ein Wiederfinden ähnlicher Ga-NMR-Signalbeiträge der Ga(4b)- bzw. Ga(5b)-Umgebungen von CaGa_4 [13] bzw. der Ga(3b)-, Ga(3b')-, Ga(4b)-

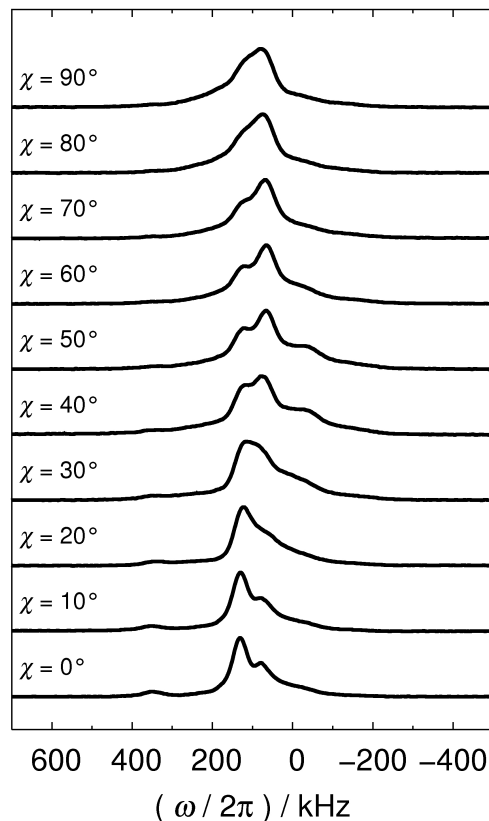


Abbildung 5.22: Orientierungsabhängige ^{71}Ga -NMR-Signale des Zentralüberganges von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit $x = 0.281$ im Bereich $0^\circ \leq \chi \leq 90^\circ$ bei $B_0 = 9,40$ T.

sowie Ga(4b')-Umgebungen in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ (Kap 5.2.3, S. 77) ist nicht möglich. Dieses eventuell intuitiv erscheinende Bild einer additiven Zusammensetzung der NMR-Signale von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$, dessen Kristallstruktur Strukturelemente von CaGa_4 sowie $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ aufweist, ist nicht vereinbar mit der komplexen Bindungssituation der Ga-Atome der diskutierten intermetallischen Phase. Die NMR-Messungen an $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ zeigen die Grenze einer Untersuchung des Einflusses substitutioneller Fehlordnung auf die Bindungssituation in intermetallischen Phasen unter ausschließlicher Verwendung eines ^{71}Ga -NMR-Datensatzes bei $B_0 = 9,40$ T auf. Das Maß an Fehlordnung sowie die Anzahl an unterschiedlichen Ga-Umgebungen ist hierbei zu groß um aufgelöst bzw. im Detail analysiert zu werden.

5.4 Zusammenfassung

Im Bereich zwischen CaGa_2 und CaGa_4 werden im Ga-reichen Teil des Phasendiagrammes Ca–Ga die intermetallischen Phasen $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ und $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ gefunden. Diese zeigen eine partielle Substitution der Ca-Atome durch Ga_3 -Dreiecke. Die kombinierte Auswertung von Röntgen-, DTA- sowie metallographischen Charakterisierungsdaten resultiert in einer Überarbeitung der Phasengrenzen und Existenzbereiche (Abb. 5.14, S. 77). $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ besitzt einen temperaturabhängigen Homogenitätsbereich mit $0.069 \leq x \leq 0.135$ ($T = 750^\circ\text{C}$), der mit zunehmender Temperatur schmal zuläuft. Bei 890°C zersetzt sich die Phase peritektisch zu CaGa_2 und der Schmelze. $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ kristallisiert in einer Substitutionsvariante des AlB_2 -Strukturtyps in Raumgruppe $P6/mmm$. Ab $x \geq 0.115$ wird eine Überstruktur mit $a' = \sqrt{3}a(\text{AlB}_2)$ und $c' = c(\text{AlB}_2)$ ausgebildet. $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ kristallisiert in einer Substitutionsvariante des $\text{U}_3\text{Ni}_4\text{Si}_4$ -Strukturtyps in Raumgruppe $Immm$, wobei eine partielle Ca-Substitution durch Ga_3 -Dreiecke im AlB_2 -Strukturteil nahe liegt. Die Phase besitzt keinen Homogenitätsbereich und kann als $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit $x = 0.281$ formuliert werden. Bei 753°C kommt es zur peritektischen Zersetzung zu $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ und der Schmelze. Eine bisweilen bei 680°C beschriebene reversible Phasenumwandlung von CaGa_4 [13] stellte sich im Rahmen der Untersuchungen als peritektische Zersetzung dieser Phase zu $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ und der Schmelze heraus.

NMR-Signal-Linienformanalysen orientierungsabhängiger Messungen von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ ermöglichen das Auflösen von vier Ga-NMR-Signalbeiträgen mit unterschiedlichen Werten für V_{ZZ} und η_Q . Diese belegen vier unterschiedliche lokale Ga-Umgebungen in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ aufgrund der partiellen Ca-Substitution durch Ga_3 -Dreiecke. Für mindestens eine dieser Ga-Umgebungen wird eine $V_{ZZ} \parallel B_{or}$ Orientierung belegt. Ein Vergleich mit den Werten des EFGs und der Ga-Bindungssituation der Nachbarphase CaGa_2 legt ein positives Vorzeichen für die V_{ZZ} -Werte der Ga-Umgebungen in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ nahe. Es kann somit auf eine abgeflachte Ladungsverteilung zurück geschlossen werden. Die komplexe Form der Substitution in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ kann anhand der vorliegenden Daten in drei Bereiche der Einflussnahme auf die Ga-Bindungssituation gegliedert werden. Ausgehend von den nicht durch Substitution beeinflussten Atomen der hexagonalen Ga(3b)-Schichten in der (001)-Ebene zeigen

- die Ga(3b')-Atome in der Nachbarschaft zum Substitutionszentrum eine Abnahme von V_{ZZ} unter Erhalt der lokalen Symmetrie ($\eta_Q \approx 0$).
- die Ga(4b)-Atome der Ga_3 -Einheit trotz einer höheren Bindigkeit einen ähnlichen Wert für V_{ZZ} aber eine deutliche Erniedrigung der lokalen Symmetrie ($\eta_Q \neq 0$).
- die an die Ga_3 -Einheiten bindenden Ga(4b')-Atome der hexagonalen Schichten anhand eines signifikant kleineren Wertes von V_{ZZ} sowie einer deutlichen Erniedrigung der lokalen Symmetrie ($\eta_Q \approx 1$) den stärksten Einfluss auf die Bindungssituation.

Ein Modellieren der lokalen Ga-Umgebungen von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ in Überstrukturen wird die Berechnung der NMR-Kopplungsparameter ermöglichen. Basierend auf diesen Ergebnissen steht eine Prüfung der experimentellen Befunde aus. Eine Analyse der den EFG dominierenden elektronischen Beiträge soll dabei zeigen, ob dieser ähnlich den binären Erdalkalidigalliden durch die p -Orbitale geprägt ist [12, 14]. Die Analyse des Anisotropieverhältnisses $n(p_z)/(\frac{1}{2}[n(p_x) + n(p_y)])$ basierend auf den Besetzungszuständen der verschiedenen p -Orbitale $n(p_{x,y,z})$ kann im Abgleich mit V_{ZZ} anschließend für weitere Interpretationen der chemischen Bindung in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ genutzt werden.

In $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ lassen sich die aufgrund der Ga₃-Substitution resultierenden sechs unterschiedlichen lokalen Ga-Umgebungen basierend auf orientierungsabhängigen ^{71}Ga -NMR-Daten bei $B_0 = 9,40$ T nicht auflösen. Versuche einer NMR-Signal-Linienformanalyse scheitern durch eine zu starke Überlagerung der entsprechenden NMR-Signalkomponenten. Aufgrund der indirekten Proportionalität der Quadrupolkopplungsfrequenzverteilung zweiter Ordnung $\nu_{\text{quad}}^{(2)}$ zur Magnetfeldstärke B_0 (Glg. 3.10, S. 24) sowie der direkten Proportionalität des elektrischen Kernquadrupolmomentes Q und der Quadrupolkopplungskonstante C_Q (Glg. 3.7, S. 23) sollten zukünftig orientierungsabhängige ^{69}Ga -NMR-spektroskopische Untersuchungen an $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ bei $B_0 < 9,40$ T durchgeführt werden. Hierbei ist eine Erhöhung der spektroskopischen Auflösung zu erwarten, die genutzt werden kann, um die sich überlagernden Ga-Signalkomponenten zu separieren. Diese Messungen sind sehr wahrscheinlich als Frequenz-*Sweep*-NMR-Experimente durchzuführen, wobei Experimente für ausgewählte Probenorientierungen die Gesamtmesszeit im Rahmen halten sollten.

Für die NMR-Signal-Linienformanalyse zu $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ ist ein vorheriges quantenmechanisches Berechnen der Werte des EFGs unabdingbar. Eine Parameterbestimmung über die Auswertung der orientierungsabhängigen NMR-Daten muss im Falle dieser komplexen Form atomarer Fehlordnung gestützt auf theoretischen Daten erfolgen. Die Rechnungen werden aufgrund der Größe einer notwendigen Überstruktur zum Modellieren der lokalen Ga-Umgebungen zeitaufwendig sein und sollten entsprechend systematisch geplant werden. Als Basis für die Berechnungen steht zunächst die eindeutige kristallographische Bestimmung des Strukturmodells von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ aus.

6 Die Mischkristallreihe

$\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $0.0 \leq x \leq 1.0$

Die binären Systeme Sr–Ga und Ba–Ga zeigen eine große Flexibilität Ga-Bindigkeit. Für Sr–Ga werden mit zunehmendem Ga-Gehalt Sr_8Ga_7 [37, 103, 104], SrGa_2 [12, 25, 37, 40, 95] bzw. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $0 \leq x \leq 0.056$ [98] und $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit $x = 0.15$ [101] und SrGa_4 [13, 37, 48–50] beschrieben (Anhang, Kapitel 9.4, Abb. 9.15, S. 240) [105]. Wohingegen in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ und $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ Fehlordnung in Form einer Sr-Substitution durch Ga_3 -Dreiecke die Ga-Bindungssituation prägt, werden im System Ba–Ga ausschließlich atomar geordnete intermetallische Phasen beschrieben (Anhang, Kapitel 9.4, Abb. 9.16, S. 241) [106]. Mit Ba_{10}Ga [107] ist dabei eine Verbindung hohen Ba-Gehalts bekannt. Des Weiteren werden die den Strontiumgalliden isotypen Verbindungen Ba_8Ga_7 [104], BaGa_2 [12, 37, 40, 41] und BaGa_4 [37, 48, 51] beschrieben. Die Bindungs- und Strukturvielfalt wird durch isolierte Ga(0b)-Atome in Ba_{10}Ga über Ga(2b)- und Ga(3b)-Atome in $M_8\text{Ga}_7$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) bis hin zu Ga(4b)- und Ga(5b)-Atomen in $M\text{Ga}_4$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) widergespiegelt (Abb. 6.1). Die Ausbildung eines Homogenitätsbereiches in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ resultiert neben Ga(3b)- für $x = 0$ in einer Ausbildung von Ga(4b)-Atomen für $0 < x \leq 0.056$. Noch vielfältiger gestaltet sich die Bindungssituation in $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit Ga(3b)-, Ga(4b)- und Ga(5b)-Atomen.

Für die isotypen intermetallischen Phasen $\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0$, im Folgenden als SrGa_2 bezeichnet und BaGa_2 wird eine größere Besetzung der $p_{x,y}$ - im Vergleich zu den p_z -Zuständen gefunden. Dies resultiert in einem positiven Vorzeichen für V_{ZZ} [12]. Die Ladungsverteilung der Ga(3b)-Atome ist abgeflacht. Ein 14 % größerer V_{ZZ} -Wert für SrGa_2 im Vergleich mit BaGa_2 zeigt deutlich unterschiedliche Ga-Bindungsverhältnisse [12]. Um die Frage zu klären, warum trotz der chemischen Ähnlichkeit von Sr und Ba diese Unterschiede vorherrschen, wur-

de der Einfluss der Erdalkalkalimetallsubstitution auf die Ga-Bindungsituation anhand der Mischkristallreihe $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ untersucht. Ausgehend von den Kristallstrukturen scheint eine lückenlose Mischkristallbildung möglich. Die binären Digallide kristallisieren in einer Variante des AlB_2 -Strukturtyps in Raumgruppe $P6/mmm$ mit einer leichten Wellung der Ga(3b)-Schichten (Abb. 1.4d, S. 7) [12]. Die Ladungsbilanz basierend auf der Elektronen-Lokalisierbarkeits-Funktion (ELF) beschreibt $Sr^{2,44+}[Ga^{1,22-}]_2$ bzw. $Ba^{2,28+}[Ga^{1,14-}]_2$, weshalb in guter Näherung von Sr^{2+} und Ba^{2+} Kationen ausgegangen werden kann [12]. Deren Ionenradien in zwölfacher Koordination sind nach SHANNON 144,0 pm bzw. 161,0 ppm [108]. Die resultierende Differenz von 12 % spricht für lückenlose Mischkristallbildung nach der Regel von GOLDSCHMIDT [109]. In Bezug auf die Definition von ALL-

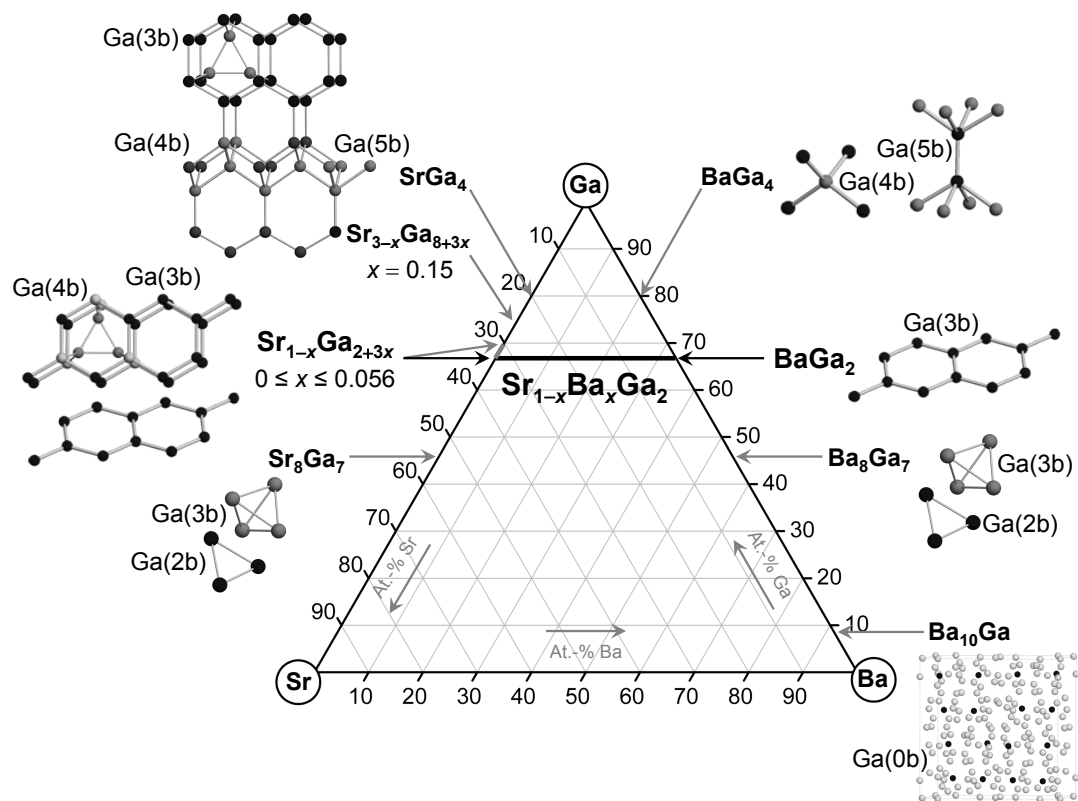


Abbildung 6.1: Das ternäre System Sr–Ba–Ga mit literaturbasierten binären Sr–Ga- und Ba–Ga-Verbindungen unter Herausstellung derer Ga-Struktur motive und Bindigkeiten $Ga(nb)$. Eine waagerechte schwarze Linie steht für einen quasibinären Schnitt zwischen $SrGa_2$ und $BaGa_2$ und ist als $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ formuliert.

RED sind die Elektronegativitätsunterschiede mit 0,95 und 0,89 für Sr bzw. Ba gering [110]. Eine vollständige Mischbarkeit von SrGa_2 und BaGa_2 ist auch anhand von Strukturfelddiagrammen bzgl. eines Vergleichs der Ionenradien mit der Elektronegativitätsdifferenz zu erwarten [40].

6.1 Synthese

Die Synthese von Proben der Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $0.0 \leq x \leq 1.0$ orientierte sich an den publizierten Syntheserouten der binären Randphasen [38]. Hierbei wurden vier Syntheserouten durchgeführt, die im Folgenden als Methoden (A) bis (D) beschrieben sind.

In einer Vorreaktion erfolgte die Einwaage der Edukte (Tab. 2.1, S. 9) in Ta-Ampullen, die mit einem Lichtbogen verschweißt wurden. Nach anschließendem Aufheizen bis circa 1100°C im Hochfrequenzofen und einem dreiminütigen Halten der Proben bei dieser Temperatur wurden die Ta-Ampullen in evakuierte Quarzglasampullen eingeschmolzen und in einem Muffelofen bei 800°C für vier Wochen wärmebehandelt. Anschließend erfolgte ein Abschrecken unter gleichzeitigem Aufbrechen der Quarzglasampullen in Eiswasser (Methode A). In einem zweiten Schritt wurden die so erhaltenen Pulverproben in einem Achat-Mörser fein verrieben und in einer Handpresse bei 30 kN zu einer Pille verpresst. Die in Ta-Ampullen verschweißten Presslinge wurden wiederum bei 800°C im Muffelofen für vier Wochen thermisch behandelt und anschließend in Eiswasser abgeschreckt (Methode B).

Anhand der Informationen der röntgenographischen, thermoanalytischen und metallographischen Charakterisierung dieser Proben wurden optimierte Temperaturen ($T_{opt.}$) für die thermische Nachbehandlung bei verschiedenen Zusammensetzungen gefunden. Aufgrund dessen wurden in einer gezielten dritten Synthese jeweils zwei Proben der ausgewählten Zusammensetzungen $x = 0.025$, $x = 0.5$ sowie $x = 0.975$ in Ta-Ampullen eingewogen, im Lichtbogenofen mit einem Deckel verschweißt, anschließend im Hochfrequenzofen auf 1100°C erhitzt und für drei Minuten bei dieser Temperatur belassen. Die in evakuierte Quarzglasampullen abgeschmolzenen Ta-Ampullen wurden nunmehr im Muffelofen innerhalb von zwei Stunden auf $T_{opt.} = 910^\circ\text{C}$ ($x = 0.025$), $T_{opt.} = 830^\circ\text{C}$ ($x = 0.5$) bzw.

$T_{opt.} = 800\text{ °C}$ ($x = 0.975$) erhitzt und bei diesen Temperaturen vier Wochen wärmebehandelt. Die angegebenen Temperaturen befinden sich jeweils circa 150 °C unterhalb der Schmelzpunkte der intermetallischen Phasen und zielten somit auf ein optimales Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichtes ab. Eine der Proben wurde innerhalb von 48 h auf Zimmertemperatur abgekühlt (Methode C), die Andere in Eiswasser abgeschreckt (Methode D).

6.2 Charakterisierung

Die Synthese von $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ mit $0.0 \leq x \leq 1.0$ in Δx -Schritten von 0.1 sowie 0.025 für $0.025 \leq x \leq 0.1$ und $0.9 \leq x \leq 0.975$ führt zu einphasigen Proben. Die zweistufige Synthese nach Methode B führt zu einer deutlichen Verbesserung der Röntgenpulverdaten. Geringere Reflexhalbwidths resultieren in einem deutlich besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis (Kapitel 6.2.1). Auch die Datenqualität der DTA-Aufheizkurven ist über diese Synthesemethode positiv hinsichtlich der Auflösung von Signalmaxima beeinflusst (Kapitel 6.2.3).

6.2.1 Röntgenpulveruntersuchungen

Die Indizierung der Röntgenpulverdiffraktogramme ist in Raumgruppe $P6/mmm$ erfolgreich (Anhang, Kapitel 9.6.3, S. 297). In Abhängigkeit des Substitutionsgrades wird eine starke Beeinflussung der Reflexlagen beobachtet. Die Gitterparameter und das Elementarzellenvolumen von $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ zeigen von $x = 0.0$ zu $x = 1.0$ einen näherungsweise linear ansteigenden Verlauf (Abb. 6.2 sowie Anhang, Tab. 9.72, S. 298). Im Vergleich zu einer idealen linearen Trendlinie nach der Volumenregel von VEGARD [111] werden leicht größere Werte für den Gitterparameter c sowie das Elementarzellenvolumen gefunden. Diese Unterschiede von maximal 0,18 % deuten auf abstoßende Wechselwirkungen zwischen den (001)-Ebenen der Ga(3b)-Atome bzgl. der Erdalkalimetallsubstitution hin.

Alle Proben von $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ kristallisieren im AlB_2 -Strukturtyp. Im Zentrum zwischen hexagonalen Schichten von Ga(3b)-Atomen befinden sich die Erdalkalimetallatome (Kapitel 6.2.2). Die durch Kationensubstitution resultierende atomare Fehlordnung der Mischkristallreihe lässt sich durch zwei Szenarien beschrei-

ben. Im Bereich geringer Substitution für $x = 0.025$ bzw. $x = 0.975$ sind isolierte Erdalkalimetall-Substitutionszentren mit mittleren Nachbarabständen von circa $15,5 \text{ \AA}$ vorhanden (Abb. 6.3, Anhang, Tab. 9.30, S. 243). Diese liegen in der Größenordnung des dreifachen Gitterparameters (Anhang, Tab. 9.72, S. 298). Die Abschätzungen basieren auf den experimentell bestimmten Gitterparametern sowie strukturellen Überlegungen in Bezug auf die Koordinationsverhältnisse in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ (Anhang, Kapitel 9.4.1, S. 242). Die Bereiche geringer Substitution lassen sich als eine $EA\text{Ga}_2$ -Matrix mit EA' -Substitutionszentren mit $EA = \text{Sr}$ bzw. Ba und $EA' = \text{Ba}$ bzw. Sr verstehen. Für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit

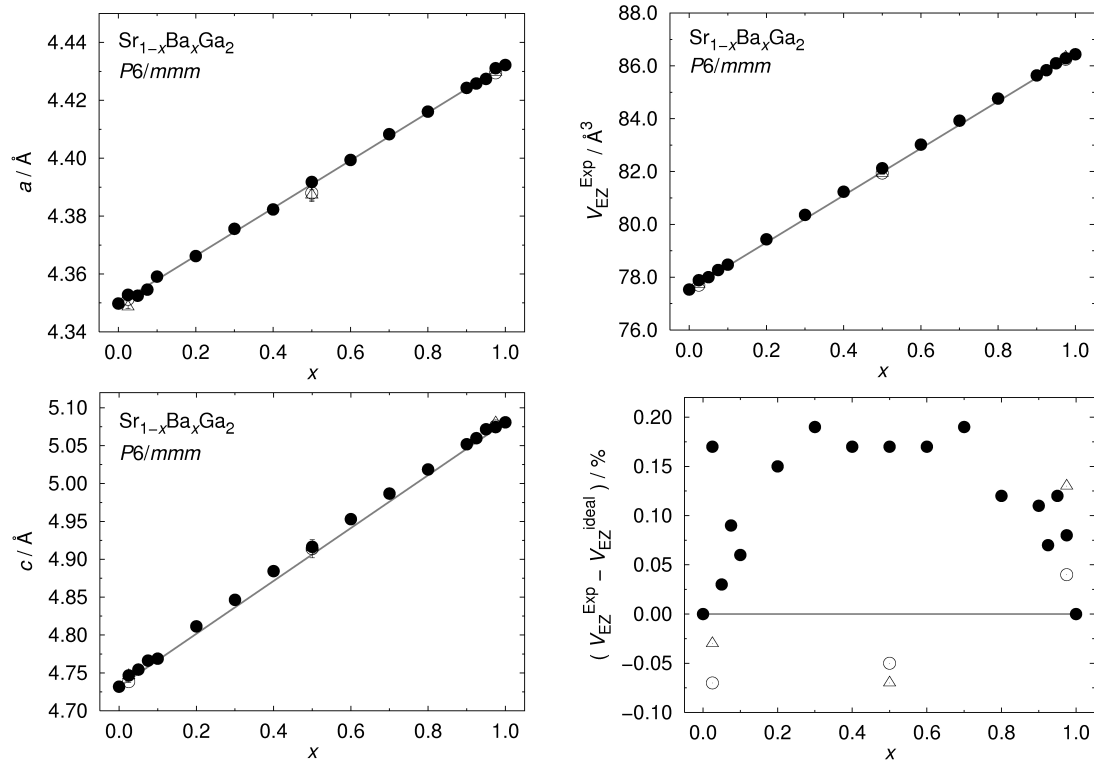


Abbildung 6.2: Auftragung der Gitterparameter a bzw. c und des Elementarzellenvolumens V_{EZ}^{Exp} sowie dessen Differenz mit dem anhand der VEGARDSchen Volumenregel berechneten Volumens V_{EZ}^{ideal} von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ in Raumgruppe $P6/mmm$. Ausgefüllte schwarze Kreise beziehen sich auf Proben, die über Methode B erhalten wurden. Nicht ausgefüllte Kreise und Dreiecke stehen für Proben aus Synthesen nach Methode C bzw. D. Die dreifache Standardabweichung ist angegeben und liegt zumeist innerhalb der Symbole.

$0.050 \leq x \leq 0.4$ and $0.6 \leq x \leq 0.950$ nehmen die mittleren Abstände der Substitutionszentren zueinander signifikant ab und finden ein Minimum von circa 6 \AA für $x = 0.5$ (Abb. 6.3). In diesen Bereichen kann nicht mehr von isolierten Substitutionszentren ausgegangen werden, da deren mittlere Abstände nahezu die Größenordnung der Elementarzelle besitzen.

Die Überlegungen zum Vorhandensein von isolierten Substitutionszentren sind für die Planung von NMR-Messungen an $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ relevant (Kapitel 6.3). Ein zu hohes Maß an Kationensubstitution führt zu einer Verbreiterung von NMR-Signalen sowie dem Verschmieren charakteristischer Frequenzen der NMR-Signal-Linienform. Ausschließlich für Proben mit isolierten Substitutionszentren sollten NMR-Untersuchungen hinsichtlich einer Untersuchung der chemischen Bindung angestrebt werden.

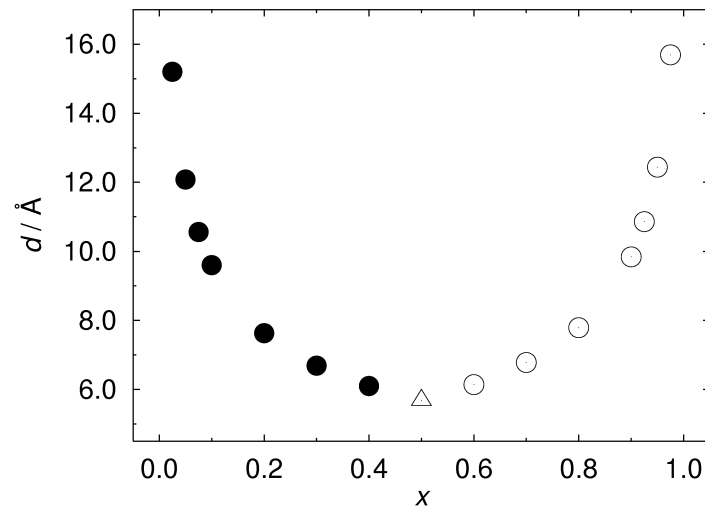


Abbildung 6.3: Mittlere Abstände \bar{d} der Substitutionszentren in $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ mit $0.025 \leq x \leq 0.975$. Unabhängig von der allgemeinen Formulierung als $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ beziehen sich ausgefüllte schwarze Kreise zwischen $0.025 \leq x < 0.5$ auf eine $SrGa_2$ -Matrix, in welcher Sr- durch Ba-Atome substituiert werden. Mit nicht ausgefüllten Kreisen zwischen $0.5 < x \leq 0.975$ sind Abstände im Sinne einer $BaGa_2$ -Matrix, in welcher Ba- durch Sr-Atome substituiert werden, angegeben. Für $x = 0.5$ (nicht ausgefülltes Dreieck) entfällt eine solche Unterscheidung.

6.2.2 Röntgen-Einkristallstrukturuntersuchungen

Die Verfeinerung eines Einkristalldatensatzes von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.5$ bei 293(3) K und 100(3) K bestätigt dessen Zusammensetzung zu $\text{Sr}_{0.50(1)}\text{Ba}_{0.50(1)}\text{Ga}_2$ (Tab. 6.1, Tab. 6.2). Eine statistische Besetzung der Erdalkalimetallatomlagen wird belegt (Tab. 6.2).

$\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.5$ kristallisiert im AlB_2 -Strukturtyp in Raumgruppe $P6/mmm$ (Abb. 6.4). Der Einfachheit halber werden im Folgenden ausschließlich interatomare Abstände der Zimmertemperaturmessung diskutiert. Hexagonale Schichten von Ga(3b)-Atomen mit interatomaren Abständen von 2,53 Å sind in Abständen von 4,92 Å deckungsgleich entlang [001] gestapelt (Abb. 6.4a). Die Erdalkalimetallatome M befinden sich zentral zwischen den hexagonalen Ga(3b)-Schichten in zwölffacher Koordination mit M -Ga(3b) Abständen von 3,53 Å (Abb. 6.4b). Mit gleichen interatomaren Abständen sind die Ga(3b)-trigonal prismatisch von sechs M -Atomen koordiniert (Abb. 6.4c).

Die Auslenkungsparameter belegen bei 293(3) K mit $U_{33} \approx 1,6 \cdot (U_{11} = U_{22})$ für die M -Atome und $U_{33} \approx 3,1 \cdot (U_{11} = U_{22})$ für die Ga-Atome eine stärkere

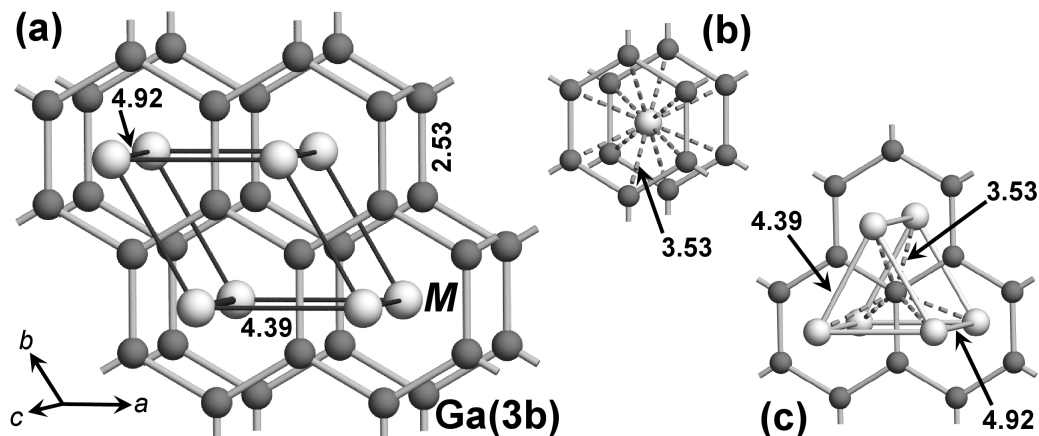


Abbildung 6.4: Kristallstruktur von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.5$ bei 293(2) K in Raumgruppe $P6/mmm$. Schwarze Linien kennzeichnen die Elementarzelle, dicke graue Linien Ga-Ga-Bindungen. Dünne graue und fragmentierte Linien markieren Koordinationssphären. Alle Abstände in Å. Die als M gekennzeichneten Atome stehen für gemischt besetzte Sr- bzw. Ba-Positionen. (a) Ausschnitt der Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle. (b) Koordination der M -Atome. (c) Koordination der Ga(3b)-Atome.

Tabelle 6.1: Röntgen-Einkristalldatensammlung und -bearbeitung sowie Parameter der Strukturverfeinerung für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.5$ bei 293(2) K bzw. 100(2) K.

Summenformel	$\text{Sr}_{0.50(1)}\text{Ba}_{0.50(1)}\text{Ga}_2$	$\text{Sr}_{0.50(1)}\text{Ba}_{0.50(1)}\text{Ga}_2$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	251,92	251,92
Kristallgröße / mm	0,15 · 0,11 · 0,09	
Kristallfarbe	silber	
Kristallsystem	hexagonal	
Raumgruppe	$P6/mmm$ (Nummer 191)	
a / Å (Pulver)	4,388(1)	—
c / Å (Pulver)	4,915(2)	—
V_{EZ} / Å ³	82,0(1)	—
a / Å (Einkristall)	4,386(2)	4,361(6)
c / Å (Einkristall)	4,918(2)	4,361(6)
V_{EZ} / Å ³	82,0(1)	80,4(2)
Anzahl Formeleinheiten Z	1	
Diffraktometer	Bruker APEX CCD, <i>multilayer</i> Optik	
Detektor	Flächendetektor	
λ / Å	0,71073 (MoK_α)	
μ (MoK_α) / mm^{-1}	30,052	30,629
$\rho_{\text{ber.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5,105	5,203
T / K	293(2)	100(2)
2θ max. / °	28,71	28,91
	$-5 \leq h \leq 5$	$-5 \leq h \leq 5$
	$-5 \leq k \leq 5$	$-5 \leq k \leq 5$
	$-6 \leq l \leq 6$	$-6 \leq l \leq 6$
Gemessene Reflexe	1061	965
Unabhängige Reflexe	64	64
R_{int}	0,0553	0,0649
Beobachtete Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$	63	63
Anzahl der Parameter	7	7
$R_1(F_o > 4\sigma(F_o))/R_1$ (alle Daten)	0,0162/0,0165	0,0233/0,0237
$wR_2(F_o > 4\sigma(F_o))/wR_2$ (alle Daten)	0,0377/0,0379	0,0428/0,0429
<i>Goodness of Fit</i> (GooF)	1,102	1,277
Restelektronendichte		
(Loch / Peak) e / Å ⁻³	-0,579/0,607	-1,184/0,917

Tabelle 6.2: Wyckoff-Lagen, fraktionelle Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren (Bes.) und Auslenkungsparameter für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.5$ bei 293(2) K bzw. 100(2) K. Es gilt $U_{22} = U_{11}$ sowie $U_{13} = U_{23} = 0$. Alle Werte der U_{ij} in Å^2 .

Atom	Lage	x	y	z	Bes.	U_{11}	U_{33}	U_{12}	U_{eq}
$T = 293(2)$ K									
Sr	1a	0	0	0	0,499(9)	0,0114(4)	0,0191(5)	0,0057(2)	0,0140(4)
Ba	1a	0	0	0	0,501(9)	0,0114(4)	0,0191(5)	0,0057(2)	0,0140(4)
Ga	2d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	1	0,0083(4)	0,0258(6)	0,0042(2)	0,0141(4)
$T = 100(2)$ K									
Sr	1a	0	0	0	0,500(11)	0,0052(5)	0,0104(6)	0,0026(2)	0,0070(4)
Ba	1a	0	0	0	0,500(11)	0,0052(5)	0,0104(6)	0,0026(2)	0,0070(4)
Ga	2d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	1	0,0041(5)	0,0138(7)	0,0020(2)	0,0073(5)

Auslenkung entlang [001] (Tab. 6.2). Bei 100(3) K sind die U_{ij} Zahlenwerte nahezu halbiert, was im Einklang mit einer geringeren atomaren Bewegung bei tiefen Temperaturen steht. Ein Vergleich der U_{ij} für alle Atome bei beiden Temperaturen zeigt bei Extrapolation zu 0 K einen gegen null strebenden Verlauf und spricht für thermische Auslenkung (Abb. 6.5). Der Einfluss von Absorption auf die zuvor diskutierten Verhältnisse kann somit ausgeschlossen werden.

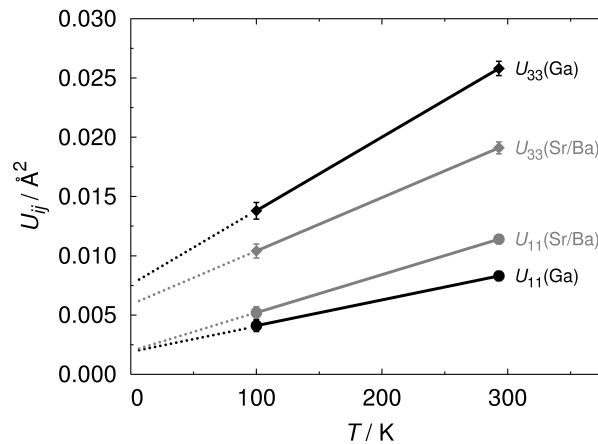


Abbildung 6.5: Auslenkungsparameter U_{ij} der Atome in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.5$ gegenüber der Temperatur. Es gilt $U_{22} = U_{11}$.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen zu den geordneten Verbindungen MGa_2 ($M = Sr, Ba$) [12] ist die Verfeinerung der Elektronendichte der Ga-Atome auch als Splitlage bei halber Besetzung der Position möglich. Bei 293(3) K findet sich eine Auslenkung der Ga-Splitlage von $z = 0,525$ mit $U_{33} = 0,00835 \text{ \AA}^2$, wobei mit $R_1(F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,0159$ eine minimal besseren Verfeinerung gelingt. Dem gegenüber steht jedoch eine höhere Zahl an Parametern, die dabei genutzt werden müssen und eine resultierende Auslenkung der Ga-Atome aus (001), die im Vergleich zur Auflösung des Röntgenstrahls als grenzwertig zu sehen ist. Gegen eine Beschreibung der Kristallstruktur von $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ mit $x = 0.5$ durch dieses Modell spricht zudem eine starke Korrelation zwischen dem z -Parameter und dem U_{33} -Auslenkungsparameter für die Ga-Atome.

6.2.3 Thermoanalytische Untersuchungen

Die Auswertung der DTA-Aufheizkurven bestätigt den kongruenten Schmelzpunkt von $SrGa_2$ ($x = 0.0$) bei $1050(5)^\circ\text{C}$ (Abb. 6.6) [12]. Im Rahmen der angewandten Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ wird für $BaGa_2$ ($x = 1.0$) ein schwaches endothermes Signal bei $902(5)^\circ\text{C}$ gefunden, das mit einem intensiven Effekt bei $908(5)^\circ\text{C}$ als Schulter überlagert ist (Abb. 6.6). Ersteres bestätigt die peritektische Zersetzung der Phase hin zu $BaGa_4$ und der Schmelze, gefolgt von einem Durchstoßen der Liquidus-Kurve (Anhang, Kapitel 9.4, Abb. 9.16, S. 241). Ein laut Phasendiagramm zu erwartendes Aufschmelzen von $BaGa_4$ bei 1016°C wird bei entsprechender Heizrate nicht gefunden. Das Zweiphasengebiet oberhalb von $BaGa_2$ wird schneller durchwandert, als eine Zersetzung zur Ga-reicheren Nachbarphase möglich ist.

In Abhängigkeit des Substitutionsgrades ist ausgehend von den hohen zu niedrigen Temperaturen für $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ eine kontinuierliche Veränderung der DTA-Aufheizkurven erkennbar (Abb. 6.6). Während für $0.0 \leq x \leq 0.1$ und $0.9 \leq x \leq 1.0$ nur eine kleine Verschiebung sowie Verbreiterung der DTA-Signale sichtbar wird, kommt es zur Ausbildung zweier Maxima mit wechselndem Intensitätsverhältnis zwischen $0.2 \leq x \leq 0.8$. Eine Erklärung hierfür findet sich in der Annahme der Mischkristallreihe $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ als ein binäres System der hochschmelzenden Komponente $SrGa_2$ (A) sowie der niedriger schmelzenden Komponente $BaGa_2$

(B) mit einer geringen Separation von Liquidus- (l) und Solidus-Kurve (s) [64]. Im Bereich von $0.025 \leq x \leq 0.5$ ist der Verteilungskoeffizient $k_B = \frac{B(s)}{B(l)} < 1$ kleiner als eins. Eine charakteristische Linienform der DTA-Aufheizkurve mit einem kleinen endothermen Effekt aufgrund des Überganges vom festen Zustand in das Zweiphasengebiet gefolgt von einem intensiven endothermen Effekt des Schmelzens resultiert. Für $0.5 \leq x \leq 0.975$ ist der Verteilungskoeffizient $k_A = \frac{A(s)}{A(l)} > 1$ hingegen größer als eins, wodurch die Linienform der DTA-Aufheizkurve in erster Näherung gespiegelt wird.

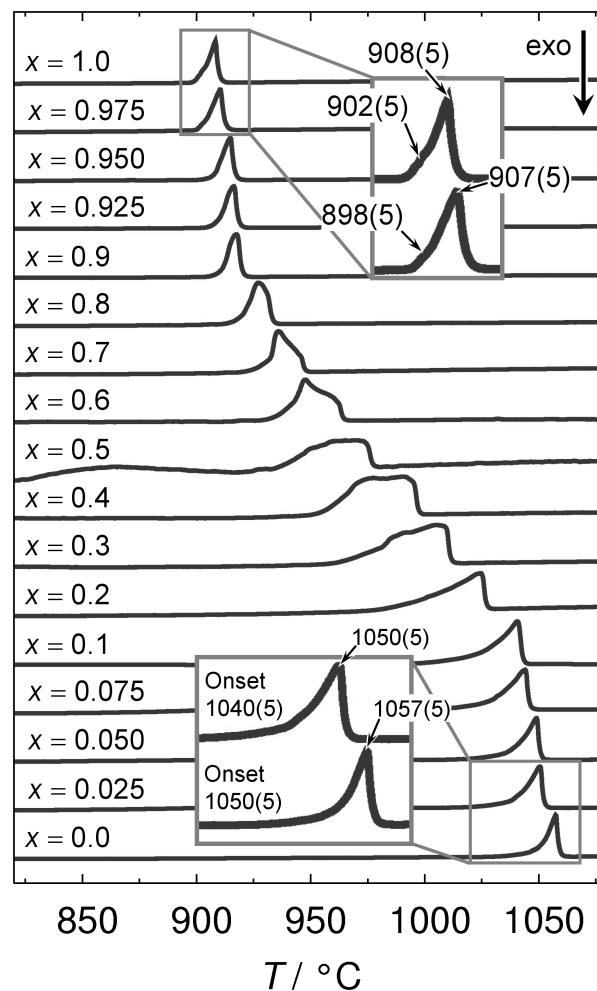


Abbildung 6.6: DTA-Aufheizkurven von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit einer Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Außerhalb des gezeigten Temperaturbereiches treten keine thermischen Effekte auf. Temperaturangaben sind Maximalwerte der Kurvenform in $^\circ\text{C}$.

Unter Berücksichtigung der endlichen Heizrate des Experimentes repräsentieren die Aufheizkurven von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ einen quasibinären Ausschnitt des ternären Phasendiagrammes Sr–Ba–Ga entlang SrGa_2 und BaGa_2 (Abb. 6.7). Die thermoanalytischen Untersuchungen an $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ belegen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenpulverdiffraktion eine vollständige Mischbarkeit.

6.2.4 Metallographische Untersuchungen

Metallographische Untersuchungen an Proben unterschiedlicher Zusammensetzung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ bestätigen deren Einphasigkeit (Abb. 6.8). Lichtmikroskopische Aufnahmen im Hellfeld zeigen eine einheitliche Färbung der Schliifoberflächen mit leichten Ausbrüchen, die auf das Abschrecken der Proben in Eiswasser zurückzuführen sind. Unterschiedliche Domänen der Kristallite werden unter polarisiertem Licht durch verschiedene Färbungen deutlich. Die Domänen sind durch scharfe Grenzen voneinander separiert. Ein langsames Abkühlen der Proben führt ebenfalls zu Ausbrüchen der Schliifoberflächen. Aufgrund der Sprö-

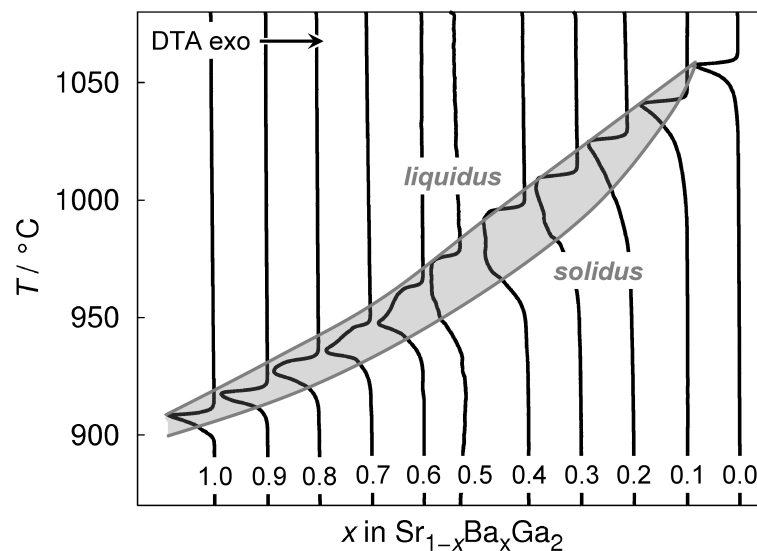


Abbildung 6.7: Phasendiagramm des quasibinären Schnitts von SrGa_2 ($x = 0.0$) und BaGa_2 ($x = 1.0$) im ternären Phasendiagramm Sr–Ba–Ga anhand der Analyse der DTA-Aufheizkurven von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$. Der Verlauf von *solidus*- und *liquidus*-Linie anhand der DTA-Signalmaxima ist eingezeichnet.

digkeit der Verbindungen resultieren diese demnach auch aus der Präparation der metallographischen Schriffe. Deren Verwendung für rasterelektronische Messungen ist davon jedoch nicht beeinflusst. In BSE-Aufnahmen ist eine qualitative Analyse der Probenzusammensetzung über eine Interpretation von grau-weiß Kontrasten für unterschiedliche Sr-, Ba- bzw. Ga-Gehalte möglich (Abb. 6.8).

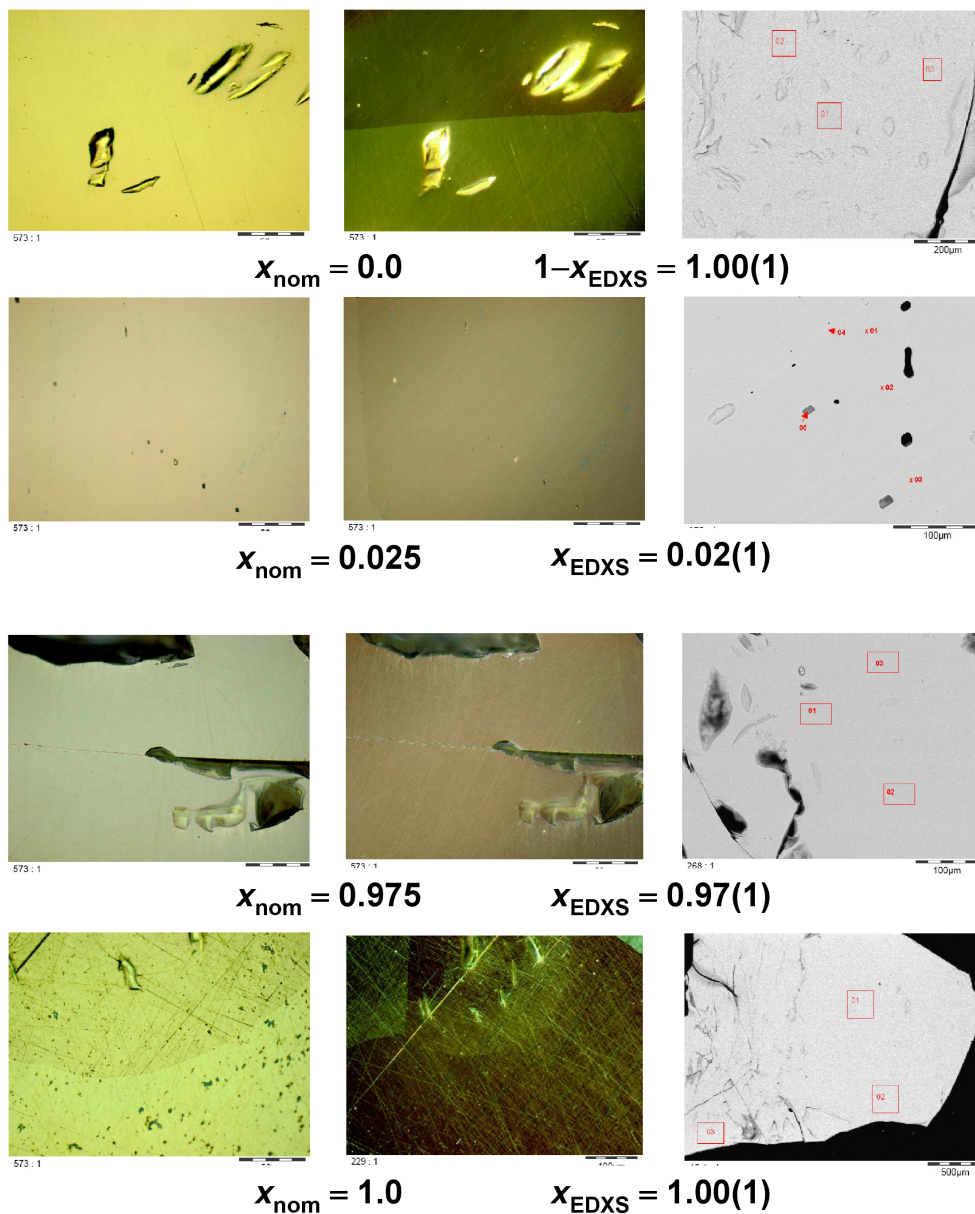


Abbildung 6.8: Metallographische Schriffe von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ im Hellfeld (links), unter polarisiertem Licht (Mitte) sowie als Rückstreuelektronenaufnahme (rechts).

Schliffausbrüche sind als schwarze bis dunkelgraue Bereiche abgebildet. Abgesehen davon zeigen die Aufnahmen eine homogene grau Fläche und sprechen für die Einphasigkeit der Proben. Deren Zusammensetzung kann durch EDXS-Messungen zufriedenstellend bestätigt werden (Abb. 6.8). Gerade für die Bereiche geringer Substitution mit nominellen Zusammensetzungen von $x = 0.025$ bzw. $x = 0.975$ sind Bestimmungen zu $x = 0.02(1)$ bzw. $x = 0.97(1)$ im Rahmen des Fehlers der EDXS-Messungen ein guter quantitativer Beleg für die Kationensubstitution in $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ (Abb. 6.8). Weitere Details zu den Auswertungen der EDXS-Untersuchungen finden sich im Anhang dieser Arbeit (Kapitel 9.4.2, S. 244).

6.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

^{71}Ga -NMR-Messungen der regulären Pulverproben von $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ mit $x = 0.0$ (SrGa_2) bzw. $x = 1.0$ (BaGa_2) zeigen in Übereinstimmung mit der Literatur die charakteristische NMR-Signal-Linienform der Ga(3b)-Umgebungen (Abb. 6.9) [12]. Die NMR-Signale sind durch Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung dominiert (Kapitel 3.2, S. 24). Die Bestimmung der NMR-spektroskopischen Parameter belegt zudem das Auftreten von NMR-Signalverschiebung (Tab. 6.3). Ein größerer Wert des EFGs für $x = 0.0$ spiegelt sich in einer größeren spektralen Breite des Zentralüberganges bei einem Vergleich mit $x = 1.0$ wider.

Für $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ mit $0.025 \leq x \leq 0.975$ ist eine Beeinflussung der NMR-Signale durch substitutionelle Fehlordnung deutlich ersichtlich (Abb. 6.9). Mit zunehmendem Substitutionsgrad werden die NMR-Signale verbreitert und charakteristische Frequenzen verschmiert. Dies liegt im Vorhandensein verschiedenartiger Ga-Umgebungen in $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ begründet. Für die Fälle von isolierten Substitutionszentren mit mittleren Abständen von $\bar{d} = 15 - 16 \text{ \AA}$ bei $x = 0.025$ und $x = 0.975$ (Kapitel 6.2.1, Abb. 6.3) kommt es in erster Näherung lokal zur Ausbildung von zwei unterschiedlichen Ga-Bindungssituationen. Einerseits muss die Ga-Umgebung der $EA\text{Ga}_2$ -Matrix mit $EA = \text{Sr}, \text{Ba}$ und andererseits die Ga'-Umgebung in direkter Koordination um ein Erdalkalimetall-Substitutionszentrum $EA' = \text{Ba}, \text{Sr}$ unterschieden werden. In Bezug auf die erste Koordinationssphäre sind in erster Näherung zwölf Ga'-Atome durch ein

Substitutionszentrum beeinflusst (Abb. 6.4b+c). Im Weiteren werden die unterschiedlichen Ga-Umgebungen als Ga für die Atome der Matrix bzw. Ga' für die von Substitution beeinflussten Atome formuliert.

Bei höheren Substitutionsgraden von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ steigt der Anteil an Ga'-Atomen, so dass keine isolierten Substitutionszentren mehr vorhanden sind. Der mittlere Abstand der Substitutionszentren nimmt ab und erreicht mit circa 6 Å für $x = 0.5$ ein Minimum (Abb. 6.3). Es werden somit nicht mehr ausschließlich zwölf Ga'-Atome der ersten Koordinationssphäre beeinflusst, da sich die Abstände der Substitutionszentren zueinander in der Größenordnung der Elementarzellenabmessungen befinden. Daher resultieren nicht nur Ga- und Ga'-Umgebungen, sondern eine Vielzahl unterschiedlicher Ga-Bindungssituationen. All diese werden in NMR-spektroskopischen Untersuchungen detektiert und lassen sich nicht auflösen. Die zunehmende Fehlordnung wird durch Verbreiterungen und Verschmieren charakteristischer Frequenzen der NMR-Signal-Linienformen wider gespiegelt.

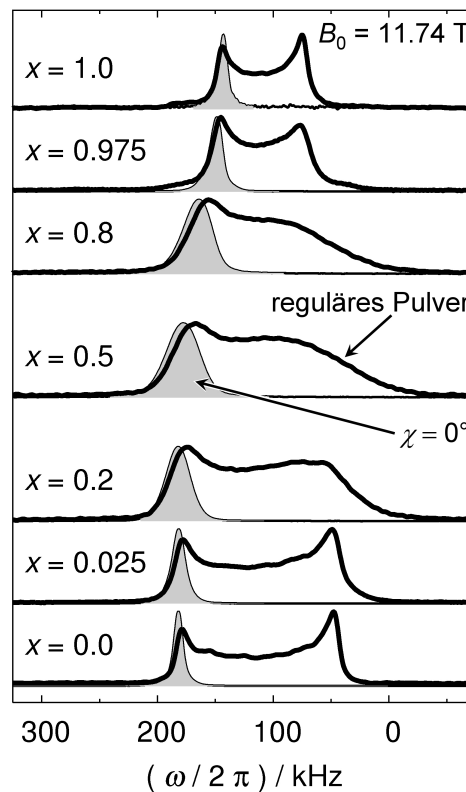


Abbildung 6.9: ^{71}Ga -NMR-Signale des Zentralüberganges von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$.

Tabelle 6.3: NMR-Parameter für $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$. Die Signalkomponenten unterschiedlicher Ga-Umgebungen sind mit Ga bzw. Ga' betitelt. Für weitere Ausführungen siehe Text.

x	Ga-Umgebung	$ V_{ZZ} $ / $10^{21} \text{ V}\cdot\text{m}^2$	η_Q	Δ_{iso} / ppm	Δ_{aniso} / ppm	η_{Δ}
0.0	SrGa ₂ (Ga)	5,26(4)	0	885(10)	162(10)	0
0.025	Ga	5,22(4)	0	886(10)	158(10)	0
	Ga'	5,00(4)	0,3(1)	910(10)	158(10)	0
0.075	Ga	5,22(4)	0	886(10)	158(10)	0
	Ga'	5,00(4)	0,3(1)	910(10)	158(10)	0
0.925	Ga	4,61(4)	0	859(10)	370(10)	0
	Ga'	4,50(4)	0,3(1)	800(10)	171(10)	0
0.975	Ga	4,50(4)	0	859(10)	370(10)	0
	Ga'	4,50(4)	0,3(1)	800(10)	171(10)	0
1.0	BaGa ₂ (Ga)	4,50(4)	0	852(10)	370(10)	0

Für eine detaillierte Untersuchung der unterschiedlichen Ga-Umgebungen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie sind ausschließlich geringe Substitutionsgrade von $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ mit $x = 0.025$ bzw. $x = 0.975$ sinnvoll, da vereinfacht das Modell isolierter Substitutionszentren greift. Im Bereich von $0.050 \leq x \leq 0.950$ limitiert der Verlust an charakteristischen Frequenzen der NMR-Signale deren Linienformanalyse. Mit dem Ziel sich überlagernde NMR-Signale der Ga- bzw. Ga'-Umgebungen aufzulösen und deren NMR-Parameter zu bestimmen, wurden NMR-Messungen an ausgerichteten Pulverproben durchgeführt.

Eine $\chi = 0^\circ$ Orientierung ausgerichteter Pulverproben von $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ resultiert in einer signifikanten Verringerung der spektralen Breite der NMR-Signale im Vergleich zu regulären Pulverproben (Abb. 6.9). Die Erdalkalimetall-Substitution führt zu einer Verbreiterung und Verschmierung der NMR-Signale. In Abhängigkeit der Probenorientierung werden sowohl die NMR-Signalverschiebung als auch charakteristische Frequenzen beeinflusst (Abb. 6.10), die auf eine $V_{ZZ} \perp B_{or}$ Orientierung zurückschließen lassen (Kapitel 3.3, S. 27).

Durch NMR-Signal-Linienformanalyse orientierungsabhängiger Messungen an ausgerichteten Pulvern von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.0$ und $x = 1.0$ (siehe auch Kapitel 4.2.1, S. 41) können die NMR-spektroskopischen Parameter in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten bestimmt werden (Tab. 6.3) [12]. Ein circa 14 % größerer Wert des EFGs der Ga-Atome in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.0$ im Vergleich zu $x = 1.0$ spiegelt deutlich unterschiedliche Bindungssituationen wider. Die sechszählige Punktlagensymmetrie der Ga-Atome führt zu $\eta_Q = \eta_\Delta = 0$ (Kapitel 3.4, S. 32). Kleine Abweichungen zwischen Literaturwerten und den Bestimmungen für Δ_{iso} und Δ_{aniso} liegen in der deutlich besseren experimentellen Auflösung der Messdaten dieser Arbeit begründet. Die Literaturdaten für $x = 0.0$ und $x = 1.0$ basieren auf einer Analyse von $^{69,71}\text{Ga}$ -NMR-Messungen an regulären Pulverproben, wodurch letztlich zwei Datensätze für die NMR-Signal-Linienformanalyse zur Verfügung stehen (Kapitel 3.2, S. 24). Die vorliegenden Auswertungen nutzen die Vorteile von orientierungsabhängi-

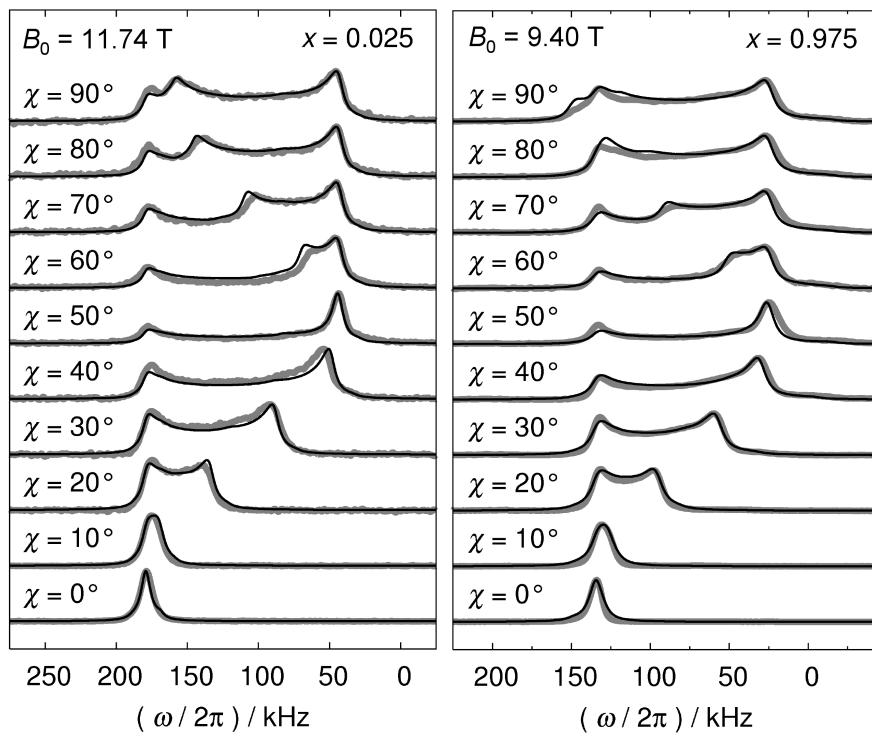


Abbildung 6.10: Orientierungsabhängige ^{71}Ga -NMR-Signale des Zentralüberganges von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.025$ (links) sowie $x = 0.975$ (rechts). Experimentelle Daten in Grau, die Anpassung in Schwarz.

gen $^{69,71}\text{Ga}$ -NMR-Messungen ausgerichteter Pulverproben in Magnetfeldern von 9,40 T und 11,74 T. Die simultane Auswertung von über zehn NMR-Datensätzen für eine Probe ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der NMR-Parameter sowie eine Prüfung eines zu Grunde gelegten Modells der Anpassung (Kapitel 3.2, S. 24, Kapitel 4.2.1, S. 41). Über einen Vergleich der NMR-Messungen der Isotope ^{69}Ga und ^{71}Ga mit unterschiedlichen Kernquadrupolmomenten sowie die Verwendung unterschiedlicher Magnetfeldstärken wird die Konsistenz des Modells der Anpassung zudem überprüft.

NMR-Untersuchungen an $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ mit $x = 0.025$ und $x = 0.975$ belegen das Vorhandensein von mehr als einer Ga-Umgebung durch Erdalkalimetallsubstitution. Charakteristische Maxima und Schultern der experimentellen Daten lassen sich nicht mit ausschließlich einer Ga-NMR-Signalkomponente beschreiben. Für $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ mit $x = 0.975$ ist dies exemplarisch in Abbildung 6.11. Unter Verwendung von zwei Ga-NMR-Signalkomponenten ist eine sehr gute Anpassung der experimentellen Daten möglich (Abb. 6.11, Tab. 6.3). Dies belegt das Vorhandensein der chemisch unterschiedlichen Ga- bzw. Ga'-Umgebungen in $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ in Bereichen geringer Substitution. Da zwölf Ga'-Atome innerhalb der ersten Koordinationssphäre beeinflusst werden, findet für $x = 0.975$ ein integraler Skalierungsfaktor von $12(1-x)$ für die Ga'- bzw. $2 - 12(1-x)$ für die Ga-NMR-Signale Anwendung. Diese Herangehensweise führt bei $x = 0.025$ mit den Faktoren $12x$ für Ga' bzw. $2 - 12x$ für Ga ebenfalls zu einer sehr guten Anpassung der NMR-Signal-Linienform. Die erfolgreiche Nutzung dieser,

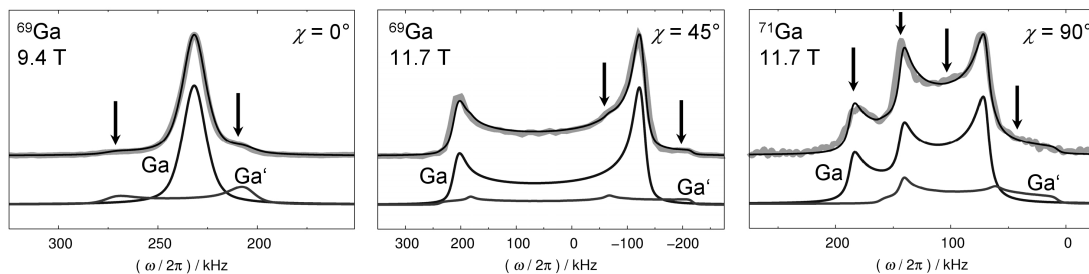


Abbildung 6.11: $^{69,71}\text{Ga}$ -NMR-Signale des Zentralüberganges von $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ mit $x = 0.975$ bei unterschiedlichen Probenorientierungen. Experimentelle Daten in Grau, die Anpassung in Schwarz. Entsprechende Ga- und Ga'-Signalkomponenten sind angegeben. Pfeile markieren charakteristische Frequenzen der NMR-Signal-Linienform.

auf rein strukturellen Überlegungen zur lokalen Ordnung in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ basierenden, Skalierungsfaktoren belegt die Richtigkeit des Modells von isolierten Substitutionszentren für die Beschreibung der atomaren Fehlordnung im Falle geringer Substitutionsgrade. Wohingegen Diffraktionsexperimente räumlich mitteln, werden in NMR-spektroskopischen Untersuchungen alle Frequenzbeiträge unterschiedlicher Umgebungen summiert und nach deren Häufigkeit gewichtet. Als Ergebnis wird die Einhüllende dieser Messung erhalten. Dessen Interpretation erlaubt für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.025$ bzw. $x = 0.975$ den Rückschluss auf chemisch unterschiedliche Ga- sowie Ga'-Umgebungen.

Die NMR-Parameter für die Ga-Atome der Matrix sind identisch mit denen der Ga-Umgebungen im nicht substituierten Falle für $x = 0.0$ bzw. $x = 1.0$ (Tab. 6.3). Darüber hinaus ist der EFG der Ga'-Umgebungen durch die Bindungssituation der Ga-Matrix geprägt und unterscheidet sich mit $V_{ZZ}(\text{Ga}) \approx V_{ZZ}(\text{Ga}')$ für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.025$ bzw. $x = 0.975$ nicht. Eine Verringerung der lokalen Symmetrie der Ga'-Atome ist durch einen Asymmetrieparameter von $\eta_Q(\text{Ga}') = 0,3(1) \neq 0$ experimentell belegt. Die Parameter der NMR-Signalverschiebung zeigen in Bezug auf Δ_{iso} Unterschiede von circa 50 ppm für Ga und Ga', die im Bereich von $\Delta_{\text{iso}}(\text{SrGa}_2) > \Delta_{\text{iso}}(\text{BaGa}_2)$ liegen (Tab. 6.3). Mit $\Delta_{\text{iso}}(\text{Ga}) = \Delta_{\text{iso}}(\text{SrGa}_2)$ für $x = 0.025$ bzw. $\Delta_{\text{iso}}(\text{Ga}) = \Delta_{\text{iso}}(\text{BaGa}_2)$ für $x = 0.975$ besitzen die Ga-Atome der Matrix in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ identische Werte wie die binären Randphasen. Für $x = 0.025$ wird $\Delta_{\text{iso}}(\text{Ga}) = \Delta_{\text{iso}}(\text{Ga}')$ belegt, wohingegen für $x = 0.975$ mit $\Delta_{\text{iso}}(\text{Ga}) > \Delta_{\text{iso}}(\text{Ga}')$ ein umgekehrtes Verhältnis auftritt. Ein signifikanter Unterschied ist hingegen für den Δ_{aniso} vorhanden. Dieser ist mit $\Delta_{\text{aniso}}(\text{Ga}) = \Delta_{\text{aniso}}(\text{Ga}')$ identisch für $x = 0.025$ und vergleichbar mit SrGa_2 (Tab. 6.3). Für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.975$ ist $\Delta_{\text{aniso}}(\text{Ga})$ circa 200 ppm größer als $\Delta_{\text{aniso}}(\text{Ga}')$ und identisch mit dem Wert für BaGa_2 (Tab. 6.3). Diese Differenz ist vergleichbar mit dem Unterschied von circa 210 ppm für $\Delta_{\text{aniso}}(\text{BaGa}_2) \gg \Delta_{\text{aniso}}(\text{SrGa}_2)$.

Diese Unterschiede lassen sich derzeit nicht erklären. Die Berechnung der NMR-Parameter der NMR-Signalverschiebung ist für metallisch leitfähige Proben noch nicht möglich [14]. Laufende Bemühungen solche Berechnungen in Programme für quantenmechanische Berechnungen zu implementieren werden in der Zukunft weitergehende Interpretationen ermöglichen [14].

Auch für höhere Substitutionsgrade von $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ mit $x = 0.075$ und $x = 0.925$ ist eine Anpassung der NMR-Signal-Linienformen noch zufriedenstellend mit zwei Ga-NMR-Signalkomponenten möglich. Unter Verwendung von Ga und Ga' ist ein identischer Trend der NMR-Parameter wie für geringe Substitutionsgrade ersichtlich (Tab. 6.3).

6.4 Zusammenfassung

$SrGa_2$ und $BaGa_2$ bilden die lückenlose Mischkristallreihe $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ mit $0.0 \leq x \leq 1.0$ im AlB_2 -Strukturtyp in Raumgruppe $P6/mmm$. Diese stellt in guter Näherung einen quasibinären Schnitt zwischen den binären Digalliden im ternären Phasendiagramm Sr–Ba–Ga dar. Die Kationensubstitution führt zu einem linearen Anstieg des a - und c -Gitterparameters. Die kontinuierliche Aufweitung der Kristallstruktur kann durch die Substitution des kleineren Sr^{2+} durch Ba^{2+} verstanden werden. Bereiche geringer Substitution mit $x = 0.025$ bzw. $x = 0.975$ lassen sich als isolierte Erdalkalimetall-Substitutionszentren beschreiben. Für diese Grenzfälle ist ein Einfluss der Kationensubstitution auf die lokalen Ga-Atomordnungen durch eine Bestimmung unterschiedlicher NMR-Kopplungsparameter einer Ga- sowie Ga'-Umgebung nachweisbar. Bei nahezu gleichen V_{ZZ} -Werten ist durch einen von null abweichenden Asymmetrieparameter η_Q für die Ga'-Atome eine lokale Symmetrierniedrigung experimentell aufgezeigt.

Im Hinblick auf die über quantenmechanische Berechnungen erhaltenen Vorzeichen von V_{ZZ} für $SrGa_2$ sowie $BaGa_2$ liegt auch für die Ga- und Ga'-Umgebungen in $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ ein positives Vorzeichen für V_{ZZ} und somit eine abgeflachte Ladungsverteilung nahe. Die Beträge von V_{ZZ} , als ein Maß für die Stärke der Abflachung, werden in der Mischkristallreihe offensichtlich durch das Erdalkalimetall der Matrix definiert. Für die Ga-Umgebungen in $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ mit $0.025 \leq x \leq 0.075$ findet sich in etwa der gleiche Größenunterschied der V_{ZZ} -Werte bzgl. $0.925 \leq x \leq 0.975$, wie dieser auch für die binären Randphasen $SrGa_2$ zu $BaGa_2$ berichtet wird. Die Unterschiede in den Bindungssituationen zwischen Ga und Ga' manifestieren sich somit vor allem in einem von null abweichenden Asymmetrieparameter für die Ga'-Umgebungen.

7 $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ und $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$

Dieses Kapitel widmet sich einer Untersuchung des Einflusses heteroatomarer Al \leftrightarrow Ga-Substitution auf die Bindungssituation der polyanionischen Teilstrukturen in den ternären intermetallischen Phasen $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ sowie $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ von strukturchemischer und NMR-spektroskopischer Seite. Im Hinblick auf eine Substitution von Al(3b+1b)- durch Ga-Atome in den Randbereichen geringer Substitution in $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ sind NMR-spektroskopische Studien der Bindungssituation interessant (Abb. 7.1). Für $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ stellt sich die Frage nach einer Vorzugsbesetzung der X(4b)- bzw. X(5b)-Positionen ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) sowie der Einfluss auf die Al–Al-, Ga–Ga- bzw. Al–Ga-Bindungssituation (Abb. 7.1).

7.1 Synthese

Die Synthese von, für die NMR-Spektroskopie unerlässlichen, einphasigen Pulverproben im System Sr–Al–Ga ist in Ta-Ampullen aufgrund der großen Affinität des Al zum Ta nicht ohne Weiteres möglich. Aufschmelzendes Al-Metall reagiert mit der Ta-Ampullenwandung, bevor eine Umsetzung mit Sr geschieht. Dadurch wird *in situ* das Mengenverhältnis der Edukte unkontrolliert verändert und die Zielverbindung ist nicht einphasig zugänglich. Versuche eine Reaktion der Edukte mit dem Ampullenmaterial zu umgehen, scheitern auch bei der Verwendung von gesinterten Oxidmaterialien ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , Y_2O_3 , CaO), Glaskohlenstofftiegeln oder Einlagen aus W-Folie in Ta-Ampullen bzw. W-Tiegel. Hierbei kommt es zur Bildung eines Sr-Perowskits für die Oxidmaterialien, zu einem Angriff der Tiegelwandungen des Glaskohlenstoffs mit Schwarzfärbung des Schmelzregulus

bzw. zu Nebenreaktionen mit Wolfram. Aufgrund des Dampfdruckes der Edukte ist zudem ein Arbeiten in offenen Tiegel nicht zielführend für die Synthese konkret eingestellter Zusammensetzungen. Ein mit Ta-Ampullen vergleichbares Verschließen der Tiegel ist nicht möglich.

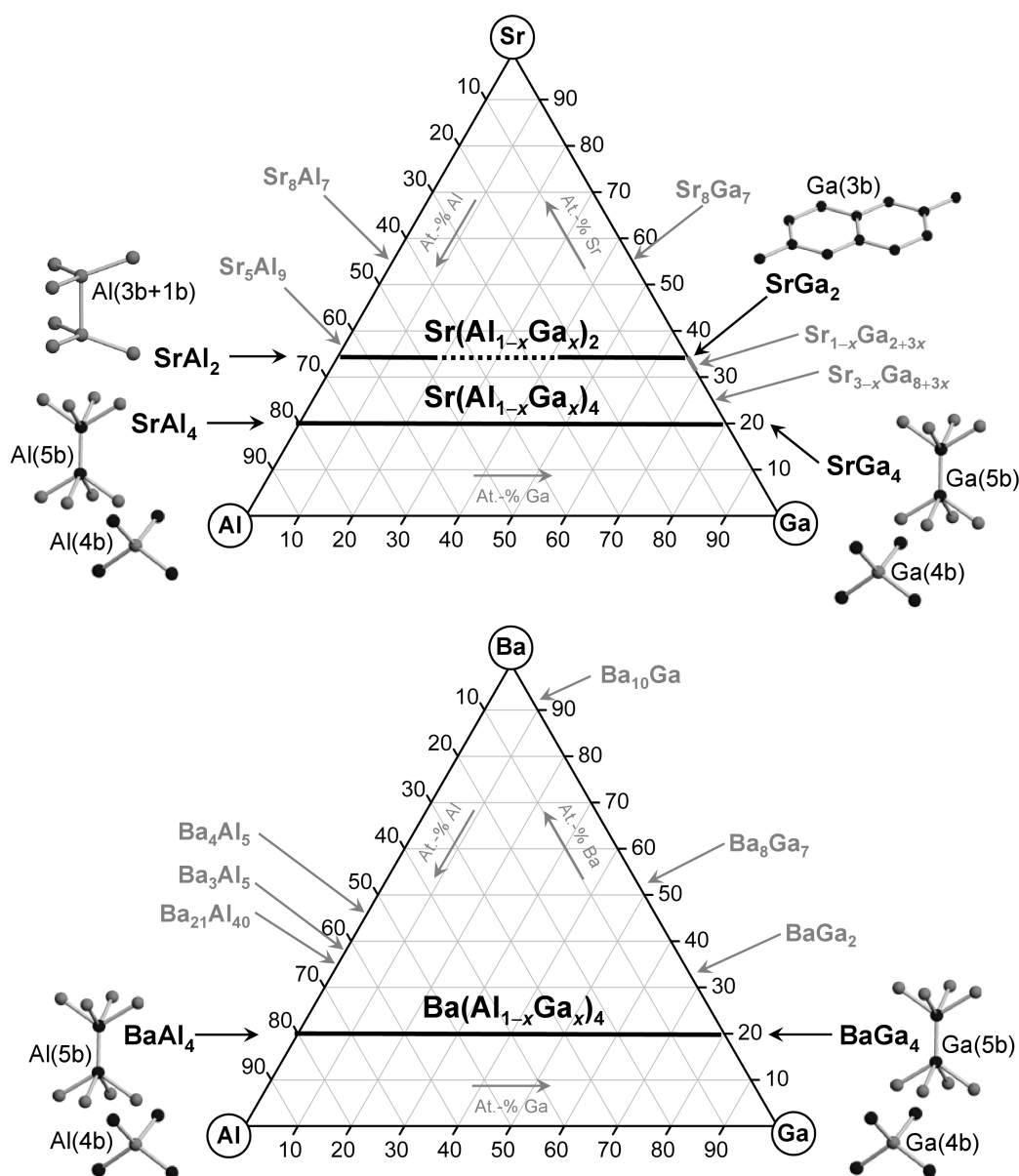


Abbildung 7.1: Die ternären Systeme Sr–Al–Ga (oben) und Ba–Al–Ga (unten) mit literaturbekannten binären Verbindungen. Es sind $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_2$, $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ sowie $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ inklusive derer binären Randphasen und entsprechenden Al- bzw. Ga-Bindigkeiten eingezeichnet.

Im Rahmen der Bachelorarbeiten von M. GEHRING und V. PETERS zu $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ bzw. $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ wurden mit diesem Vorwissen drei Synthesestrategien erfolgreich umgesetzt [112, 113]. In der vorliegenden Arbeit wurden diese optimiert und lassen sich anhand des Al-Gehaltes der Zielphase wie folgt gliedern:

1. Reinmetalleinwaage in Ta-Ampullen, Aufschmelzen und Wärmebehandlung bei 800 °C für $0.6 \leq x \leq 1.0$.
2. Synthesen unter Verwendung einer (AlGa)-Vorlegierung bei Temperaturen $\leq 550\text{ °C}$ für $0.1 \leq x \leq 0.5$ in Ta-Ampullen.
3. Tiegelfreie Synthese unter Verwendung eines Sr–Al–Ga-Presslings, dessen Reaktion im Lichtbogenofen sowie eine Wärmebehandlung in Ta-Ampullen bei 800 °C für $0 \leq x \leq 0.1$.

Methode 1: Für Synthesen von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ und $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ im Bereich $0.6 \leq x \leq 1.0$ sowie $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $0.0 \leq x \leq 1.0$ erfolgte eine Einwaage der Reinmetalle im gewünschten Verhältnis in Ta-Ampullen, die im Lichtbogen mit einem Deckel verschweißt wurden. Eine vollständige Umsetzung der Elemente gelang durch ein Aufheizen des Gemenges im Hochfrequenzofen kurz oberhalb der Schmelztemperatur auf circa 950 °C und ein zweiminütiges Halten der Probe bei dieser Temperatur. Hierbei wurde sich an den literaturbekannten Schmelzpunkten der binären Randphasen SrAl_2 mit 936 °C bzw. SrAl_4 mit 1040 °C (Abb. 9.18, S. 252), SrGa_2 mit 1043 °C bzw. SrGa_4 mit 961 °C (Abb. 9.15, S. 240) sowie BaAl_4 mit 1104 °C bzw. BaGa_4 mit 1016 °C (Abb. 9.20, S. 253 und Abb. 9.16, S. 241) orientiert. Anschließend erfolgte eine thermische Behandlung der Proben bei 800 °C für zwei Wochen im Muffelofen, gefolgt von einem langsamen Abkühlen auf Zimmertemperatur.

Methode 2: Anhand des binären Phasendiagrammes Al–Ga wird ersichtlich, dass die beiden Trieelemente neben einer geringen Randphasenlöslichkeit eine vollständige Entmischung mit einem von Ga zu Al kontinuierlich ansteigenden Verlauf der Liquidus-Kurve zeigen (Abb. 7.2). Für ein Gemenge von Al:Ga = 1:1 wurde in DTA-Untersuchungen anhand eines breitgezogenen endothermen Effektes ein Schmelzpunkt von 393 °C bestimmt (Abb. 7.3). Dieser steht in Einklang

mit den Erwartungen anhand des Phasendiagrammes Al–Ga und liegt deutlich unterhalb des Schmelzpunktes von reinem Al (660°C). Die Verwendung einer solchen (AlGa)-Vorlegierung als Edukt für die Synthese von ternären intermetallischen Phasen im System Sr–Al–Ga ermöglicht somit ein Überführen der Triel-elemente in die flüssige Phase bei moderaten Temperaturen und verhindert Nebenreaktionen von flüssigem Al mit dem Ampullenmaterial.

Die Erwartung, dass eine Reaktion der flüssigen (AlGa)-Vorlegierung mit Sr bereits unterhalb dessen Schmelztemperatur von 769°C auftritt, konnte in einem Vorversuch zu $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $x = 0.5$ anhand der Einwaage von $Sr+2Al+2Ga$ in eine verschweißte Nb-DTA-Ampulle bestätigt werden (Abb. 7.4). In einem ersten Aufheizen bis 700°C wird einem endothermen Effekt bei $43,9^\circ\text{C}$ das Schmelzen von Ga zugeordnet. Dieser wird gefolgt von einem unbekanntem exothermen Signal bei $165,7^\circ\text{C}$. Ein intensitätsschwaches exothermes Signal bei $555,4^\circ\text{C}$ lässt

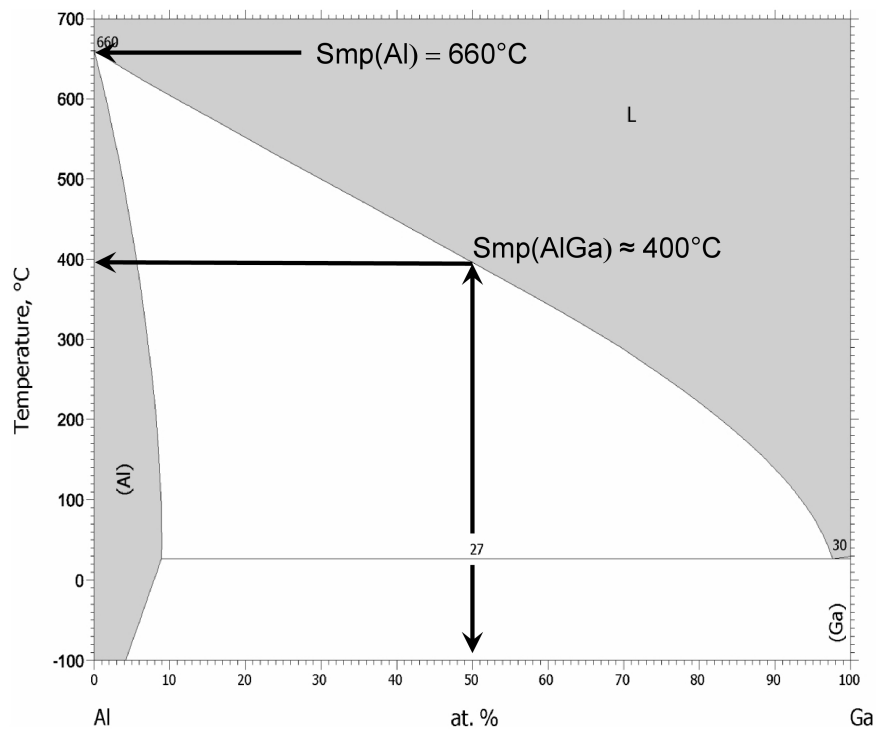


Abbildung 7.2: Phasendiagramm des Systems Al–Ga nach MURRAY in Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Ed. MASSALSKI, ASM International, Materials Park, Ohio (1990) 1, 149–151. Schmelzpunkte (Smp) von Al bzw. einer (AlGa)-Vorlegierung sind eingezeichnet.

sich sehr wahrscheinlich mit dem Überwinden einer Energiebarriere des Systems hin zur Umsetzung der Elemente erklären. Diese wird anschließend durch ein starkes exothermes Signal bei $660,1^\circ\text{C}$ deutlich. Die Abkühlkurve des so erhaltenen Regulus zeigt keinerlei thermische Effekte. Ein erneutes Aufheizen dieser Probe bis 1100°C zeigt ausschließlich bei $1014,9^\circ\text{C}$ einen intensiven endothermen Effekt, welcher dem Aufschmelzen der Zielphase $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.5$ entspricht.

Anhand dieser Voruntersuchungen konnten Temperaturen für eine gezielte Herstellung und Verwendung einer (AlGa)-Vorlegierung extrahiert werden. Hierfür wurden kleine Stücke Al und Ga in einem Verhältnis von 1:1 in einer offenen Ta-Ampulle in einem Röhrenofen innerhalb des Ar-Handschuhkastens zwei Tage bei 420°C wärmebehandelt, so dass eine homogene, silbrig metallisch glänzende Vorlegierung erhalten wurde. Ein Teil dieser wurde mit Sr im Verhältnis $\text{Sr} + 2(\text{AlGa})$ in eine Ta-Ampulle gegeben, welche im Lichtbogenofen mit einem Deckel verschweißt und in eine evakuierte Quarzglasampulle abgeschmolzen wurde. Die Probe wurde innerhalb von sechs Stunden auf 550°C im Muffelofen erhitzt, bei dieser Temperatur sieben Tage wärmebehandelt und innerhalb von fünf Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt. Anhand der Ergebnisse aus den DTA-Voruntersuchungen (Abb. 7.4) wurde zudem die Reinmetalleinwaage von Sr, Al und Ga in eine Ta-Ampulle ohne ein Aufheizen im Lichtbogenofen angewendet. In

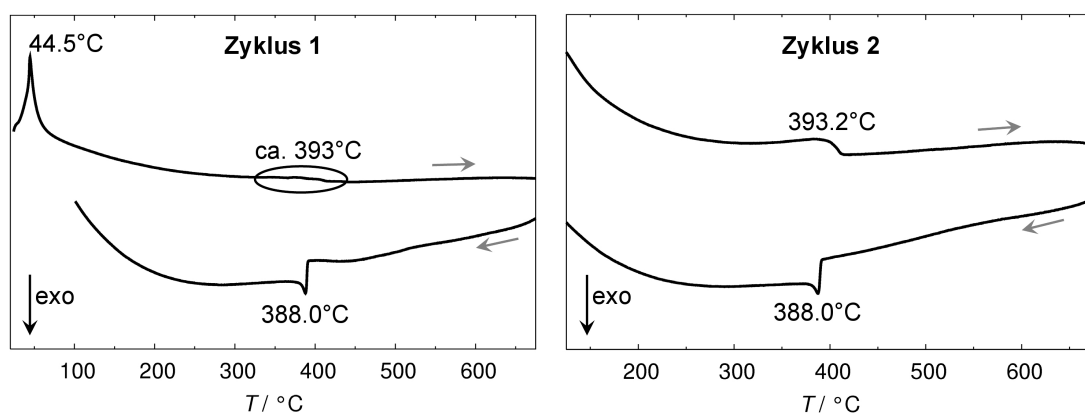


Abbildung 7.3: DTA-Messungen ($5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) eines Reinmetallgemenges von Al:Ga = 1:1. Erster Zyklus von $25 - 700^\circ\text{C}$ (links) sowie ein zweiter Zyklus von $100 - 700^\circ\text{C}$ dieses Regulus (rechts). Temperaturangaben sind Maximalwerte.

einer offenen Ta-Ampulle wurden die Edukte einen Tag bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ ($Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $x = 0.5$) mit einer entsprechend *in situ* gebildeten (AlGa)-Vorlegierung zur Reaktion gebracht, wobei eine homogen silbrig glänzende Probe erhalten wurde. Für die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes wurde die Probe anschließend mit einem Deckel verschweißt, in eine evakuierte Quarzglasampulle abgeschmolzen, im Muffelofen sechs Tage bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ wärmebehandelt und innerhalb von fünf Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Methode 3: Im Bereich hoher Al-Gehalte sind weder die Reinmetalleinwaagen noch die Verwendung einer (AlGa)-Vorlegierung und moderater Temperaturen zielführend für die Synthese einphasiger Pulverproben von $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_2$ und $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$. Aufgrund dessen wurde der Weg eines Verpressens der Reinmetalle und deren Reaktion auf der Kokille im Lichtbogenofen mit anschließender thermischer Nachbehandlung im Muffelofen optimiert. Hierfür wurde aus dünner Al-Folie ein Tiegel geformt, in welchen entsprechend der gewünschten Zusammensetzung Sr bzw. Ga zugewogen wurden. Nach einem Verpressen der Probe bei 30 kN für zwei Minuten erfolgte ein tiegelfreies Aufschmelzen sowie die Reaktion der Edukte im Lichtbogenofen. Für die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes wurden die Schmelzpillen in verschlossenen Ta-Ampullen zwei Wochen bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ im Muffelofen wärmebehandelt und langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt.

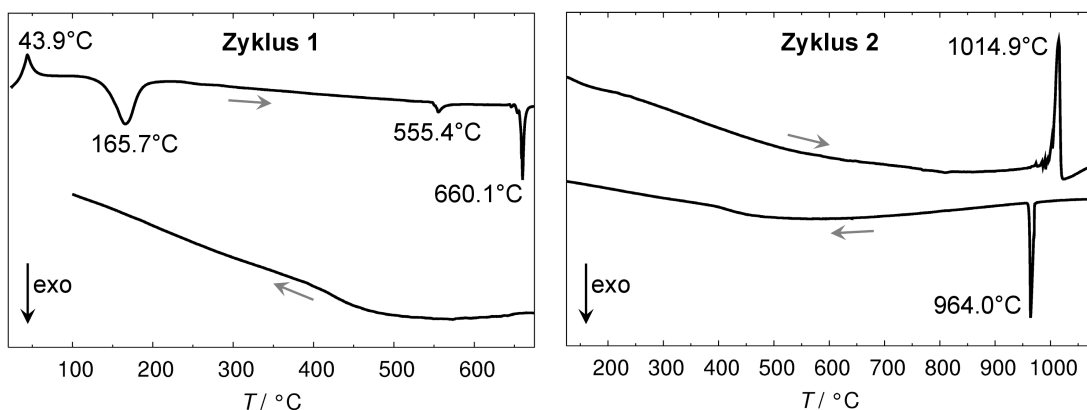


Abbildung 7.4: DTA-Messungen ($5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) eines Reinmetallgemenges von $Sr+2Al+2Ga$. Erster Zyklus von $25 - 700\text{ }^\circ\text{C}$ (links) sowie ein zweiter Zyklus von $100 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$ dieses Regulus (rechts). Temperaturangaben sind Maximalwerte.

7.2 Charakterisierung

7.2.1 $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$

Aufgrund der nicht isotypen Kristallstrukturen von SrAl_2 (KHg₂-Typ) und SrGa_2 (AlB₂-Typ) ist für $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ keine Ausbildung einer lückenlosen Mischkristallreihe zu erwarten (Abb. 7.1) [112]. In die der Literatur finden sich mit $0.28 \leq x \leq 0.34$ [114], $0.37 \leq x \leq 0.44$ [40] sowie $0.45 \leq x \leq 0.55$ [25] drei Zusammensetzungsbereiche für eine Mischungslücke.

Röntgenpulveruntersuchungen und Gitterparameterbestimmungen

Röntgenpulveruntersuchungen von Proben des Ga-reichen Bereichs von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $0.6 \leq x \leq 1.0$ (Synthese über Methode 1, Kapitel 7.1) bestätigen deren Einphasigkeit. Die Röntgenpulverdaten lassen sich in Raumgruppe $P6/mmm$ im AlB₂-Strukturtyp indizieren. Ein linear ansteigender Verlauf der Gitterparameter a und c wird ausgehend von $x = 1.0$ gefunden (Abb. 7.5, oben rechts sowie Anhang, Kapitel 9.6.4, Tab. 9.96, S. 323).

Für $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.5$ konnte über Methode 1 eine röntgenographisch mehrphasige Probe erhalten werden. Eine Indizierung der Hauptphasenreflexe des Diffraktogramms gelingt in Raumgruppe $Imma$ im KHg₂-Typ. Für die Minoritätsphase der Probe ist eine Indizierung im AlB₂-Typ in Raumgruppe $P6/mmm$ möglich (Abb. 7.5 sowie Anhang, Kapitel 9.6.4, Tab. 9.96, S. 323).

Über tiegelfreie Umsetzungen der Edukte für Proben des Al-reichen Bereichs von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ belegen Röntgenpulveruntersuchungen Mehrphasigkeit für $0.0 \leq x \leq 0.050$. Eine Auftragung der Gitterparameter der Hauptphase gegenüber der Zusammensetzung zeigt einen linear minimal abfallenden Verlauf mit steigender Substitution von Al- durch Ga-Atome (Abb. 7.5, oben links sowie Anhang, Kapitel 9.6.4, Tab. 9.96, S. 323). Im Bereich $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $0.075 \leq x \leq 0.4$ ist es nicht gelungen einphasige Proben zu erhalten. Nebenreaktionen von Al mit den Ta-Ampullenwandungen machen die Synthese nach Methode 1 unmöglich (Kapitel 7.1). Synthesestrategien, die den Methoden 2 und 3 folgen, sind in Bezug auf eine exakte Einstellung der Zusammensetzung fehlerbehaftet.

Eine Auftragung des auf die Formeleinheiten normierten Elementarzellenvolumens für $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_2$ mit $0.0 \leq x \leq 1.0$ zeigt einen linear abfallenden Verlauf mit einem großen Volumensprung bei $x = 0.5$ (Abb. 7.5). Im Einklang mit der Literatur kann hierbei eine Mischungslücke bestätigt werden [25]. In Abhängigkeit des Substitutionsgrades bzw. des linear ansteigenden Atomradienverhältnisses $r_{Sr}/(r_{Ga} \cdot x + r_{Al} \cdot (1-x))$ [25] wird für $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_2$ mit $0.0 \leq x \leq 0.050$ der KHg_2 -Typ, für $x = 0.5$ eine Entmischung zum KHg_2 - und AlB_2 -Typ sowie für $0.6 \leq x \leq 1.0$ der AlB_2 -Typ gefunden.

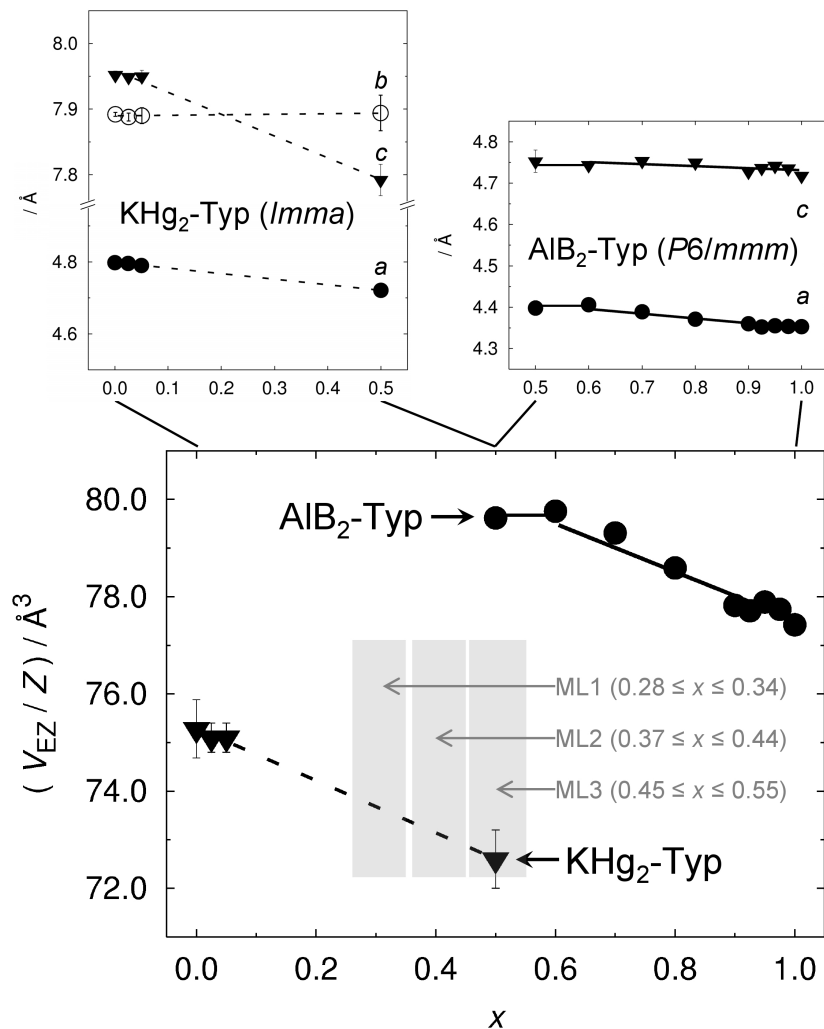


Abbildung 7.5: Verlauf der Gitterparameter und des Elementarzellenvolumens V_{EZ} von $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_2$. In der Literatur beschriebene Bereiche der Mischungslücken ML1 [114], ML2 [40] sowie ML3 [25] sind grau schattiert eingezeichnet.

Thermoanalytische Untersuchungen

DTA-Aufheizkurven bestätigen den kongruenten Schmelzpunkt von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 1.0$ bei 1045°C [12] (Abb. 7.6 sowie Anhang, Abb. 9.15, S. 240). Eine laut Phasendiagramm peritektische Zersetzung kurz unterhalb des Verlauf der Liquidus-Linie für $x = 0.0$ (Anhang, Abb. 9.18, S. 252) wird als intensitätsstarkes endothermes Signal bei 940°C ersichtlich und bestätigt die Literaturangaben (Abb. 7.6) [115]. Mit steigendem Substitutionsgrad der Ga-reichen Seite von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $0.6 \leq x \leq 0.975$ kommt es zu einer Verschiebung und Verbreiterung der endothermen Signale hin zu tieferen Temperaturen der binären Phase mit $x = 0.0$. Die Linienform spricht für ein Durchstoßen einer Schmelzlinse bei unterschiedlichen Zusammensetzungen und somit dem Ausbilden von Mischkristallen in diesem Bereich (vgl. Kapitel 6.2.3, S. 106). Die DTA-Aufheizkurven von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ zeigen keine Effekte von Nebenphasen der untersuchten Proben.

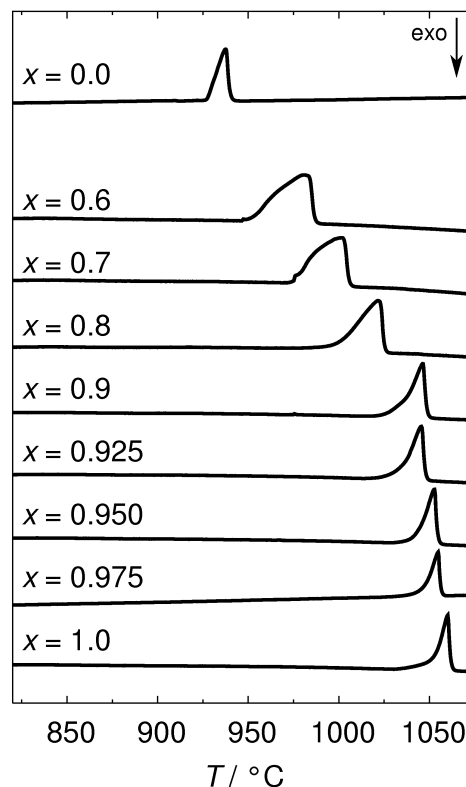


Abbildung 7.6: DTA-Aufheizkurven bei einer Heizrate von 5 K/min von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit ausgewählten Zusammensetzungen im Bereich $0.0 \leq x \leq 1.0$.

7.2.2 $M(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $M = Sr$ und Ba

Die intermetallischen Phasen MAl_4 und MGa_4 mit $M = Sr, Ba$ erfüllen die strukturellen Voraussetzungen für das Ausbilden lückenloser Mischkristallreihen (Abb. 7.1) [113]. Für $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ ist diese bekannt [116].

Röntgenpulveruntersuchungen und Gitterparameterbestimmungen

Röntgenpulveruntersuchungen von $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $0.6 \leq x \leq 1.0$ und $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $0.0 \leq x \leq 1.0$ (Synthesemethode 1, Kapitel 7.1) zeigen keine kristallinen Nebenphasen. Dieser Präparationsweg scheitert für den Al-reichen Bereich von $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $x < 0.6$. Nebenreaktionen mit den Ta-Ampullen führen zu mehrphasigen Proben mit einer $SrAl_2$ Minoritätsphase. Über die Herstellung einer (AlGa)-Vorlegierung gelingt die erfolgreiche Synthese für $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $x = 0.5, 0.45$ sowie 0.2 . Letztere Zusammensetzung ist aufgrund des hohen Al-Anteils der Vorlegierung und somit einer potenziellen Reaktion mit der Ta-Ampulle als grenzwertig für diese Synthesestrategie zu sehen (Methode 2, Kapitel 7.1). Die Herstellung eines Presslings und anschließende tiegelfreie Umsetzung der Edukte führt zu einphasigen Proben für $x = 0.1$ sowie $x = 0.0$ (Methode 3, Kapitel 7.1).

Die Röntgenpulverdiffraktogramme für $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ und $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $0.0 \leq x \leq 1.0$ lassen sich in Raumgruppe $I4/mmm$ indizieren. Der $BaAl_4$ -Strukturtyp der binären Randphasen (Kapitel 1, Abb. 1.4, S. 7) bleibt auch bei Trielement-Substitution erhalten. Eine Verschiebung der Reflexlagen in Abhängigkeit des Substitutionsgrades ist ersichtlich. Sowohl für $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ als auch $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ wird ein Minimum des Gitterparameters a für $x = 0.5$ gefunden (Abb. 7.7, oben sowie Anhang, Tab. 9.110, S. 338 bzw. Tab. 9.125, S. 354). Zwischen $0.0 \leq x \leq 0.5$ bzw. $0.5 \leq x \leq 1.0$ ist ein jeweils linear abfallender Verlauf hin zu diesem Minimum ersichtlich. Der Gitterparameter c ist für beide intermetallische Phasen linear abfallend zwischen $0.0 \leq x \leq 1.0$ (Abb. 7.7, Mitte). Entsprechend dieser Befunde wird ein abnehmendes Elementarzellenvolumen für $M(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $M = Sr, Ba$ zwischen $0.0 \leq x \leq 0.5$ gefunden, das für $x = 0.5$ ein Plateau erreicht (Abb. 7.7, unten). Keine signifikanten Veränderungen des Volumens der Elementarzelle sind zwischen $0.5 \leq x \leq 1.0$ ersichtlich.

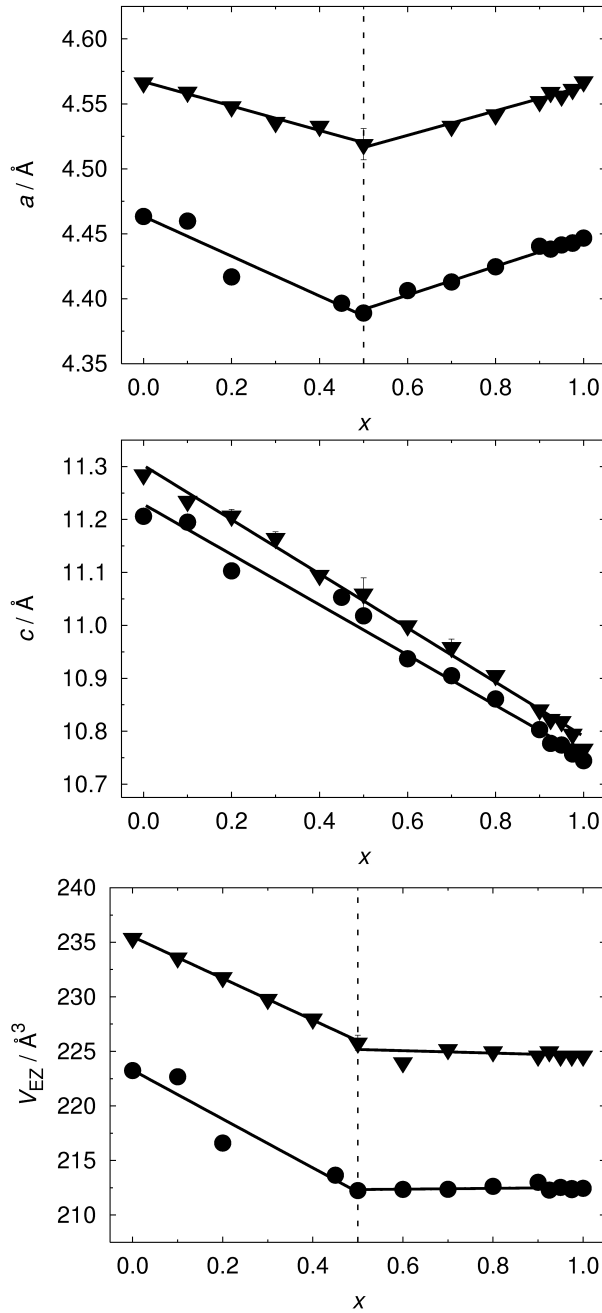


Abbildung 7.7: Verlauf der Gitterparameter a und c sowie des Elementarzellenvolumens V_{EZ} von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ (Kreise) und $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ (Dreiecke) im Bereich $0.0 \leq x \leq 1.0$. Die Indizierung der Röntgenpulverdaten erfolgte in Raumgruppe $I4/mmm$. Fehlerbalken geben die dreifache Standardabweichung an und liegen zumeist innerhalb der Symbole.

Der Gitterparameterverlauf von $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ und $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ soll im Folgenden anhand strukturemischer sowie elektronischer Aspekte diskutiert werden. Diese folgen der Argumentation von MILLER et al. zu $CaAl_4$ [53]. Der den Verbindungen gemeinsame $BaAl_4$ -Strukturtyp lässt sich anhand einer Fragment-Orbitalanalyse als $Ba^{2+}[Al_4]^{2-}$ verstehen [53]. Die polyanionische $[Al_4]^{2-}$ -Teilstruktur kann als dem PbO -Strukturtyp isotyp aufgefasst werden [19, 53]. Hierbei sind $Al(4b)$ -tetraedrisch durch $Al(5b)$ -Atome koordiniert und über vier Kanten des Tetraeders miteinander verknüpft. Die Bindungssituation wird als Mehrzentren-Elektronenmangel-Bindung (MzEm) beschrieben (Abb. 7.8) [53]. Entlang der c -Achse kommt es zur Ausbildung einer Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung ($2z2e$) zwischen den $Al(5b)$ -Atomen, wodurch ein dreidimensionales Gerüst resultiert (Abb. 7.8). Dies kann auch als Spitzenverknüpfung der quadratischen Pyramiden aus vier $Al(4b)$ -Atomen der Fläche sowie den $Al(5b)$ -Atomen der Spitze verstanden werden.

Eine Betrachtung der binären Randphasen MX_4 mit $M = Sr$ oder Ba und $X = Al$ bzw. Ga lässt somit folgende Aussagen zu (Abb. 7.8, Tab. 7.1): der Bindungsabstand $X(4b)–X(5b)$ wird durch eine MzEm-Bindung bestimmt und sollte einen maßgeblichen Einfluss auf den Gitterparameter a und eventuell einen geringen Einfluss auf c besitzen. Die $X(5b)–X(5b)$ -Situation kann hingegen als $2z2e$ -Bindung verstanden werden und sollte stark auf den Gitterparameter c Einfluss nehmen. Des Weiteren liegt nahe, dass der Abstand $X(4b) \cdots X(4b)$ den Gitterparameter a beeinflusst.

Eine Betrachtung der $Ga(4b) \cdots Ga(4b)$ - sowie $Ga(4b)–Ga(5b)$ - im Vergleich mit den kleineren $Ga(5b)–Ga(5b)$ -Abständen spricht für mehr Raum in der (ab) -Ebene der Kristallstruktur (Tab. 7.1). Die Al -Atome besitzen einen 1,5 % größeren Radius als die Ga -Atome (Tab. 7.2). Dadurch liegt eine bevorzugte Besetzung der $Ga(4b)$ -Position durch die Al -Atome aus strukturemischer Sicht nahe (Abb. 7.8). Für dieses Szenario spricht des Weiteren die $Ga(4b)–Ga(5b)$ -MzEm-Bindung gegenüber der $Ga(5b)–Ga(5b)$ - $2z2e$ -Bindung. Al als klassisches Metall bevorzugt MzEm-Bindungen, was bereits an der Elementstruktur ersichtlich wird (Abb. 1.3, S. 5). Daher scheint ein Einbinden der Al -Atome in $M(Al_{1-x}Ga_x)_4$ auf die $Ga(4b)$ -Position auch aus elektronischen Gründen sinnvoll.

Tabelle 7.1: Gitterparameter, Elementarzellenvolumen, interatomare (\cdots) und Bindungsabstände ($—$) der binären Tetraaluminide sowie -gallide des Sr bzw. Ba. Alle Verbindungen kristallisieren isotyp im BaAl_4 -Strukturtyp in Raumgruppe $I4/mmm$.

	SrAl_4 [31]	SrGa_4 [37]	BaAl_4 [31]	BaGa_4 [37]
$a / \text{Å}$	4,463	4,430	4,566	4,555
$c / \text{Å}$	11,203	10,710	11,278	10,800
c/a	2,510	2,418	2,470	2,371
$V_{EZ} / \text{Å}^3$	223,1	210,2	235,1	224,1
$X(4b)\cdots X(4b) / \text{Å}$	3,156	3,133	3,229	3,221
$X(4b)—X(5b) / \text{Å}$	2,665	2,616	2,713	2,676
$X(5b)—X(5b) / \text{Å}$	2,689	2,570	2,707	2,592
$M\cdots X(4b) / \text{Å}$	3,581	3,475	3,628	3,532
$M\cdots X(5b)^1 / \text{Å}$	3,430	3,386	3,501	3,472
$M\cdots X(5b)^2 / \text{Å}$	4,257	4,070	4,286	4,104

Verlauf des Gitterparameters a

Aufgrund des größeren Al-Radius besitzt $M\text{Al}_4$ im Vergleich mit $M\text{Ga}_4$ den größeren Gitterparameter a (Tab. 7.1, Tab. 7.2). Ausgehend von $M\text{Ga}_4$ führt die Substitution der Ga(4b)- durch Al-Atome zu einem Aufbrechen der homoatomaren Bindungssituation unter Ausbildung von Al(4b)–Ga(5b)-Bindungen. Obwohl Al den größeren Radius besitzt, lässt die Abnahme des Gitterparameters a auf kürzere Al(4b)–Ga(5b)-Abstände bzw. attraktive Wechselwirkungen der Atome auf der (4b)-Position schließen. Eine Begründung kann anhand der Elektronegativitätswerte von Al bzw. Ga gegeben werden. In $M\text{Ga}_4$ lässt sich vereinfacht über $\Delta\text{EN}(\text{Ga}-\text{Ga}) = 0$ eine kovalente Bindungssituation ableiten. Die heteroatomare

Tabelle 7.2: Ionenradien der Erdalkalimetalle nach SHANNON [108] bzw. metallische Radien von Al und Ga nach GSCHNEIDER und WABER [40] sowie Elektronegativitäten dieser Elemente nach ALLRED [110]. Entsprechende Differenzen (Δ) sind angegeben.

	Sr^{2+}	Ba^{2+}	$\Delta / \%$	Al	Ga	$\Delta / \%$
Radius / ppm	144	161	+11,8	143,2	141,1	–1,5
Elektronegativitätswert	0,95	0,89	–6,3	1,61	2,01	+24,8

Substitution in $M(Al_{1-x}Ga_x)_4$ führt formal zum Eintrag von 7 % ionogener Bindungsanteile² für die Al(4b)–Ga(5b)-Bindungen anhand $\Delta EN(Al-Ga) = 0,4$. Die höhere Polarität der Bindung sollte kürzere Bindungsabstände hervorrufen. Im Bereich $1.0 > x > 0.5$ nimmt der Anteil an heteroatomaren Al–Ga-Bindungen und somit stärker werdenden attraktiven Wechselwirkungen zu. Ein Maximum für diese Bindungssituation ist bei $x = 0.5$ erreicht und führt zu einem Minimum für den Gitterparameter a (Abb. 7.7, oben). Dessen anschließendes Ansteigen für $0.5 > x > 0.0$ kann einerseits mit einer Abnahme der polaren Al–Ga-Bindungsanteile und somit größeren Bindungsabständen erklärt werden. Andererseits kommt durch die Zunahme an Al–Al-Bindungen der größere Radius als strukturchemisch dirigierender Faktor hinzu.

² Prozentualer Ionenbindungscharakter (%) = $16 \cdot |\Delta EN| + 3,5 \cdot |\Delta EN|^2$

E. RIEDEL. *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin (2004) [117].

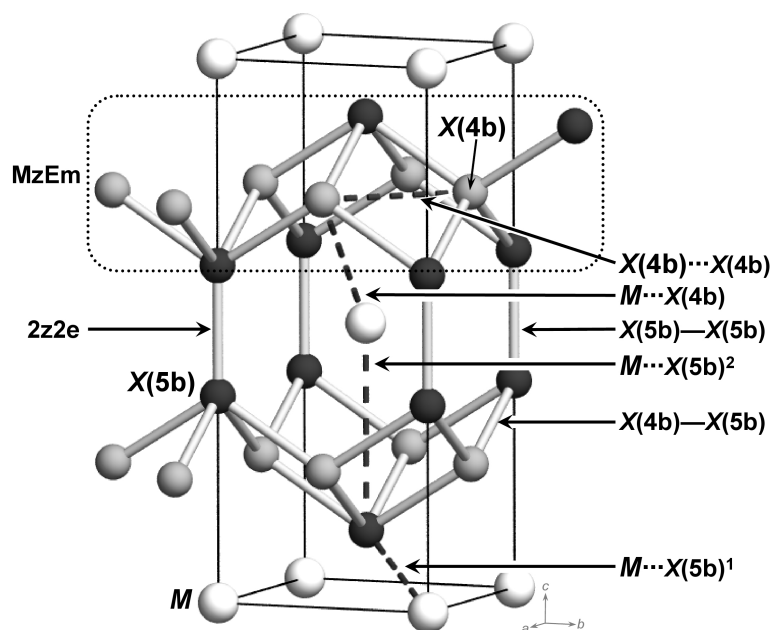


Abbildung 7.8: Interatomare (\cdots) und Bindungsabstände ($—$) der X(4b)- und X(5b)-Atome der binären Verbindungen MX_4 ($M = Sr, Ba$; $X = Al, Ga$) im $BaAl_4$ -Strukturtyp. Zudem sind Bereiche der Mehrzentren-Elektronenmangel-Bindung (MzEm) bzw. Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung (2z2e) des Trierement-Gerüsts gekennzeichnet.

Verlauf des Gitterparameters c

Auch der größere Gitterparameter c von MAl_4 im Vergleich zu MGa_4 lässt sich durch den größeren Al-Radius begründen (Tab. 7.1, Tab. 7.2). Eine einfache Erklärung des linearen Anstiegs des c -Gitterparameters von $M(Al_{1-x}Ga_x)_4$ für $1.0 \geq x \geq 0.0$ wäre die bevorzugte Besetzung der Ga(5b)-Position durch die größeren Al-Atome (Abb. 7.7, Mitte). Eine entsprechende Aufweitung der (5b)–(5b)-Bindungsabstände sollte in einer Vergrößerung des c -Gitterparameters resultieren (Abb. 7.8). Dies steht jedoch im Widerspruch mit den Erläuterungen zum Verlauf des Gitterparameters a und einer zu erwartenden Vorzugsbesetzung der (4b)-Position der Kristallstruktur. Eine teilweise Besetzung der (5b)-Position ist für $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $0.925 \leq x \leq 0.975$ nicht gänzlich auszuschließen und wird in ^{27}Al -NMR-Untersuchungen belegt (Kapitel 7.3). Für eine Erläuterung des Verlaufs des c -Gitterparameters scheint jedoch der grundlegende Unterschied der MzEm-Bindung innerhalb der quadratischen Pyramiden von (4b)–(5b)-Atomen im Gegensatz zu deren Verknüpfung über eine 2z2e-Bindung der (5b)-Atome ausschlaggebend zu sein (Abb. 7.8). Diese stärker gerichtete Bindung wird beim Einbau von Al-Atomen in das Ga-Gerüst offensichtlich aufgeweitet.

Thermoanalytische Untersuchungen

Die DTA-Aufheizkurven von $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ bestätigen die kongruenten Schmelzpunkte von $1040^\circ C$ für $x = 0.0$ [44] (Anhang, Abb. 9.18, S. 252) bzw. $961^\circ C$ für $x = 1.0$ [13] (Abb. 9.15, S. 240). In Abhängigkeit des Substitutionsgrades wird eine Verschiebung des intensitätsstarken endothermen Signals von der niedriger hin zur höher schmelzenden Verbindung gefunden (Abb. 7.9, links). Aufgrund der substitutionellen Fehlordnung kommt es zu einer Verbreiterung der DTA-Signale. Ab $x = 0.925$ ist dem Schmelzpunkt ein intensitätsschwaches endothermes Signal vorgelagert. Diese DTA-Aufheizkurvenform lässt sich auf eine geringe Separation von Liquidus- und Solidus-Kurve eines binären metallischen A–B-Systems zurückführen (Kapitel 6.2.3, S. 106) [64]. $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ lässt sich demnach als lückenlose Mischkristallreihe der hochschmelzenden Komponente $SrAl_4$ (A) und niedrigschmelzenden Komponente $SrGa_4$ (B) verstehen.

Die DTA-Aufheizkurven zu $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ bestätigen ein kongruentes Schmelzen von $x = 1.0$ bei $1026^\circ C$ [13] (Anhang, Abb. 9.16, S. 241) und zeigen für

$0.7 \leq x \leq 1.0$ keine thermischen Effekte von Nebenphasen (Abb. 7.9, rechts). Für diese Zusammensetzungen wird eine Verschmierung des endothermen DTA-Schmelzsignales hin zu höheren Temperaturen unter einer Verbreiterung der Signalform ersichtlich. Die Verschmierung des Schmelzpunktes erreicht ein Maximum bei 1100°C und bestätigt somit das kongruente Aufschmelzen von $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $x = 0.0$ [35] (Anhang, Abb. 9.20, S. 253). Die DTA-Aufheizkurven für $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $0.025 \leq x \leq 0.5$ zeigen neben den Signalen des Schmelzens der Zielphase weitere thermische Effekte bei Temperaturen zwischen $840 - 900^\circ\text{C}$. Diese könnten einem Schmelzen oder Zersetzen von Nebenphasen dieser Ansätze zugeordnet werden. Aufgrund des mäßig guten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Diffraktogramme dieser Proben ist die Identifizierung solcher Minoritätsphasen erschwert und anhand der Röntgenpulveruntersuchungen nicht möglich. Auch eine teilweise Zerstörung der Probe durch Überhitzen beim Verschweißen der Nb-DTA-Ampullen ist denkbar.

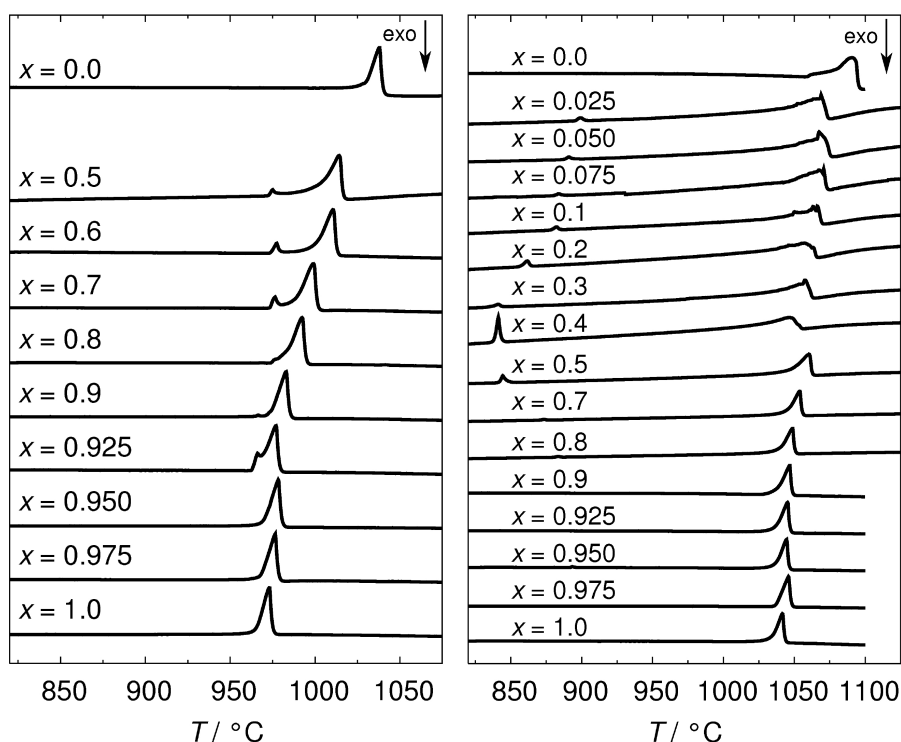


Abbildung 7.9: DTA-Aufheizkurven bei einer Heizrate von 5 K/min von $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ (links) und $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ (rechts).

7.3 ^{27}Al -NMR-Untersuchungen

Der Fokus NMR-spektroskopischer Untersuchungen an $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ sowie $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ wurde auf ^{27}Al -NMR-Messungen an den reinen Aluminiden bzw. Mischkristallen des Ga-reichen Bereichs mit geringer Al-Substitution gelegt. Erstere dienen hierbei als Referenzsubstanzen zur Bestimmung der NMR-Parameter der geordneten Verbindungen. Im Falle von atomarer Fehlordnung kann anschließend die Entwicklung der NMR-Signal-Linienform beurteilt und qualitativ ausgewertet werden. Das Isotop ^{27}Al besitzt einen Kernspin von $I = \frac{5}{2}$, wodurch jedes Al-NMR-Signal aus einem Zentralübergang³ und vier Satellitenübergängen⁴ besteht. Für NMR-Messungen an Proben mit mehr als einer Al-Umgebung sind Überlagerungen der Zentral- und / oder Satellitenübergänge nicht auszuschließen. Zeigen die untersuchten Substanzen metallische Leitfähigkeit kann es zu einer Vorzugsorientierung der Kristallite gegenüber dem Magnetfeld kommen (Kapitel 3.3, S. 27). Eine entsprechende Einflussnahme der Probenorientierung auf die NMR-Signal-Linienform betrifft in ^{27}Al -NMR-Messungen sowohl den Zentral- als auch die Satellitenübergänge. Dies kann eine orientierungsabhängige Überlagerung der Übergänge verursachen. Unter Berücksichtigung dieser Annahmen ist die Messung ausgerichteter Pulverproben in ausgewählten Orientierungen zielführend für den Erhalt einer hohen NMR-Datenqualität zur Linienformanalyse.

7.3.1 $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.0$ und $x = 0.950$

^{27}Al -NMR-Messungen einer regulären Pulverprobe von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.0$ zeigen einen schmalen Zentralübergang bei 80 kHz, dessen Intensität die Satellitenübergänge zwischen $-200 - 400$ kHz deutlich überragt (Abb. 7.10, oben). Ein weiteres, weniger intensives Signal bei 120 kHz sowie eine niederfrequente Schulter des Zentralüberganges werden durch eine Überlagerung mit Al(4b)- bzw. Al(5b)-Signalen einer SrAl_4 -Nebenphase der untersuchten Probe verursacht. Obwohl Röntgenpulver- und DTA-Untersuchungen für Einphasigkeit sprechen

³ Zentralübergang $-\frac{1}{2} \longleftrightarrow \frac{1}{2}$

⁴ Satellitenübergänge $-\frac{5}{2} \longleftrightarrow -\frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \longleftrightarrow -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \longleftrightarrow \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \longleftrightarrow \frac{5}{2}$

(Kap. 7.2.1, S. 123) belegt die NMR-Messung eine Mehrphasigkeit. Eventuell handelt es sich um einen amorphen $SrAl_4$ -Nebenphasenteil, der in den vorangegangenen Charakterisierungen nicht ersichtlich war und auf bestehende Syntheseprobleme der reinen Aluminide zurückzuführen ist (Kap. 7.1, S. 117).

Ein Ausrichten der Kristallite führt zu einer signifikanten Beeinflussung der NMR-Signal-Linienform von $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_2$ mit $x = 0.0$ (Abb. 7.10, Mitte, unten). Die orientierungsabhängige Entwicklung der Linienform belegt eine $V_{ZZ} \perp B_{or}$ Ausrichtung. Unter Einbeziehen der $SrAl_4$ -Nebenphasensignale (Kap. 7.3.2, Tab. 7.4, S. 140) lässt sich die Linienform mit einem Al-NMR-Signal konsistent in Hinblick auf die Messdaten des regulären sowie ausgerichteten Pulvers anpassen (Tab. 7.3). Die entsprechende Al(3b+1b)-Umgebung in $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_2$ mit $x = 0.0$ (KHg₂-Typ) weist im Vergleich zu den Ga(3b)-Atomen für $x = 1.0$

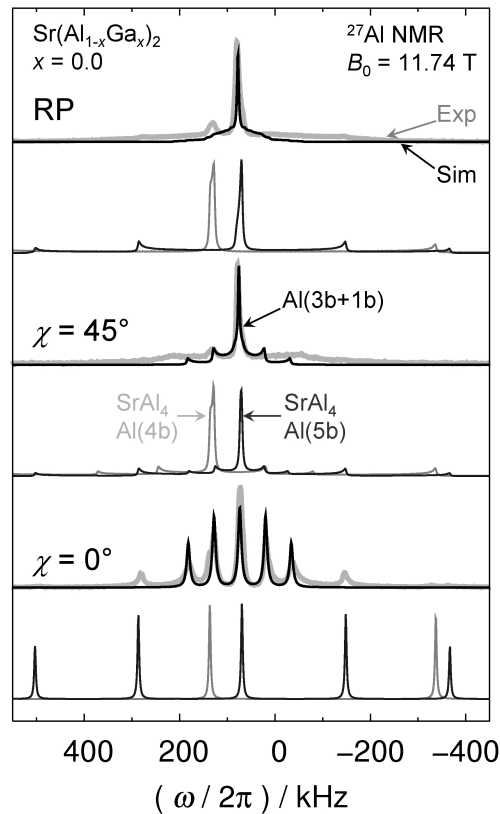


Abbildung 7.10: ^{27}Al -NMR-Messungen einer regulären (RP) sowie ausgerichteten Pulverprobe von $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_2$ mit $x = 0.0$. NMR-Signalkomponenten einer $SrAl_4$ -Nebenphase sind unterhalb der Spektren gezeigt.

Tabelle 7.3: NMR-Kopplungsparameter der Al- bzw. Ga-Umgebungen von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.0$, $x = 0.950$ sowie $x = 1.0$.

$\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$	$x = 0.0$	$x = 0.950$	$x = 1.0$ [12]
	Al(3b+1b)	Al(3b)	Ga(3b)
$V_{ZZ} / 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$	0,13(4)	1,41(4)	5,22(4)
η_Q	0,6(1)	0	0
$\Delta_{\text{iso}} / \text{ppm}$	580(10)	480(10)	910(10)
$\Delta_{\text{aniso}} / \text{ppm}$	0(10)	0(10)	150(10)
η_{Δ}	0	0	0

(AlB_2 -Typ) einen deutlich kleineren Wert von V_{ZZ} und $\eta_Q \neq 0$ auf (Tab. 7.3). Im Einklang mit einer strukturchemischen Betrachtung dieser beiden nicht isotypen binären Randphasen können anhand der NMR-Parameter deutlich unterschiedliche Bindungssituationen quantifiziert werden.

Eine statische ^{27}Al -NMR-Messung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.950$ zeigt im Vergleich zu $x = 0.0$ eine deutlich andere Linienform (Abb. 7.11, oben). Es werden keine Satellitenübergänge detektiert, jedoch ein 20 kHz breiter Zentralübergang. Die Anpassung belegt eine Al-Umgebung mit einem elffach größeren Wert von V_{ZZ} sowie durch $\eta_Q = 0$ eine axialsymmetrische Anisotropie der Ladungsverteilung (Tab. 7.3).

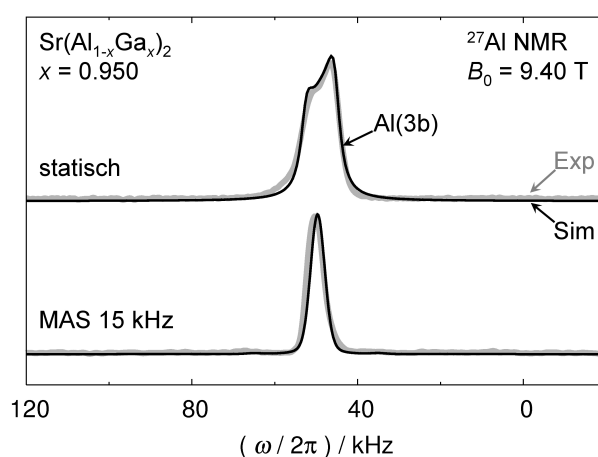


Abbildung 7.11: Statische und MAS ^{27}Al -NMR-Messungen einer regulären Pulverprobe von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.950$.

Das Modell dieser Anpassung wird durch eine MAS-NMR-Messung der Probe bei 15 kHz bestätigt (Abb. 7.11, unten). Es tritt eine signifikante Veränderung der Linienform auf, die auf eine maximale Ausmitteln der Quadrupolkopplungsbeiträge zweiter Ordnung zurückzuführen ist. Die Anpassung des Signals ist mit den zuvor erhaltenen NMR-Parametern gut möglich. Simulationen bei höheren Rotationsfrequenzen belegen, das mit 15 kHz bereits das *fast rotation limit* erreicht ist. Die NMR-Signal-Linienform für $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_2$ mit $x = 0.950$ lässt auf eine Al(3b)-Umgebung innerhalb einer $SrGa_2$ -Matrix mit Ga(3b)-Atomen zurückschließen. Die im Vergleich zu den Al(3b+1b)-Atomen für $x = 0.0$ deutlich unterschiedliche Bindungssituation wird anhand unterschiedlicher V_{ZZ} -Werte belegt und kann somit quantifiziert werden. Im Hinblick auf die Ga(3b)-Atome in $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_2$ mit $x = 1.0$ wird ein circa viermal kleinerer Wert gefunden (Tab. 7.3), der trotz gleicher Bindigkeit eine geringere Anisotropie der Ladungsverteilung für Al(3b) und somit unterschiedliche Bindungssituationen belegt.

7.3.2 $M(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $M = Sr$ und Ba

In ^{27}Al -NMR-Untersuchungen wird für $M(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $M = Sr$ und Ba im $BaAl_4$ -Strukturtyp ein NMR-Signal der Al(4b)- sowie ein weiteres für die Al(5b)-Umgebung erwartet (Abb. 1.4f, S. 7). Über die Punktlagensymmetrie der Al(4b)- bzw. Al(5b)-Atome auf Wyckoff-Position $4d$ ($\bar{4}m2$) und $4e$ ($4mm$) müssen die Asymmetrieparameter $\eta_{\Delta,Q}$ der binären Randphasen $SrAl_4$ und $BaAl_4$ null sein. Eine axialsymmetrische Ladungsverteilung um die Al-Atome resultiert in $\eta_Q = 0$.

Aus dem Frequenzabstand d der inneren ($-\frac{3}{2} \longleftrightarrow -\frac{1}{2}$)- bzw. ($\frac{1}{2} \longleftrightarrow \frac{3}{2}$)-Satellitenübergänge lässt sich anhand der ^{27}Al -NMR-Daten für $\eta_Q = 0$ die Quadrupolkopplungsfrequenz ν_Q bzw. -konstante C_Q sowie entsprechend der Betrag für die Hauptkomponente des EFG $|V_{ZZ}|$ abschätzen (Kapitel 3.1.2, Glg. 3.7):

$$d = \nu_Q = \frac{3}{20} \cdot C_Q = \frac{3}{20} \cdot \frac{|V_{ZZ}| \cdot e \cdot Q}{h} \quad (7.1)$$

$$|V_{ZZ}| = \frac{20}{3} \cdot \frac{h}{e \cdot Q} \cdot d \quad (7.2)$$

Diese Abschätzung kann einerseits für eine direkte Bestimmung der Quadrupolwechselwirkungsparameter genutzt werden. Andererseits dienen diese Werte als Grundlage für NMR-Signal-Linienformanalysen.

Die binären Randphasen $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) mit $x = 0.0$

^{27}Al -NMR-Messungen einer ausgerichteten Pulverprobe von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.0$ sowie regulären als auch ausgerichteten Pulverproben von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.0$ belegen das Vorhandensein von zwei NMR-Signalen, die den Al(4b)- bzw. Al(5b)-Umgebungen zugeordnet werden können (Abb. 7.12 und Abb. 7.13). Die Gesamtsignale erstrecken sich über einen Frequenzbereich von nahezu 2 MHz, wobei die entsprechenden Zentral- bzw. Satellitenübergänge für die ausgerichteten Pulverproben in *Wideline*-NMR-Experimenten mit unterschiedlichen Einstrahlfrequenzen erfasst werden müssen (Abb. 7.12 und Abb. 7.13, unten). Die Messung des regulären Pulvers von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.0$ ist nur mit Hilfe einer Frequenz-*Sweep*-NMR-Messung ohne Verzerrung der Linienform möglich (Abb. 7.13, oben).

Ein Vergleich der NMR-Signal-Linienform der regulären mit den ausgerichteten Pulverproben in $\chi = 0^\circ$ Orientierung zeigt eine deutliche Verringerung der spektralen Breiten für die Zentral- und Satellitenübergänge hin zu symmetrischen Pseudo-Voigt-Profilen für die NMR-Signale (Abb. 7.12 und Abb. 7.13). Die

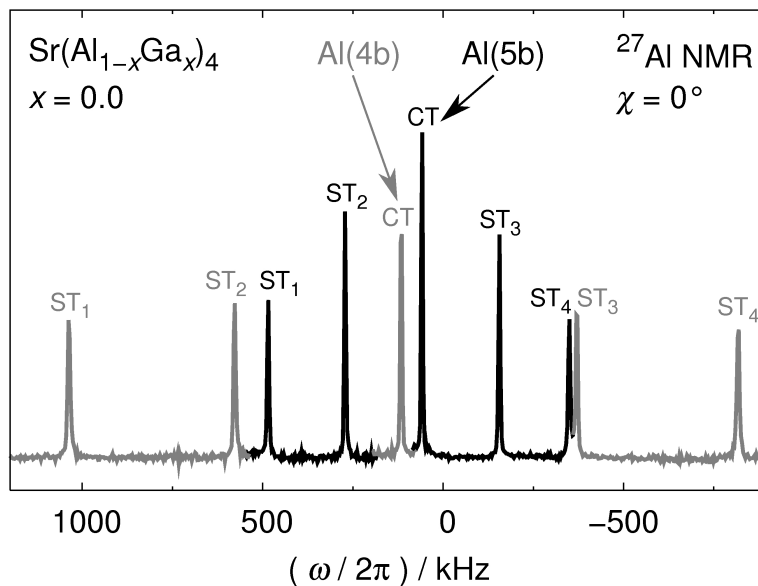


Abbildung 7.12: ^{27}Al -NMR-Messungen einer ausgerichteten Pulverprobe von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.0$ in $\chi = 0^\circ$ Orientierung. Zentral- (CT) bzw. Satellitenübergänge (ST) der Al(4b)- und Al(5b)-Atome sind in Grau bzw. Schwarz angegeben.

orientierungsabhängige Entwicklung der ^{27}Al -NMR-Signal-Linienform des hochfrequenten inneren Satellitenüberganges der Al(4b)-Umgebung $\text{ST}_{2\text{Al}(4b)}$ von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.0$ für $0^\circ \leq \chi \leq 30^\circ$ belegt eine $V_{ZZ} \perp B_{or}$ Orientierung (Abb. 7.14). Diese Vorzugsorientierung gilt sowohl für $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ als auch $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$. Eine für $\chi = 0^\circ$ resultierende geringe spektrale Breite der

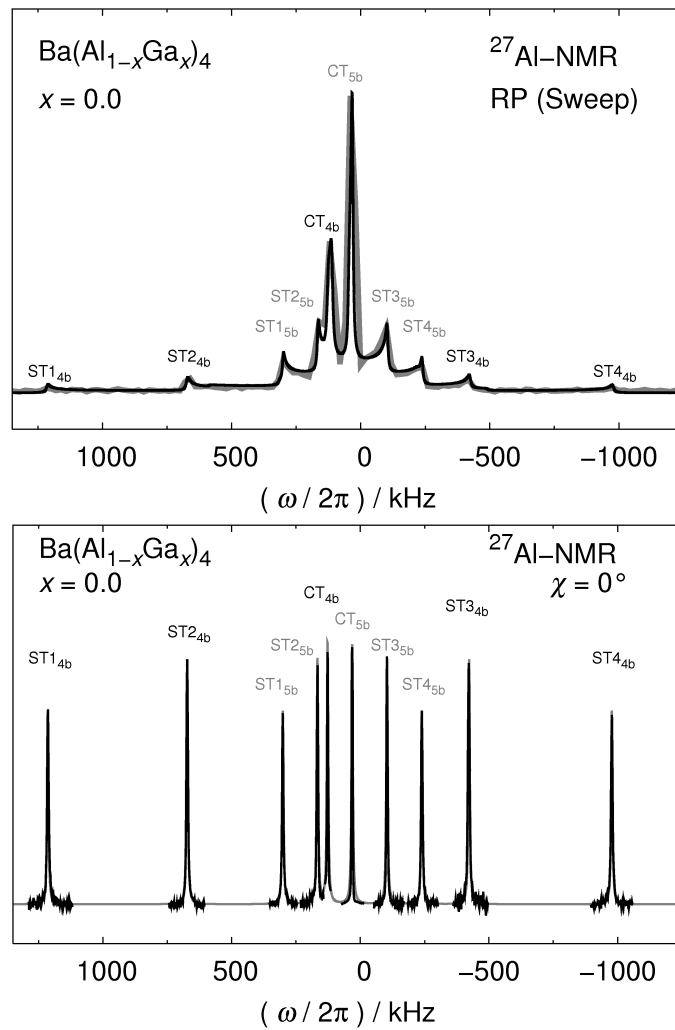


Abbildung 7.13: ^{27}Al -NMR-Messungen von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.0$. (Oben) Frequenz-*Sweep*-NMR-Messung der Satelliten- (ST) und Zentralübergänge (CT) von Al(4b) und Al(5b) einer regulären Pulverprobe (RP). Experimentelle Daten in Grau sowie die Anpassung in Schwarz. (Unten) *Wide-line*-NMR-Messungen bei unterschiedlichen Einstrahlfrequenzen an einer ausgerichteten Pulverprobe in $\chi = 0^\circ$ Orientierung. Experimentelle Daten in Schwarz sowie die Anpassung in Grau.

NMR-Signale ermöglicht ein Auflösen der sich im regulären Pulver überlagernden Zentral- und Satellitenübergänge (Abb. 7.13).

Aus den Frequenzabständen der inneren Satellitenübergänge sowie einer NMR-Signal-Linienformanalyse der Zentralübergänge ist die Bestimmung der ^{27}Al -NMR-Kopplungsparameter für die Al(4b)- und Al(5b)-Umgebungen möglich. Im Vergleich zu den binären Tetragalliden des Sr bzw. Ba werden zwei- bis dreifach kleinere Werte für V_{ZZ} ermittelt (Tab. 7.4). Die Al(4b)- und Al(5b)-Umgebungen weisen deutlich unterschiedliche isotrope Werte der NMR-Signalverschiebung auf. Der Einfluss der Anisotropie der NMR-Signalverschiebung ist gering. Bei einem Vergleich der Al(4b)- und Al(5b)-Umgebungen werden die unterschiedlichen Bindungssituationen in einem für SrAl_4 doppelt bzw. BaAl_4 vierfach so großen Wert von V_{ZZ} widerspiegelt (Tab. 7.4). Die Al-Atome besitzen eine axialsymmetri-

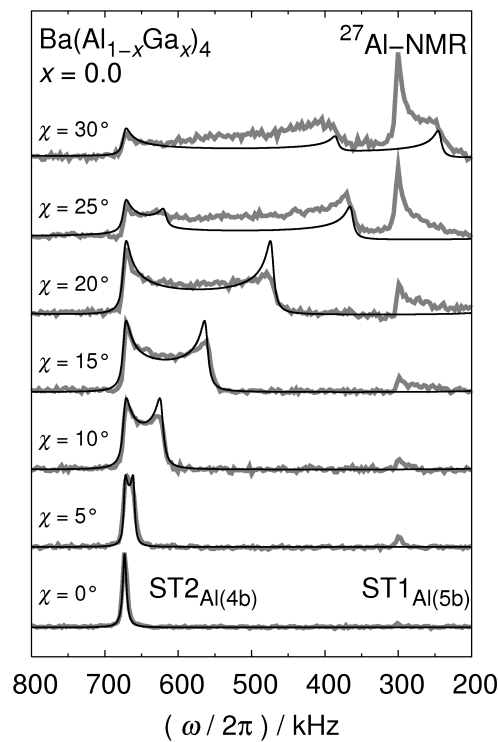


Abbildung 7.14: ^{27}Al -NMR-Messungen des Satellitenüberganges $\text{ST2}_{\text{Al}(4b)}$ an einer ausgerichteten Pulverproben von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.0$ bei $0^\circ \leq \chi \leq 30^\circ$. Bei einer Orientierung von $\chi = 30^\circ$ kommt es zur Überlagerung mit dem Satellitenübergang $\text{ST1}_{\text{Al}(5b)}$. Experimentelle Daten in Grau sowie die Simulation in Schwarz.

Tabelle 7.4: ^{27}Al -NMR-Kopplungsparameter der Al(4b)- und Al(5b)-Umgebungen von $SrAl_4$ und $BaAl_4$. Zum Vergleich sind auch die NMR-Parameter für Ga(4b) und Ga(5b) in $SrGa_4$ sowie $BaGa_4$ gegeben [13]. Die Asymmetrieparameter der NMR-Signalverschiebung und Quadrupolwechselwirkung $\eta_Q = \eta_\Delta = 0$ sind null.

	SrAl ₄		BaAl ₄	
	Al(4b)	Al(5b)	Al(4b)	Al(5b)
$V_{ZZ}(\text{NMR}) / 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$	1,78(4)	0,81(4)	2,06(3)	0,51(3)
$V_{ZZ}(\text{QM}) / 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$	-1,958	-0,988	-	-
$\Delta_{\text{iso}} / \text{ppm}$	1020(10)	560(10)	1134(10)	352(10)
$\Delta_{\text{aniso}} / \text{ppm}$	0(10)	70(10)	-60(10)	105(10)
	SrGa ₄		BaGa ₄	
	Ga(4b)	Ga(5b)	Ga(4b)	Ga(5b)
$V_{ZZ}(\text{NMR}) / 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$	5,95(4)	2,51(6)	5,99(9)	1,20(3)
$V_{ZZ}(\text{QM}) / 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$	-5,6415	-2,2391	-5,9600	-1,0137
$\Delta_{\text{iso}} / \text{ppm}$	2630(10)	970(10)	3010(10)	840(10)
$\Delta_{\text{aniso}} / \text{ppm}$	-130(10)	40(10)	-80(10)	150(10)

sche Ladungsverteilung ($\eta_Q = 0$). Die experimentellen Werte für $SrAl_4$ stehen in guter Übereinstimmung mit den Daten aus quantenmechanischen Berechnungen. Diese belegen aufgrund eines negativen Vorzeichens von V_{ZZ} eine prolate Ladungsverteilung um die Al-Atome. Für $BaAl_4$ liegt aufgrund der Isotypie zu $SrAl_4$ ebenfalls eine solche nahe.

In MAl_4 mit $M = Sr$ oder Ba besitzen die Al(4b)-Atome eine stärker prolat ausgeprägte Ladungsverteilung als die Al(5b)-Atome, was sich eventuell auf deren Beitrag zur MzEm-Bindung bzw. 2z2e-Bindngssituation zurückführen lässt (Abb. 7.8). Die Unterschiede von $V_{ZZ}^{\text{Al}(4b)} \approx 2 \cdot V_{ZZ}^{\text{Al}(5b)}$ und $V_{ZZ}^{\text{Al}(4b)} \approx 4 \cdot V_{ZZ}^{\text{Al}(5b)}$ für $SrAl_4$ bzw. $BaAl_4$ könnten in einem 12 % größeren Radius des Ba begründet liegen (Tab. 7.4 und Tab. 7.2). Der Größeneffekt des Ba-Atoms muss durch eine stärkere Ausdehnung der Ladungsverteilung um die Al(4b)-Atome des $[Al_4]^{2-}$ Polyanions kompensiert werden, um die kovalente Gerüststruktur aufrecht zu erhalten (Abb. 7.8). Anhand des größeren Ba-Radius könnte somit auch der 16 % größere Wert von $V_{ZZ}^{\text{Al}(4b)}$ für $BaAl_4$ bei einem Vergleich mit $SrAl_4$ erklärt wer-

den (Tab. 7.4). Die stärker ausgeprägte Anisotropie der Ladungsverteilung ist möglicherweise auf eine Einflussnahme der Größe des Erdalkalimetalls auf die MzEm-Bindung der Kristallstruktur zurückzuführen. Für die Al(5b)-Atome findet sich mit einem 37 % kleineren Wert von $V_{ZZ}^{\text{Al}(5b)}$ für BaAl_4 im Vergleich zu SrAl_4 eine gänzlich andere Situation (Tab. 7.4). Die Ladungsverteilung um die Al(5b)-Atome ist in der Ba-Verbindung deutlich geringer prolat als in der Sr-Verbindung.

$M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) mit $0.925 \leq x \leq 0.975$ und $x = 0.5$

^{27}Al -NMR-Untersuchungen an ausgerichteten Pulverproben von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $0.925 \leq x \leq 0.975$ in $\chi = 0^\circ$ Orientierung belegen das Vorhandensein von ausschließlich einem NMR-Signal (Abb. 7.15). Dieses kann der Al(4b)-Umgebung zugeordnet werden. Für $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $0.925 \leq x \leq 0.975$ wird eine ähnliche Situation belegt. ^{27}Al -NMR-Messungen an $\chi = 0^\circ$ ausgerichteten Pulvern zeigen ein NMR-Signal der Al(4b)-Umgebung bestehend aus Zentral- und vier Satellitenübergängen (Abb. 7.16). Zudem wird ein intensitätsschwächeres NMR-Signal des Al(5b)-Zentralüberganges detektiert. Die zugehörigen Satellitenübergänge wurden im Rahmen der durchgeführten *Wideline*-NMR-Experimente mit unterschiedlichen Einstrahlfrequenzen nicht gemessen.

Das Ausbleiben eines ^{27}Al -NMR-Signals der Al(5b)-Umgebung in $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ bzw. die sehr geringe Intensität dieses Signals in $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $0.925 \leq x \leq 0.975$ sprechen für eine Vorzugsbesetzung der (4b)-Position der polyanionischen $[\text{Ga}_4]^{2-}$ Gerüststruktur von SrGa_4 bzw. BaGa_4 mit Al-Atomen im Falle heteroatomarer Substitution. Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme einer Al(4b)-Vorzugsbesetzung im Rahmen der Argumentation zum Gitterparameterverlauf der Mischkristallreihen $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $M = \text{Sr}$ und Ba (Kapitel 7.2.2).

Es bleibt die Frage bestehen, ob es sich bei dem intensitätsschwächeren Al(5b)-NMR-Signal in $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $0.925 \leq x \leq 0.975$ tatsächlich um den Zentralübergang einer teilweise mit Al besetzten (5b)-Position oder um ein Nebenphasen-NMR-Signal handelt (Abb. 7.16). Zweiteres kann über die Analyse der NMR-Signal-Linienform des orientierten sowie regulären Pulvers ausgeschlossen werden (Abb. 7.16). Die Anpassung des Al(5b)-NMR-Signals ist mit exakt den NMR-Kopplungsparametern der Al(5b)-Umgebung in BaAl_4 möglich (Tab. 7.5). Die

Intensität ist für $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $0.975 \geq x \geq 0.925$ gleichbleibend und belegt somit eine Teilbesetzung der (5b)-Position mit Al in einem konstanten Verhältnis unabhängig vom Substitutionsgrad.

Die Vorzugsbesetzung der (4b)-Position in $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ und $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ soll im Folgenden anhand der ^{27}Al -NMR-Signal-Linienformanalyse genauer betrachtet werden. Für die Satellitenübergänge der Al(4b)-Umgebung tritt im Vergleich zu den binären Tetraaluminiden eine starke Verbreiterung auf (Abb. 7.15 und Abb. 7.16). Diese lässt auf ein zunehmendes Maß an substitutioneller Fehlord-

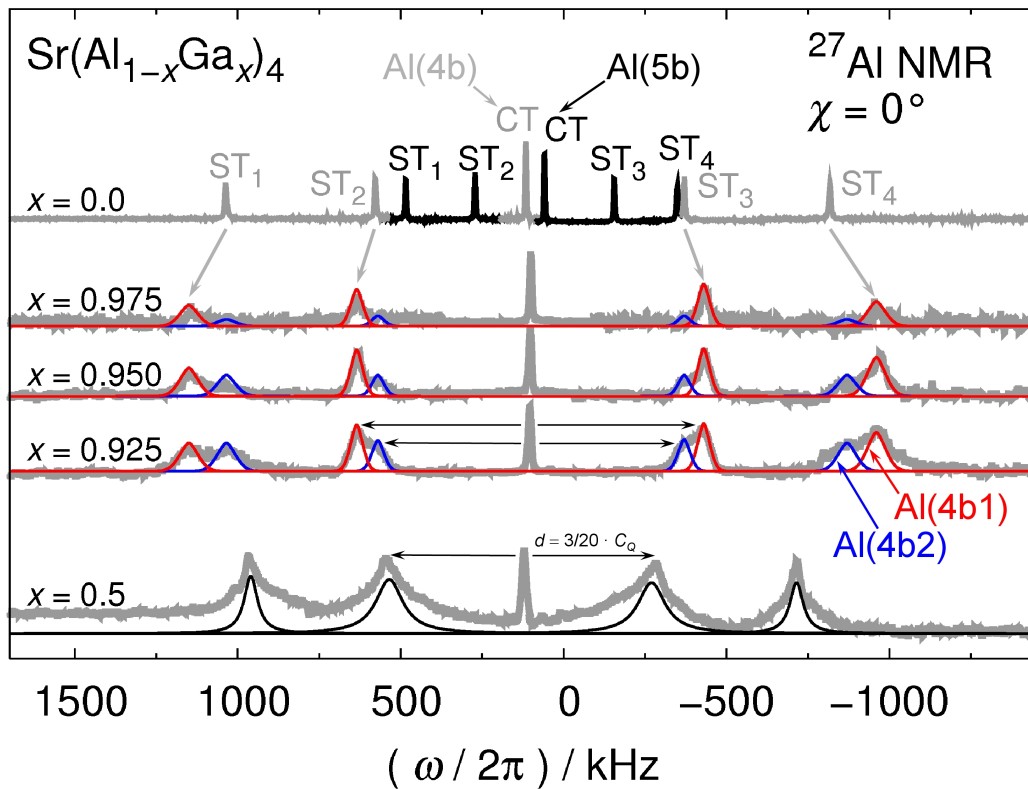


Abbildung 7.15: ^{27}Al -NMR-Messungen der Zentral- (CT) sowie Satellitenübergänge (ST) ausgerichteter Pulverproben von $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $x = 0.0, 0.975 \leq x \leq 0.925$ sowie $x = 0.5$ bei einer Orientierung von $\chi = 0^\circ$. NMR-Signale der Al(4b)- und Al(5b)-Umgebungen sind Grau bzw. Schwarz gekennzeichnet. Anpassungen der Al(4b1)- sowie Al(4b2)-Satellitenübergänge sind Rot bzw. Blau gezeigt. Für $x = 0.5$ ist eine solche Unterscheidung nicht mehr möglich. Die Anpassungen sind mit schwarzen Linien dargestellt. Schwarze dünne Doppelpfeile markieren für $x = 0.925$ und $x = 0.5$ exemplarisch die Frequenzabstände der inneren Satellitenübergänge.

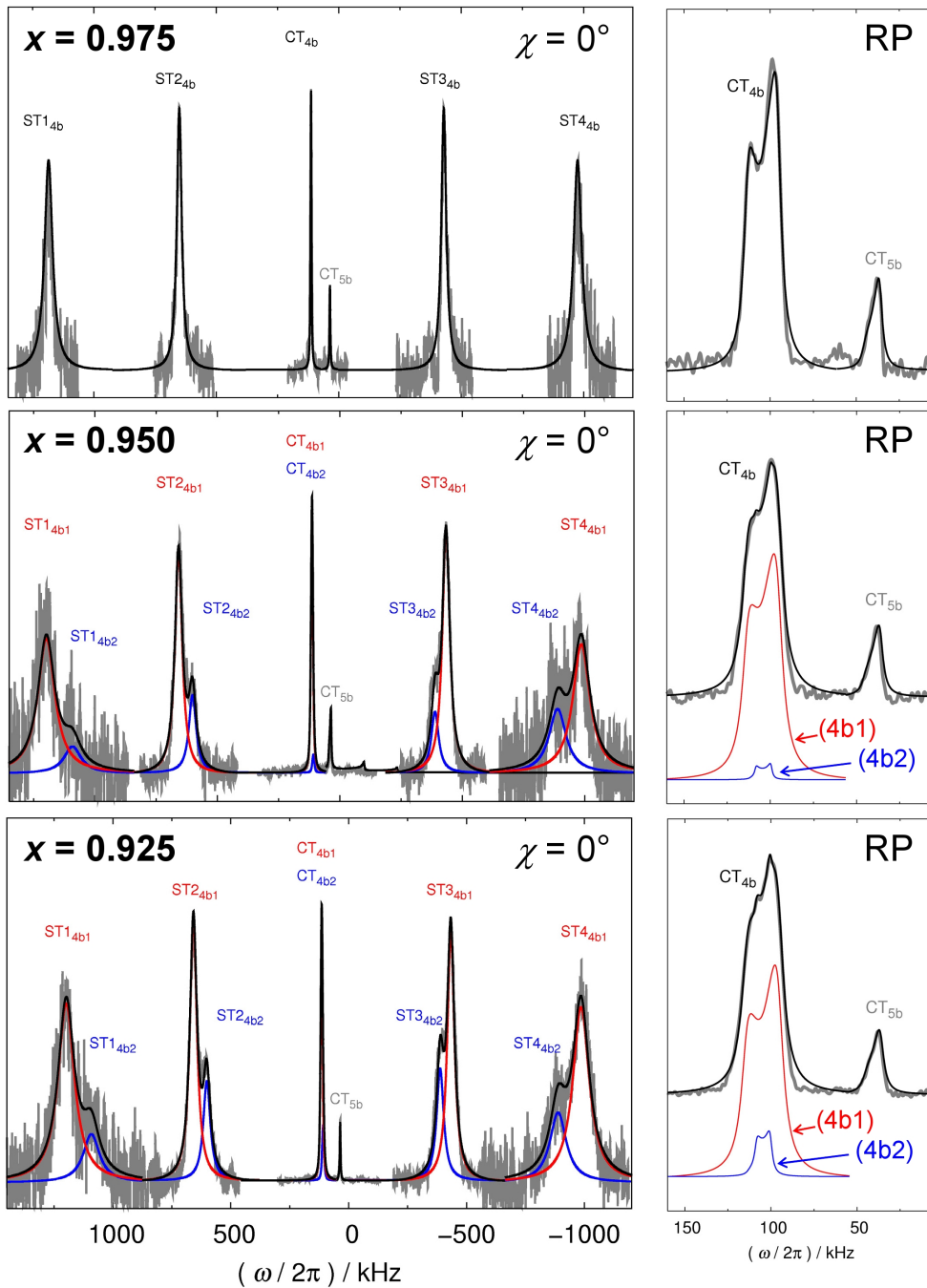


Abbildung 7.16: (Links) ^{27}Al -NMR-Messungen der Zentral- (CT) sowie Satellitenübergänge (ST) ausgerichteter Pulverproben von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $0.925 \leq x \leq 0.975$ in $\chi = 0^\circ$ Orientierung. (Rechts) ^{27}Al -NMR-Messungen der Zentralübergänge des regulären Pulvers (RP) bei gleicher Zusammensetzung. Experimentelle Daten sind Grau, Simulationen Schwarz sowie die Einzelbeiträge von (4b1) und (4b2) in Rot bzw. Blau gekennzeichnet

nung schließen. Für $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $0.975 \geq x \geq 0.925$ bzw. $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $0.950 \geq x \geq 0.925$ wird zudem das Ausbilden einer Schulter in den Satellitenübergängen deutlich. Die Intensität dieses Signals steigt mit zunehmendem Al-Substitutionsgrad. Dies spricht für das Ausbilden einer zweiten Al(4b)-Umgebung. Im Folgenden werden diese als Al(4b1) bzw. Al(4b2) bezeichnet (Abb. 7.15 und Abb. 7.16).

Sehr wahrscheinlich ist deren Ausbildung durch eine Besetzung von zwei benachbarten (4b)-Positionen durch Al-Atome begründet (Abb. 7.17). Für die betrachteten Zusammensetzungen der Mischkristalle $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ und $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ lässt sich anhand des Al-Substitutionsgrades von 2,5 %, 5,0 % bzw. 7,5 % in die Tetragallidmatrix die Anzahl von Al-Atomen pro Elementarzelle über $\left(\frac{1}{1-x}\right) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4}$ abschätzen.⁵ Für $x = 0.975$, $x = 0.950$ bzw. $x = 0.925$ kommt es bei rein statistischer Besetzung der (4b)-Position somit zu einem Al(4b)-Atom in jeder 5,0ten, 2,5ten bzw. 1,7ten Elementarzelle von $M(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $M = Sr$ und Ba . Mit zunehmendem Al-Substitutionsgrad steigt demnach die statistische Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei Al(4b)-Atome in direkter Nachbarschaft befinden (Abb. 7.17). Die Detektion eines Al(4b2)-NMR-Signals in $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ für bereits $x = 0.975$ und in $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ ab $x = 0.950$ spricht gegen die rein statistische Verteilung und für die Ausbildung einer lokalen Al(4b)···Al(4b)-Umgebung. Anhand der Frequenzabstände der inneren Al(4b1)- und Al(4b2)-Satellitenübergänge ist unter der Annahme von $\eta_Q = 0$ eine Abschätzung der Hauptkomponenten des EFG möglich (Tab. 7.5). Die Al(4b1)- besitzt im Vergleich zur Al(4b2)-Umgebung einen 12 % bzw. 9 % größeren Wert von V_{ZZ} für $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ bzw. $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$. Unter ausschließlicher Besetzung der (4b)-Position mit Al-Atomen wird in quantenmechanischen Berechnungen für $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $x = 0.938$ ein negatives Vorzeichen sowie ein Wert in der Größenordnung der Al(4b1)-Umgebung erhalten (Tab. 7.5). Die Rechnung bestätigt somit eine prolate Ladungsverteilung.

⁵ Hierbei entspricht $\frac{1}{1-x}$ dem inversen des auf Al bezogenen Substitutionsgrades und somit dem notwendigen Verdünnungsgrad durch Vervielfachung der Elementarzelle. Dieser Faktor wird mit $\frac{1}{2}$ multipliziert, um die Vorzugsbesetzung der (4b)-Position zu berücksichtigen. Eine weitere Multiplikation mit $\frac{1}{4}$ normiert den erhaltenen Wert auf die Formeleinheiten des Tetraaluminids bzw. -gallids.

Die Ladungsverteilung um die Al(4b1)-Atome ist demnach stärker prolat. Auffällig ist, dass der V_{ZZ} -Wert von Al(4b2) in $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ die gleiche Größe besitzt wie für die Al(4b)-Umgebung, wohingegen in $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ die Al(4b1)-Umgebung dem Wert von Al(4b) gleich ist. Dieses Ergebnis belegt Unterschiede in den Al–Al- bzw. Al–Ga-Bindungssituationen, deren Ursache in der Einflussnahme des Erdalkalimetalls begründet liegen könnte. Im Falle des kleineren Sr kommt es bereits bei 2,5 % Al-Substitution in die SrGa_4 -Matrix zur Ausbildung der Al(4b1)- und Al(4b2)-Umgebungen. Erstere zeigt eine stärker prolat ausgebildete Ladungsverteilung, die eventuell mit der MzEm-Bindungssituation der resultierenden Al–Ga-Polyanionenteilstruktur verknüpft ist. Die Al(4b1)-Umgebung dominiert die heteroatomare Bindungssituation auch noch bei 7,5 % Al-Substitution, wobei der Anteil an Al(4b2)-Umgebungen zunimmt, was sich in einem Intensitätsanstieg der Schultern in den Satellitenübergängen widerspiegelt (Abb. 7.15). Bei einem Substitutionsgrad von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.5$ ist eine Unterscheidung der beiden Al(4b)-Umgebungen nicht mehr möglich. Die Satellitenübergänge sind stark verbreitert (Abb. 7.15).

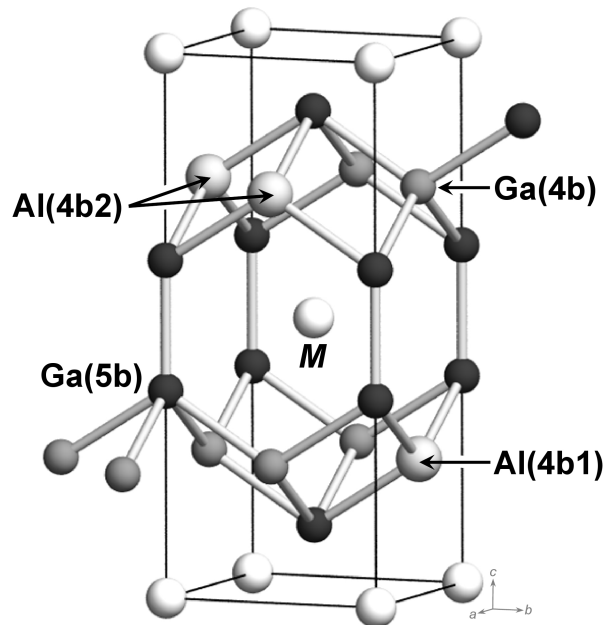


Abbildung 7.17: Die Ausbildung lokal unterschiedlicher Al(4b1)- und Al(4b2)-Umgebungen bei Substitution von Al in das Ga(4b)–Ga(5b)-Gerüst von $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $M = \text{Sr}$ und Ba.

Tabelle 7.5: Hauptkomponenten des EFG V_{ZZ} für vier- und fünfbändige Al(4b)- bzw. Al(5b)-Umgebungen in $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ und $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$. Eine Unterscheidung der Al(4b1)- bzw. Al(4b2)-Umgebungen[†] ist anhand der ²⁷Al-NMR-Untersuchungen getroffen (Abb. 7.15 bzw. Abb. 7.16). Quantenmechanisch berechnete Werte sind mit einem Stern gekennzeichnet. Die Werte des Asymmetrieparameters der Quadrupolwechselwirkung η_Q sind für alle Umgebungen null.

x	$V_{ZZ} / 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$			
	Al(4b)	Al(4b1) [†]	Al(4b2) [†]	Al(5b)
<hr/> $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ <hr/>				
0.0	1,78(4)	–	–	0,81(4)
	–1,958*			–0,988*
0.975	–	2,00(4)	1,76(4)	–
0.950	–	2,00(4)	1,76(4)	–
0.938	–2,117*	–	–	–
0.925	–	2,00(4)	1,76(4)	–
0.5	1,51(4)	–	–	–
	–1,719*	–	–	–
<hr/> $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ <hr/>				
0.0	2,06(3)	–	–	0,51(3)
0.975	2,05(3)	–	–	0,51(3)
0.950	–	2,05(3)	1,86(3)	0,51(3)
0.925	–	2,05(3)	1,86(3)	0,51(3)

Eine Abschätzung von V_{ZZ} resultiert für die nunmehr vollständig mit Al besetzte (4b)-Position in einem kleineren Wert als für Al(4b) in $SrAl_4$ bzw. Al(4b1) und Al(4b2) in $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$ mit $0.975 \geq x \geq 0.925$ (Tab. 7.5). Der experimentell erhaltene Wert zeigt gute Übereinstimmung mit quantenmechanisch berechneten Daten, die zudem ein negatives Vorzeichen belegen. Die Anisotropie der Ladungsverteilung um die Al(4b)-Atome wird somit bei maximalem Substitutionsgrad minimal. Für $Ba(Al_{1-x}Ga_x)_4$ kommt es erst ab 5,0 % Al-Substitution in die $BaGa_4$ -Matrix zur Ausbildung der Al(4b1)- und Al(4b2)-Umgebungen. Das größere Ba-Atom beeinflusst offenbar die Ausbildung der zweiten lokalen Al-Umgebung.

7.4 Zusammenfassung

$\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ bildet zwischen $0.6 \leq x \leq 1.0$ Mischkristalle im AlB_2 -Strukturtyp aus und zeigt in Übereinstimmung mit der Literatur für $x = 0.5$ eine Entmischung zum KHg_2 -Typ mit einem starken Sprung des Elementarzellenvolumens [25]. Im Randbereich eines hohen Al-Anteils gelang eine Substitution durch Ga-Atome für $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $0.0 \leq x \leq 0.05$ im KHg_2 -Strukturtyp. $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ und $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ bilden lückenlose Mischkristallreihen im BaAl_4 -Strukturtyp aus.

Für SrAl_2 , SrAl_4 und BaGa_4 sowie deren Mischkristalle mit geringer Anionensubstitution wird eine $V_{ZZ} \perp B_{or}$ Orientierung gefunden. Anhand der $\chi = 0^\circ$ Ausrichtung führt diese zu einer deutlichen Steigerung der Auflösung in NMR-Experimenten.

^{27}Al -NMR-Untersuchungen an $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.950$ lassen auf eine $\text{Al}(3b)$ -Umgebung innerhalb der SrGa_2 -Matrix schließen. Diese besitzt im Vergleich zu den $\text{Al}(3b+1b)$ -Atomen in SrAl_2 eine axialsymmetrische, stärker ausgeprägte Anisotropie der Ladungsverteilung.

^{27}Al -NMR-Experimente an $M\text{Al}_4$ mit $M = \text{Sr}$ und Ba belegen anhand verschiedener V_{ZZ} -Werte unterschiedliche Bindungssituationen für die $\text{Al}(4b)$ - und $\text{Al}(5b)$ -Atome der polyanionischen $[\text{Al}_4]^{2-}$ Teilstruktur. Erstere besitzen eine stärker prolat ausgebildete Ladungsverteilung. Eine Substitution von Al-Atomen in die $[\text{Ga}_4]^{2-}$ Teilstrukturen von $M\text{Ga}_4$ mit $M = \text{Sr}$ und Ba führt zur Ausbildung heteroatomarer Al-Ga-Bindungen. Hierbei kann eine Vorzugsbesetzung der $(4b)$ -Position durch Al-Atome nachgewiesen werden. Diese könnte im Einklang mit der Affinität des Al zu MzEm-Bindungen stehen, die innerhalb der polyanionischen Teilstruktur zwischen $(4b)$ – $(5b)$ -Atomen auftreten. Anhand der $\text{Al}(4b)$ -Vorzugsbesetzung und dem Einbringen ionogener Bindungsanteile durch die heteroatomaren $\text{Al}(4b)$ – $\text{Ga}(5b)$ -Wechselwirkungen lässt sich der Verlauf der Gitterparameter der Mischkristallreihen $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $M = \text{Sr}$ und Ba verstehen. Neben isolierten Substitutionszentren von $\text{Al}(4b1)$ wird eine weitere lokale Al-Umgebung belegt. Diese $\text{Al}(4b2)$ -Umgebung resultiert sehr wahrscheinlich aus einer Besetzung zweier benachbarter $(4b)$ -Positionen der Kristallstrukturen. $\text{Al}(4b1)$ und $\text{Al}(4b2)$ zeigen unterschiedlich stark ausgeprägte prolate Ladungsverteilungen und lassen somit auf verschiedene Bindungssituationen schließen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Über die kombinierte Anwendung von Röntgendiffraktion, NMR-Spektroskopie und quantenmechanischen Berechnungen gelang eine Analyse von lokalen Atomanordnungen in fehlgeordneten intermetallischen Phasen. Hierbei wurde der Einfluss komplexer Ca-Substitution durch Ga₃-Dreiecke auf die Ga-Bindungssituation in Ca_{1-x}Ga_{2+3x} sowie Ca_{3-x}Ga_{8+3x} untersucht (Kapitel 5). Des Weiteren konnten durch Kationensubstitution resultierende, lokal unterschiedliche Ga-Umgebungen in der Mischkristallreihe Sr_{1-x}Ba_xGa₂ studiert werden (Kapitel 6). Dem Einfluss heteroatomarer Substitution auf die Al- bzw. Ga-Bindungssituation in polyanionischen Teilstrukturen widmeten sich Untersuchungen an Sr(Al_{1-x}Ga_x)₂ sowie M(Al_{1-x}Ga_x)₄ mit M = Sr und Ba (Kapitel 7).

NMR-spektroskopische Herangehensweise

Im Rahmen der Arbeit wurde ein Probenkopfsystem für orientierungsabhängige NMR-Messungen an im Magnetfeld ausgerichteten Pulverproben evaluiert (Kapitel 3, Kapitel 4). Die resultierende hohe Qualität an ²⁷Al- und ^{69;71}Ga-NMR-Daten ermöglichte das experimentelle Auflösen lokaler Atomanordnungen. Basierend auf diesen Daten konnten über Linienformanalysen die NMR-Wechselwirkungsparameter bestimmt werden. Eine Analyse der Hauptkomponente des EFG V_{ZZ} sowie des Asymmetrieparameters der Quadrupolwechselwirkung η_Q lieferte somit eine experimentelle Basis für Interpretationen der Bindungssituation.

Synthese und Charakterisierung

Durch Röntgendiffraktion an Einkristallen und Pulvern, thermoanalytische und metallographische Untersuchungen konnten Kristallstrukturmodelle und Existenzbereiche aufgeklärt und die Einphasigkeit der Proben für NMR-spektroskopische Messungen sicher gestellt werden. Dies führte zu einer Überarbeitung des

Ga-reichen Bereichs des Phasendiagrammes Ca–Ga im Hinblick auf die intermetallischen Phasen $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ (Kapitel 5.2) und $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ (Kapitel 5.3). Zudem konnten Erkenntnisse über Strukturchemie und Mischkristallbildung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ (Kapitel 6.2), $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ (Kapitel 7.2.1) sowie $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ (Kapitel 7.2.2) gewonnen werden.

Komplexe Substitution: $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$

Die Substitution von Ca-Atomen durch Ga_3 -Dreiecke führt in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ zu einem Homogenitätsbereiches von $0.069 \leq x \leq 0.135$ (750 °C). Die Phase kristallisiert in einer Substitutionsvariante des AlB_2 -Strukturtyps in Raumgruppe $P6/mmm$. Ab $x \geq 0.115$ wird das Ausbilden einer Überstruktur mit $a' = \sqrt{3}a(\text{AlB}_2)$ und $c' = c(\text{AlB}_2)$ in Raumgruppe $P6/mmm$ belegt. Die komplexe Substitution resultiert in vier lokal unterschiedlichen Ga-Umgebungen, deren Auflösung und Analyse durch $^{69;71}\text{Ga}$ -NMR-Untersuchungen an $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ möglich ist. Im Einklang mit dem Substitutionsgrad werden unterschiedlich intensive Beiträge der Ga(3b)-, Ga(3b')-, Ga(4b)- sowie Ga(4b')-Komponenten gefunden. Deutlich unterschiedliche Werte für V_{ZZ} und η_Q belegen die Veränderung der Bindungssituationen sowie lokale Symmetrierniedrigungen. Ausgehend von den Ga(3b)-Atomen der hexagonalen Schichten mit axialsymmetrischer Anisotropie der Ladungsverteilung zeigen die Ga(3b')-Atome in der Nachbarschaft zum Substitutionszentrum eine Abnahme von V_{ZZ} unter Erhalt der lokalen Symmetrie. Diese ist für die Ga(4b)-Atome der Ga_3 -Dreiecke deutlich erniedrigt ($\eta_Q \neq 0$), wobei V_{ZZ} die Größenordnung der Ga(3b)-Atome besitzt. Der größte Einfluss auf die Bindungssituation wird anhand der NMR-Parameter der Ga(4b')-Atome deutlich, die sich innerhalb der hexagonalen Schichten der Kristallstruktur befinden, aber eine Bindung an die Ga_3 -Einheiten ausbilden. Deren V_{ZZ} -Wert ist signifikant kleiner. Ein Abweichen von Axialsymmetrie ist durch $\eta_Q \neq 0$ belegt.

Ausblick: Ein Modellieren der lokalen Ga-Umgebungen in Überstrukturen wird quantenmechanische Berechnungen der NMR-Parameter ermöglichen. Ein Abgleich mit den experimentellen Befunden kann somit zur Prüfung des zu Grunde gelegten Modells sowie einer weiteren Interpretation der Bindungssituation genutzt werden.

Komplexe Substitution: $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$

Die Ga-reichere Nachbarphase von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ muss bisweilen in einer Arbeitshypothese als $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ formuliert werden. Sie kristallisiert in einer Substitutionsvariante des $\text{U}_3\text{Ni}_4\text{Si}_4$ -Strukturtyps. Ca-Atome des AlB_2 -Strukturteils werden durch Ga_3 -Dreiecke ersetzt. Nur für $x = 0.281$ kann $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ einphasig hergestellt werden. Das Ausbilden eines signifikanten Homogenitätsbereiches kann röntgenographisch ausgeschlossen werden. Der hohe Grad an atomarer Fehlordnung spiegelt sich in stark verbreiterten, in den charakteristischen Frequenzen verschmierten ^{71}Ga -NMR-Signalen wider. Diese resultieren aus einer Vielzahl sich überlagernder NMR-Signalbeiträge von Ga-Atomen in unterschiedlichen Umgebungen. Ein Auflösen sowie die Bestimmung der NMR-Wechselwirkungsparameter ist anhand der vorliegenden Daten nicht möglich.

Ausblick: Für ein endgültiges Aufklären der Kristallstruktur von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ steht das Lösen und Verfeinern eines Einkristalldatensatzes mit $x = 0.281$ aus. Basierend auf den Ergebnissen eines mit der Zusammensetzung und Formelschreibweise in Einklang stehenden Strukturmodells ist die erneute Auswertung der Röntgenpulverdaten hinsichtlich der Ausbildung eines Homogenitätsbereiches notwendig. ^{69}Ga -NMR-spektroskopische Messungen einer im Magnetfeld ausgerichteten Puderprobe von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit $x = 0.281$ bei $B_0 < 9,40$ T sollten zu einer deutlich höheren experimentellen Auflösung führen. Experimentelle Bestimmungen der NMR-Parameter für die Ga-Umgebungen sowie Aussagen zum Einfluss einer V_{ZZ} -Vorzugsorientierung auf die Linienform werden nur gestützt durch zuvor quantenmechanisch berechnete Werte der EFGs möglich sein. Für diese steht das Modellieren der lokalen Ga-Umgebungen in Überstrukturen aus.

Kationensubstitution: $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$

SrGa_2 und BaGa_2 bilden eine lückenlose Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $0.0 \leq x \leq 1.0$ aus. Bereiche geringer Substitution lassen sich als $EA\text{Ga}_2$ -Matrix mit $EA = \text{Sr}, \text{Ba}$ verstehen, in die isolierte Zentren von $EA' = \text{Ba}, \text{Sr}$ eingebracht werden. NMR-Untersuchungen ermöglichen das Auflösen von zwei aus der Kationensubstitution resultierenden Ga-Bindungssituationen. Bei ähnlichen, durch die Matrix geprägten V_{ZZ} -Werten weist die Ga-Umgebung des Substitutionszentrums eine lokale Symmetrierniedrigung auf.

Ausblick: Durch quantenmechanische Berechnungen basierend auf in Überstrukturen modellierten lokalen Ga-Umgebungen sollen die unterschiedlichen EFGs theoretisch zugänglich werden. Mit Hilfe dieser Daten ist anschließend ein Abgleich mit den NMR-spektroskopischen Werten und dadurch eine Prüfung des zu Grunde gelegten Modells möglich. Die weitere Analyse der elektronischen Beiträge zum EFG sowie Auswertungen des Anisotropieverhältnisses $n(p_z)/(\frac{1}{2}[n(p_x) + n(p_y)])$ anhand der Besetzungszustände der verschiedenen p -Orbitale $n(p_{x,y,z})$ zielen in diesen zukünftigen Untersuchungen auf weitere detaillierte Interpretationen der chemischen Bindung der Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ ab.

Anionensubstitution: $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$

In Bereichen geringer Substitution kristallisiert $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ in den Strukturtypen der binären Randphasen SrAl_2 (KHg₂-Typ) bzw. SrGa_2 (AlB₂-Typ).²⁷ Al-NMR-Messungen für $x = 0.950$ belegen eine Substitution von Al(3b)-Atomen in eine Matrix aus SrGa_2 mit Ga(3b)-Atomen. Der V_{ZZ} -Wert der Al-Umgebung ist deutlich kleiner als für die Ga-Atome und ermöglicht somit eine Quantifizierung der unterschiedlichen Bindungssituationen. Im Vergleich mit den Al(3b+1b)-Atomen von SrAl_2 besitzt die Al(3b)-Umgebung eine stärkere Anisotropie der Ladungsverteilung und axialsymmetrische Symmetrie.

Ausblick: Für $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $0.0 \leq x \leq 0.5$ steht eine Synthese einphasiger Proben für NMR-spektroskopische Untersuchungen aus. Zukünftig muss an einer einphasigen Probe von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.0$ die bisherige Bestimmung der NMR-Parameter validiert werden. Weitere NMR-Messungen von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $0.925 \leq x \leq 0.975$ sollten mit den Ergebnissen zu $x = 0.950$ über eine Analyse der Linienformentwicklung abgeglichen werden. Des Weiteren stehen ⁷¹Ga-NMR-Untersuchungen an ausgerichteten Pulverproben von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit sowohl hohen als auch geringen x -Werten aus. Diese können einen Einblick in die Entwicklung der Ga-NMR-Signal-Linienformen und entsprechenden lokalen Ga-Umgebungen bei Anionensubstitution leisten. Parallel zu diesen Experimenten ist das Modellieren der lokalen atomaren Umgebungen von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ in Überstrukturen angestrebt, um quantenchemische Berechnungen der NMR-Kopplungsparameter zu ermöglichen.

Anionensubstitution: $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$

Für $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ wird die Ausbildung von lückenlosen Mischkristallreihen beobachtet. Proben mit $0.925 \leq x \leq 0.975$ entsprechen einer $M\text{Ga}_4$ -Matrix ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$), in deren polyanionische Gerüststruktur sehr geringe Anteile Al substituiert werden. ^{27}Al -NMR-Untersuchungen belegen in guter Übereinstimmung mit quantenmechanischen Berechnungen eine Vorzugsbesetzung der (4b)-Position durch Al-Atome, wohingegen die Ga-Atome die (5b)-Position bevorzugen. In $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ kommt es zusätzlich zu einer Al(5b)-Teilbesetzung. Für beide Mischkristallreihen wird bereits bei geringen Substitutionsgraden das Ausbilden von zwei lokal unterschiedlichen Al(4b)-Umgebungen belegt. Einerseits Al(4b1), die als isoliertes Substitutionszentrum verstanden werden kann und andererseits Al(4b2), die aus der Besetzung von zwei benachbarten (4b)-Positionen mit Al-Atomen resultiert. Die NMR-Untersuchungen sind anhand verschiedener V_{ZZ} -Werte sensitiv auf die unterschiedlichen Al-Al-, Ga-Ga- bzw. Al-Ga-Bindungssituationen. Im Einklang mit strukturchemischen und elektronischen Argumenten ist die Erklärung der Gitterparameterverläufe der Mischkristallreihen mit einem Minimum für den a -Gitterparameter bei $x = 0.5$ möglich.

Ausblick: Für $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ stehen erneute Synthesen bei Zusammensetzungen von $0.0 \leq x \leq 0.5$ aus, um einphasige Proben des Al-reichen Bereichs für NMR-Untersuchungen zu erhalten. Durch Wiederholung und gegebenenfalls neue Präparationen müssen die DTA-Messdaten zu $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $0.0 \leq x \leq 0.5$ auf derzeit nicht zu erklärende thermische Effekte geprüft werden.

Einen weiteren Beleg für eine Al(5b)-Teilbesetzung in $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ können NMR-Messungen der Satellitenübergänge bringen. Ein gezieltes Anregen der Frequenzbereiche, orientiert an den BaAl_4 Messungen, sollte deren Detektion ermöglichen. Aufgrund der geringen Intensität des Al(5b)-NMR-Signals des Zentralüberganges ist hierbei aber mit einem erheblichen Messzeitaufwand zu rechnen.

In weiteren Untersuchungen könnte versucht werden durch Spin Echo Double Resonance (SEDOR) [14, 71] sowie Rotational Echo Double Resonance (REDOR) [14, 71, 74, 118] NMR-Experimente Abstandsinformationen über benachbarte Al-Umgebungen zu ermitteln. Da SEDOR- / REDOR-Experimente auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen basieren, die Al-Umgebungen aber durch Quadrupolwechselwirkung unterscheidbar sind, ist ein Erfolg wenig wahrscheinlich.

Ein weiteres Herausarbeiten und die unabhängige Bestätigung der Al(4b1)- und Al(4b2)-Quadrupolkopplungsparameter könnte über Multi-Quanten MAS (MQ-MAS) NMR-Experimente angestrebt werden [14, 69, 71, 118]. Die bisherige Zuordnung von Al(4b1) und Al(4b2) anhand der Intensitätsunterschiede der Satellitenübergänge könnte im Rahmen von Satellitenpopulationstransfer (SPT) NMR-Experimenten versucht werden zu prüfen [118]. Hierbei wird die Intensität der Satellitenübergänge auf den entsprechenden NMR-Signalanteil im Zentralübergang übertragen. Anhand der Entwicklung der NMR-Signal-Linienform sollte somit eine Überprüfung der bisherigen Zuordnung möglich sein. Sowohl für MQ-MAS- als auch SPT-Experimente ist die begrenzte Selektivität der Anregung von Al(4b1) bzw. Al(4b2) als limitierender Faktor zu sehen. Die entsprechenden Satellitenübergänge überlappen und liegen nur weniger kHz voneinander entfernt. Ein gezieltes Anregen wird sich experimentell kaum umsetzen lassen.

Zukünftige $^{69;71}\text{Ga}$ -NMR-Studien an $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ und $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ im Al-reichen Bereich mit geringer Substitution durch Ga-Atome sollten auf eine Untersuchung der Ga-Bindungssituation im Einflussbereich der Al-Matrix abzielen. Für einen Vergleich experimentell ermittelter NMR-Kopplungsparameter mit den Werten aus quantenmechanischen Berechnungen steht ein weiteres Modellieren der lokalen Al- bzw. Ga-Umgebungen in Form von Überstrukturen aus.

Atomare Fehlordnung und chemische Bindung: weitere Systeme

Der Einfluss von Kationensubstitution könnte zunächst an $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_2$ sowie in einem nächsten Schritt an $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_4$ und $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_4$ studiert werden. Ergebnisse der Tetragallide sollten des Weiteren mit ^{27}Al -NMR-Untersuchungen zu $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_4$ und $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_4$ verglichen werden. Hierbei können einerseits die Einflussnahme unterschiedlicher Erdalkalimetalle und andererseits die Gemeinsamkeiten und Unterschiede des Al- bzw. Ga-Bindungsverhaltens studiert werden. Die bisherigen Untersuchungen zu heteroatomarer Substitution sollten an $\text{Ca}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ und $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ fortgeführt werden. Zusammen mit den Ergebnissen zu $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ ist hierbei ein Erkenntnisgewinn in Bezug auf den Erdalkalimetalleinfluss zu erwarten. Ebenso wäre die Analyse von Al-Al-, Ga-Ga- bzw. Al-Ga-Wechselwirkungen in $\text{Ca}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ im Vergleich mit den vorliegenden Daten zu $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $M = \text{Sr}$ und Ba interessant.

Literaturverzeichnis

- [1] Yu. Grin. Chemische Bindung in intermetallischen Phasen. *Wiss. Z. Techn. Univers. Dresden*, **49**(1), 16 (2000).
- [2] R. Nesper. Chemische Bindungen - intermetallische Verbindungen. *Angew. Chem.*, **103**, 805 (1991).
- [3] R. Nesper. Bonding Patterns in Intermetallic Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **30**(7), 789 (1991).
- [4] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007).
- [5] J. H. Westbrook und R. L. Fleischer. *Intermetallic Compounds: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, John Wiley & Sons, Ltd: The Atrium/Southern Gate, Terminus Road, Chichester, West Sussex PO19 8SQ (1995).
- [6] H. Schäfer, B. Eisenmann und W. Müller. Zintl-Phasen: Übergangsformen zwischen Metall- und Ionenbindung. *Angew. Chem.*, **85**, 742 (1973).
- [7] H. Schäfer. On the Problem of Polar Intermetallic Compounds: The Stimulation of E. Zintl's Work for the Modern Chemistry of Intermetallics. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 1 (1985).
- [8] U. Müller. *Anorganische Strukturchemie*. B.G. Teubner, Wiesbaden (2004).
- [9] Yu. Grin, U. Schwarz und W. Steurer. *Alloy Physics: A Comprehensive Reference "Crystal Structure and Chemical Bonding"*, Kapitel 2, 62–68. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2007).

- [10] A. E. van Arkel. *Molecules and Crystals in Inorganic Chemistry*. Wiley, Interscience, New York (1956).
- [11] J. A. A. Ketelaar. *Chemical Constitution. An Introduction to the Theory of the Chemical Bond*. Elsevier, Amsterdam (1958).
- [12] F. Haarmann, K. Koch, D. Grüner, W. Schnelle, O. Pecher, R. Cardoso-Gil, H. Borrmann, H. Rosner und Yu. Grin. Electronic Structure, Chemical Bonding, and Solid-State NMR Spectroscopy of the Digallides of Ca, Sr, and Ba. *Chem. Eur. J.*, **15**, 1673 (2009).
- [13] F. Haarmann, K. Koch, P. Jeglič, O. Pecher, H. Rosner und Yu. Grin. NMR spectroscopy of Intermetallic Compounds: An Experimental and Theoretical Approach to Local Atomic Arrangements in Binary Gallides. *Chem. Eur. J.*, **17**(27), 7560 (2011).
- [14] F. Haarmann. Quadrupolar NMR of Intermetallic Compounds. In: R. K. Harris und R. E. Wasylshen (Herausgeber), *Encyclopedia of Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (2011).
- [15] O. Pecher und F. Haarmann. The Automatic Tuning Matching Goniometer (ATMG) probe system - mapping chemical questions using orientation dependent NMR experiments. *Z. Kristallogr.*, **Suppl. 32**, 24 (2012).
- [16] A. Palenzona. The Ytterbium Aluminium System. *J. Less-Common Met.*, **29**, 289 (1972).
- [17] B. D. Sharma und J. Donohue. A refinement of the crystal structure of gallium. *Z. Kristallogr.*, **117**, 293 (1962).
- [18] A. Fedorchuk, Yu. Prots, W. Schnelle und Yu. Grin. Bell-Like [Ga₅] Clusters in Eu₃Li_{5+x}Ga_{5-x} ($x = 0.15$). *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3904–3908 (2011).
- [19] U. Müller. *Anorganische Strukturchemie*. Vieweg und Teubner, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden (2008).
- [20] H. Nowotny und A. Mohrheim. Die Kristallstruktur von Al₂Ca. *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977)*, **100**, 540 (1939).

- [21] H. Nowotny, E. Wormnes und A. Mohrheim. Untersuchungen in den Systemen Aluminium-Kalzium, Magnesium-Kalzium und Magnesium-Zirkon. *Z. Metallkd.*, **32**, 39 (1940).
- [22] A. Iandelli und A. Palenzona. Magnetic susceptibility and expansion coefficient of the intermetallic compounds YbAl_2 and YbAl_3 . *J. Less-Common Met.*, **29**, 293 (1972).
- [23] R. J. Schlitz und J. F. Smith. Elastic constants of some MAl_2 single crystals. *J. Appl. Phys.*, **45**, 4681 (1974).
- [24] T. Rivallo und W. E. Wallace. Magnetism and Phase Relations of the PrAl_2 - CaAl_2 , GdAl_2 - CaAl_2 Systems. *J. Solid State Chem.*, **33**, 309 (1980).
- [25] A. Iandelli. Crystallographic studies of the systems MAl_2 - MGe_2 ($\text{M} = \text{Yb, Ca, Eu, Sr}$). *J. Less-Common Met.*, **135**, 195 (1987).
- [26] K. Söderberg, M. Boström, Y. Kubota, T. Nishimatsu, R. Niewa, U. Häussermann, Yu. Grin und O. Terasaki. Crystal structures and phase stability in pseudobinary $\text{CaAl}_{2-x}\text{Zn}_x$. *J. Solid State Chem.*, **179**, 2690 (2006).
- [27] K. Söderberg, Y. Kubota, N. Muroyama, D. Grüner, A. Yoshimura und O. Terasaki. Electron charge distribution of $\text{CaAl}_{2-x}\text{Zn}_x$: Maximum Entropy Method combined with Rietveld analysis of high-resolution-synchrotron X-ray powder diffraction data. *J. Solid State Chem.*, **181**(8), 1998 (2008).
- [28] G. Cordier, E. Czech und H. Schäfer. Zur Kenntnis der Hochdruckphase BaAl_2 . *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **39**, 421 (1984).
- [29] G. Cordier, E. Czech und H. Schäfer. Über eine Hochdruckmodifikation des SrAl_2 . *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **37**, 1442 (1982).
- [30] G. Nagorsen, H. Posch, H. Schäfer und A. Weiss. Die Kristallstruktur des SrAl_2 . *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **24**, 1191 (1969).
- [31] G. Bruzzone und F. Merlo. The Strontium-Aluminium and Barium-Aluminium Systems. *J. Less-Common Met.*, **39**, 1 (1975).

- [32] B. Closset, H. Dougas, M. Pekguleryuz und J. E. Gruzleski. The Aluminium-Strontium Phase Diagram. *Metall. Trans. A*, **17**, 1250 (1986).
- [33] S. Kal, E. Stoyanov, J.-P. Belieres, T. L. Groy, R. Norrestam und U. Häussermann. High-pressure modifications of CaZn_2 , SrZn_2 , SrAl_2 , and BaAl_2 : Implications for Laves phases structural trends. *J. Solid State Chem.*, **181(11)**, 3016 (2008).
- [34] S. Amerioun, T. Yokosawa, S. Lidin und U. Häussermann. 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. *Inorg. Chem.*, **43**, 4751 (2004).
- [35] V. P. Itkin und C. B. Alcock. The Al-Ba (Aluminum-Barium) System. *J. Phase Equilib.*, **14(4)**, 518 (1993).
- [36] F. Laves. Die Kristallstrukturen von CaGa_2 , LaGa_2 und CeGa_2 . *Naturwissenschaften*, **31**, 145 (1943).
- [37] G. Bruzzone. I sistemi binari Ca–Ga, Sr–Ga, Ba–Ga. *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **24**, 113 (1966).
- [38] G. Bruzzone, M. L. Fornasini und F. Merlo. Re-examination of the Ca-Ga system and crystal structure of CaGa_4 , a monoclinic distortion of the BaAl_4 type. *J. Less-Common Met.*, **154**, 67 (1989).
- [39] W. Harms und C. Röhr. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Stabilität von AB_2 -Strukturtypen in CaGa_2 , CaCd_2 und CaAg_2 . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **632**, 2146 (2006).
- [40] W. Harms, M. Wendorff und C. Röhr. Gemischte Erdalkalimetall–Trielide $\text{A}^{\text{II}}\text{M}_x^{\text{III}}\text{M}_{2-x}^{\text{III}}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$). Strukturchemische und bindungstheoretische Untersuchungen. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **62**, 177 (2006).
- [41] A. Iandelli. On the compounds SrGa_2 and BaGa_2 . *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti, Serie 8 (1, 1946-)*, **19**, 39 (1955).

- [42] H. Nowotny und H. Wesenberg. Untersuchungen im System Aluminium-Strontium. *Z. Metallkd.*, **31**, 363 (1939).
- [43] S. Göbel, M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E. M. Peters, K. Peters und H. G. von Schnering. Crystal Structure of Strontiumtetraaluminum, SrAl_4 . *Z. Kristallogr.*, **211**, 189 (1996).
- [44] C. B. Alcock und V. P. Itkin. The Al-Sr (Aluminum-Strontium) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **10**(6), 624 (1989).
- [45] K. R. Andres und E. Alberti. Röntgenographische Untersuchungen der Legierungsreihe Aluminium-Barium. *Z. Metallkd.*, **27**, 126 (1935).
- [46] D. K. Das und D. T. Pitman. Preparation and Diffraction Data of Ba-Al Alloys. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, **209**, 1175 (1957).
- [47] F. A. Ainutdinov, S. K. Khairidinov und A. V. Vakhobov. Phase diagram of the system aluminum-barium-nickel. *Dokl. Akad. Nauk Tadzh. SSR*, **30**, 169 (1987).
- [48] P. I. Krypyakevych, E. I. Gladyshevski und D. I. Dzyana. Binary intermetallic compounds of the BaAl_4 type containing gallium. *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)*, **10**, 392 (1965).
- [49] G. Bruzzone. MX_4 compounds of alkaline earth metals with IIIB group elements. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **18**, 1081 (1965).
- [50] P. H. Tobash, Y. Yamasaki und S. Bobav. Strontium tetragallide. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **61**, i174 (2005).
- [51] G. Bruzzone. MX_4 compounds of alkaline earth metals with IIIB group elements. *Acta Crystallogr.*, **18**, 1081 (1965).
- [52] H. Zogg und P. Schwellinger. Phase transformation of the intermetallic compound Al_4Ca . *J. Mater. Sci.*, **14**, 1923 (1979).
- [53] G. J. Miller, F. Li und H. F. Franzen. The Structural Phase Transition in CaAl_4 : A Concerted Application of Landau Theory and Energy Band Theory. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3739 (1993).

- [54] S. W. Freiman und N. M. Trahey. *NIST Certificate, SRM 660a Lanthanum Hexaboride Powder, Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction*. NIST, Gaithersburg, MD (2000).
- [55] *STOE Win XPOW, Visual XPOW Software Package for STOE Powder Diffraction System, Version 1.2*. STOE & Cie GmbH, Darmstadt (2005).
- [56] L. G. Akselrud, P. Y. Zavalij, Yu. Grin, V. K. Pecharsky, B. Baumgartner und E. Wölfel. Use of the CSD program package for structure determination from powder data. *Mater. Sci. Forum*, **335**, 133 (1993).
- [57] *SMART (Version 5.624) - Program for Bruker CCD X-Ray Diffractometer Control*. Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA (2000).
- [58] *SAINT+ (Version 6.02) - Program for Reduction of Data Collected on Bruker CCD Area Detector Diffractometer*. Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA (1999).
- [59] G. M. Sheldrick. *SADABS (Version 2.03). Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*. Universität Göttingen (1996).
- [60] L. J. Farraguia. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Cryst.*, **32**, 837 (1999).
- [61] G. M. Sheldrick. A short history of SHELX. *Acta Cryst.*, **64**(A), 112 (2008).
- [62] *Normausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. - Deutsche Norm DIN 51005, Thermische Analyse (TA), Begriffe*. Beuth Verlag GmbH, Berlin (August 2005).
- [63] *Normausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. - Deutsche Norm DIN 51007, Thermische Analyse (TA), Differenzthermoanalyse (DTA), Grundlagen*. Beuth Verlag GmbH, Berlin (Juni 1994).
- [64] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K.-W. Moon und J. H. Perepezko. *DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing, NIST Recommended Practice Guide, Special Publication 960-15*. National Institute of Standards and Technology, Washington, DC (November 2006).

- [65] D. Bogdanovski. *Quantenmechanische Untersuchungen des Systems $Sr(Al_{1-x}Ga_x)_4$* . Masterarbeit, Fakultät 1 Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, RWTH Aachen University (2012).
- [66] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka und J. Luitz. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Technische Universität Wien, Österreich, Wien (Version 12.1, 2012).
- [67] J. P. Perdew und Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, **45**, 13244 (1992).
- [68] D. D. Laws, H.-M. L. Bitter und A. Jerschow. Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie in der Chemie. *Angew. Chem.*, **114**, 3224 (2002).
- [69] M. H. Levitt. *Spin Dynamics - Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, Ltd., Baffins Lane, Chichester, England (2008).
- [70] B. Blümich. *Essential NMR for Scientists and Engineers*. Springer (2005).
- [71] M. J. Duer. *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*. Blackwell Publishing, Ltd., Oxford (2004).
- [72] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, Oxford, New York (1961).
- [73] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, third enlarged and updated edition Auflage (1990).
- [74] T. Goebel. *NMR-Charakterisierung atomarer Wechselwirkungen in Siliciden der Alkalimetalle und des Bariums*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2011).
- [75] H. Eckert. Solid state nuclear magnetic resonance: a versatile tool in solid state chemistry and materials science. *Bunsen-Magazin*, **10**(5), 159 (2008).
- [76] H. Eckert und R. Pöttgen. ^{45}Sc Solid State NMR Spectroscopy - A Complementary Tool to X-ray Crystallography for Structure Determination of Intermetallic Compounds. *Z. anorg. allg. Chem.*, **636**(12), 2232 (2010).

- [77] F. Haarmann, M. Armbrüster und Yu. Grin. Local Ordering in the Intermetallic Compound $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ Studied by NMR Spectroscopy. *Chem. Mater.*, **19**, 1147 (2007).
- [78] M. Bak, J. T. Rasmussen und N. C. Nielsen. SIMPSON: A General Simulation Program for Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Magn. Reson.*, **147**, 296 (2000).
- [79] M. d’Avezac, N. Marzari und F. Mauri. Spin and orbital magnetic response in metals: Susceptibility and NMR shifts. *Phys Rev. B*, **76**, 165122 (2007).
- [80] M. Mehring. *Principles of High Resolution NMR in Solids*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1983).
- [81] M. Bak und N. C. Nielsen. REPULSION, A Novel Approach to Efficient Powder Averaging in Solid-State NMR. *J. Magn. Res.*, **125**, 132 (1997).
- [82] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. de Menezes, R. Goodfellow und P. Granger. NMR nomenclature: nuclear spin properties and conventions for chemical shifts. IUPAC Recommendations 2001. *Magn. Reson. Chem.*, **40**, 489 (2002).
- [83] R. K. Harris und E. D. Becker. NMR Nomenclature: Nuclear Spin Properties and Conventions for Chemical Shifts - IUPAC Recommendations. *J. Magn. Reson.*, **156**, 323 (2002).
- [84] D. Hanselman und B. Littlefield. *Mastering MATLAB 7*. Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, New Jersey 07458 (2005).
- [85] F. D. Doty. *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Kapitel Probe Design & Construction, 3753–3762. John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore (1996).
- [86] F. D. Doty. *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Kapitel Solid State Probe Design, 4475–4485. John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore (1996).

- [87] K. R. Jeffrey und G. Penner. *NMR Crystallography*, Kapitel Part E: Properties of the Crystalline State - Structural Phase Transitions, 387–412. John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex (2009).
- [88] S. E. Ashbrook und S. Wimperis. *NMR Crystallography*, Kapitel Part C: Coupling Interactions - Nuclear Quadrupole Coupling: An Introduction & Crystallographic Aspects, 223–241. John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex (2009).
- [89] Yu. Grin, F. R. Wagner, M. Armbrüster, M. Kohout, A. Leithe-Jasper, U. Schwarz, U. Wedig und H. G. von Schnering. CuAl₂ revisited: Composition, crystal structure, chemical bonding, compressibility and Raman spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*, **179**(6), 1707 (2006).
- [90] R. Laskowski und P. Blaha. Calculations of NMR chemical shifts with APW-based methods. *Phys. Rev. B*, **85**, 035132 (2012).
- [91] V. P. Itkin und C. B. Alcock. The Ca-Ga (Calcium-Gallium) System. *J. Phase Equilib.*, **13**(3), 273 (1992).
- [92] O. Pecher, H. Borrmann, Yu. Prots und F. Haarmann. Der Ga-reiche Bereich des Phasendiagrammes Ca–Ga, The Ga rich part of the phase diagram Ca–Ga. *Z. Kristallogr.*, **Suppl.29**, 32 (2009).
- [93] O. Pecher und F. Haarmann. Solid-State NMR of Ca_{1-x}Ga_{2+3x}. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **634**(11), 2069 (2008).
- [94] O. Pecher. *Die intermetallische Phase Ca_{1-x}Ga_{2+3x}: Einkristall- und Festkörper-NMR-Untersuchungen zu Kristallstruktur und lokaler Ordnung*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden (2008).
- [95] W. F. Harms. *Polare intermetallische Phasen AM und AM₂ (A = Ca, Sr, Ba; M = Ga, In, Zn, Cd, Hg, Sn, Ag, Au) Kristallchemie, chemische Bindung und Eigenschaften*. Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i.Br. (2008).

- [96] S. Cirafici und M. L. Fornasini. Crystal Structure of phases of the Yb-Ga System in the range 20 – 32 at. % Yb. *J. Less-Common Metals*, **163**, 331 (1990).
- [97] O. Sichevych, R. Raumlau, R. Giedigkeit, M. Schmidt, R. Niewa und Yu. Grin. *Abstracts 13th Int. Conf. Solid Compounds of Transition Elements*, **O-13** (2000).
- [98] F. Haarmann und Yu. Prots. Local order in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$. *Z. Anorg. Allg. Chem*, **632**, 2135 (2006).
- [99] G. Bruzzone, M. L. Fornasini und F. Merlo. New phases in the calcium-gallium system. *Z. Kristallogr.*, **185**, 179 (1988).
- [100] O. Sichevych, Yu. Prots und Yu. Grin. Re-investigation of the crystal structure of trieuropium octagallide, $\text{Eu}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ $x = 0.12$. *Z. Kristallogr. NCS*, **221**, 265 (2006).
- [101] F. Haarmann, Yu. Prots, S. Göbel und H. G. von Schnering. Crystal structure of tristrontium octagallide, $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ ($x = 0.15$). *Z. Kristallogr. NCS*, **221**, 257 (2006).
- [102] D. Freude und J. Haase. Quadrupole Effects in Solid-State Nuclear Magnetic Resonance. In: P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld und J. Seelig (Herausgeber), *NMR Basic Principles and Progress, Special Applications*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest (1993).
- [103] M. L. Fornasini und F. Merlo. The Crystal Structure of SrAl. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*, **32**, 1864 (1976).
- [104] M. L. Fornasini. Structures of Ba_8Ga_7 , Sr_8Ga_7 and Sr_8Al_7 . *Acta Cryst. C: Cryst. Struct. Commun.*, **39**, 943 (1983).
- [105] V. P. Itkin und C. B. Alcock. The Ga-Sr (Gallium-Strontium) System. *J. Phase Equilib.*, **13**(2), 190 (1992).

- [106] V. P. Itkin und C. B. Alcock. The Ba-Ga (Barium-Gallium) System. *J. Phase Equilib.*, **12**(5), 575 (1991).
- [107] M. L. Fornasini und F. Merlo. The crystal structure of Ba₁₀Ga. *Revue de Chimie Minerale*, **16**, 458 (1979).
- [108] R. D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.*, **32**(A), 751 (1976).
- [109] V. M. Goldschmidt. Krystallbau und chemische Zusammensetzung. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60**, 1263 (1927).
- [110] A. L. Allred. Electronegativity Values from Thermodynamical Data. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 215 (1961).
- [111] L. Vegard. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumerfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*, **V**, 17 (1921).
- [112] M. Gehring. *Synthese und Charakterisierung von Sr(Al_{1-x}Ga_x)₂*. Bachelorarbeit, Fakultät 1 Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, RWTH Aachen University (2011).
- [113] V. Peters. *Synthese und Charakterisierung von Sr(Al_{1-x}Ga_x)₄*. Bachelorarbeit, Fakultät 1 Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, RWTH Aachen University (2011).
- [114] D. I. Dzyana und O. S. Zarechnyuk. X-ray investigation of the ternary systems of aluminum and gallium with 0 – 33.3 at.-% rare-earth or alkaline-earth metal. *Visn. L'viv. Derzh. Univ. (Ser. Khim)*, **11**, 8 (1969).
- [115] C. B. Alcock und V. P. Itkin. The Al-Sr (Aluminum-Strontium) System. *J. Phase Equilib.*, **10**, 624 (1989).
- [116] P. Villars, A. Prince und H. Okamoto. *Handbook of ternary alloy phase diagrams, Band 4*. ASM International, Materials Park, 1. Auflage, Ohio (1995).

- [117] E. Riedel. *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin (2004).
- [118] T. Bräuniger und M. Jansen. Solid-state NMR Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei in Inorganic Chemistry. *Z. anorg. allg. Chem.*, **639**(6), 857 (2013).
- [119] R. L. Flemming und G. Ning. Rietveld refinement of LaB₆. *J. Appl. Crystallogr.*, **38**, 757 (2005).
- [120] M. B. Manyaho, O. S. Zarechnyuk und T. I. Yanson. Crystal Structure of Sr₅Al₉. *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)*, **32**, 196 (1987).
- [121] M. B. Manyaho, O. S. Zarechnyuk und T. I. Yanson. Crystal Structure of Sr₅Al₉. *Kristallografiya*, **32**, 339 (1987).
- [122] M. L. Fornasini und G. Bruzzone. The crystal structure of the Ba₇Al₁₃ phase. *J. Less-Common Met.*, **40**, 335 (1975).

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde im Zeitraum von Oktober 2008 bis Juni 2013 im Institut für Anorganische Chemie (Juniorprofessur für Moderne Strukturanalytik komplexer chemischer Systeme mit hochauflösenden experimentellen Methoden) der RWTH Aachen University unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. F. Haarmann sowie am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe Dresden (Forschungsbereich Chemische Metallkunde) unter Betreuung von Herrn Prof. J. Grin angefertigt.

Ich versichere eidesstattlich, dass ich diesen Promotionsantrag erstmalig einreiche und keine früheren Versuche einer Promotion unternommen habe. Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University vom 27. September 2010 in der Fassung der ersten Ordnung zur Änderung der Promotionsordnung vom 05. Februar 2013 veröffentlicht als Gesamtfassung in vollem Umfang an.

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die Dissertation selbstständig verfasst und alle in Anspruch genommenen Hilfen in der Dissertation angegeben habe.

Ich erkläre, dass durch die Veröffentlichung als Dissertation der RWTH Aachen University bestehende Schutzrechte - insbesondere Urheberschutzrechte - nicht verletzt werden.

Ich erkläre, dass ich die Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis der RWTH Aachen University zur Kenntnis genommen und eingehalten habe.



Oliver Pecher

Bayreuth, Dezember 2013

Lebenslauf

Name: Oliver Pecher
Geburtsdatum: 30.11.1983
Geburtsort: Plauen im Vogtland
Staatsangehörigkeit: deutsch

STUDIUM / PROMOTIONSSTUDIUM / BERUFLICHER WERDEGANG

Seit 07/2013 Wissenschaftlicher Angestellter
Universität Bayreuth, Anorganische Chemie III
07/2010 - 06/2013 Wissenschaftlicher Angestellter (Doktorand)
RWTH Aachen University, Institut für Anorganische Chemie
09/2008 - 07/2010 Wissenschaftlicher Angestellter (Doktorand)
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden
10/2003 - 08/2008 Technische Universität Dresden (Chemiestudium)
Abschluss als Diplomchemiker (Dipl.-Chem.) am 01.08.2008
Diplom-Vorprüfungen am 29.05.2005

BERUFSERFAHRUNG VOR UND WÄHREND DES STUDIUMS

10/2005 - 02/2008 Studentische Hilfskraft
Technische Universität Dresden, Anorganische Chemie
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden
06/2003 - 04/2005 Studentische Hilfskraft
Infineon Technologies Dresden
08/2002 - 05/2003 Zivildienst (Karl-Theodor-Golle-Schule, Syrau)

SCHULAUSBILDUNG

08/1994 - 07/2002 Lessing-Gymnasium, Plauen
Allgemeine Hochschulreife am 15.07.2002
08/1990 - 06/1994 Wilhelm-Busch-Grundschule, Plauen
Sprachkenntnisse: Deutsch (Muttersprache), Englisch (fließend in Wort und Schrift, Niveau C2-C1), Französisch (Grundkenntnisse)
Mitgliedschaften: Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)
Deutsche Gesellschaft für Kristallographie (DGK)

Vorträge

Hirschegg-Seminar zur Festkörperchemie 2013. 30. Mai – 02. Juni 2013, Hirschegg, Kleinwalsertal/AT. O. Pecher. Atomare Fehlordnung lokal aufgelöst.

21. Jahrestagung der DGK. 19. – 22. März 2013, Technische Universität Bergakademie Freiberg. O. Pecher, F. Haarmann. Substitutional Disorder in Intermetallic Phases: Investigations of Chemical Bonding by XRD–NMR–QM.

Hemdsärmelkolloquium (HäKo 2013). 07. – 09. März 2013, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i.Br. O. Pecher. Lokal: 4mal Ga.

Eingeladener Vortrag im SFB-840 der Universität Bayreuth im Lehrstuhl Anorganische Chemie III (Prof. Dr. Jürgen Senker). 20. – 21. Februar 2013, Universität Bayreuth. O. Pecher. Complex Disorder in Intermetallic Phases Resolved by Orientation Dependent NMR Experiments.

Eingeladener Gruppenseminarvortrag im Arbeitskreis Festkörperchemie der University of Cambridge (Prof. Dr. Clare P. Grey). 12. – 14. Februar 2013, University of Cambridge/GB, Department of Chemistry. O. Pecher. Complex Disorder in Intermetallic Compounds Resolved by Orientation Dependent NMR Experiments.

Laue Tag und 20. Jahrestagung der DGK. 12. – 15. März 2012, Ludwig-Maximilians-Universität München. O. Pecher, F. Haarmann. The Automatic Tuning Matching Goniometer (ATMG) Probe System - Mapping Chemical Questions Using Orientation Dependent NMR Experiments.

Hemdsärmelkolloquium (HäKo 2012). 08. – 10. März 2012, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg. O. Pecher, F. Haarmann. Die Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$: Charakterisierung und NMR-Spektroskopie.

Hirschegg-Seminar zur Festkörperchemie 2011. 23. – 26. Juni 2011, Hirschegg, Kleinwalsertal/AT. O. Pecher, F. Haarmann. Neuigkeiten im Ga-reichen Bereich des Systems Ca–Ga.

Hirschegg-Seminar zur Festkörperchemie 2010. 03. – 06. Juni 2010, Hirschegg, Kleinwalsertal/AT O. Pecher, F. Haarmann. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$: NMR-Spektroskopie.

NMR Workshop: Understanding Inorganic Materials with the Help of NMR Spectroscopy and Electronic Calculations. 24. – 25. März 2009, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden. O. Pecher. Complex Disorder and Solid-State NMR Spectroscopy of Intermetallics: $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ with $0.056 \leq x \leq 0.115$.

Posterbeiträge

16. Tagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der GDCh. 17. – 19. September 2012, Technische Universität Darmstadt. O. Pecher, F. Haarmann. Ga Bonding Variability in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ Visited by Solid State NMR Spectroscopy.

SMARTER 3 - Diffraction, Modelling, Magnetic Resonance. 10. – 13. September 2012, Université de Versailles St-Quentin-en-Yvelines, Versailles/FR. O. Pecher, F. Haarmann. Substitutional Disorder in Intermetallic Phases - Investigations of Chemical Bonding by XRD–NMR–QM.

15. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der GDCh. 20. – 22. September 2010, Technische Universität Berlin. O. Pecher, F. Haarmann. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$: NMR Spectroscopy.

3rd International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials. 27. Juni – 02. Juli 2010, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart. O. Pecher, F. Haarmann. The Solid Solution $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$: NMR Spectroscopy and Chemical Bonding of the Ga Atoms.

DFT meets Solid State Chemistry and 8th Tutorial Hands-on-FPLO. 25. – 29. Oktober 2009, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden. O. Pecher, F. Haarmann. The Solid Solution $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$: Investigations of the Electric Field Gradient by Solid-State NMR Spectroscopy.

ECSSC XII 2009 (European Conference on Solid State Chemistry). 20. – 23. September 2009, Westfälische Wilhelms-Universität Münster. O. Pecher, F. Haarmann. The Solid Solution $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$: Substitutional Disorder and Chemical Bonding, a Solid-State NMR Approach.

ChemKrist-Workshop 2009 - Was hinter meiner Software steckt. 14. – 17. September 2009, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i.Br. O. Pecher, Yu. Prots, H. Borrmann, F. Haarmann, Yu. Grin. Crystallographic Disorder and Superstructure in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$.

17. Jahrestagung der DGK. 09. – 12. März 2009, Leibniz Universität Hannover, Welfenschloss Hannover. O. Pecher, H. Borrmann, Yu. Prots, F. Haarmann. The Ga-Rich Part of the Phase Diagram Ca–Ga.

14. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der GDCh. 24. – 26. September 2008, Universität Bayreuth O. Pecher, F. Haarmann. Solid-State NMR of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$.

Ende des Hauptteils der Arbeit. Der Anhang ist in der digitalen Version auf dem beigefügten Datenträger erreichbar. Diese Dissertation mit Hauptteil und Anhang ist zudem auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek der RWTH Aachen University online verfügbar. Andernfalls wenden Sie sich bitte direkt an den Autor.

oliver.pecher@gmx.de

NMR-Spektroskopie an intermetallischen Phasen
in den Systemen EA -Al-Ga mit $EA = \text{Ca, Sr und Ba}$
Experimentelle und theoretische Untersuchungen
der chemischen Bindung

ANHANG DER DISSERTATION

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Oliver Pecher

aus Plauen im Vogtland

- | | |
|------------|---|
| 1. Bericht | Jun.-Prof. Dr. F. Haarmann
RWTH Aachen University, Institut für Anorganische Chemie |
| 2. Bericht | Prof. J. Grin
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden |
| 3. Bericht | Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. B. Blümich
RWTH Aachen University, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie |

Tag der mündlichen Prüfung: 15. November 2013

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

9 Anhang

Im Anhang sind Details zu Messungen und Datenauswertungen zusammengefasst, die für einen besseren Lesefluss nicht in den Hauptteilen der Arbeit angeführt wurden. Im Folgenden sind das:

- Erläuterungen zur **Berechnung von NMR-Signalen** (Kap. 9.1, S. 176) als Anhang zu Kapitel 3: Festkörper-NMR-Spektroskopie
- **Dokumentation zum ATMG-Probenkopfsystem** (Kap. 9.2, S. 185) als Anhang zu Kapitel 4: Das ATMG-Probenkopfsystem
- **Ca_{1-x}Ga_{2+3x} Anhang** (Kap. 9.3, S. 213) Phasendiagramm Ca–Ga, Einkristall-Röntgen- und metallographische Untersuchungen, und ^{69;71}Ga-NMR-Messungen als Anhang zu Kapitel 5.2: Die intermetallische Phase Ca_{1-x}Ga_{2+3x}
- **Sr_{1-x}Ba_xGa₂ Anhang** (Kap. 9.4, S. 240) Phasendiagramme Sr–Ga und Ba–Ga, Berechnung von mittleren Abständen der Substitutionszentren sowie metallographische Untersuchungen als Anhang zu Kapitel 6: Die Mischkristallreihe Sr_{1-x}Ba_xGa₂
- **Sr(Al_{1-x}Ga_x)₂, Sr(Al_{1-x}Ga_x)₄ und Ba(Al_{1-x}Ga_x)₄ Anhang** (Kap. 9.5, S. 252) Phasendiagramme Sr–Al, Sr–Al–Ga und Ba–Al, als Anhang zu Kapitel 7: Sr(Al_{1-x}Ga_x)₂ und M(Al_{1-x}Ga_x)₄ mit M = Sr, Ba
- **Gitterparameterbestimmungen** (Kap. 9.6, S. 254) Tabellarische Zusammenfassung von Gitterparametern sowie Indizierungen von Röntgenpulverdiffraktogrammen als Anhänge zu allen im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Gitterparametern

9.1 Berechnung von NMR-Signalen

Im Folgenden wird die direkte Berechnung von NMR-Signalen beschrieben. Diese wurde im Rahmen der Arbeit in Matlab-Skripten für die NMR-Signal-Linienformanalyse umgesetzt (Kap. 3.2, S. 24). Zunächst werden die Matlab-Quellcodes der Pulvermittlungen für reguläre und ausgerichtete Pulver detailliert erläutert (Kap. 9.1.1). Anschließend ist die Umsetzung von Gleichung 3.5 (NMR-Signalverschiebung, S. 20) sowie Gleichung 3.10 (Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung, Zentralübergang, S. 24) für eine direkte Berechnung der NMR-Resonanzfrequenzen für die entsprechenden Kristallitorientierungen diskutiert (Kap. 9.1.2). Letztlich folgt die Erläuterung, wie durch ein Sortieren und Wichten dieser Resonanzfrequenzen ein NMR-Signal im Sinne einer Frequenzverteilung erhalten wird.

9.1.1 Pulvermittlung

Die Orientierungsabhängigkeit der Resonanzfrequenzen kommt in den Gleichungen der Frequenzverteilung der NMR-Signalverschiebung bzw. Quadrupolwechselwirkung durch drei Terme zum Ausdruck: $\cos^2 \theta$, $\sin^2 \theta$ sowie $\cos 2\phi$ (Glg. 3.5, S. 20 bzw. Glg. 3.9 und 3.10, S. 24 f.). Da sich $\sin^2 \theta$ über $(1 - \cos^2 \theta)$ beschreiben lässt, reduziert sich die Anzahl der orientierungsabhängigen Terme auf Zwei. Zielstellung einer Pulvermittlung ist es hinsichtlich der zuvor genannten Gleichungen eine ausreichend große Anzahl von $(\cos^2 \theta - \cos 2\phi)$ -Wertepaaren zu berechnen, um die Orientierungsmöglichkeiten des B_0 -Vektors ausreichend zu beschreiben. Hierbei muss eine Unterscheidung zwischen regulären und ausgerichteten Pulverproben getroffen werden.

Im ersten Fall zielt ein Pulvermittlungsschema auf die möglichst engmaschige numerische Beschreibung einer Kugeloberfläche durch Wertepaare der Polarwinkel von $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ und $0 \leq \phi \leq 2\pi$ bzw. entsprechende $(\cos^2 \theta - \cos 2\phi)$ -Wertepaare ab. Damit lässt sich ein NMR-Signal für eine regellos statistische Verteilung der Kristallite des Pulvers berechnen.

Im Falle einer Vorzugsorientierung der Kristallite müssen die sich ergebenden Restriktionen für mögliche Kristallitorientierungen berücksichtigt werden. Somit vereinfacht sich im Falle einer Orientierung von $V_{ZZ} \parallel B_{or}$ die Beschreibung

der Orientierungsabhängigkeit durch ein Ersetzen des Polarwinkels θ durch den Probenorientierungswinkel χ (Kap. 3.3) [14]. Die Formulierung einer solchen reduzierten Pulvermittlung ist für den Fall $V_{ZZ} \perp B_{or}$ komplexer. Hierbei muss der Winkel θ durch den Ausdruck $\theta = \arccos(\cos \alpha \times \cos \varphi)$ mit $\alpha = 90^\circ - \chi$ und einer Gleichverteilung von $0^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ$ ersetzt werden [12, 14].

Im Folgenden werden für die genannten Fälle die Umsetzungen in Matlab-Skripten diskutiert, welche im Rahmen dieser Arbeit für Simulationen und Anpassungen der Linienform von NMR-Signalen erstellt wurden. Innerhalb der textlichen Beschreibungen sind entsprechende Auszüge des Quellcodes zu Gunsten eines besseren Verständnisses in blauer Schriftfarbe hervorgehoben.

9.1.1.1 Reguläres Pulver

Die Pulvermittlung für eine regellose Verteilung von Kristallitorientierungen eines regulären Pulvers kann durch folgenden Ausdruck erhalten werden:

```

1 N = 20e3; g1 = 37; g2 = 199;
2 UNI = (0:N-1)/N;
3 phi = 2*pi*mod(UNI*g1, 1);
4 costheta = mod(UNI*g2, 1);
5 fi = [cos(2*phi); costheta.^2];

```

Hierbei werden in Zeile 1 des Quellcodes N Inkremente für die Pulvermittlung vorgegeben und zwei Wichtungsfaktoren $g1 = 37$ und $g2 = 199$ als Faktoren für die Berechnung von Winkelwerten ϕ (Vektor `phi`) bzw. $\cos \theta$ (Vektor `costheta`) vorgegeben. Anschließend wird ein Zahlenstrahl `UNI` von N gleichmäßig ansteigenden Elementen zwischen Null und Eins in Inkrementen von $1/N$, hier demnach 5×10^{-5} , erzeugt. Dieser wird in einem ersten Schritt der Winkelwerte- ϕ -Berechnung (Zeile 3) mit dem Faktor `g1` multipliziert und somit N Elemente zwischen Null bis 36,9982 erzeugt. Die Anwendung der Modulo-Funktion mit Division durch Eins `mod(UNI * g1, 1)` reduziert die erzeugten Zahlenwerte ausschließlich auf deren Nachkommastellen, wodurch N nicht gleichmäßig linear ansteigende Zahlenwerte zwischen Null und Eins erzeugt werden. Deren Multiplikation mit 2π (`2 * pi`) führt zu einem numerischen Block nicht gleichverteilter Werte zwischen Null und 2π , der einer Beschreibung von ϕ auf einer Kreisebene von 360° ent-

spricht. Eine ähnliche mathematische Umsetzung unter Anwendung der Modulo-Funktion auf das Produkt von `UNI` mit `g2` wird in Zeile 4 für die Berechnung von $N \cos \theta$ -Werten (**Vektor `costheta`**) zwischen Null und Eins genutzt. In einem finalen Schritt in Zeile 5 des Quellcodes werden die so erhaltenen Werte von ϕ und $\cos \theta$ in einer Anzahl von N $(\cos 2\phi - \cos^2 \theta)$ -Wertepaaren in Form eines **Zweizeilenvektors `fi`** zusammengefasst. Die Orientierungsmöglichkeiten lassen sich in den Formeln der Frequenzverteilungen für die drei relevanten Winkelzusammenhänge somit leicht aufrufen: $\cos 2\phi = \text{fi}(1, :)$, $\cos^2 \theta = \text{fi}(2, :)$ bzw. $\sin^2 \theta = 1 - \text{fi}(2, :)$ (Kap. 3.1, Glg. 3.5, S. 20 sowie Glg. 3.10, S. 24).

Abbildung 9.1a zeigt eine Auftragung der $\cos^2 \theta$ - gegen die $\cos 2\phi$ -Werte für das soeben diskutierte Beispiel. Es wird deutlich, dass ein sehr engmaschiges Raster erzeugt wird. Jeder Punkt in dieser zweidimensionalen Projektion entspricht einer möglichen Orientierung eines Kristallits in einer Pulverprobe oder entsprechend einer Orientierung des Magnetfeldvektors im PAS. In den Bereichen $\cos^2 \theta \approx 0$ und $-1 \leq \cos 2\phi \leq 1$ bzw. $\cos 2\phi = 1$ oder $\cos 2\phi = -1$ sowie $0 \leq \cos^2 \theta \leq 1$ ist eine deutlich höhere Dichte von Wertepaaren ersichtlich. Dies entspricht einer Entfaltung der Äquatorialebene der Kugeloberfläche für die Pulvermittlung in zwei Dimensionen und beschreibt die entsprechend größere Anzahl von Orientierungsmöglichkeiten in der Ebene im Vergleich zum Rest der Kugeloberfläche.

9.1.1.2 Ausgerichtetes Pulver mit $V_{ZZ} \parallel B_{or}$

Für ausgerichtete Pulver müssen Restriktionen für die Polarkoordinaten eingeführt werden. Diese bestimmen während der Berechnung die Vorzugsorientierung der Kristallite gegenüber dem äußeren Magnetfeld. Aufgrund dessen wird eine entsprechende Pulvermittlung als reduzierte Pulvermittlung bezeichnet und somit klar von der einer regulären Pulverprobe unterschieden.

Im Falle einer $V_{ZZ} \parallel B_{or}$ Orientierung muss für die Berechnung einer reduzierten Pulvermittlung der Polarwinkel θ durch den Probenorientierungswinkel χ ersetzt werden. Entsprechend wird vor der Berechnung eine gewünschte Anzahl von χ -Werten in den notwendigen Orientierungen festgelegt. Die Umsetzung einer Pulvermittlung für N Kristallite ist im Folgenden beschrieben.

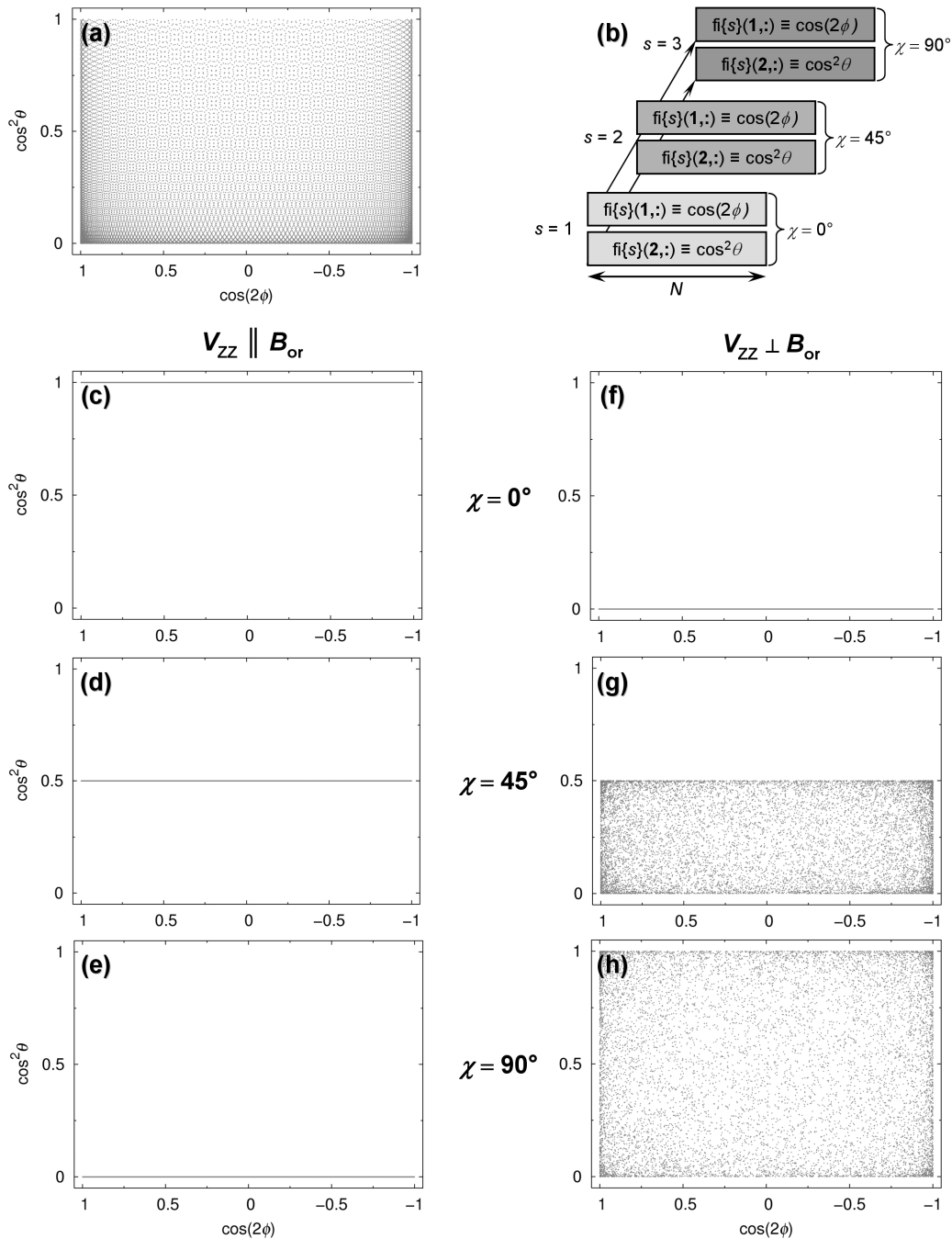


Abbildung 9.1: Auftragung der $(\cos 2\phi - \cos^2 \theta)$ -Wertepaare aus Pulvermittlungen für reguläre Pulver (a) und ausgerichtete Pulver mit $V_{ZZ} \parallel B_{or}$ (c – e) sowie $V_{ZZ} \perp B_{or}$ (f – h) für $\chi = 0^\circ$, $\chi = 45^\circ$ bzw. $\chi = 90^\circ$ Orientierungen. Zudem ist unter (b) schematisch das Resultat einer in Matlab umgesetzten Pulvermittlung für drei Datensätze ($s = 1 - 3$) zu jeweils N Wertepaaren von $\cos 2\phi$ und $\cos^2\theta$ für eine Berechnung von entsprechend drei NMR-Signalen bei unterschiedlichen Probenorientierungen gezeigt.

```

1 N = 1e4;
2 SCAN = 0:45:90;
3 fi = [];
4 for s = 1:length(SCAN)
5     UNI = (1/(2*N):1/N:1-1/(2*N));
6     phi = 2*pi*UNI;
7     costheta = zeros(size(phi));
8     theta = SCAN(s)*pi/180;
9     costheta(:) = cos(theta);
10    fi{s} = [cos(2*phi); costheta.^2];
11 end

```

Im aufgeführten Beispiel werden durch `SCAN = 0 : 45 : 90` (Zeile 2) zunächst drei Orientierungen der Probe von $\chi = 0^\circ$, 45° und 90° festgelegt, woraufhin für jede dieser Orientierungen eine Mittelung für `N` Kristallite in einer *for-end*-Schleife (Zeilen 4 – 11) durchgeführt wird. Somit wird die Grundlage für die Berechnung von drei NMR-Signalen geschaffen. Eine gleichverteilte Zahlenfolge `UNI` von `N` Werten zwischen Null und Eins (Zeile 5) wird genutzt, um ϕ -Werte (**Vektor phi**) zwischen Null und 2π zu erzeugen. Im Folgenden wird ein **Vektor costheta** ($\cos\theta$) der gleichen Dimension in Zeile 7 mit Nullen generiert. Unter Verwendung der Probenorientierungen `SCAN * pi/180` werden drei Datensätze für den Winkel θ im Gradmaß erzeugt (Zeile 8), welche nunmehr von der Vorzugsorientierung der Probe abhängig sind. Nach deren Verwendung für die Berechnung von $\cos\theta$ -Werten (Zeile 9) werden im Rahmen der *for-end*-Schleife $3 \times N$ ($\cos 2\phi - \cos^2\theta$)-Wertepaare in Form eines **Zweizeilenvektors fi** für die entsprechenden Probenorientierungen zusammengefasst. Abbildung 9.1b auf Seite 179 fasst dieses Resultat schematisch zusammen. Zudem sind in in dieser Abbildung die $\cos^2\theta$ -Werte gegenüber den $\cos 2\phi$ -Werten für Probenorientierungen von $\chi = 0^\circ$, 45° und 90° aufgetragen (Abb. 9.1c – e). Es wird offensichtlich, dass in Abhängigkeit des Winkels χ die Variationsmöglichkeiten für den Polarwinkel θ bzw. dessen $\cos^2\theta$ -Wert stark eingeschränkt sind. Entsprechend unterschiedlich wirkt sich eine Berechnung von NMR-Signalen unter Verwendung dieser reduzierten Pulvermittel aus (Kap. 3.3, Abb. 3.8, oben, S. 33).

9.1.1.3 Ausgerichtetes Pulver mit $V_{ZZ} \perp B_{or}$

Die Berechnung einer Pulvermittelung für $V_{ZZ} \perp B_{or}$ ist aufgrund der Verteilung von V_{ZZ} auf der Äquatorialebene (*disc distribution*) komplexer in der Umsetzung als ausschließlich das Ersetzen des Polarwinkels θ durch den Probenorientierungswinkel χ im vorherigen Fall. Eine regellose Verteilung von ϕ -Werten zwischen Null und 2π beschreibt die Verteilung von V_{ZZ} auf der Äquatorialebene, wohingegen der Ausdruck für θ erweitert werden muss. Diese Variante gilt streng nur für Berechnungen von NMR-Signalen mit einem Asymmetrieparameter von $0 \leq \eta \leq 0,4$. Im Falle einer größeren Abweichung von der Axialsymmetrie muss für alle ϕ -Werte nochmals eine Gleichverteilung zwischen Null und 180° eingeführt werden:

```

1 N = 1e4;
2 SCAN = 0:45:90;
3 fi = [];
4 for s = 1:length(SCAN)
5     SINalpha = sin(SCAN(s)*pi/180);
6     UNI = (1/(2*N):1/N:1-1/(2*N));
7     beta = 2*pi*UNI;
8     costheta = SINalpha*sin(beta);
9     phi = zeros(size(costheta));
10    phi = 2*pi*rand(1,N);
11    fi{s} = [cos(2*phi); costheta.^2]
12    % phi = zeros(1,N);
13    % for i=0:2:180
14        % phi = phi+i*pi/180;
15        % UNI = (1/(2*N):1/N:1-1/(2*N));
16        % beta = 2*pi*UNI;
17        % costheta = SINalpha*sin(beta);
18        % fi{s} = [cos(2*phi); costheta.^2];
19    % end
20 end

```

Zuvor sind für den Fall $V_{ZZ} \perp B_{or}$ beide Varianten des Matlab-Quellcodes für die Berechnung von Pulvermittelung einer Probe mit $\chi = 0^\circ, 45^\circ$ bzw. 90° Orientierung angegeben.

Unter Verwendung von N Pulverinkrementen für jede Mittelung und eines Festlegens der χ -Winkel durch `SCAN` in den Zeilen Eins und Zwei werden in einer *for-end*-Schleife $3 \times N$ $(\cos 2\phi - \cos^2 \theta)$ -Wertepaare der reduzierten Pulvermittlungen für die festgelegten Probenorientierungen berechnet und in den `Zweizeilenvektor fi` geschrieben (Zeile 4 – 20). Der Probenorientierungswinkel wird zunächst als *sinus*-Wert in Gradmaß berechnet (Zeile 5). Eine gleichförmige Verteilung von N Zahlenwerten zwischen Null und Eins in Schritten von $1/N$ wird in den Parameter `UNI` gespeichert (Zeile 6) und für die Berechnung einer Gleichverteilung von Null bis 2π als Parameter `beta` genutzt (Zeile 7). Somit ist die Erzeugung von $N \cos \theta$ -Werten möglich (`Vektor costheta`, Zeile 8). Eine regellose Verteilung von ϕ -Werten (`Vektor phi`) zwischen Null und 2π wird in Zeile 10 berechnet und zusammen mit den vorherigen Daten als $(\cos 2\phi - \cos^2 \theta)$ -Wertepaare in den `Zweizeilenvektor fi` für die jeweilige Probenorientierung geschrieben (Zeile 11). Die zuvor diskutierte Notwendigkeit einer weiteren Gleichverteilung von ϕ -Werten zwischen Null und 180° kann ggf. über eine weitere *for-end*-Schleife realisiert werden und ist im beschriebenen Quellcode in den Zeilen 15 bis 19 ersichtlich. Die Abbildungen 9.1(f–h) stellen die für eine solche Pulvermittelung erhaltenen $\cos^2 \theta$ -gegenüber den $\cos 2\phi$ -Werten für $\chi = 0^\circ, 45^\circ$ bzw. 90° dar. In Abhängigkeit der Probenorientierung wird die Erhöhung möglicher Kristallitorientierung anhand des Rasters ersichtlich. Die Häufigkeit verschiedener $(\cos 2\phi - \cos^2 \theta)$ -Wertepaare wird anhand der Anzahl der Punkte im Raster deutlich und spiegelt sich signifikant in der Berechnung von NMR-Signalen unter Verwendung entsprechender reduzierter Pulvermittel wider (Kap. 3.3, Abb. 3.8, unten, S. 33).

9.1.2 Simulation von NMR-Signalen

Dieses Kapitel beschreibt die Berechnung eines NMR-Signals mit Hilfe eines Matlab-Skriptes unter Berücksichtigung von Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung (Zentralübergang) und NMR-Signalverschiebung für reguläre und ausgerichtete Pulver unter Verwendung der zuvor beschriebenen Pulvermittlungen.

Der Quellcode für die Umsetzung der Gleichungen 3.10 (Kap. 3.1, S. 24) sowie 3.5 (Kap. 3.1, S. 20) ist im Folgenden aufgeführt und wird anschließend erläutert.

```

1 freqQ = 3*e0*Qmom*Vzz/(h*(2*S*(2*S-1)))
2   *sqrt(1/8*(S*(S+1)-3/4));
3 CENTefg = freqQ.^2/freqL/12.
4   *(6*(1-fi(2,:)).*(1-9*fi(2,:))
5   -4*eta.*fi(1,:).*(1-fi(2,:)).*(9*fi(2,)+1)
6   +eta.^2.*(-16/3+8*fi(2,)+6*fi(1,).^2.*(1-fi(2,)).^2));
7 CENTaks = freqL*(iso+aksq./2.*(3*fi(2,)-1
8   -akseta.*(1-fi(2,)).*fi(1,)));
9 FREQ = CENTefg+CENTaks;
10 SPEK = hist(FREQ, f)';

```

Zunächst wird eine in Abhängigkeit des Kernspins $I \equiv S$ variable Formulierung der Quadrupolkopplungskonstante freqQ unter Verwendung der Elementarladung $e_0 \equiv e_0$, des elektrischen Kernquadrupolmomentes $Q \equiv Q_{\text{mom}}$, des Planckschen Wirkungsquantums $h \equiv h$ sowie der Hauptkomponente des EFG $V_{ZZ} \equiv V_{zz}$ berechnet. Der in Zeile Eins und Zwei aufgeführte Zusammenhang entspricht einer für die Matlab-Berechnung optimierten Kombination der Gleichungen 3.7 f. (Kap. 3.1, S. 23). Die so erhaltene Kopplungskonstante wird anschließend zusammen mit der Larmor-Frequenz $\nu_0 \equiv \text{freqL}$ und dem Asymmetrieparameter $\eta_Q \equiv \text{eta}$ für eine Berechnung der Frequenzverteilung für den Zentralübergang des NMR-Signals CENTefg verwendet (Zeilen 3 – 6 des Quellcodes, Kap. 3.1, Glg. 3.10, S. 24). Hierbei werden die möglichen Kristallorientierungen durch ein Auslesen des Zweizeilenvektors einer zuvor berechneten Pulvermittlung \mathbf{f} in Form von $\cos 2\phi = \text{fi}(1, :)$, $\cos^2 \theta = \text{fi}(2, :)$ bzw. $\sin^2 \theta = 1 - \text{fi}(2, :)$ einbezogen (Kap. 9.1.1, S. 176). In einem zweiten Schritt erfolgt die Berechnung der Frequenzverteilung beeinflusst durch NMR-Signalverschiebung CENTaks unter Verwendung des isotropen Wertes der Signalverschiebung $\Delta_{\text{iso}} \equiv \text{iso}$, des Anisotropieparameters der Signalverschiebung $\Delta_{\text{aniso}} \equiv \text{aksq}$ sowie des Asymmetrieparameters der Signalverschiebung $\eta_{\Delta} \equiv \text{akseta}$ (Zeile 7 f. des Quellcodes, Kap. 3.1, Glg. 3.5, S. 20). Auch hierbei werden entsprechend mögliche Kristallorientierungen entsprechend einer zuvor errechneten Pulvermittlung einbezogen. Die so

erhaltenen Werte für Resonanzfrequenzen in Abhängigkeit der Kristallitorientierung der Pulverprobe werden als $\text{FREQ} = \text{CENTefg} + \text{CENTaks}$ addiert (Zeile 9) und in einem letzten Schritt deren Häufigkeit gegenüber der Frequenz als Histogramm $\text{SPEK} = \text{hist}(\text{FREQ},f)'$ gespeichert (Zeile 10).

Das hier beschriebene Verfahren ist exemplarisch für die Berechnung des Zentralüberganges eines NMR-Signals beeinflusst durch Quadrupolwechselwirkung und NMR-Signalverschiebung. Ein Einarbeiten des diskutierten Quellcodes in entsprechende *for-end*-Schleifen eines Matlab-Skriptes ermöglicht sowohl die Berechnung von NMR-Signalen regulärer als auch ausgerichteter Pulver bei unterschiedlichen Orientierungen. Ebenso ist die Simulation für unterschiedliche Isotope und Magnetfeldstärken sowie eine Verknüpfung dieser Möglichkeiten realisierbar. In Kombination mit einer schrittweisen Anpassung der NMR-Parameter in LS-Verfahren sind NMR-Signal-Linienformanalysen für eine große Vielfalt experimenteller NMR-Daten möglich und wurden im Rahmen dieser Arbeit genutzt.

9.2 ATMG-Probenkopfsystem (Dokumentation)

In diesem Kapitel werden die Installation, Funktionsweise und Komponenten des *Automatic Tuning Matching Goniometer* (ATMG) Probenkopfsystems erläutert sowie dessen Verwendung für orientierungsabhängige *Wideline*- sowie Frequenz-*Sweep*-NMR-Experimente beschrieben.

Grundsätzlich wird das ATMG-System durch ein Zusammenspiel des automatisiert arbeitenden Probenkopfes mit dem NMR-Spektrometer über die ATMG-Steuerbox realisiert. Dies ist schematisch in Abbildung 9.2 unten rechts gezeigt [15]. Das NMR-Spektrometer und die ATMG-Steuerbox werden durch deren jeweilige Software gesteuert. Durch eine Analyse von gesendeter (FWD) und reflektierter (REF) Leistung bei einer gewünschten Einstrahlfrequenz kann der Probenkopfschwingkreis automatisiert durch zwei piezoelektrische Motoren für *Tuning* und *Matching* eingestellt werden. In der Spule des Probenkopfes ist die Probe in einem Goniometer fixiert, das durch einen piezoelektrischen Motor am Fuß des Probenkopfes angesteuert wird (Abb. 9.2 a1/2,b2). Dem Motor ist ein *Encoder* (Inkrementgeber) aufgesetzt (Abb. 9.2 a3,b3). Eine 360°-Drehung der Motorachse entspricht 360 Impulsen und einer durch die Schneckenübersetzung umgesetzte Winkelverstellung von 10° (Abb. 9.2 a2/3,b2). Die softwaretechnische Analyse der Impulse ermöglicht somit eine theoretische Genauigkeit von $\pm 0,03^\circ$ für die Winkeleinstellungen. Aufgrund der Mechanik und Hysterese wird in der Praxis eine Genauigkeit von $\pm 1^\circ$ realisiert. Die Synchronisation von *Tuning*, *Matching* und Goniometereinstellungen wird durch eine Präambel im Pulsprogramm realisiert. Dieses schaltet *Transistor-Transistor Logic* (TTL) Signale zwischen der ATMG-Steuerbox (Abb. 9.2 a/b4) und dem NMR-Spektrometer als Start- bzw. Stop-Zeichen für die jeweilige Einstellung.

Die weiteren Ausführungen dieses Kapitels hinsichtlich der Softwareinstallation, Steuerung und Verwendung des ATMG-Probenkopfsystems beziehen sich einerseits auf eine *Bruker Avance I* Konsole, gesteuert durch *Bruker Topspin* Version 2.0 unter einem *Microsoft Windows XP Professional* Betriebssystem, als andererseits auch auf eine *Bruker Avance III* Konsole mit *Bruker Topspin* Version 3.0.b.42 auf einem Linux Betriebssystem. An den gegebenen Stellen wird auf die jeweiligen Unterschiede bei der Bedienung hingewiesen.

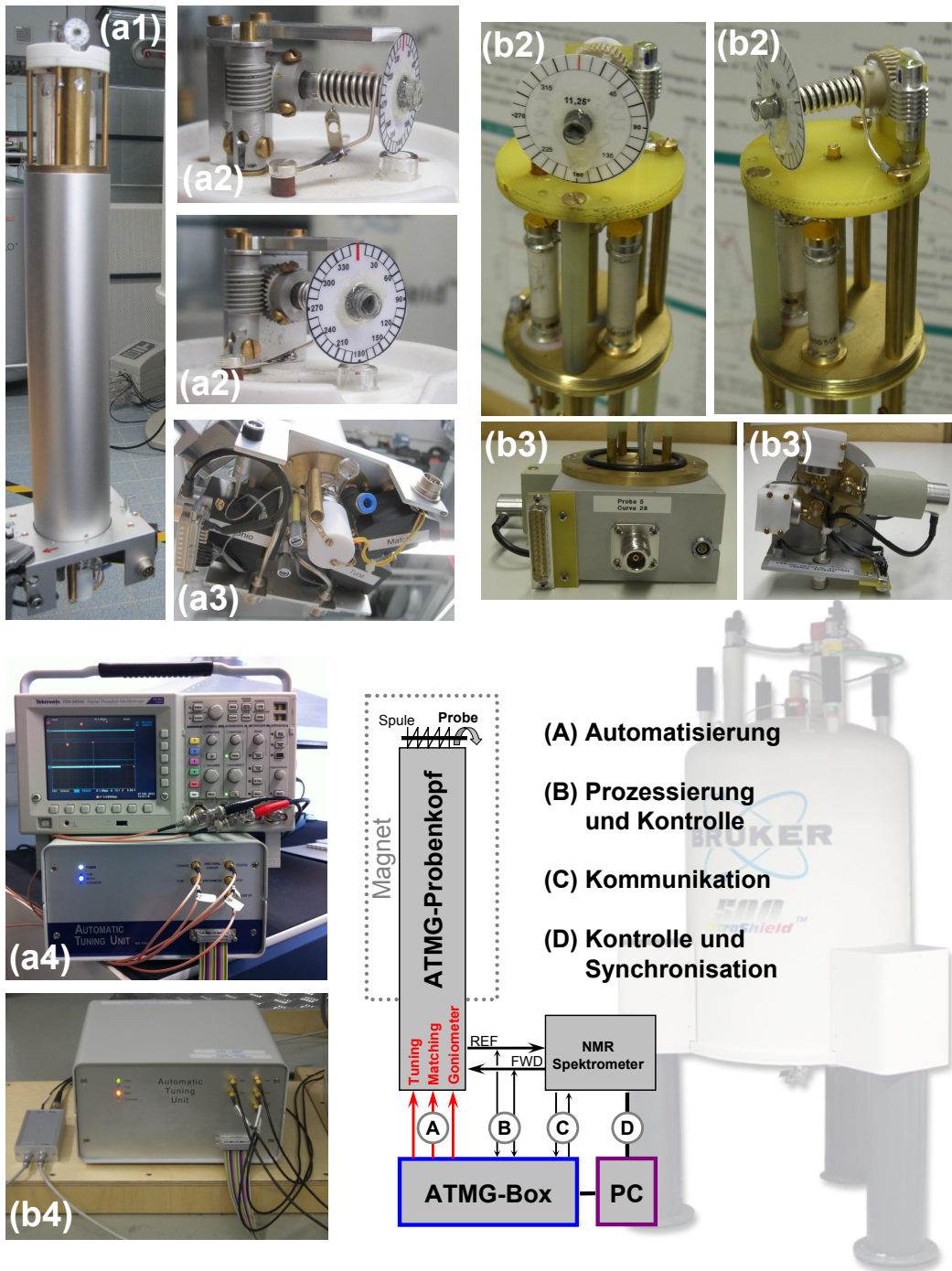


Abbildung 9.2: Ausgewählte Aufnahmen und schematischer Überblick des Zusammenspiels des ATMG-Probenkopfsystems. (a) Probenkopfsystem an der RWTH und (b) am MPI CPfS. Gesamter ATMG-Probenkopf (1), Goniometer, Spule und Probe in verschiedenen Ansichten (2), Probenkopffuß mit piezoelektrischen Motoren bzw. Anschluss (3) sowie Ansichten der ATMG-Steuerboxen (4).

9.2.1 Softwareinstallationen

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf eine Installation der ATM-EXE-Software unter dem Betriebssystem *Microsoft Windows XP Professional* (Service Pack 3). Die beschriebene *National Instruments* Software und Treiber sind auf der Firmenhomepage (www.ni.com) frei zugänglich. Die ATM-EXE-Software ist Eigentum der Firma *NMR Service GmbH* (Erfurt/DE) und auf Anfrage an Herrn Dr. M. Braun (www.nmr-service.de) erhältlich.

9.2.1.1 *National Instruments* Software und Treiber

Die *National Instruments* (NI)-Software und Treiber sind notwendig für ein Erkennen und Zusammenspiel zwischen Steuer-PC und der ATMG-Box, welche über einen USB-Anschluss mit diesem verbunden ist. Während der folgenden Installationen ist die ATMG-Box nicht angeschlossen, d.h. ausgeschaltet und ohne USB-Anschluss zum PC.

- Deinstallieren jeglicher NI-Software ("Systemsteuerung\Software")
- Entpacken der beiliegenden NI-Treiberpakete (Ordner "NI_Treiber")
- Starten der self-extracting archives (.exe-files) durch Doppelklick
- Entpacken nach "C:\Temp\National Instruments Downloads"
- Ausführen von *setup.exe* des jeweiligen Paketes läuft automatisch
- Den Anweisungen des Installationsmenüs folgen
- Installation der NI-Software nach "C:\Programme\National Instruments"

Das Einhalten der folgenden Reihenfolge ist hierbei zu beachten:

1. **NIDAQ871f3.exe**

"C:\Temp\National Instruments Downloads\NI-DAQmx\8.7.1" mit zusätzlicher manueller Auswahl *Unterstützung für MS VB 6.0* als Installation inklusive Unterkomponenten im Installationsauswahlmenü!

2. NIDAQmxBase320.exe

"C:\Temp\National Instruments Downloads\NI-DAQmx Base"

3. NIDAQ872f1.exe

"C:\Temp\National Instruments Downloads\NI-DAQmx\8.7.2" mit zusätzlicher manueller Auswahl von *Unterstützung für .NET Framework 3.5* als Installation inklusive aller Unterkomponenten im Installationsmenü. Dabei auftretende Fehlermeldungen müssen nicht beachtet werden.

Im *Globalen Assembly Cache (GAC)* unter "C:\Windows\assembly" die installierten NI-Treiber kontrollieren. Die entpackten NI-Treiberpakete für eventuelle nachträgliche Installationen aufbewahren. Das NI-Programm *Measurement and Automation* erkennt nach dem Anschließen des USB-Kabels der ATMG-Box das Gerät und erfasst dieses als *Device1* unter "Konfiguration\Geräte und Schnittstellen\NI-DAQmx-Geräte\NI USB 6009\Dev1". In diesem Programm kann nun auch ein Device gelöscht oder umbenannt werden, insofern das notwendig sein sollte. Standard muss *Dev1* für die angeschlossene ATMG-Box sein, da auf dieses über die ATM-EXE-Software zugegriffen wird. Das NI-Programm *Measurement and Automation* kann geschlossen werden.

9.2.1.2 ATM-EXE-Software

Das USB-Kabel der ATMG-Box ist angeschlossen. Die ATMG-Box ist ausgeschaltet. Unter "Systemsteuerung\Software" müssen jegliche alte Versionen der ATM-EXE-Software deinstalliert sein. Alle Installations- und Deinstallationschritte müssen als PC-Administrator (root) durchgeführt werden. An gegebenen Stellen wird darauf hingewiesen, dass für einige Ordner ein Vollzugriff für alle Nutzer eingerichtet sein muss, um ein reibungsloses Arbeiten zu ermöglichen.

Zunächst sollten unter "Systemsteuerung\Software" alle alten Versionen von ATM-EXE, zumeist als *Automatic Tuning Matching* aufgeführt, deinstalliert und der PC neu gestartet werden. Anschließend wird der gepackte Ordner *ATM-Setup-V7.5.zip* in ein temporäres Verzeichnis entpackt und die Datei *setup.exe* ausgeführt.

Unter "C:\Programme\NMR Service GmbH\ATM\" werden

- *National Instruments.DAQmx.(ComponentModell).dll*,
- *tune6c.ico*,
- *Automatic Tuning Matching CTR.exe.config* sowie
- *Automatic Tuning Matching CTR.exe*

installiert. Auf Letztere bezieht sich zudem der Link in der Programmgruppe unter "START\Programme\Automatic Tuning Matching" bzw. der Link auf dem Desktop. Zudem wird unter "C:\Dokumente und Einstellungen\All Users\Anwendungsdaten\Tunig Unit\" die Datei *log.txt* erzeugt, welche dem Herausspeichern der Parameter während des aktiven *Tune/Match/Goniometer*-Betriebes des ATMG-Systems dient. Für einen schnellen und einfachen Zugriff wird die Log-Datei manuell auf den Desktop verlinkt. Unbedingt ist nach diesen Installationsschritten als PC-Administrator allen Nutzern des PCs ein *Vollzugriff* auf die zuvor genannten Ordner zu geben. Andernfalls kommt es beim Herausspeichern von Log-Daten zu einem Absturz der gesamten Software. Um Beschädigungen der ATMG-Steuerbox Elektronik zu verhindern muss generell beachtet werden:

System aktivieren:

1. (ATMG-Box USB-Kabel anstecken.)
2. ATM-EXE-Software starten!
3. ATMG-Box anschalten!

System deaktivieren:

1. ATMG-Box ausschalten!
2. ATM-EXE-Software beenden!
3. (ATMG-Box USB-Kabel ggf. abziehen.)

9.2.2 Bedienung der ATM-EXE-Software

Die Beschreibung der ATM-EXE-Software orientiert sich an den in Abbildung 9.3 dargestellten Tabs, welche im Folgenden einzeln in Funktion und Bedienung erläutert werden. Achtung: Ist auf dem PC ein englisches bzw. amerikanisches Gebietsschema eingestellt, muss bei der Eingabe aller Zahlenwerte anstelle eines Dezimalkommata ein Dezimalpunkt verwendet werden!

9.2.2.1 Tab *Automatic*

Der Tab *Automatic* (Abb. 9.3, oben links) wird ausgewählt, sobald alle Einstellungen für das Durchführen eines Experimentes mit automatischem Tuning, Matching bzw. Goniometereinstellung gemacht sind. Anhand der Felder können die Prozesse und das Zusammenspiel von ATMG-Box \Leftrightarrow Probenkopf \Leftrightarrow Spektrometer verfolgt werden. Die angegebenen Bezeichnungen von TTL-Pulsen beziehen sich ohne Klammersausdruck auf die Anwendung an einer *Bruker Avance I* Konsole, gesteuert durch *Bruker Topspin Version 2.0* bzw. im Klammersausdruck auf eine *Bruker Avance III* Konsole mit *Bruker Topspin Version 3.0.b.42*.

START	geregelt über TTL-Puls <i>NMR33 (Wort3Bit8)</i>
STOP	geregelt über TTL-Puls <i>trigge1</i>
return loss (dB)	Rückflussdämpfung $a = 20 \times \log \frac{VSWR+1}{VSWR-1}$ maximal, wenn die gesendete (<i>forwarded</i> , FWD) zu reflektierter (<i>reflected</i> , REF) Leistung minimal ist, d.h. optimales <i>Tune/Match</i> bei der Zielfrequenz
VSWR	Stehwellenverhältnis $VSWR = \frac{1+10^{a/20}}{10^{a/20}-1}$ berechnet aus dem Verhältnis der FWD/REF-Leistungen minimal bei optimalem <i>Tune/Match</i> bei der Zielfrequenz
status	Angabe, welcher Prozess gerade ausgeführt wird Grün <i>Tuning</i> , Rot <i>Matching</i> , Gelb <i>Goniometer</i> <i>Tuning done</i> , Prozess(e) erfolgreich abgeschlossen <i>Tune Error</i> , Probleme bei der Ausführung
Emergency Stop	Manueller Abbruch des Gesamtvorganges

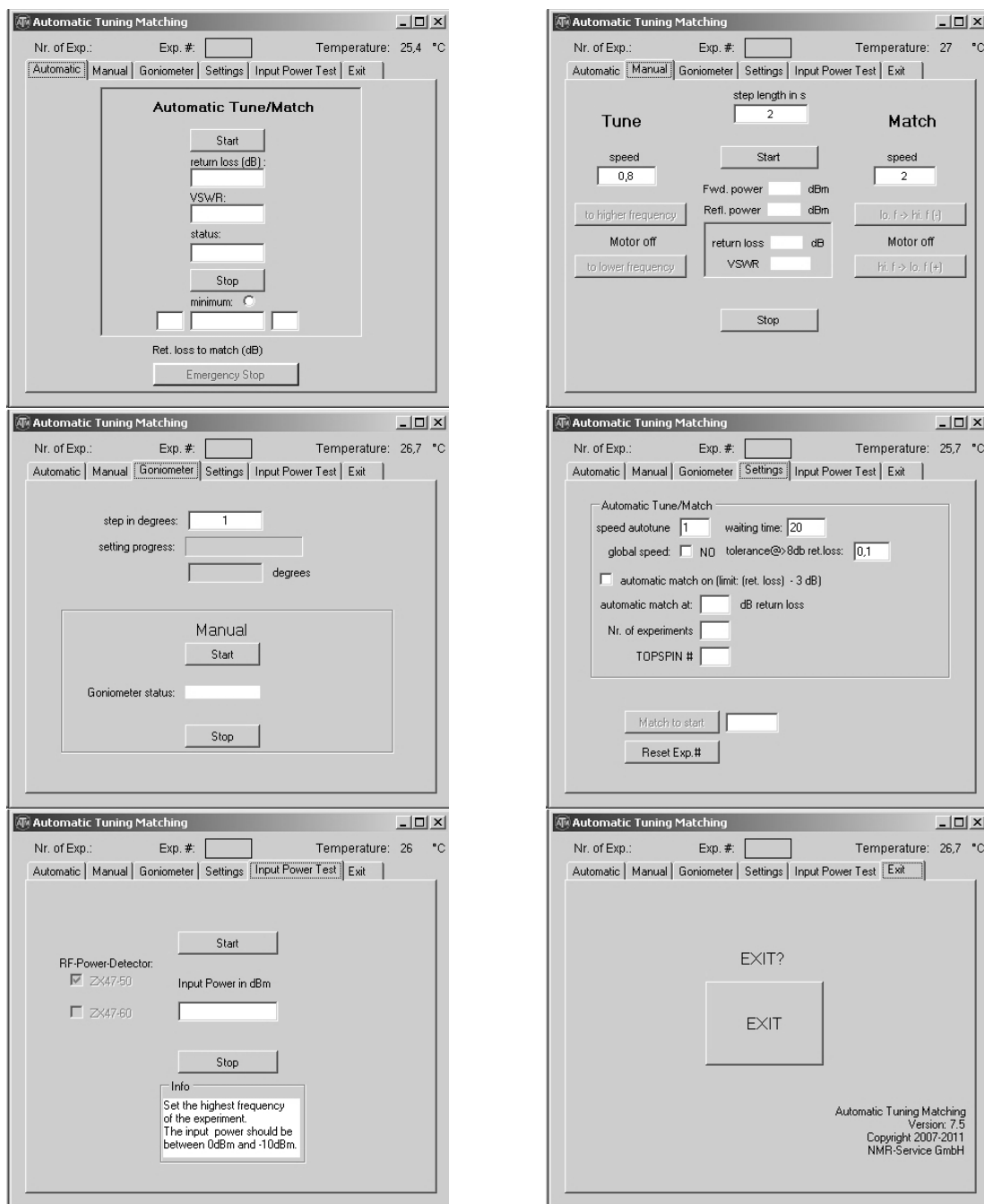


Abbildung 9.3: Übersicht der Tabs der ATM-EXE-Software Version 7.5. Automatischer Modus (oben links, AUTOMATIC), manueller Modus (oben rechts, MANUAL), Goniometereinstellung (mittig links, GONIOMETER), Einstellungen für den automatischen Modus (mittig rechts, SETTINGS), Eingangsleistungstest (unten links, INPUT POWER TEST) und Beenden des Programmes (unten rechts, EXIT).

Erläuterungen zu den Feldern unterhalb des STOP Buttons, welche während des automatischen Tunens und Matchens den Prozess verfolgen lassen: Im *linken* unbeschrifteten Fenster erscheint die Rückflussdämpfung, bei der im letzten Experiment das Tunen (mit eventuellem Matchen) beendet wurde. Im Fenster *unterhalb minimum* wird die maximale Rückflussdämpfung des aktuellen Experimentes angezeigt. Wenn der Punkt neben *minimum* aktiviert ist, wurde die aktuelle Rückflussdämpfung als Ziel (Optimum) für das Tunen gespeichert. Befindet sich der aktuelle Wert der Rückflussdämpfung innerhalb einer Toleranz von $\pm 0,7$ dB bei diesem Wert wird das Tunen beendet (*Tuning done*, Wert wird in das Log-File geschrieben). Hierbei gilt wie oben beschrieben, ein maximaler (optimaler) Wert der Rückflussdämpfung korrespondiert mit einem kleinen Wert für *VSWR*, weshalb die angegebene Toleranz für die Rückflussdämpfung einer minimalen Toleranz von circa 0,02 entspricht. Die Angabe von Werten für die Rückflussdämpfung und *VSWR* hängt damit zusammen, dass bei *VSWR*-Werten kleiner drei die Änderung des Wertes mit steigender Anpassung des Schwingkreises (FWD/REF-Leistung) kleiner wird, wohingegen bei Betrachtung der Rückflussdämpfung der Wert steigt. Somit ist programmtechnisch über die Rückflussdämpfung ein exakteres Tunen möglich als nur mit *VSWR*-Werten. Im *rechten* unbeschrifteten Fenster erscheint die Zeit, wie lange eine mögliche maximale Rückflussdämpfung bzw. ein mögliches minimales *VSWR* existiert. Die Zeitbasis ist hierbei nicht eine Sekunde sondern 300 ms. Diese Zeit benötigt die Schleife, welche das Minimum sucht für einen Durchlauf. Nach dem Zurücksetzen einer gespeicherten Rückflussdämpfung wird nach 90 Durchläufen (circa 27 s) ein aktueller Wert gespeichert. Im darauf folgenden Experiment werden nur 40 Durchläufe (circa 12 s) für ein Einloggen der Rückflussdämpfung benötigt. Die Schleife der für das Suchen des Minimums orientiert sich hierbei an dem zuvor gespeicherten Wert. Nach dem Einloggen der Rückflussdämpfung (Zielsetzung des Optimums bei gewünschter Einstrahlfrequenz, *minimum* aktiviert) muss dieser Wert innerhalb von 70 Durchläufen (circa 21 s) erreicht werden, andernfalls wird dieser gelöscht und ein Neuer gesucht. Die für das *Tunen* benötigte Gesamtzeit wird ebenfalls gemessen. Wurde innerhalb von 7,5 min *Tuning* oder nach zehnmalem erfolglosen *Matchen* kein Minimum für *VSWR* gefunden, bricht das Programm das *Tunen / Matchen* ab und gibt die Ausschrift *Tune Error*. Dabei

wird ein kurzer TTL-*low*-Impuls als STOP-Signal an das Spektrometer geschickt, wodurch die Messung bei der jeweiligen Einstrahlfrequenz mit dementsprechend nicht optimalen Parametern durchgeführt wird. Im nächsten Experiment beginnt die Anpassung entsprechend für die neue Einstrahlfrequenz.

9.2.2.2 Tab *Manual*

Der *Manual*-Modus der ATM-EXE-Software ermöglicht ein manuelles *Tunen* und *Matchen* des Schwingkreises. Hierbei wird der gerade aktive Motor als *Motor on* angezeigt was bei hintergrundgeräuschintensiven Tieftemperaturexperimenten sehr sinnvoll ist (Abb. 9.3, oben rechts, S. 191).

step length in s	Globale Schrittlänge des manuellen Modus (≥ 2 s)
Start / Stop	(De)Aktivierung des manuellen Modus
Tune / Match speed	Drehgeschwindigkeiten der Piezo-Motoren (0,8–2,0)

Der manuelle Modus wird durch ein Betätigen der jeweiligen Schaltfläche aktiviert. Manuelles Abschalten eines laufenden Schrittes wird durch ein erneutes einmaliges Anklicken der Schaltfläche erzielt. Nach einem Schritt des *Matching*-Motors verändert sich die Resonanzfrequenz, weshalb der Schwingkreis anschließend ggf. erneut bezüglich des *Tunings* eingestellt werden muss.

Nach der Aktivierung sind die *Tune*- bzw. *Match*-Felder nicht mehr grau hinterlegt und die Werte für FWD/REF-Leistung sowie die Rückflussdämpfung und *VSWR* mit Werten gefüllt. Im *wobble*-Modus (wb) des Programmes Topspin sind die angegebenen Werte nicht real. Wird hingegen ein tatsächliches *continuous wave* (CW)-Signal (wie im automatisierten Modus) ausgewertet, ändern sich FWD/REF-Leistungen je nachdem, wie gut der Schwingkreis auf die gewünschte Einstrahlfrequenz eingestellt ist. Die Rückflussdämpfung wird im Falle maximaler gesendeter bei minimaler reflektierter Leistung größtmöglich bei kleinem *VSWR* und umgekehrt.

Technischer Hinweis: Die Piezo-Motoren drehen langsam die Achsen der variablen Kapazitäten (Trimmer). Durch die geänderte Kapazität des Parallelresonanzkreises (*Tunen*) ändert sich die Resonanzfrequenz. Bei einer Änderung der Drehrichtung der Motoren (Fein-*Tunen*) entsteht eine Hysterese, die bewirkt,

dass sich die Resonanzkurve ein wenig in dieselbe Richtung bewegt, wie vor der Änderung der Motordrehrichtung. Erst nach einer gewissen Zeit (abhängig vom Trimmer und der eingestellten Geschwindigkeit) bewegt sich die Resonanzkurve in die gewünschte Richtung. Dieser Effekt kann durch Variation der Geschwindigkeit und Schrittdauer minimiert werden (manueller Modus) und ist bei den bisher sehr erfolgreich verwendeten Parametern von 1,0 *speed autotune* und 2,0 für *speed automatch* für den automatisierten Modus (Kap. 9.2.2.1, S. 190) nicht negativ aufgefallen.

9.2.2.3 Tab *Goniometer*

Im Tab *Goniometer* ist die gezielte Eingabe der Gradzahl für Winkeleinstellungen bzw. eine Eingabe des Wertes um welche die Probe automatisiert zwischen mehreren Messungen gedreht werden soll möglich (Abb. 9.3, mittig links, S. 191). Die Drehung erfolgt bei negativen Werten im USZ und umgekehrt für positive Werte. Der Statusbalken zählt stets positiv. Bei einer Eingabe von Null wird das Goniometer nicht angesteuert.

9.2.2.4 Tab *Settings*

Im Tab *Settings* werden alle Parameter für die Durchführung eines automatisierten (orientierungsabhängigen) Frequenz-*Sweep*-NMR-Experimentes oder auch eines automatisierten winkelabhängigen *Wideline*-NMR-Experimentes eingegeben (Abb. 9.3, mittig rechts, S. 191).

Automatisches *Tuning*: Die Geschwindigkeit des *Tuning*-Motors *speed autotune* ist grundlegend auf 1,0 eingestellt und hat sich in allen bisherigen Experimenten bewährt. Der Motor dreht hierbei sehr langsam aber kraftvoll, was ein sehr genaues *Tunen* ermöglicht. Den Einfluss der Geschwindigkeit des *Tuning*-Motors auf die Sensibilität bezüglich einer Einstellung des Schwingkreises auf eine gewünschte Einstrahlfrequenz kann auch im manuellen Modus (Kap. 9.2.2.2, S. 193) nachvollzogen und getestet werden. In automatisierten Experimenten sollte der Wert für *speed autotune* bei der Grundeinstellung belassen werden.

Automatisches *Matching*: Es hat sich gezeigt, dass bei den meisten Experimenten kein automatisiertes *Matching* notwendig ist. Dies sollte zuvor manuell

geprüft werden. Wird das Häkchen bei *automatic match on* gesetzt, aktiviert das Programm bei einem Überschreiten des Grenzwertes der Rückflussdämpfung von -3 dB den *Matching*-Motor und optimiert das Verhältnis FWD/REF-Leistung anhand des *Matchings*. Anschließend erfolgt wieder ein *Tuning*-Schritt. Die Grenze, ab welcher automatisch der *Matching*-Kondensator beeinflusst wird kann im Feld *automatic match at* auch manuell eingegeben werden. Hierbei empfiehlt sich ein Vergleich des Wertes der Rückflussdämpfung im manuellen Modus bei optimal eingestellten Schwingkreis und andersherum. Wird weder das Häkchen gesetzt noch ein Wert eingetragen bleibt das *Matching* während des automatisierten NMR-Experimentes deaktiviert.

Nr. of experiments und Topspin #: Die Anzahl der Experimente bis die ATM-EXE-Software das Goniometer ansteuert bzw. ein automatisiertes Experiment abgeschlossen ist, wird in *Nr. of experiments* eingetragen. Dieser Wert wird oberhalb der Tabs bei *Nr. of Exp* angezeigt und ist der interne Zähler der ATM-EXE-Software. Jeder (*Tune/Match*) Prozess entspricht einem Schritt bezüglich des internen Zählers und wird oberhalb der Tabs in *Exp.#* in der aktuellen Position angezeigt. Über den Button *ResetExp.#* kann der interne Zähler auf Null zurück gesetzt werden, wobei der eingegebene Wert für die Anzahl der Experimente unberührt bleibt. Im Feld *Topspin #* wird die Nummer des ersten Experimentordners der Topspin Ordner Hierarchie eingegeben. Dieser Zähler wird bis zum Ende des *multizg*-Experimentes (aktiviert über Topspin, vgl. Kap. 9.2.3, S. 197) immer um Eins erhöht.

Diese beiden Zähler werden im LOG-file des Programmes (Kap. 9.2.1.2, S. 188) gespeichert und ermöglichen somit eine sehr schnelle und gute Orientierung in den Experimentordner von Topspin. Der interne Zähler der ATM-EXE-Software ermöglicht zudem die Realisierung von orientierungsabhängigen Messungen, indem die Ansteuerung des Goniometers (unabhängig von einem weiteren TTL-Puls des Spektrometers) stets nach Beenden des letztes Experimentes bezüglich der *Nr. of Exp* erfolgt, sofern ein Winkel eingestellt ist (Kap. 9.2.2.3).

Die Auflistungen 9.1 und 9.2 zeigen diesbezüglich kommentierte Auszüge von Log-Dateien einer winkelabhängigen *Wideline*-NMR-Messung sowie einer orientierungsabhängigen Frequenz-*Sweep*-NMR-Messung.

Auflistung 9.1: Log-Datei einer orientierungsabhängigen *Wideline*-NMR-Messung in 0° bis 30° Probenorientierung. Ein Verstellen des Winkels um 10° erfolgte nachdem bei konstanter Einstrahlfrequenz die Anzahl der Scans für *Nr. of Exp* (Exp.No.: 1) beendet waren. Aufgrund dessen wurden die Experimente in den Topspin-Ordern 1 bis 4 (TOPSPIN) durchgeführt.

```

1 26.05.2011 18:04:46  Tuning started...  Exp. No.  :1. TOPSPIN: 1
2 26.05.2011 18:06:02  Tuning done  Return Loss in dB: 33,7 VSWR: 1,04 .
3
4 27.05.2011 07:05:58  Goniometer step: 10 degree
5 27.05.2011 07:05:58  Tuning started...  Exp. No.  :1. TOPSPIN: 2
6 27.05.2011 07:06:45  Tuning done  Return Loss in dB: 35,7 VSWR: 1,03 .
7
8 27.05.2011 20:06:40  Goniometer step: 10 degree
9 27.05.2011 20:06:40  Tuning started...  Exp. No.  :1. TOPSPIN: 3
10 27.05.2011 20:08:20  Tuning done  Return Loss in dB: 35,1 VSWR: 1,04 .
11
12 28.05.2011 09:08:18  Goniometer step: 10 degree
13 28.05.2011 09:08:18  Tuning started...  Exp. No.  :1. TOPSPIN: 4
14 28.05.2011 09:09:11  Tuning done  Return Loss in dB: 34,8 VSWR: 1,04 .

```

Auflistung 9.2: Auszüge aus den Log-Dateien zweier orientierungsabhängigen Frequenz-*Sweep*-NMR-Messungen jeweils bestehend aus 120 Einzelexperimenten (Exp.No. 1 bis 120). Nach 120 Einzelexperimenten (TOPSPIN 959) wurde der Winkel um 45° verändert und ein neuer Frequenz-*Sweep* begonnen (TOPSPIN 960).

```

1 ...
2 05.04.2010 01:07:17  Tuning started...  Exp. No.  :119. TOPSPIN: 958
3 05.04.2010 01:08:32  Tuning done.  Return Loss in dB: 31,3 .
4
5 05.04.2010 02:27:09  Tuning started...  Exp. No.  :120. TOPSPIN: 959
6 05.04.2010 02:28:04  Tuning done.  Return Loss in dB: 31,1 .
7
8 05.04.2010 03:51:18  Goniometer step: -45 degree
9 05.04.2010 03:51:18  Tuning started...  Exp. No.  :1. TOPSPIN: 960
10 05.04.2010 03:52:55  Tuning done.  Return Loss in dB: 35,1 .
11
12 05.04.2010 05:11:32  Tuning started...  Exp. No.  :2. TOPSPIN: 961
13 05.04.2010 05:12:21  Tuning done.  Return Loss in dB: 35,5 .
14 ...

```

9.2.2.5 Tab *Input Power Test*

Der Tab *Input Power Test* (Abb. 9.3, unten links, S. 191) dient der manuellen Überprüfung der Ausgangsleistung des CW-*Tune/Match*-Pulses, welcher während automatisierter NMR-Experimente verwendet wird. Während des Einstrahlens eines CW-Pulses (vgl. Abb. 9.3) wird die Eingangsleistung über die ATMG-Box ausgewertet und als *InputPower in dBm* ausgegeben. Die Auswertung wird mit Betätigung von *Start* aktiviert und kann über *Stop* deaktiviert werden. Während des Einstrahlens eines CW-Pulses ist auch den Werten in Tab *Manual* zu vertrauen (Kap. 9.2.2.2, S. 193). Der Wert der Eingangsleistung muss wie im *Info*-Feld angegeben zwischen 0 dBm und -10 dBm liegen, sonst ist die Eingangsleistung des *Tune/Match*-Pulses in automatisierten NMR-Experimenten zu gering oder zu groß und dementsprechend kein automatisiertes *Tunen* und *Matchen* des ATMG-Systems möglich. Die Toleranz wird zudem farblich im Feld *InputPower in dBm* unterstrichen. Achtung, die Farben in diesem Tab haben nichts mit den farblichen Unterscheidungen im Tab *Automatic* zu tun (Kap. 9.2.2.1, S. 190).

Der Eingangsleistungstest sollte zunächst für die maximale und anschließend für die minimale Einstrahlfrequenz durchgeführt werden, um sicher zu stellen, dass nicht während eines Frequenz-*Sweep*-NMR-Experimentes die Leistung des *Tune/Match*-Pulses in einen kritischen Bereich rückt. Gleiches gilt für verschiedene Orientierungen einer Probe, wobei sich hier gezeigt hat, dass ein Test für die Start- und Endwinkeleinstellung ausreichend ist.

9.2.2.6 Tab *Exit*

Dieser Tab dient einem Beenden der Software (Abb. 9.3, unten rechts, S. 191). Es sind die Anmerkungen zum Deaktivieren des ATMG-System aus Kapitel 9.2.1 auf Seite 187 zu beachten.

9.2.3 ATM-EXE-Software und *Bruker Topspin*

Das reibungslose Durchführen von NMR-Experimenten unter Verwendung des ATMG-Systems wird durch ein Zusammenspiel der Steuersoftware ATM-EXE, *Bruker Topspin* und den TTL-Pulsen der Konsole ermöglicht. Im Folgenden sind die wichtigsten Puls-, Automatisierungs- und Hilfsprogramme zusammengestellt

und erläutert, welche das Auf- sowie Umsetzen von NMR-Experimenten mit dem ATMG-System an einer *Bruker* Avance I Konsole gesteuert durch *Bruker* Topspin Version 2.0 unter einem *Microsoft* Windows XP Professional Betriebssystem bzw. an einer *Bruker* Avance III Konsole und *Bruker* Topspin Version 3.0.b.42 auf einem Linux Betriebssystem ermöglichen. Bezeichnungen von TTL-Pulsen die sich auf das letztere System beziehen sind in textlichen Ausführungen, soweit nicht anders angegeben, in Klammernausdrücken gegeben.

In Stichpunkten hier eine Übersicht:

- «**onlyCW.OP**» (Auf. 9.3, S. 199)
Pulsprogramm für das Prüfen der Eingangsleistung des *CW-Tune/Match*-Pulses bei einer gewünschten Einstrahlfrequenz (Kap. 9.2.2.5, S. 197).
- «**quadecho.OP**» (Auf. 9.4, S. 200)
Solid-echo-Pulssequenz, die über einen TTL-Puls vor dem Beginn der Echo-Pulsfolge die Temperatur-Steuerbox für 5 s aktiviert. Diese Sequenz ist für das Speichern einer Temperatur-Log-Datei gedacht.
- «**AutoTuneMatchGonio_Probe5.OP**» (Auf. 9.5, S. 201)
Solid-echo-Pulssequenz, die durch eine Präambel ein automatisiertes *Tunen* und *Matchen* an einer *Bruker* Avance I Konsole ermöglicht.
- «**ATMG.OP**» (Auf. 9.6, S. 202)
Solid-echo-Pulssequenz, die durch eine Präambel ein automatisiertes *Tunen* und *Matchen* an einer *Bruker* Avance III Konsole ermöglicht.
- «**AutoTune.Probe5.FH.OP**» (Auf. 9.7, S. 203)
Automatisierungs-(AU)-Programm für die Erstellung einer Serie von Einzelexperimentordnern unter Variation der Einstrahlfrequenz.
- «**repl.cmd**» und «**repl.sh**» (Auf. 9.8, S. 206)
Hilfsprogramme für Windows bzw. Linux, die das Duplizieren einer ganzen Serie von Einzelexperimentordnern für die Vorbereitung von orientierungsabhängigen Frequenz-*Sweep*-NMR-Experimenten ermöglichen.

Aufistung 9.3: Pulsprogramm «onlyCW.OP». Das Ausführen des CW-Pulses auf dem F1-Kanal für fünf Sekunden wird durch `5s cw:f1` aufgerufen.

```
1 # onlyCW.OP
2 # last changes: 21.07.2010
3 # low power cw pulse for detection
4 # and check of input power at TuneBox
5 # check power of FWD / REF
6 # after preamplifier splitter at oscilloscope
7 # 1 FWD directly to oscilloscope
8 # 2 REF directly to oscilloscope
9 # 3 FWD going to TuneBox
10 # 4 REF going to TuneBox
11
12 # OWNER=nmr
13 # include <Avance.incl>
14
15 1 ze
16 2 1u pl10:f1 # power level for low power cw pulse
17     5s cw:f1 # cw pulse active for given time
18     5m do:f1 # deactivation of cw pulse
19 exit
20
21 ph1=0 0 2 2 1 1 3 3
22 ph2=1 3 1 3 0 2 0 2
23 ph10=0
24 ph31=0 0 2 2 1 1 3 3
25
26 # pl10 : power level for pulse on f1 channel (plw1)
```

Auffistung 9.4: Pulsprogramm «quadecho.OP». Die Befehle für die Ansteuerung der TTL-Pulse für das Aktivieren und Deaktivieren der Temperatur-Steuerbox sind `1m setnmr0|34` bzw. `1m setnmr0^34`.

```

1 # quadecho.OP
2 # last changes: 25.08.2009
3 # incl. autom. T-det. by TC-box using TTL pulse NMR34
4 # NMR34 active: TTL low (LED on) TC-box allows T-det.
5 # NMR34 inactive: TTL high (LED off) TC-box blocks T-det.
6
7 #include <Avance.incl>
8
9 1 ze
10 1u setnmr0|34 # NMR34 is active
11 5s # waiting time of 5s to check temperature
12 1u setnmr0^34 # NMR34 is inactive
13 2 d1 # start of quadecho-pulse-sequence (...)
14 p1 ph1
15 3 d6
16 p1 ph2
17 d7
18 go=2 ph31
19 wr #0
20 exit
21
22 ph1=0 0 2 2 1 1 3 3
23 ph2=1 3 1 3 0 2 0 2
24 ph31=0 0 2 2 1 1 3 3
25
26 # pl1 : f1 channel - power level for pulse (default)
27 # p1 : f1 channel - 90 degree high power pulse
28 # d1 : relaxation delay; 1-5 times T1
29 # NS: 8 times n

```

Aufistung 9.5: Pulsprogramm «AutoTuneMatchGonio_Probe5.OP» für orientierungsabhängige *Widelime*- und Frequenz-*Sweep*-NMR-Experimente. Die Befehle für die Ansteuerung der TTL-Pulse für das *Tuning* und *Matching* sind `1m setnmr0|33` (Start) bzw. `1m setnmr0^33` sowie `10u trigpe1` (Stop). Über den TTL-Puls `1m setnmr0|34` und `1m setnmr0^34` kann die Temperaturmessung aktiviert bzw. deaktiviert werden. Notwendige Experimentordner-Blöcke können mit «AutoTune.Probe5.FH.OP» erzeugt sowie über «repl.cmd» vervielfältigt werden.

```

1 # AutoTuneMatchGonio_Probe5.OP (2010-03-02, opecher)
2
3 "p2=cnst1*p1"
4
5 1 ze
6 2 1u setnmr0|34 # NMR34 active (TTL low, T-det. allowed)
7   1u pl10:f1 # power level for low power TUN/MAT pulse
8   1m setnmr0|33 # NMR33 active (TTL low)
9   10u cw:f1 # CW pulse active
10  10u trigpe1 # ATM-Box to spectrometer (TUN/MAT done)
11  5m do:f1 # CW-pulse inactive
12  1u setnmr0^33 # NMR33 inactive (TTL high)
13  1u setnmr0^34 # NMR34 inactive (TTL high, T-det. blocked)
14  50m # 50ms waiting time before echo-pulse-sequence starts
15  1u pl1:f1 # power level for echo pulses
16 3 d1 # begin with echo-pulse-sequence
17   p1:f1 ph1 # pi/2-pulse
18   d6
19   p2:f1 ph2 # pi/2-pulse / pi-pulse (cnst1=2)
20   d7
21   go=3 ph31
22   100m wr #0
23 exit
24
25 ph1=0 0 2 2 1 1 3 3, ph2=1 3 1 3 0 2 0 2
26 ph10=0, ph31=0 0 2 2 1 1 3 3
27
28 # pl1/10 : f1 Freq1 - power level for pulse (default)
29 # p1 : f1 Freq1 - 90 degree high power pulse
30 # d1 : relaxation delay; 1-5 times T1
31 # d6 : echo delay
32 # d7 : delay before detection after the last pulse

```

Auffistung 9.6: Pulsprogramm «ATMG.OP» für orientierungsabhängige *Wideline*- und Frequenz-*Sweep*-NMR-Experimente. Die Befehle für die Ansteuerung der TTL-Pulse für das *Tuning* und *Matching* sind `1m setnmr3|8` (Start) bzw. `1m setnmr3^8` sowie `10u trigpe1` (Stop). Über den TTL-Puls `1m setnmr3|9` und `1m setnmr3^9` kann die Temperaturmessung aktiviert bzw. deaktiviert werden. Notwendige Experimentordner-Blöcke können mit «AutoTune.Probe5.FH.OP» erzeugt sowie über «repl.sh» vervielfältigt werden.

```

1 # ATMG.OP (2010-07-21, opecher and gschmidt)
2
3 "p2=cnst1*p1"
4
5 1 ze
6 2 1u setnmr3|9 # TTL low-active Wort3Bit9, C4 (T-det. allowed)
7   1u pl10:f1 # power level for low power TUN/MAT pulse
8   1m setnmr3|8# TTL low-active Wort3Bit8, C3
9   10u cw:f1 # CW pulse active
10  10u trigpe1 # trigger input (positive edge) at C5 (TUN/MAT done)
11  5m do:f1 # CW pulse inactive
12  1u setnmr3^8 # TTL high-inactive Wort3Bit8, C3
13  1u setnmr3^9# TTL high-inactive Wort3Bit9, C4 (T-det. blocked)
14  50m # 50ms waiting time before echo-pulse-sequence starts
15  1u pl1:f1 # power level for echo pulses
16 3 d1 # begin with echo-pulse sequence
17   p1:f1 ph1 # pi/2-pulse
18   d6
19   p2:f1 ph2 # pi/2-pulse / pi-pulse (cnst1=2)
20   d7
21   go=3 ph31
22   100m wr #0
23 exit
24
25 ph1=0 0 2 2 1 1 3 3, ph2=1 3 1 3 0 2 0 2
26 ph10=0, ph31=0 0 2 2 1 1 3 3
27
28 # pl1/10 : f1 Freq1 - power level for pulse (default)
29 # p1 : f1 Freq1 - 90 degree high power pulse
30 # d1 : relaxation delay; 1-5 times T1
31 # d6 : echo delay
32 # d7 : delay before detection after the last pulse

```

Aufistung 9.7: Automatisierungsprogramm «AutoTune.Probe5.FH.OP» für die Erstellung von Einzelexperimentordnerblöcken für einen gewünschten Frequenzbereich unter Variation der Einstrahlfrequenz in einer vorgegebenen Schrittweite.

```

1 /*****
2 /* <AutoTune.Probe5.FH.OP>
3 /* bf1(min) to bf1(max)
4 /*****
5 /* Short Description:
6 /* AU program for set up and aquisition (multizg)
7 /* using automatic TUN/MAT/GONIO-Unit (ATMG)
8 /* Based on <AutoTune.Probe3.FH> using original
9 /* AU script from set up and aquisition AU program using f1 lists (Bruker)
10 /*****
11 /* Author(s):
12 /* Name(original acqulist): Peter Dvortsak (Bruker)
13 /* Name(EDITOR): Frank Haarmann
14 /* Name(EDITOR): Oliver Pecher (2008-12-08)
15 /*****
16
17 #include <lib/util.h>
18
19 /* define the variables */
20
21 int nr, ne, i, ret, expno_sav;
22 int zgsafety, expTime;
23 float ol, del, fakt;
24 double bf1, bf1tmp, bf11, span, step;
25 char path[PATH_MAX], path1[PATH_MAX], exp, strt[8], str[8];
26 char answer[20], chan[8], chan1[8], chan2[8], fname[PATH_MAX];
27 char **mempt, *ptr, *envpnt, path2[PATH_MAX];
28 FILE *fptr;
29 static void PrintExpTime();
30
31 /* starting the set up */
32
33 AUERR=Proc_err(ERROPT_AK_CAN|ERROPT_BEEP_DEF,
34 "AU_program_for_set_up_and_acquisition\n\
35 of_AutoTUN/MAT(+GONIO)with_Probe5.\n\
36 DID_YOU_CHECK:\n\
37 pl10,_NS,_correct_PULSE_PROGRAM,_sfo1=_centerfrequ\n\
38 YES?!_Then_Execute_and_have_fun...");
39 if (AUERR==ERR_CANCEL) ABORT;
40
41 #include <inc/getdataset>
42
43 /* select directory */
44 /* ATTENTION: */
45 /* select <ol=0> and <sfo1=centerfrequ [MHz]> in start-folder (EXPNO) */
46 /* before starting <xau Au*> */

```

```

47
48 DATASET(name,expno,procno,disk,user)
49 expno_sav=expno;
50
51 (void)strcpy(chan,"O1");
52 (void)strcpy(chan1,"BF1");
53 (void)strcpy(chan2,"F1LIST");
54
55 /* typing the data */
56
57 GETCURDATA
58 FETCHPAR("O1",&o1)
59 FETCHPAR("SFO1",&bf1)
60 o1=(double)0.0;
61 bf1=bf1;
62 GETDOUBLE("Center_frequency_in_[MHz]:",bf1)
63 STOREPAR("O1",o1)
64 STOREPAR("BF1",bf1)
65 span=0;
66 step=0;
67 GETDOUBLE("Investigated_frequency_range_as_span_in_[MHz]:",span)
68 GETDOUBLE("Stepsize_as_span/step=_even_and_step_in_[kHz]:",step)
69
70 /* calculation of NUMBER OF EXPERIMENTS */
71
72 ne=(int)(span*1.0e3/step);
73 ne++;
74
75 /* create frequency list (bf1) */
76
77 /* generating counter, going from low to high frequ (bf1) */
78 i=-(ne/2);
79
80 /* calculation of bf1 for NE experiments, saving the data in EXPNO folder */
81 TIMES(ne)
82     bf1tmp=bf1+(double)i*step*(double)1.0e-3;
83     STOREPAR(chan1,bf1tmp)
84     STOREPAR(chan2,fname)
85     expno++;
86     i++;
87 END
88
89 STOPMSG(' '
90 End of setup. EXPNO (folder) with calculated bf1 list created.
91 Check bf1 of first and last EXPNO!
92 Ensure INPUT POWER TEST for ATM-EXE with <<onlyCW.OP>> with the {MINfrequ}.
93 Check all your settings in ATM-EXE (Gonio, ExpNr, IP)!
94 Go to Tab AUTOMATIC in ATM_EXE! Go to first EXPNO (Topspin) of Sweep.
95 YES?! You can start acquisition with >> xau multizg
96 ' ');

```

```
97
98 /*****
99 /* start acquisition */
100
101 expno=expno_sav;
102 DATASET(name,expno,procno,disk,user)
103
104 AUERR=Proc_err(ERROPT_AK_CAN|ERROPT_BEEP_DEF,
105 "Do_you_want_to_start_acquisition?\n\n\
106 Are_all_acquisition_parameters_correct?");
107 if (AUERR==ERR_CANCEL) ABORT;
108
109
110 /* Turn zg safety off if on. Turn it back on at the end. */
111
112 envpnt = getenv("UXNMR_SAFETY");
113 zgsafety = 0;
114 if(envpnt != NULL)
115 {
116     if(strcmp(envpnt, "on") == 0)
117     {
118         zgsafety = 1;
119         CPR_exec("env_set_UXNMR_SAFETY=off", WAIT_TERM);
120     }
121 }
122
123 TIMES(ne)
124     if (!strcmp(chan2, "VTLIST"))
125     {
126         TESET
127         TEREADY(60,0.1)
128     }
129     ZG
130     IEXPNO
131 END
132
133
134
135 if(zgsafety == 1)
136     CPR_exec("env_set_UXNMR_SAFETY=on", WAIT_TERM);
137
138 QUITMSG("End_of_AU_program")
139
140 #include <inc/exptutil>
```

Auffistung 9.8: Anwendungsbeschreibung und Quellcode der Dublizierungs-Kommandozeilenprogramme (REPLICATE) «repl.cmd» (Windows) und «repl.sh» (Linux). Diese Kopieren Ordner inklusive Inhalt unter Hochzählen der Ordernummern. Für die Ausführung der Skripte in der Kommandozeile bzw. Shell gilt: <1> Ordernummer erster Ordner alter Ordnerblock. <11> Ordernummer erster Ordner neuer Ordnerblock. <10> Anzahl der Ordner eines Ordnerblocks.

```

1 # repl.cmd - opecher and jgerlach , 2009-02-12
2
3 >> repl.cmd <1> <11> <10>
4
5 @ECHO OFF & setlocal
6 set /a low=%1
7 set /a high=%2
8 set /a end=%3
9 :copy
10 md %high%
11 xcopy %low% %high% /E /I /Q
12 set /a low = low + 1
13 set /a high = high + 1
14 set /a end = end -1
15 if %end% == 0 goto end
16 goto :copy
17 :end ; pause
18
19 # repl.sh - opecher and sschumann , 2010-09-01
20
21 >> dos2unix repl.sh
22 >> bash repl.sh <1> <11> <10>
23
24 !/ bin/bash
25 LOW=$1
26 HIGH=$2
27 END=$3
28 let END=HIGH+END
29 while [ $HIGH -lt $END ]; do
30     cp $LOW $HIGH -R$
31     let LOW=LOW+1
32     let HIGH=HIGH+1
33 done

```


9.2.4 Aufsetzen von NMR-Experimenten

Das folgende Kapitel soll als roter Faden bei der Erstellung von (orientierungsabhängigen) Frequenz-*Sweep*-NMR-Experimenten unter Verwendung des ATMG-Systems mit *Bruker* Topspin Version 2.0 auf einem *Microsoft* Windows XP Professional Betriebssystem als auch *Bruker* Topspin Version 3.0.b.42 auf einem Linux Betriebssystem dienen. Die Ausführungen können somit als allgemeines Beispiel für sowohl Frequenz-*Sweep*- als auch *Wideline*-NMR-Experimente unter Variation der Probenorientierung betrachtet werden. In den Auflistungen 9.1 und 9.2 auf Seite 196 sind zudem entsprechende Log-Dateien aus einer realen orientierungsabhängigen *Wideline*-NMR-Messung bei konstanter Einstrahlfrequenz sowie einer Frequenz-*Sweep*-NMR-Messung gezeigt. In den stichpunktartigen Erläuterungen werden folgende Abkürzungen verwendet:

<i>MIN</i>	Minimale Einstrahlfrequenz des Frequenz- <i>Sweeps</i>
<i>MAX</i>	Maximale Einstrahlfrequenz Frequenz- <i>Sweeps</i>
Δ	Schrittweite des Frequenz- <i>Sweeps</i>
<i>SPAN</i>	Gesamtbereich des Frequenz- <i>Sweeps</i> $SPAN = MIN - MAX$
<i>CENT</i>	$= MIN + \frac{SPAN}{2} = MAX - \frac{SPAN}{2}$
<i>NE</i>	Anzahl von Einzelexperimenten $= \frac{SPAN}{\Delta} + 1$
<i>BF1</i>	Spektromterinterne Resonanzfrequenz eines Isotopes (Topspin)
<i>O1</i>	Einstrahlfrequenz- <i>Offset</i> (Topspin)
<i>SFO1</i>	Reale Einstrahlfrequenz eines Experimentes $SFO1 = BF1 + O1$

1. Zunächst die Werte für *MIN* und *MAX* auswählen und die Eingangsleistung des *Tune*- bzw. *Match*-CW-Pulses (Kap. 9.2.2.5, S. 197) für diese über *SFO1*-Variation im Pulsprogramm «onlyCW.OP» (Aufl. 9.3, S. 199) kontrollieren bzw. über den Wert von $pl(w)_{10}$ einstellen. Hierbei auch das *Matching*-Verhalten des Schwingkreises über den gewünschten *SPAN* prüfen.
2. Erstellen des Basis-Experiment-Ordners (im Folgenden als *Basis* bezeichnet) für alle NMR-Experimente unter Auswahl des Pulsprogrammes «AutoTuneMatchGonio_Probe5.OP» (Aufl. 9.5, S. 201) bzw. «ATMG.OP»

- (Aufl. 9.6, S. 202) mit allen gewünschten Parametern, v.a. $pl(w)10$, $pl(w)1$, $p1$, $d1$, $d6$, $d7$, NS , DW , TD . Insofern alle Werte korrekt eingestellt sind, zunächst den Einstrahlfrequenz-*Offset* auf Null setzen ($O1 = 0$), die reale Einstrahlfrequenz auf den Wert der Zentrumsfrequenz des *Sweeps* setzen ($SFO1 = CENT$) und über die Topspin Kommandozeile das Automatisierungsprogramm aufrufen ($xau Au^*$).
3. Erstellen der Topspin Experiment-Ordner unter Variation der Einstrahlfrequenz $BF1$ nach $MIN : \Delta : MAX$ basierend auf den Basis-Parametern über das AU-Programm «AutoTune.Probe5.FH.OP» (Aufl. 9.7, S. 203), hierbei den Anweisungen und Hinweisen des AU-Programmes folgen.
 4. Kontrolle der Einstrahlfrequenzen des ersten und letzten Experiment-Ordners bezüglich MIN und MAX sowie der korrekten Ausführung der Schrittweite Δ .
 5. Erstellen aller weiteren Experiment-Ordner-Blöcke ($MIN : \Delta : MAX$) z.B. für weitere Orientierungen der Probe unter Verwendung der Hilfsprogramme «repl.cmd» bzw. «repl.sh» (Aufl. 9.8, S. 206). Hierbei beachten, dass die reale Anzahl der Einzelexperimente (NE) einer Differenz der Experiment-Ordner-Nummern für MAX bzw. MIN plus Eins entspricht!
 6. Auswahl der *Basis* (MIN des ersten Frequenz-Blockes) und manuelles *Tunen* bzw. *Matchen* (Kap. 9.2.2.2, S. 193) zur jeweiligen Einstrahlfrequenz sowie ggf. nochmals einen Eingangsleistungstest durchführen (Kap. 9.2.2.5, S. 197). Insofern Schritt Eins korrekt ausgeführt wurde muss dieser innerhalb der vorgegebenen Parameter liegen.
 7. ATM-EXE-Software **Tab Settings** (Kap. 9.2.2.4, S. 194): *speed autotune* auf dem voreingestellten Wert von 1,0 belassen, automatisches *Matchen* ggf. aktivieren (vgl. Schritt Eins), Eingabe der *Nr. of experiments = NE*, Eingabe der *Topspin#* entsprechend der Nummer der *Basis* in Topspin. Letztlich via *Reset Exp.#* den Zähler zurücksetzen.
 8. ATM-EXE-Software **Tab Goniometer** (Kap. 9.2.2.3, S. 194): Eingabe der

gewünschten Schrittweite für eine Winkelverstellung nach *NE* Einzelexperimenten. Durch Eintragen einer Null wird der Winkel nicht verstellt.

9. ATM-EXE-Software **Tab *Automatic*** (Kap. 9.2.2.1, S. 190): In diesem letzten Schritt in den Tab *Automatic* wechseln und ggf. die Log-Datei öffnen (Kap. 9.2.1.2, S. 188) um Einträge aktuell verfolgen zu können.
10. Wechsel zu ***Bruker Topspin*** und ausgehend von der *Basis* über einen *multizg*-Befehl das Gesamtexperiment mit der Experimenteanzahl entsprechend starten: Anzahl der Frequenzblöcke $\times NE$. Die Gesamtzeitdauer des Experimentes ergibt sich nach: NS Einzelexperimente $\times NE \times$ Anzahl Frequenzblöcke + *Tune*- bzw. *Match*-Zeiten (i.d.R. circa 1 min) + Zeiten für das Verstellen des Goniometers.

9.2.5 Datenauswertung

Die grundlegende Datenauswertung beschreibt das Erzeugen eines Spektrums aus den Einzelexperimenten eines Frequenz-*Sweep*-NMR-Experiments in *Bruker Topspin* sowie dessen Speichern und Prozessieren als ASCII-Datei für weitere Verwendungen. Diese beiden Schritte sind hier so allgemein wie möglich gehalten und je nach Frage- bzw. Problemstellung in leichten Variationen anwendbar.

9.2.5.1 Erstellen einer *Bruker Topspin pseudo-2D* Datei

- Eingabe des Befehles **make2d** in der Kommandozeile von *Bruker Topspin* und Auswahl einer gewünschten Experiment-Ordner-Nummer. Ignorieren eventueller Fehlermeldungen und der Auswahlaufforderung eines Pulsprogrammes.
- Wechsel in den erzeugten Ordner und Einlesen der gewünschten FIDs aus den Einzelexperimenten eines *Sweep*-Experimentes über den Befehl **fidtoser**.
- Ggf. über den Befehl **convdta** den erzeugten Ordner in analoge Daten konvertieren (*Bruker Avance III* Konsole mit *Bruker Topspin* Version 3.0.b.42).

- Im Tab **ProcPars** die **F1**-Dimension gemäß der Anzahl der Einzelexperimente bzw. eingelesenen FIDs anpassen und sich dabei der numerischen Handhabung des Programmes fügen. Bei bspw. 120 Einzelexperimenten wird die F1-Dimension auf 128 springen, was aber für die Auswertung nicht von Bedeutung sein wird (Kap. 9.2.5.2).
- Zudem im Reader **ProcPars** Auswahl der gewünschten Phasenkorrektur vornehmen. Unter „ProcPars\Phase Correction\PH-mod“ für die **F2**-Dimension Magnitudenkalkulation (**mc**) oder Phasenkorrektur (**pk**) wählen, für die **F1**-Dimension **no** auswählen.
- Über den Befehl **xf2** in der Kommandozeile eine Fourier-Transformation der eingelesenen Daten vornehmen (Abb. 9.4).
- Via des Befehles **rser** ein Einzelspektrum mit maximaler Intensität in der F1-Dimension auswählen und in dieser (temporären) Datei das **lb**, **nsp** und **tdeff** optimal bestimmen.
- Umsetzen dieser Parameter für die Prozessierung der pseudo-2D Datei über die Befehleingaben **lb** (nur für die F2-Dimension), **tdoff** und **tdeff**.

9.2.5.2 Extraktion eines Spektrums

- Öffnen der prozessierten pseudo-2D Datei in *Bruker* Topspin und Auswahl des gewünschten spektralen Bereiches entlang der F2-Dimension (x -Achse) im *Counter*-Plot. Maximieren der F1-Dimension (y -Achse) über die Zoom-Tasten des Programmes (Abb. 9.4).
- Speichern der Datei als txt-Datei (*NAME.txt*) über einen Klick mit der rechten Maustaste im angezeigten Fenster.
- Kopieren dieser Datei als *NAME.dat* und Ersetzen der Parameter **F1LEFT** durch *MAX* und **F1RIGHT** durch *MIN* (Kap. 9.2.4, S. 207).
- Aufrufen des Matlab-Skriptes „**Topspin_sweep_Probe5.m**“ und die korrekten Dateipfade und Dateinamen überprüfen.

- Auswahl der korrekten Anzahl der Punkte für die Integration der Einzelspektren (**nrpts**, vgl. hierzu auch den Befehl **rser** in Kapitel 9.2.5.1). Eingabe der korrekten Anzahl von Einzelexperimenten (**NE**) und Referenzfrequenz (**nuRef** / MHz) welche der *SFO1* aus der entsprechenden Referenzmessung bei gleichem experimentellen Aufbau entsprechen muss.
- Ausführen des Matlab-Skriptes durch ein Kopieren der im Skript vorgefertigten Kommandozeileneingaben und entsprechender Anapassung bzw. Kontrolle der Parameter (Abb. 9.4).
- Es wird eine Datei *NAME.nrptsXXX.out* generiert, welche in Spalte Eins die nicht referenzierten Frequenzen (in MHz), in Spalte Zwei die referenzierten Frequenzen (in MHz) und in Spalte Drei die zugehörigen normierten Intensitäten enthält. Hierzu kann auch die ebenfalls erzeugte Grafik des Matlab-Skriptes hinzugezogen werden (Abb. 9.4).

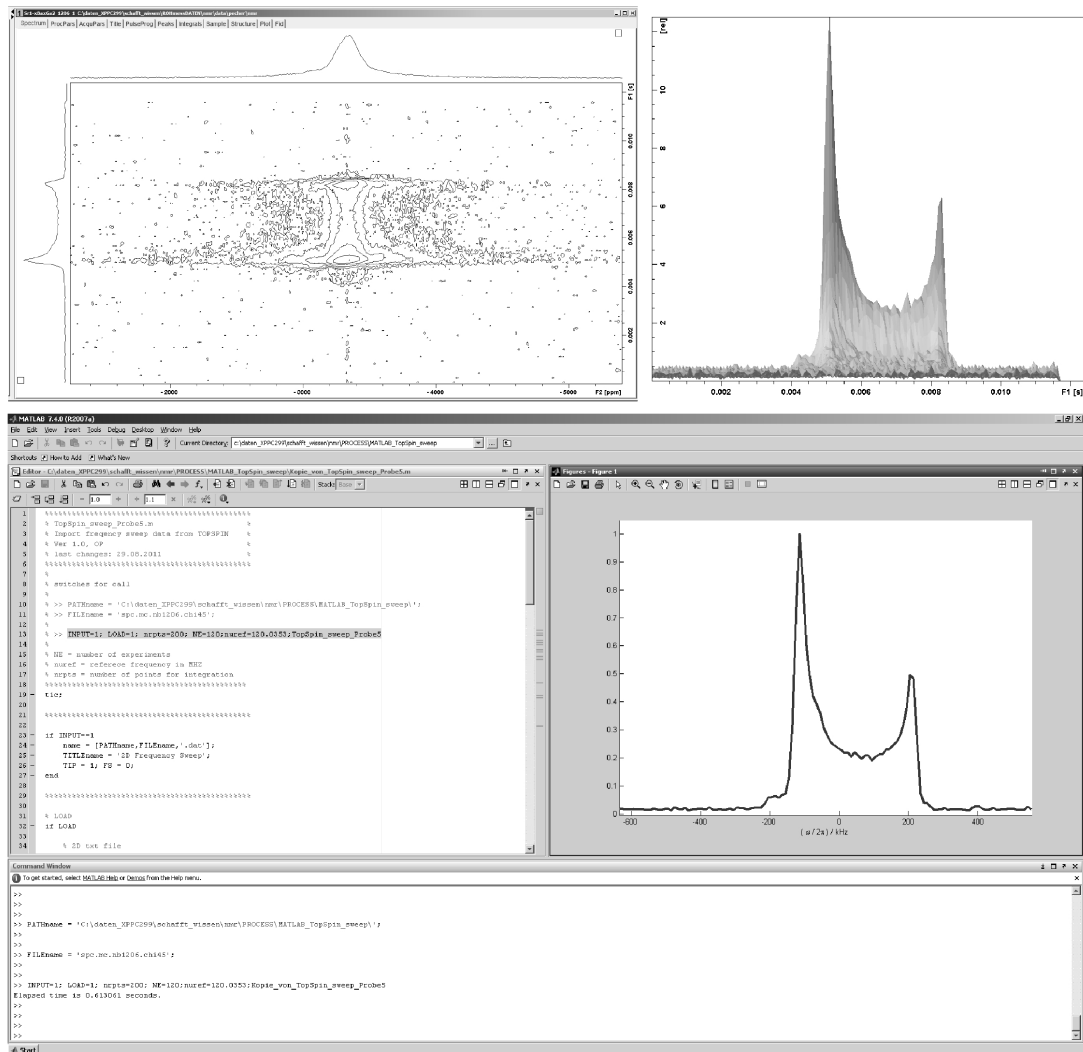


Abbildung 9.4: Bruker Topspin Counter- und 3D-Plot eines prozessierten Frequenz-Sweep-NMR-Experimentes (oben) sowie ein Ausschnitt des entsprechenden Matlab-Skriptes und dessen grafischer Ausgabe nach der Datenprozessierung (unten).

9.3 $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ (Anhang)

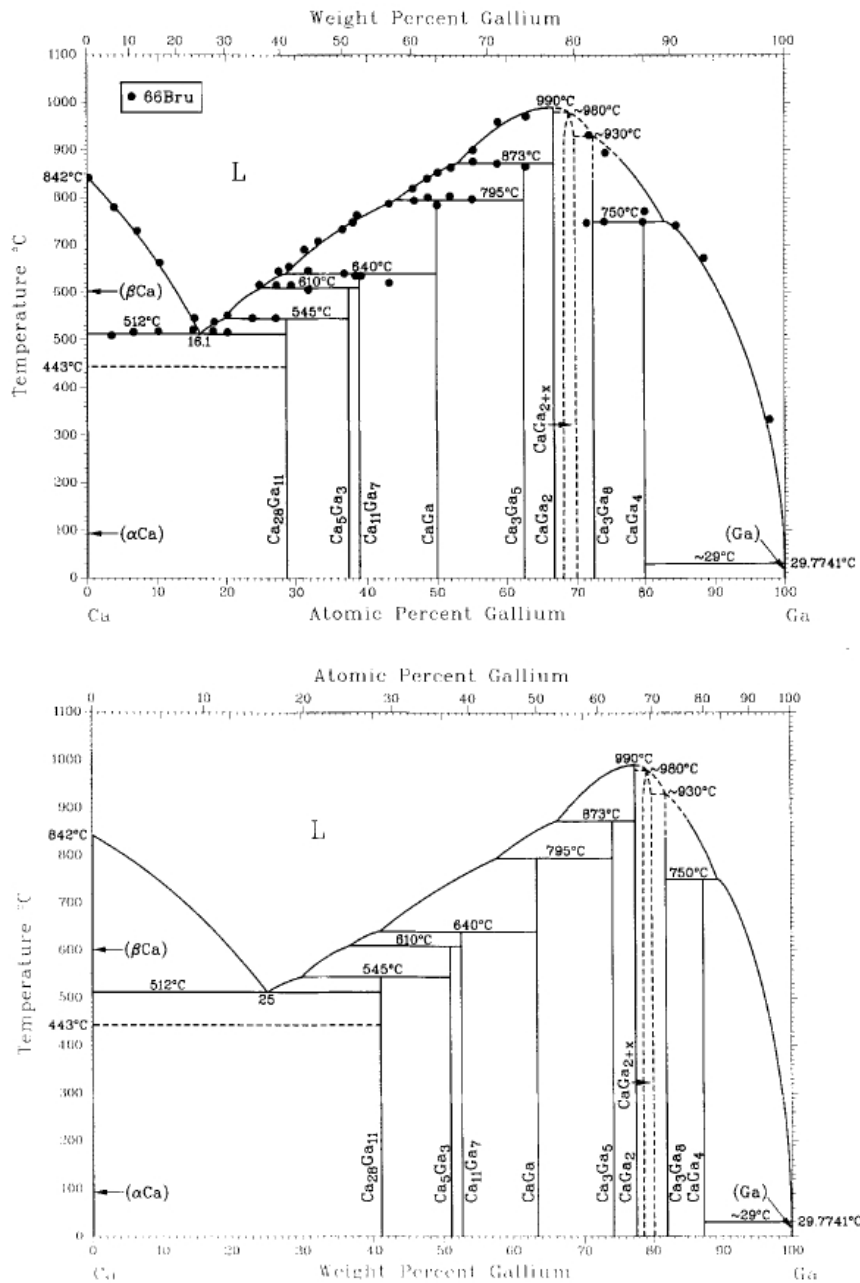


Abbildung 9.5: Das Phasendiagramm Ca–Ga nach Itkin *et al.* (1992) mit den intermetallischen Phasen $\text{Ca}_{28}\text{Ga}_{11}$, Ca_5Ga_3 , $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$, CaGa , Ca_3Ga_5 , CaGa_2 , CaGa_{2+x} , Ca_3Ga_8 sowie CaGa_4 [91].

9.3.1 Einkristall-Röntgenuntersuchungen

Dieses Kapitel fasst tabellarisch die Informationen und Ergebnisse der Röntgendiffraktionsexperimente an Einkristallen von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit unterschiedlichen Zusammensetzungen sowie nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen zusammen (Tab. 9.1).

An Einkristallen von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$, $x = 0.091$ und $x = 0.115$ der 750°C Präparationsansätze wurde die Basisstruktur gelöst und verfeinert. Messungen von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ -Einkristallen mit $x = 0.115$ und $x = 0.135$ des 500°C bzw. 750°C Präparationsansatzes mit einer teilweise erneuten thermischen Nachbehandlung der Proben konnten für die Untersuchung der Überstruktur genutzt werden (Abb. 9.6, S. 216).

Tabelle 9.2 gibt für alle untersuchten Einkristalle eine Übersicht in welchen Tabellen bzw. auf welchen Seiten dieses Kapitels Informationen zur Datensammlung und -bearbeitung, den kristallographischen Parametern und Randbedingungen der Strukturlösung und -verfeinerung sowie zur Berechnung der Kristallzusammensetzung anhand der Besetzungsfaktoren zu finden sind.

Tabelle 9.1: Übersicht der Indizes, x -Werte laut nomineller Zusammensetzung sowie Kommentare zur Wärmebehandlung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ -Proben, deren Kristallstruktur in Einkristall-Röntgenuntersuchungen gelöst und verfeinert wurden.

Index	x -Wert	Wärmebehandlung	Verfeinerung
OP-182a	$x = 0.069$	$750^\circ\text{C} \rightarrow \text{EWQ}^{(1)}$	Basisstruktur
OP-212b	$x = 0.091$	$750^\circ\text{C} \rightarrow \text{EWQ}^{(1)}$	Basisstruktur
OP-187ck	$x = 0.115$	$750^\circ\text{C} \rightarrow \text{EWQ}^{(1)}$	Basisstruktur
OP-215a	$x = 0.115$	$500^\circ\text{C} \rightarrow \text{EWQ}^{(1)}$	Überstruktur
YP-OP-215c	$x = 0.115$	$500^\circ\text{C} \rightarrow \text{CD}^{(2)}$	Überstruktur
YP-OP-218c	$x = 0.135 = x_{\max}$	$750^\circ\text{C} \rightarrow \text{CD}^{(2)}$ (Kristall 1)	Überstruktur
YP-OP-218f	$x = 0.135 = x_{\max}$	$750^\circ\text{C} \rightarrow \text{CD}^{(2)}$ (Kristall 2)	Überstruktur

⁽¹⁾ Abschrecken in Eiswasser (EisWasserQuenchen, EWQ)

⁽²⁾ Langsames Abkühlen auf Zimmertemperatur (CoolDown, CD)

Tabelle 9.2: Übersicht der tabellarischen Zusammenfassungen der Einkristall-Röntgenuntersuchungen an $Ca_{1-x}Ga_{2+3x}$ in Bezug auf die Datensammlung- und handhabung sowie Ergebnisse der Kristallstrukturlösungen und -verfeinerungen.

Inhalt	$Ca_{1-x}Ga_{2+3x}$ mit $x = \dots$ (Index)		
	0.069 (OP-182a)	0.091 (OP-212b)	0.115 (OP-187ck)
Daten ⁽¹⁾	Tab. 9.3, S. 217	Tab. 9.7, S. 219	Tab. 9.11, S. 221
Atomlagen ⁽²⁾	Tab. 9.4, S. 218	Tab. 9.8, S. 220	Tab. 9.12, S. 222
Besetzung ⁽³⁾	Tab. 9.5, S. 218	Tab. 9.9, S. 220	Tab. 9.13, S. 222
Auslkg. ⁽⁴⁾	Tab. 9.6, S. 218	Tab. 9.10, S. 220	Tab. 9.14, S. 222
	0.115 (OP-215a)	0.115 (YP-OP-215c)	
Daten ⁽¹⁾	Tab. 9.15, S. 223	Tab. 9.18, S. 226	
Atomlagen ⁽²⁾	Tab. 9.16, S. 224	Tab. 9.19, S. 227	
Besetzung ⁽³⁾	Tab. 9.17, S. 224	Tab. 9.20, S. 227	
Auslkg. ⁽⁴⁾	Tab. 9.16, S. 224	Tab. 9.19, S. 227	
	0.135 (YP-OP-218c)	0.135 (YP-OP-218f)	
Daten ⁽¹⁾	Tab. 9.21, S. 229	Tab. 9.24, S. 231	
Atomlagen ⁽²⁾	Tab. 9.22, S. 230	Tab. 9.25, S. 232	
Besetzung ⁽³⁾	Tab. 9.23, S. 230	Tab. 9.26, S. 232	
Auslkg. ⁽⁴⁾	Tab. 9.22, S. 230	Tab. 9.25, S. 232	

(1) Datensammlung und -handhabung

(2) Wyckoff-Positionen, fraktionelle Koordinaten,

Atomlagenbesetzungsfaktoren (*sof*), Berechnung Kristallzusammensetzung

(3) Besetzungen und Randbedingungen (*constraints*) der Verfeinerung

(4) Auslenkungsparameter

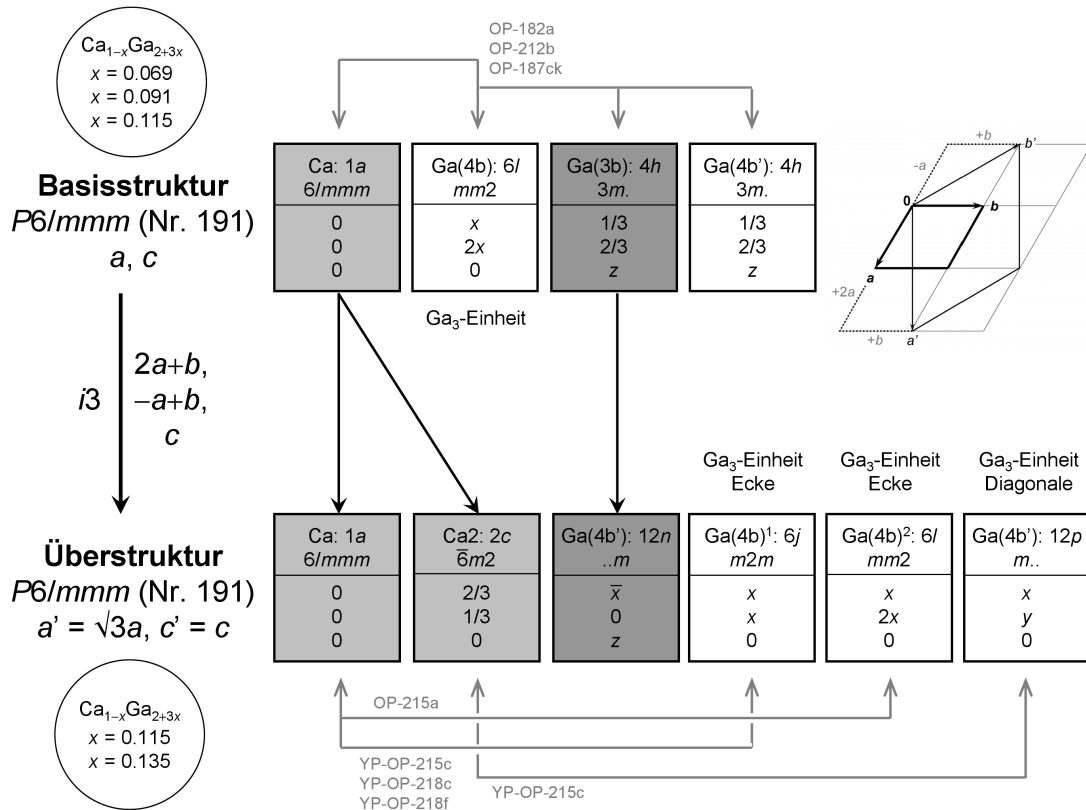


Abbildung 9.6: Symmetriestammbaum der Gruppe-Untergruppe-Beziehung der Basis- und Überstruktur von $Ca_{1-x}Ga_{2+3x}$. Graue Pfeile zeigen schematisch die für die Strukturverfeinerungen angewandten Randbedingungen in Bezug auf die Besetzung der Atomlagen, wobei die jeweiligen Indizes der entsprechenden Datensätze angegeben sind.

9.3.1.1 $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$ (OP-182a) - Basisstruktur**Tabelle 9.3:** Röntgen-Einkristalldatensammlung und -bearbeitung sowie Parameter der Strukturverfeinerung für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$ (OP-182a).

Summenformel lt. nom. Zus.	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$
Summenformel aus Verf.	$\text{Ca}_{0.929(2)}\text{Ga}_{2.216(8)}$ $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.072(2)$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	191,36
Kristallgröße / mm	$0,025 \cdot 0,025 \cdot 0,120$
Kristallfarbe	grau
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6/mmm$ (Nummer 191)
a / Å (Pulver)	4,3201(2)
c / Å (Pulver)	4,3266(4)
V_{EZ} / Å ³	69,93(1)
Anzahl Formeleinheiten Z	1
Diffraktometer	Rigaku R-Axis Spider
Detektor	Image Plate
λ / Å	0,56087 (AgK α)
μ (AgK α) / mm^{-1}	11,80
$\rho_{ber.}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4,54
T / K	293(2)
2θ max. / °	79,64 $-8 \leq h \leq 7, -9 \leq k \leq 7, -9 \leq l \leq 7$
Gemessene Reflexe	1222
Unabhängige Reflexe	211
R_{int}	0,014
Beobachtete Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$	175
Anzahl der Parameter	10
$R_1(F_o > 4\sigma(F_o))/R_1$ (alle Daten)	0,016/0,021
$wR_2(F_o > 4\sigma(F_o))/wR_2$ (alle Daten)	0,032/0,033
Goodness of Fit (Goof)	1,12
Restelektronendichte	
(Loch / Peak) e / Å ⁻³	-0,840/0,527

9.3.1.2 $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.091$ (OP-212b) - Basisstruktur**Tabelle 9.7:** Röntgen-Einkristalldatensammlung und -bearbeitung sowie Parameter der Strukturverfeinerung für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.091$ (OP-212b).

Summenformel lt. nom. Zus.	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.091$
Summenformel aus Verf.	$\text{Ca}_{0.910(3)}\text{Ga}_{2.270(8)}$ $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.090(2)$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	194,74
Kristallgröße / mm	$0,010 \cdot 0,060 \cdot 0,070$
Kristallfarbe	grau
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6/mmm$ (Nummer 191)
a / Å (Pulver)	4,3233(2)
c / Å (Pulver)	4,3341(4)
V_{EZ} / Å ³	70,16(1)
Anzahl Formeleinheiten Z	1
Diffraktometer	Rigaku R-Axis Spider
Detektor	Image Plate
λ / Å	0,56087 (AgK α)
μ (AgK α) / mm^{-1}	12,04
$\rho_{ber.}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4,61
T / K	293(2)
2θ max. / °	64,66 $-7 \leq h \leq 6, -8 \leq k \leq 8, -6 \leq l \leq 8$
Gemessene Reflexe	945
Unabhängige Reflexe	125
R_{int}	0,041
Beobachtete Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$	123
Anzahl der Parameter	10
$R_1(F_o > 4\sigma(F_o))/R_1$ (alle Daten)	0,020/0,021
$wR_2(F_o > 4\sigma(F_o))/wR_2$ (alle Daten)	0,036/0,036
Goodness of Fit (Goof)	1,16
Restelektronendichte	
(Loch / Peak) e / Å ⁻³	-0,624/0,660

9.3.1.3 $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.115$ (OP-187ck) - Basisstruktur**Tabelle 9.11:** Röntgen-Einkristalldatensammlung und -bearbeitung sowie Parameter der Strukturverfeinerung für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.115$ (OP-187ck).

Summenformel lt. nom. Zus.	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.115$
Summenformel aus Verf.	$\text{Ca}_{0.893(2)}\text{Ga}_{2.324(8)}$ $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.108(2)$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	197,42
Kristallgröße / mm	$0,025 \cdot 0,070 \cdot 0,090$
Kristallfarbe	grau
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6/mmm$ (Nummer 191)
a / Å (Pulver)	4,3272(2)
c / Å (Pulver)	4,3411(5)
V_{EZ} / Å ³	70,40(1)
Anzahl Formeleinheiten Z	1
Diffraktometer	Rigaku R-Axis Spider
Detektor	Image Plate
λ / Å	0,56087 (AgK α)
μ (AgK α) / mm^{-1}	12,23
$\rho_{ber.}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4,66
T / K	293(2)
2θ max. / °	79,98 $-9 \leq h \leq 7, -6 \leq k \leq 9, -8 \leq l \leq 9$
Gemessene Reflexe	1190
Unabhängige Reflexe	215
R_{int}	0,022
Beobachtete Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$	181
Anzahl der Parameter	10
$R_1(F_o > 4\sigma(F_o))/R_1$ (alle Daten)	0,025/0,029
$wR_2(F_o > 4\sigma(F_o))/wR_2$ (alle Daten)	0,045/0,046
Goodness of Fit (Goof)	1,10
Restelektronendichte	
(Loch / Peak) e / Å ⁻³	-0,637/0,769

9.3.1.4 $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.115$ (OP-215a) - Überstruktur**Tabelle 9.15:** Röntgen-Einkristalldatensammlung und -bearbeitung sowie Parameter der Strukturverfeinerung für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.115$ (OP-215a).

Summenformel lt. nom. Zus.	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.115$
Summenformel aus Verf.	$\text{Ca}_{2.652(5)}\text{Ga}_{7.044(17)}$ $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.116(1)$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	600,53
Kristallgröße / mm	0,025 · 0,030 · 0,095
Kristallfarbe	grau
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6/mmm$ (Nummer 191)
a / Å (Pulver)	7,4983(3)
c / Å (Pulver)	4,3446(3)
V_{EZ} / Å ³	211,53(3)
Anzahl Formeleinheiten Z	6
Diffraktometer	Rigaku AFC 7
Detektor	CCD SATURN 724+
λ / Å	0,71073 ($\text{MoK}\alpha$)
μ ($\text{MoK}\alpha$) / mm^{-1}	23,74
$\rho_{\text{ber.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4,71
T / K	295(2)
2θ max. / °	64,42 $-6 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 10, -6 \leq l \leq 6$
Gemessene Reflexe	1934
Unabhängige Reflexe	180
R_{int}	0,037
Beobachtete Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$	152
Anzahl der Parameter	15
$R_1(F_o > 4\sigma(F_o))/R_1$ (alle Daten)	0,043/0,049
$wR_2(F_o > 4\sigma(F_o))/wR_2$ (alle Daten)	0,110/0,112
Goodness of Fit (GooF)	1,12
Restelektronendichte (Loch / Peak) e / Å ⁻³	-0,948/1,577

Tabelle 9.16: Wyckoff-Lagen, fraktionelle Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter in \AA^2 , Atomlagenbesetzungsfaktoren (*site occupancy factors, sof*) sowie die Berechnung der Kristallzusammensetzung anhand der Atomlagenmultiplizität und des *sof* für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.115$ (OP-215a). Die Besetzung von Ca1 ist in einem *constraint* mit $\text{Ga}(4b)^a$ bzw. $\text{Ga}(4b)^b$ verfeinert und spiegelt die Substitution der Ca-Atome auf den Ecken der Elementarzelle durch Ga_3 -Einheiten wider. Die $\text{Ga}(4b)^b$ -Atome zeigen eine leichte Verdrehung der Ga_3 -Einheiten auf.

Atom	Lage	x	y	z	U_{iso}	<i>sof</i>	<i>sof</i> × Lage
Ca1	1a	0	0	0	0,0135(7)	0,652(5)	0,652(5)
$\text{Ga}(4b)^a$	6j	0,1995(6)	x	0	0,0135(7)	0,165(2)	0,990(12)
$\text{Ga}(4b)^b$	6l	0,114(6)	$2x$	0	0,0135(7)	0,009(2)	0,054(12)
Ca2	2c	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0,0136(6)	1,0	2,0
$\text{Ga}(4b)'$	12n	-0,33302(8)	0	0,4643(3)	0,0087(5)	0,5	6,0
Summenformel lt. Verf.							$\text{Ca}_{2.652(5)}\text{Ga}_{7.044(17)}$

Tabelle 9.17: Details der Berechnung von Besetzungen (Bes.) der Atome und entsprechenden Atomlagenbesetzungsfaktoren *sof* unter Berücksichtigung der für die Verfeinerung angewendeten Randbedingungen (*constraint*) für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.115$ (OP-215a). In der Verfeinerung wurde das *SUMP*-Kommando für ein Nutzen mehrerer freier Variablen für die Anpassung der in Wechselbeziehung stehenden Substitution von $\text{Ca1-Ga}(4b)^a\text{-Ga}(4b)^b$ genutzt: *SUMP* = 1,00 (Summe muss eins sein) 0,001 (Inkrement) 1,0 2 (1,0 × *FVAR2*) 1,0 3 (1,0 × *FVAR3*) 1,0 4 (1,0 × *FVAR4*). Hierbei wurden die freien Variablen *FVAR2* = 0,65164 für Ca1, *FVAR3* = 0,33040 für $\text{Ga}(4b)^a$ bzw. *FVAR4* = 0,01806 für $\text{Ga}(4b)^b$ genutzt. Die Besetzung von Ca1 ist in einem *constraint* mit $\text{Ga}(4b)^a$ bzw. $\text{Ga}(4b)^b$ verfeinert und spiegelt die Substitution der Ca-Atome auf den Ecken der Elementarzelle durch Ga_3 -Einheiten wider. Die $\text{Ga}(4b)^b$ -Atome zeigen eine leichte Verdrehung der Ga_3 -Einheiten auf. Die Ca2- und $\text{Ga}(4b)'$ -Atomlagen unterliegen keiner Randbedingung.

Atom	Lage	Besetzung (Bes.)	Kommentar	Berechnung <i>sof</i>	
Ca1	1a	$(0,04167 \times 24)/1 =$	1,0	–	<i>FVAR2</i> × Bes. = 0,6516
$\text{Ga}(4b)^a$	6j	$(0,12500 \times 24)/6 =$	0,5	Ga_3 -Einheit	<i>FVAR3</i> × Bes. = 0,1652
$\text{Ga}(4b)^b$	6l	$(0,12500 \times 24)/6 =$	0,5	Ga_3 -Einheit	<i>FVAR4</i> × Bes. = 0,0090
Ca2	2c	$(0,08333 \times 24)/2 =$	1,0	–	Bes. = 1,0
$\text{Ga}(4b)'$	12n	$(0,25000 \times 24)/12 =$	0,5	<i>Split</i> -Position	Bes. = 0,5

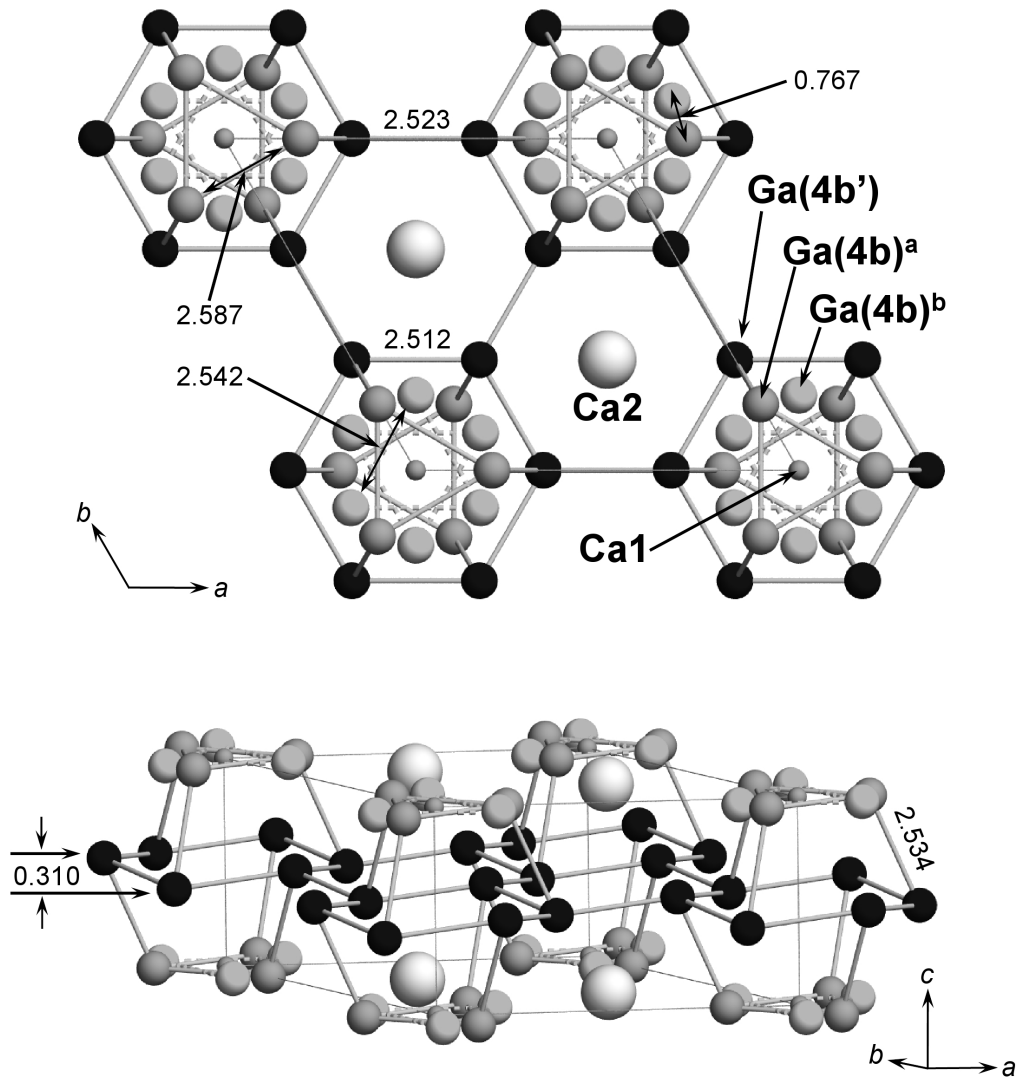


Abbildung 9.7: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Überstruktur von $Ca_{1-x}Ga_{2+3x}$ ($x = 0.115$) aus einer bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Eiswasser abgeschreckten Probe. Alle interatomaren Abstände in Å. Details der Strukturlösung und -verfeinerung sind in Kapitel 9.3.1.4 (S. 223ff.) des Anhangs zusammengestellt.

9.3.1.5 $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.115$ (YP-OP-215c) - Überstruktur

Tabelle 9.18: Röntgen-Einkristalldatensammlung und -bearbeitung sowie Parameter der Strukturverfeinerung für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.115$ (YP-OP-215c).

Summenformel lt. nom. Zus.	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.115$
Summenformel aus Verf.	$\text{Ca}_{2.726(7)}\text{Ga}_{6.828(13)}$ $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.092(1)$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	584,91
Kristallgröße / mm	0,020 · 0,030 · 0,110
Kristallfarbe	grau
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6/mmm$ (Nummer 191)
a / Å (Pulver)	7,4983(3)
c / Å (Pulver)	4,3446(3)
V_{EZ} / Å ³	211,53(3)
Anzahl Formeleinheiten Z	6
Diffraktometer	Rigaku AFC 7
Detektor	CCD SATURN 724+
λ / Å	0,71073 ($\text{MoK}\alpha$)
μ ($\text{MoK}\alpha$) / mm^{-1}	22,95
$\rho_{\text{ber.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4,59
T / K	295(2)
2θ max. / °	67,2 $-11 \leq h \leq 5, -8 \leq k \leq 11, -6 \leq l \leq 6$
Gemessene Reflexe	2097
Unabhängige Reflexe	196
R_{int}	0,050
Beobachtete Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$	129
Anzahl der Parameter	12
$R_1(F_o > 4\sigma(F_o))/R_1$ (alle Daten)	0,030/0,043
$wR_2(F_o > 4\sigma(F_o))/wR_2$ (alle Daten)	0,086/0,100
Goodness of Fit (GooF)	0,93
Restelektronendichte (Loch / Peak) e / Å ⁻³	-0,936/0,903

Tabelle 9.19: Wyckoff-Lagen, fraktionelle Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter in \AA^2 , Atomlagenbesetzungsfaktoren (*site occupancy factors*, *sof*) sowie die Berechnung der Kristallzusammensetzung anhand der Atomlagenmultiplizität und des *sof* für $Ca_{1-x}Ga_{2+3x}$ mit $x = 0.115$ (YP-OP-215c).

Atom	Lage	x	y	z	U_{iso}	<i>sof</i>	<i>sof</i> × Lage
Ca1	1a	0	0	0	0,0146(5)	0,782(3)	0,782(3)
Ga(4b)	6j	0,1987(6)	x	0	0,0146(5)	0,1092(14)	0,660(6)
Ca2	2c	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0,0138(4)	0,972(3)	1,944(6)
Ga(4b')	12p	0,861(4)	0,528(4)	0	0,0138(4)	0,0138(13)	0,168(12)
„Ga(5b)“	12n	-0,33310(4)	0	0,4669(2)	0,0101(3)	0,5	6,0
Summenformel lt. Verf.							$Ca_{2.726(7)}Ga_{6.828(13)}$

Tabelle 9.20: Details der Berechnung von Besetzungen (Bes.) der Atome und entsprechenden Atomlagenbesetzungsfaktoren *sof* unter Berücksichtigung der für die Verfeinerung angewendeten Randbedingungen (*constraint*) für $Ca_{1-x}Ga_{2+3x}$ mit $x = 0.115$ (YP-OP-215c). Ca1 und Ga(4b) wurden in einem *constraint* mit der freien Variable $FVAR1 = 0,78362$ verfeinert und spiegeln die Substitution von Ca-Atomen auf den Ecken der Elementarzelle durch Ga_3 -Einheiten (Ga(4b)) wider. Ca2 und Ga(4b') wiederum wurden unter Verwendung eines *constraints* mit $FVAR2 = 0,97208$ verfeinert und zeigen eine Substitution der Ca-Atome entlang der Diagonalen der Elementarzelle durch Ga_3 -Einheiten (Ga(4b')). Die „Ga(5b)“-Atome unterliegen keiner Randbedingung.

Atom	Lage	Besetzung (Bes.)		Kommentar	Berechnung <i>sof</i>	
Ca1	1a	$(0,04167 \times 24)/1 =$	1,0	–	$FVAR1 \times \text{Bes.} =$	0,7836
Ga(4b)	6j	$(0,12500 \times 24)/6 =$	0,5	Ga_3 -Einheit	$\text{Bes.} - (FVAR1 \times \text{Bes.}) =$	0,1082
Ca2	2c	$(0,08333 \times 24)/2 =$	1,0	–	$FVAR2 \times \text{Bes.} =$	0,9721
Ga(4b')	12p	$(0,25000 \times 24)/12 =$	0,5	Ga_3 -Einheit	$\text{Bes.} - (FVAR2 \times \text{Bes.}) =$	0,0140
„Ga(5b)“	12n	$(0,25000 \times 24)/12 =$	0,5	<i>Split</i> -Position	$\text{Bes.} =$	0,5

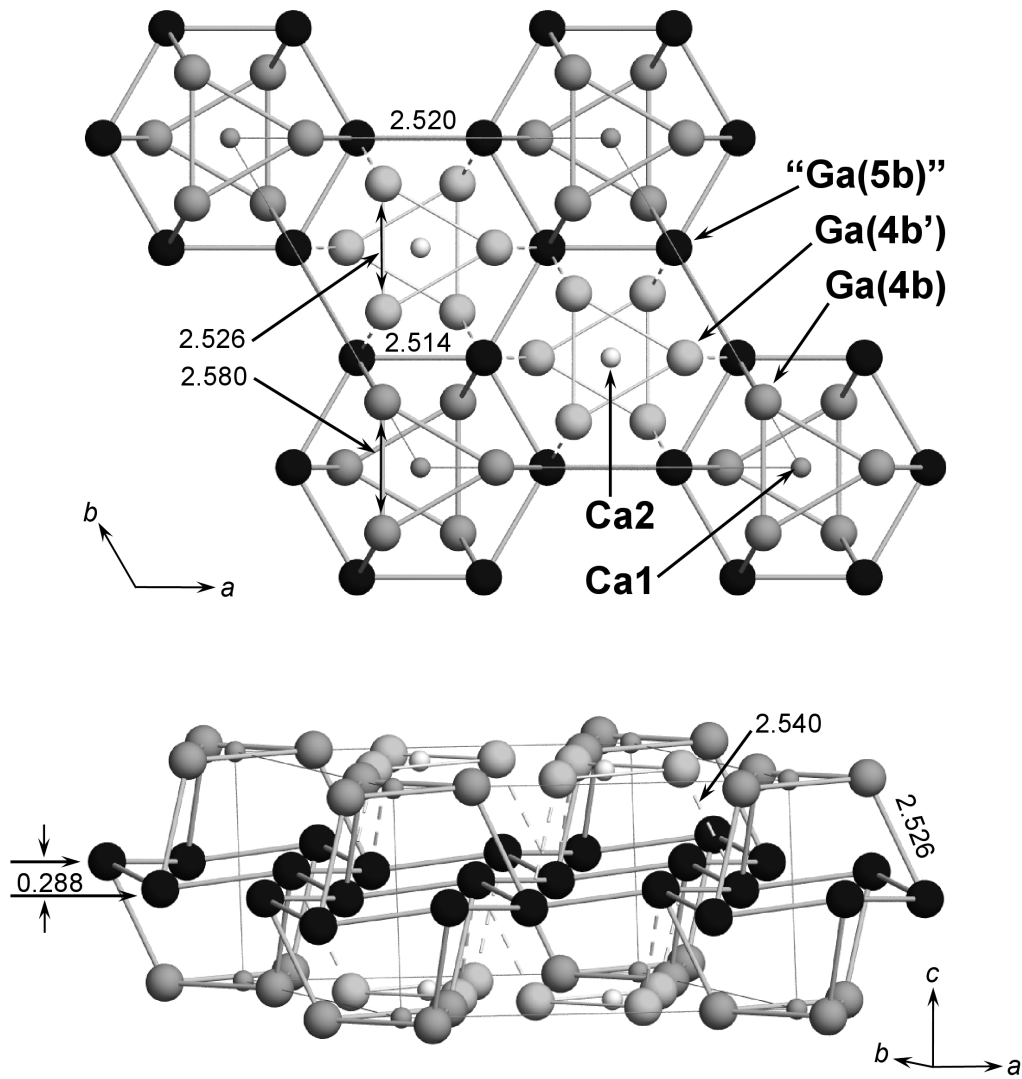


Abbildung 9.8: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Überstruktur von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ ($x = 0.115$) einer nach thermischer Behandlung bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ sehr langsam auf Zimmertemperatur abgekühlten Probe. Alle interatomaren Abstände in Å. Details der Strukturlösung und -verfeinerung sind in Kapitel 9.3.1.5 (S. 226ff.) des Anhangs zusammengestellt.

9.3.1.6 $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.135$ (YP-OP-218c) - Überstruktur**Tabelle 9.21:** Röntgen-Einkristalldatensammlung und -bearbeitung sowie Parameter der Strukturverfeinerung für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.135$ (YP-OP-218c).

Summenformel lt. nom. Zus.	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.135$
Summenformel aus Verf.	$\text{Ca}_{2.644(5)}\text{Ga}_{7.068(18)}$ $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.119(1)$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	598,73
Kristallgröße / mm	$0,015 \cdot 0,050 \cdot 0,095$
Kristallfarbe	grau
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6/mmm$ (Nummer 191)
a / Å (Pulver)	7,5029(4)
c / Å (Pulver)	4,3448(4)
V_{EZ} / Å ³	211,89(4)
Anzahl Formeleinheiten Z	6
Diffraktometer	Rigaku AFC 7
Detektor	CCD SATURN 724+
λ / Å	0,71073 ($\text{MoK}\alpha$)
μ ($\text{MoK}\alpha$) / mm^{-1}	23,70
$\rho_{\text{ber.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4,70
T / K	295(2)
2θ max. / °	67,46 $-11 \leq h \leq 5, -7 \leq k \leq 11, -6 \leq l \leq 6$
Gemessene Reflexe	2103
Unabhängige Reflexe	200
R_{int}	0,047
Beobachtete Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$	159
Anzahl der Parameter	9
$R_1(F_o > 4\sigma(F_o))/R_1$ (alle Daten)	0,048/0,056
$wR_2(F_o > 4\sigma(F_o))/wR_2$ (alle Daten)	0,134/0,141
Goodness of Fit (GooF)	1,06
Restelektronendichte (Loch / Peak) e / Å ⁻³	-1,086/1,880

Tabelle 9.22: Wyckoff-Lagen, fraktionelle Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter in Å², Atomlagenbesetzungsfaktoren (*site occupancy factors, sof*) sowie die Berechnung der Kristallzusammensetzung anhand der Atomlagenmultiplizität und des *sof* für Ca_{1-x}Ga_{2+3x} mit $x = 0.135$ (YP-OP-218c).

Atom	Lage	x	y	z	U_{iso}	<i>sof</i>	<i>sof</i> × Lage
Ca1	1a	0	0	0	0,0161(7)	0,644(5)	0,644(5)
Ga(4b)	6j	0,1985(5)	x	0	0,0161(7)	0,178(3)	1,068(18)
Ca2	2c	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0,0153(6)	1,0	2,0
Ga(4b')	12n	-0,33297(8)	0	0,4673(3)	0,0130(5)	0,5	6,0
Summenformel lt. Verf.							Ca _{2.644(5)} Ga _{7.068(18)}

Tabelle 9.23: Details der Berechnung von Besetzungen (Bes.) der Atome und entsprechenden Atomlagenbesetzungsfaktoren *sof* unter Berücksichtigung der für die Verfeinerung angewendeten Randbedingungen (*constraint*) für Ca_{1-x}Ga_{2+3x} mit $x = 0.135$ (YP-OP-218c). Ca1 und Ga(4b) wurden in einem *constraint* mit der freien Variablen $FVAR = 0,64193$ verfeinert und spiegeln die Substitution von Ca-Atomen auf den Ecken der Elementarzelle durch Ga₃-Einheiten (Ga(4b)) wider. Ca2 und Ga(4b') unterliegen keiner Randbedingung.

Atom	Lage	Besetzung (Bes.)		Kommentar	Berechnung <i>sof</i>	
Ca1	1a	$(0,04167 \times 24)/1 =$	1,0	–	$FVAR \times \text{Bes.} =$	0,6419
Ga(4b)	6j	$(0,12500 \times 24)/6 =$	0,5	Ga ₃ -Einheit	$\text{Bes.} - (FVAR \times \text{Bes.}) =$	0,1790
Ca2	2c	$(0,08333 \times 24)/2 =$	1,0	–	Bes. =	1,0
Ga(4b')	12n	$(0,25000 \times 24)/12 =$	0,5	<i>Split</i> -Position	Bes. =	0,5

9.3.1.7 $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.135$ (YP-OP-218f) - Überstruktur**Tabelle 9.24:** Röntgen-Einkristalldatensammlung und -bearbeitung sowie Parameter der Strukturverfeinerung für $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.135$ (YP-OP-218f).

Summenformel lt. nom. Zus.	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.135$
Summenformel aus Verf.	$\text{Ca}_{2.621(6)}\text{Ga}_{7.140(18)}$
	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.127(1)$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	602,11
Kristallgröße / mm	0,015 · 0,060 · 0,080
Kristallfarbe	grau
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6/mmm$ (Nummer 191)
a / Å (Pulver)	7,5029(4)
c / Å (Pulver)	4,3448(4)
V_{EZ} / Å ³	211,89(4)
Anzahl Formeleinheiten Z	6
Diffraktometer	Rigaku AFC 7
Detektor	CCD SATURN 724+
λ / Å	0,71073 ($\text{MoK}\alpha$)
μ ($\text{MoK}\alpha$) / mm^{-1}	23,80
$\rho_{\text{ber.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4,72
T / K	295(2)
2θ max. / °	67,04
	$-11 \leq h \leq 7, -11 \leq k \leq 10, -6 \leq l \leq 6$
Gemessene Reflexe	1996
Unabhängige Reflexe	195
R_{int}	0,043
Beobachtete Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$	162
Anzahl der Parameter	8
$R_1(F_o > 4\sigma(F_o))/R_1$ (alle Daten)	0,054/0,062
$wR_2(F_o > 4\sigma(F_o))/wR_2$ (alle Daten)	0,140/0,150
<i>Goodness of Fit</i> (GooF)	1,05
Restelektronendichte	
(Loch / Peak) e / Å ⁻³	-1,370/1,819

Tabelle 9.25: Wyckoff-Lagen, fraktionelle Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter in Å², Atomlagenbesetzungsfaktoren (*site occupancy factors, sof*) sowie die Berechnung der Kristallzusammensetzung anhand der Atomlagenmultiplizität und des *sof* für Ca_{1-x}Ga_{2+3x} mit $x = 0.135$ (YP-OP-218f).

Atom	Lage	x	y	z	U_{iso}	<i>sof</i>	<i>sof</i> × Lage
Ca1	1a	0	0	0	0,0151(7)	0,621(6)	0,621(6)
Ga(4b)	6j	0,1988(5)	x	0	0,0151(7)	0,190(3)	1,140(18)
Ca2	2c	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0,0132(6)	1,0	2,0
Ga(4b')	12n	-0,33303(8)	0	0,4643(3)	0,0090(5)	0,5	6,0
Summenformel lt. Verf.							Ca _{2.621(6)} Ga _{7.140(18)}

Tabelle 9.26: Details der Berechnung von Besetzungen (Bes.) der Atome und entsprechenden Atomlagenbesetzungsfaktoren *sof* unter Berücksichtigung der für die Verfeinerung angewendeten Randbedingungen (*constraint*) für Ca_{1-x}Ga_{2+3x} mit $x = 0.135$ (YP-OP-218f). Ca1 und Ga(4b) wurden in einem *constraint* mit der freien Variablen $FVAR = 0,62094$ verfeinert und spiegeln die Substitution von Ca-Atomen auf den Ecken der Elementarzelle durch Ga₃-Einheiten (Ga(4b)) wider. Ca2 und Ga(4b') unterliegen keiner Randbedingung.

Atom	Lage	Besetzung (Bes.)		Kommentar	Berechnung <i>sof</i>	
Ca1	1a	$(0,04167 \times 24)/1 =$	1,0	–	$FVAR \times \text{Bes.} =$	0,6209
Ga(4b)	6j	$(0,12500 \times 24)/6 =$	0,5	Ga ₃ -Einheit	$\text{Bes.} - (FVAR \times \text{Bes.}) =$	0,1895
Ca2	2c	$(0,08333 \times 24)/2 =$	1,0	–	Bes. =	1,0
Ga(4b')	12n	$(0,25000 \times 24)/12 =$	0,5	<i>Split</i> -Position	Bes. =	0,5

9.3.2 Metallographie: $CaGa_2$ -Standard für WDXS

Für die Verwendung einer $CaGa_2$ -Probe als Standard für die WDXS-Messungen wurde deren Einphasigkeit röntgenographisch, thermoanalytisch und metallographisch untersucht. Zudem wurde die Zusammensetzung durch WDXS-Messungen und Elementaranalysen quantitativ bestimmt.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm bestätigt die röntgenographische Einphasigkeit (Abb. 9.9). In der Probe der nominellen Zusammensetzung $Ca_{1.00}Ga_2$ sind keine weiteren Reflexe ersichtlich. Die Reflexlagen und -breiten stimmen mit denen eines berechneten Pulverdiffraktogrammes von $CaGa_2^{TT}$ überein [38]. Vergleichende Untersuchungen der Gitterparameter an Proben mit den nominellen Zusammensetzungen $Ca_{1.05}Ga_2$ und $Ca_{0.95}Ga_2$ zeigen, dass $CaGa_2$ innerhalb der dreifachen Standardabweichung keinen röntgenographisch nachweisbaren Homogenitätsbereich besitzt (Tab. 9.27).

Tabelle 9.27: Gitterparameter a und c von $CaGa_2^{TT}$ in Raumgruppe $P6_3/mmc$.

	$Ca_{1.05}Ga_2$	$Ca_{1.00}Ga_2$	$Ca_{0.95}Ga_2$
$a / \text{Å}$	4,4726(2)	4,4714(3)	4,4716(3)
$c / \text{Å}$	7,3868(4)	7,3920(7)	7,3874(7)

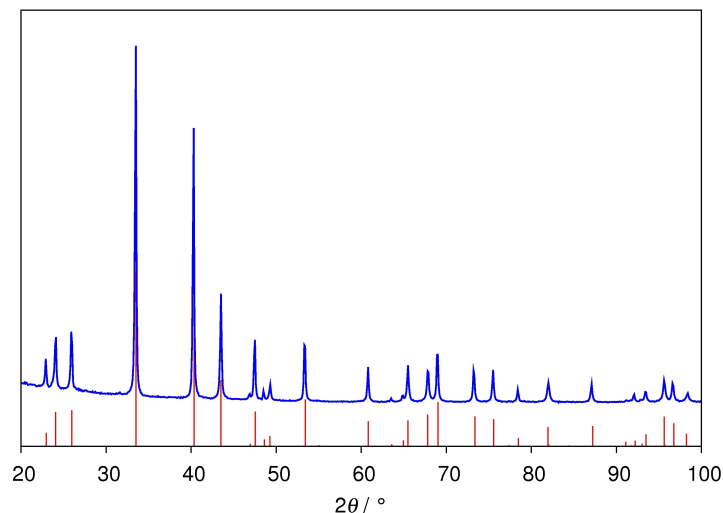


Abbildung 9.9: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $CaGa_2^{TT}$ in Blau sowie berechnete Reflexlagen und -intensitäten in Rot.

In thermoanalytischen Untersuchungen zeigt die Probe beim Aufheizen einen starken endothermen Effekt bei $988,6^\circ\text{C}$ welcher dem Übergang in die Schmelze entspricht (Abb. 9.10). Ein weiterer endothermer Effekt bei $596,6^\circ\text{C}$ ist einer Umwandlung in $\text{CaGa}_2^{\text{HT}}$ zuzuschreiben [12].

Metallographische Untersuchungen belegen durch lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen die Einphasigkeit der Probe (Abb. 9.11). Es sind keine Nachbarphasen ersichtlich. Durch WDX-Messungen konnte die Zusammensetzung der Probe zu $\text{Ca}_{1,023(5)}\text{Ga}_2$ bestimmt werden (Tab. 9.28). Das Mineral Andradit $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ wurde als Standard für das Element Ca verwendet. Galliumphosphid GaP diente als Standard für das Element Ga.

Über eine chemische Analyse wurde durch Vierfachbestimmungen sowohl der Ca- und Ga-Gehalt der Probe ermittelt als auch auf Verunreinigungen geprüft. Hierfür erfolgten Einwaagen von jeweils 10 mg Probe in Erlenmeyer-Kolben. Diese wurden durch Lösen in Königswasser vollständig aufgeschlossen und anschließend mit dem Gerät Vista RL (CCD Simultaneous, ICP-AES) der Firma *Varian* mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Optische ICP-Emissionsspektrometrie) analysiert. Die Anregung und Ionisierung der Proben erfolgt durch ein induktiv gekoppeltes Argonplasma.

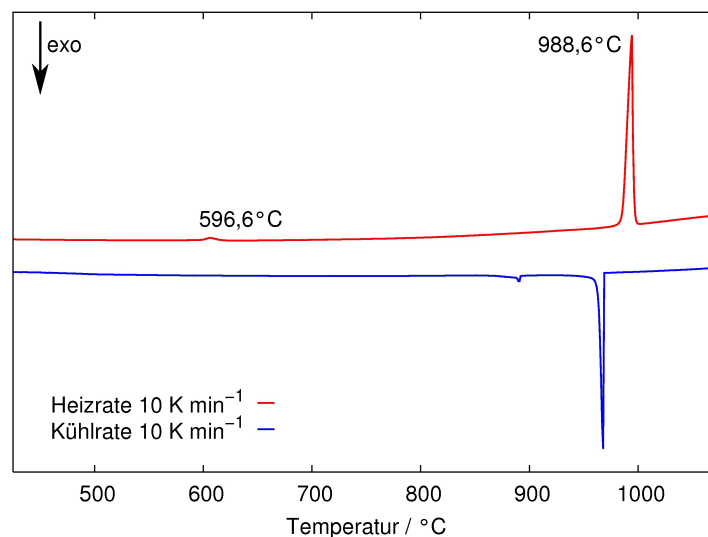


Abbildung 9.10: Differenz-Thermoanalyse (DTA) von CaGa_2 . Aufheizkurve in Rot und Abkühlkurve in Blau mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min .

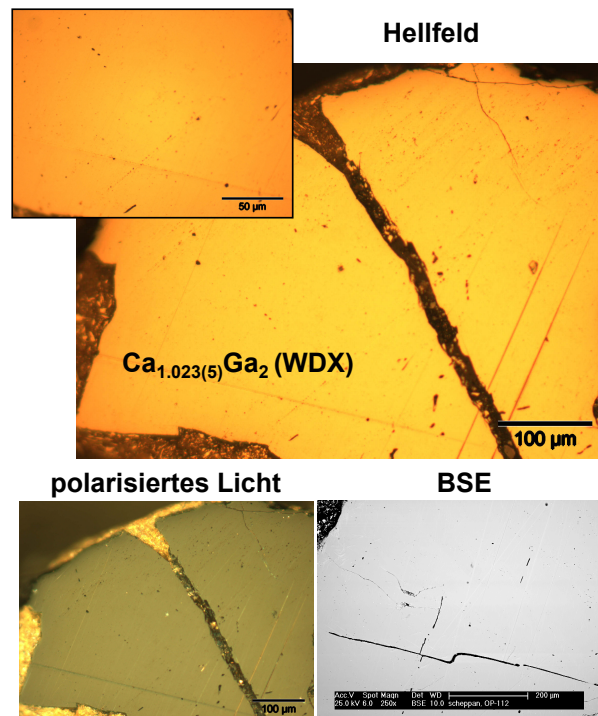


Abbildung 9.11: Metallographische Untersuchungen an $CaGa_2$.

Zur Analyse der Proben werden die spezifischen Emissionslinien der Elemente verwendet. Die Ma.-% Gehalte an Ca und Ga sind mit den Werten aus der WDXS-Analyse innerhalb der dreifachen Standardabweichung (3σ) konsistent (Tab. 9.28) und lassen sich auf eine Zusammensetzung von $Ca_{1.022(4)}Ga_2$ zurückrechnen.

Tabelle 9.28: Ca- und Ga-Gehalte für $CaGa_2$ berechnet anhand der nominellen Zusammensetzung (Theorie) bzw. bestimmt durch ICP-OES und WDXS-Messungen.

	Ma.-% Theorie	Ma.-% ICP-OES	Ma.-% WDXS	At.-% Theorie	At.-% WDXS
Ca	22,32	$22,70 \pm 0,07$	$22,73 \pm 0,08$	33,33	$33,9 \pm 0,1$
Ga	77,68	$77,32 \pm 0,56$	$77,27 \pm 0,08$	66,67	$66,2 \pm 0,1$

9.3.3 WDXS-Analysen zu $Ca_{1-x}Ga_{2+3x}$

Siehe nächste Seite (Tab. 9.29).

Tabelle 9.29: Ca- und Ga-Gehalte anhand der nominellen Probenzusammensetzung der Einwaage (Zus. lt. Einwaage, Soll) sowie aus WDXS-Messungen an einphasigen Proben von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ des 880 °C, 750 °C bzw. 500 °C Präparationsansatzes. In Klammern ist die Standardabweichung aus den WDXS-Analysen gegeben. Zudem ist die Differenz der WDXS- und Soll-Werte der Ca- bzw. Ga-Gehalte als Absolutwert und in Prozent gegeben.

x -Wert	Zus. lt. Einwaage, Soll		WDXS-Analyse		Diff. (WDXS – Soll)				
	At.-% Ca	At.-% Ga	At.-% Ca	At.-% Ga	Ca	Ga			
				x -Wert	Ca <td>Ga <td>/%</td> </td>	Ga <td>/%</td>	/%		
$T = 880\text{ °C}$									
0.056	30,34	69,66	30,27(20)	69,73(20)	0.057(4)	-0,07	-0,23	0,07	0,10
0.069	29,69	70,31	30,32(25)	69,68(25)	0.056(5)	0,63	2,13	-0,63	-0,90
$T = 750\text{ °C}$									
0.069	29,69	70,31	29,60(16)	70,40(16)	0.070(3)	-0,09	-0,30	0,09	0,13
0.082	29,02	70,98	28,88(30)	71,12(30)	0.085(6)	-0,14	-0,49	0,14	0,20
0.100	28,12	71,88	28,08(49)	71,92(49)	0.101(10)	-0,04	-0,14	0,04	0,05
0.110	27,65	72,35	27,31(77)	72,69(77)	0.107(2)	-0,34	-1,24	0,34	0,48
0.115	27,42	72,58	27,56(10)	72,44(10)	0.112(2)	0,14	0,53	-0,14	-0,20
$T = 500\text{ °C}$									
0.069	29,69	70,31	29,65(15)	70,35(15)	0.069(3)	-0,04	-0,13	0,04	0,06
0.082	29,02	70,98	28,80(27)	71,20(27)	0.086(5)	-0,22	-0,74	0,22	0,30
0.091	28,57	71,43	28,62(12)	71,38(12)	0.090(2)	0,05	0,18	-0,05	-0,07
0.100	28,12	71,88	28,09(18)	71,91(18)	0.101(4)	-0,03	-0,10	0,03	0,04
0.110	27,65	72,35	27,23(23)	72,77(23)	0.119(5)	-0,42	-1,54	0,42	0,59

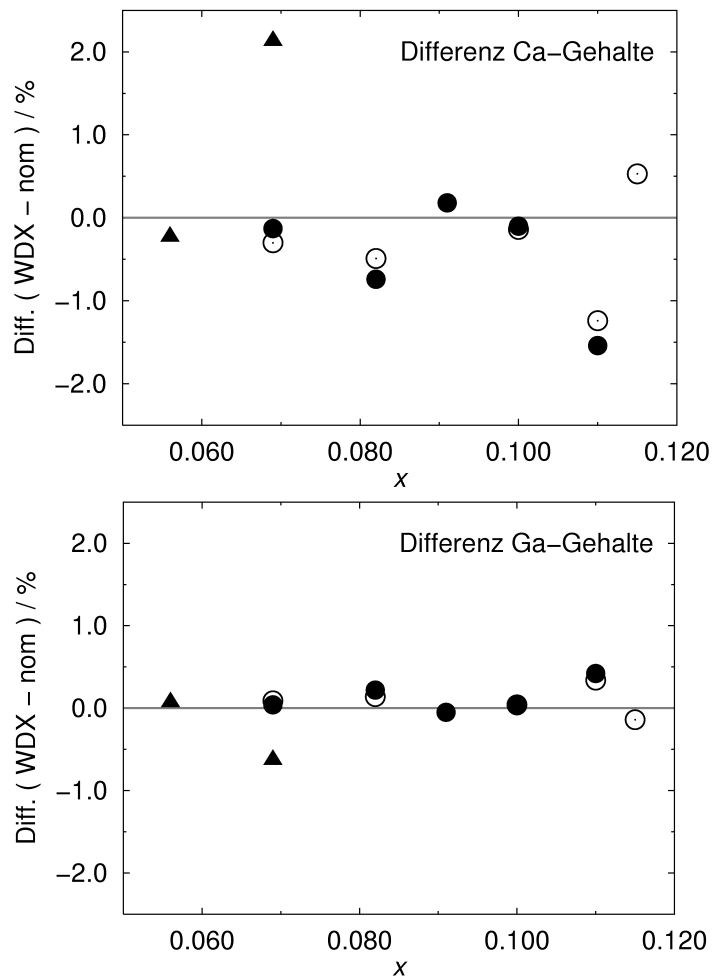


Abbildung 9.12: Auftragung der Differenzen von experimenteller Bestimmung (WDX) zu Erwartung anhand der nominellen Zusammensetzung für Ca- und Ga-Gehalte von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ -Proben des 880 °C (Dreiecke), 750 °C (nicht ausgefüllte Kreise) bzw. 500 °C (ausgefüllte Kreise) Präparationsansatzes.

9.3.4 χ -abhängige $^{69,71}\text{Ga}$ -NMR-Messungen

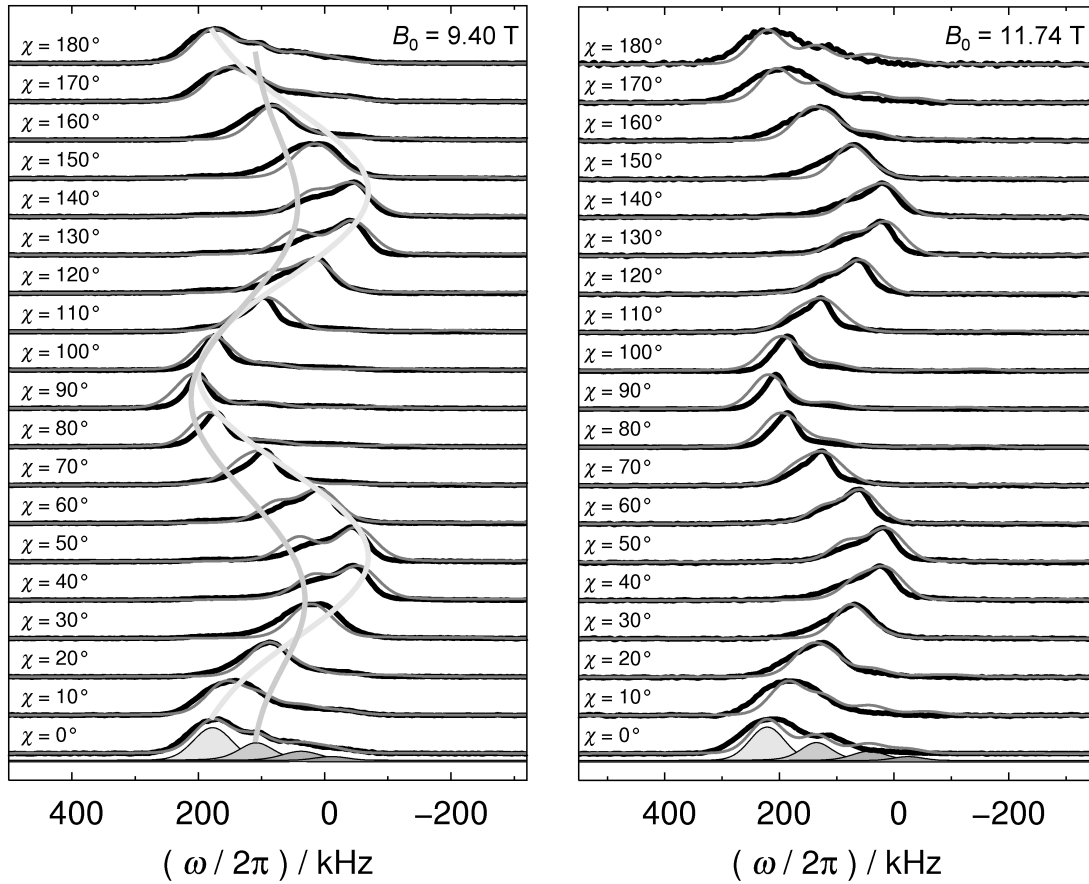


Abbildung 9.13: Orientierungsabhängige ^{71}Ga -NMR-Signale des Zentralüberganges von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.082$. In Schwarz sind die experimentellen Daten und in Grau die Anpassungen dargestellt. Hell- bzw. dunkelgraue Linien zeigen den Verlauf der Signalmaxima von Ga(3b) bzw. Ga(3b') in Abhängigkeit der Probenorientierung.

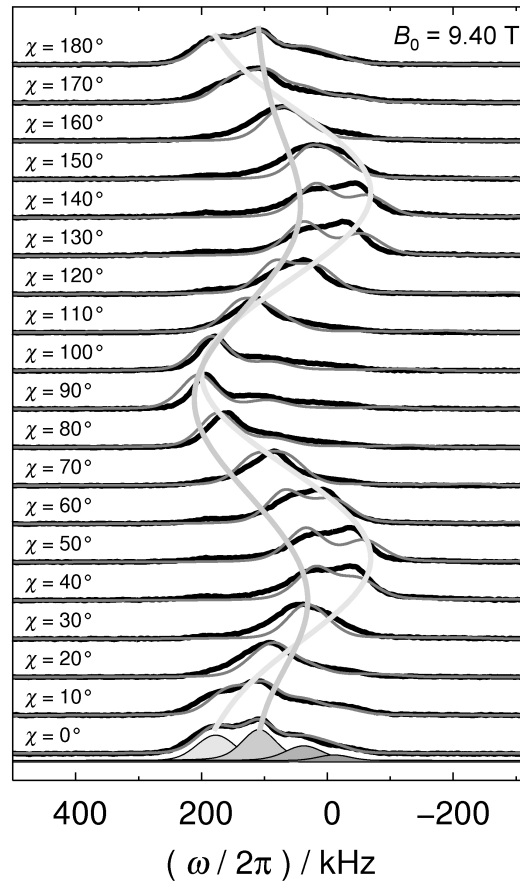
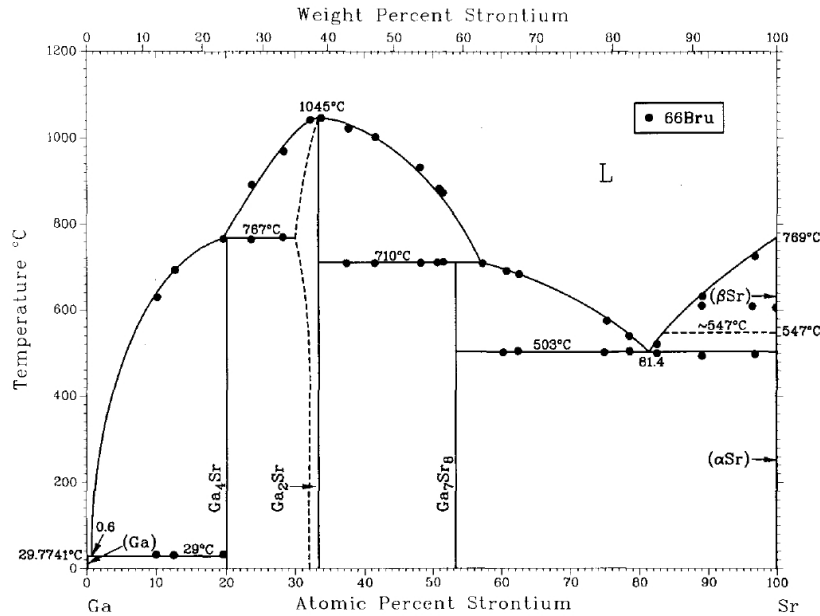
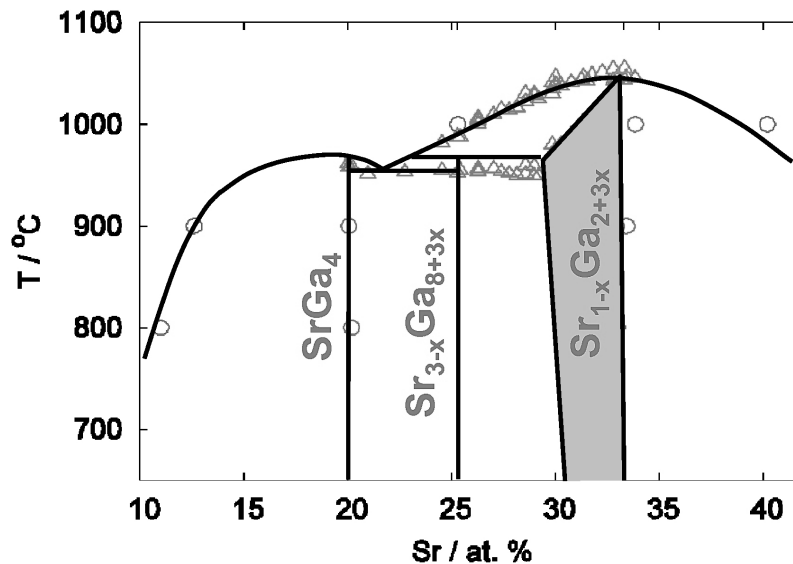


Abbildung 9.14: Orientierungsabhängige ^{71}Ga -NMR-Signale des Zentralüberganges von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.100$. In Schwarz sind die experimentellen Daten und in Grau die Anpassungen dargestellt. Hell- bzw. dunkelgraue Linien zeigen den Verlauf der Signalmaxima von Ga(3b) bzw. Ga(3b') in Abhängigkeit der Probenorientierung.

9.4 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ (Anhang)



(a) Itkin *et al.* (1992) fassen die intermetallischen Phasen Sr_8Ga_7 , SrGa_2 sowie SrGa_4 zusammen [105].



(b) Haarmann *et al.* berichten im Ga-reichen Bereich mit $\geq 66,67$ At.-% Ga über die intermetallischen Phasen $\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $0.0 \leq x \leq 0.056$ [98] sowie $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit $x = 0.15$ [101].

Abbildung 9.15: Zusammenstellung der Phasendiagramme des Systems Sr–Ga.

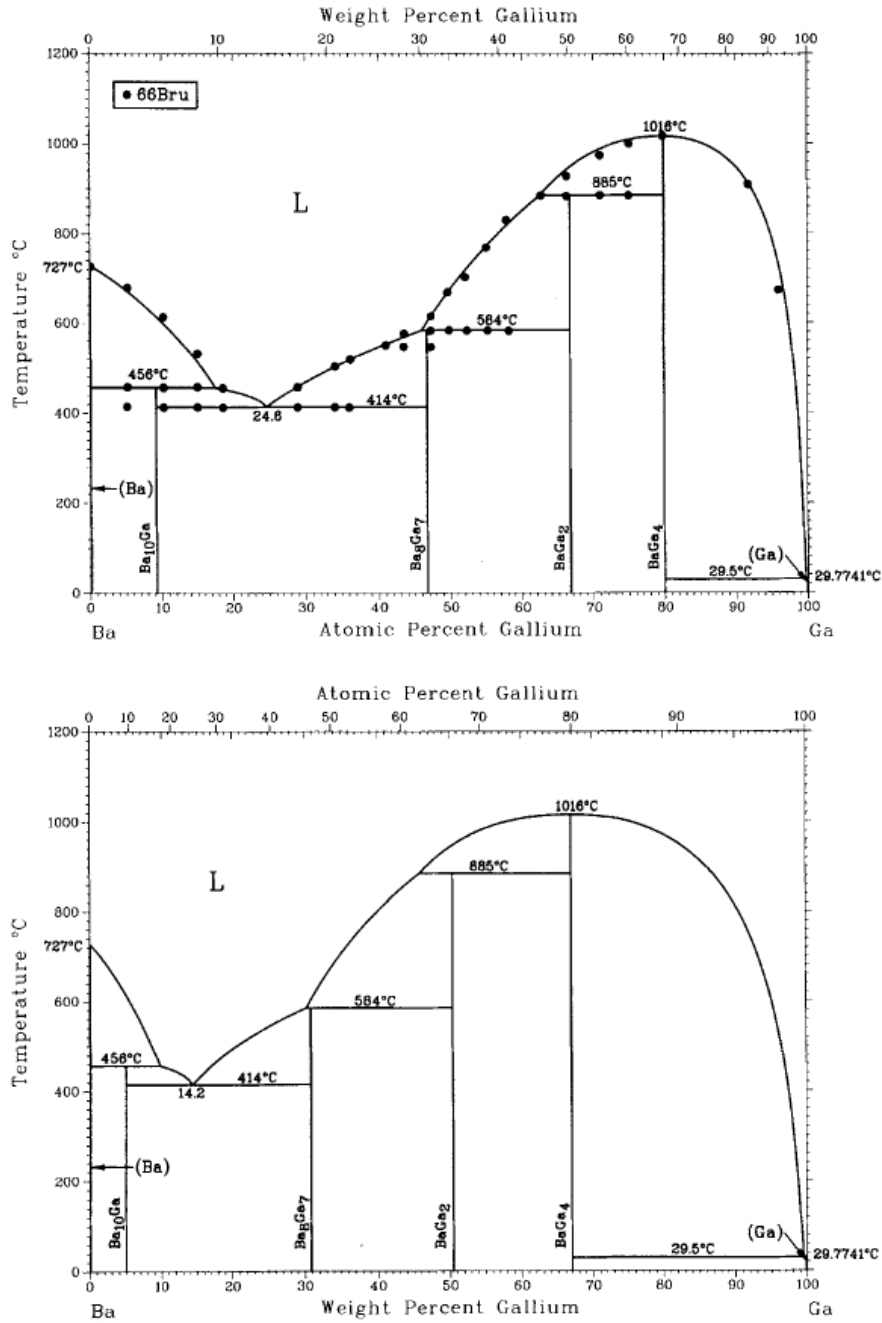


Abbildung 9.16: Das Phasendiagramm Ba–Ga nach Itkin *et al.* (1991) mit den intermetallischen Phasen $Ba_{10}Ga$, Ba_8Ga_7 , $BaGa_2$ sowie $BaGa_4$ [106].

9.4.1 Mittlere Abstände von Substitutionszentren

Der Anschaulichkeit halber ist hinsichtlich einer Erläuterung der Abstände von Erdalkalimetall-Substitutionszentren eine Unterscheidung der Formulierung der allgemeinen Summenformel $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ sinnvoll. Hierbei wird neben dem x -Wert eine Variable $x' = 1 - x$ verwendet. Dies erlaubt eine eindeutige Unterscheidung der beiden Szenarien einer Substitution von Ba-Atomen in SrGa_2 bzw. von Sr-Atomen in BaGa_2 , wobei stets von geringen Bereichen an Substitution bis hin zu einer fünfzig prozentigen Substitution ausgegangen wird. In Bezug auf die im Rahmen der Untersuchungen hergestellten Proben kann der erste Fall somit als $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $0.025 \leq x \leq 0.5$ beschrieben werden, wobei Substitutionszentren von Ba-Atomen in eine SrGa_2 -Matrix eingebracht werden. Der zweite Fall lässt sich entsprechend als $\text{Sr}_{x'}\text{Ba}_{1-x'}\text{Ga}_2$ mit $0.025 \leq x' \leq 0.5$ formulieren und schildert das Szenario einer Substitution von Sr-Atomen in eine BaGa_2 -Matrix.

Der Kehrwert des x - bzw. x' -Wertes gibt die notwendige Verdünnung an, um einen entsprechenden Substitutionsgrad zu erreichen (Tab. 9.30). Der Zahlenwert kann als die notwendige Vervielfachung der Elementarzelle der Basisstruktur verstanden werden und entspricht somit auch der Summe der Erdalkalimetallatome in der vergrößerten Elementarzelle. Daraus lässt sich das Verhältnis von Sr- zu Ba-Atomen über $\frac{1}{x}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2)$ bzw. $\frac{1}{x'}(\text{Sr}_{1-x'}\text{Ba}_{x'}\text{Ga}_2)$ ermitteln. Da es sich bei den Mischkristallen um dreidimensionale Strukturen handelt wird durch Multiplikation der dritte Wurzel des x - bzw. x' -Kehrwertes $\sqrt[3]{\frac{1}{x}}$ bzw. $\sqrt[3]{\frac{1}{x'}}$ mit den Gitterparametern a und c der Abstand zu einem nächsten Substitutionszentrum erhalten. Die Erdalkaliatome in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ sind in der (001)-Ebene von sechs sowie entlang [001] von zwei Nachbarn in gleichen interatomaren Abständen koordiniert. Unter Einbeziehen dieser Faktoren lässt sich der mittlere Abstand der Substitutionszentren berechnen:

$$\bar{d} = \frac{\sqrt[3]{\frac{1}{x}} \cdot (6a + 2c)}{8} \quad \text{bzw.} \quad \bar{d} = \frac{\sqrt[3]{\frac{1}{x'}} \cdot (6a + 2c)}{8} . \quad (9.1)$$

Tabelle 9.30: Mittlere Abstände \bar{d} der Substitutionszentren in $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ mit $0.025 \leq x \leq 0.975$. Die Berechnungen erfolgten anhand des Substitutionsgrades x bzw. $x' = 1 - x$ und unter Verwendung der Gitterparameter a und c . Der Anschaulichkeit halber ist anhand der Formelschreibweisen der Mischkristallreihe zwischen Ba-Substitutionszentren in einer $SrGa_2$ -Matrix für $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ bzw. Sr-Substitutionszentren in einer $BaGa_2$ -Matrix für $Sr_{x'}Ba_{1-x'}Ga_2$ unterschieden. Für weitere Erläuterungen siehe Text.

$Sr_{1-x}Ba_xGa_2$					
x	$\frac{1}{x}$	Sr	:	Ba	$\bar{d} = \frac{\sqrt[3]{\frac{1}{x} \cdot (6a+2c)}}{8} / \text{\AA}$
0.025	40,00	39,00	:	1,00	15,20
0.050	20,00	19,00	:	1,00	12,08
0.075	13,33	12,33	:	1,00	10,56
0.1	10,00	9,00	:	1,00	9,60
0.2	5,00	4,00	:	1,00	7,63
0.3	3,33	2,33	:	1,00	6,69
0.4	2,50	1,50	:	1,00	6,10
0.5	2,00	1,00	:	1,00	5,68
$Sr_{x'}Ba_{1-x'}Ga_2$					
x'	$\frac{1}{x'}$	Sr	:	Ba	$\bar{d} = \frac{\sqrt[3]{\frac{1}{x'} \cdot (6a+2c)}}{8} / \text{\AA}$
0.5	2,00	1,00	:	1,00	5,68
0.4	2,50	1,00	:	1,50	6,14
0.3	3,33	1,00	:	2,33	6,78
0.2	5,00	1,00	:	4,00	7,79
0.1	10,00	1,00	:	9,00	9,84
0.075	13,33	1,00	:	12,33	10,86
0.050	20,00	1,00	:	19,00	12,44
0.025	40,00	1,00	:	39,00	15,69

9.4.2 Metallographische Untersuchungen

Metallographische Untersuchungen wurden an Proben von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.1, 0.5, 0.6, 0.9, 0.925, 0.950, 0.975$ sowie 1.0 aus Präparationsansätzen nach den Methoden (A) bis (D) durchgeführt (Kap. 6.1, S. 99). Tabelle 9.31 sowie Abbildung 9.17 fassen die Auswertungen der EDXS-Analysen dieser Proben zusammen (Kap. 2.4.2, S. 13). Im Folgenden wird die Auswertung nochmals im Detail erläutert und interpretiert.

Die At.-% Gehalte an Sr, Ba bzw. Ga von in der Regel drei bis fünf Messpunkten und/oder -feldern der EDXS-Messungen wurden zunächst in Bezug auf die allgemeine Summenformel $\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Ga}_c$ separat zusammengefasst und hinsichtlich des Verhältnisses ($a + b = 1$) normiert. Anhand der erhaltenen Zusammensetzungen erfolgte die Berechnung eines Mittelwertes sowie einer Standardabweichung für die Sr-, Ba- bzw. Ga-Gehalte. Für die Angabe eines Fehlers der stöchiometrischen Faktoren der Summenformel wurden neben der zuvor erläuterten Rechnung zudem die Nettointensitäten der Elemente mit deren Hintergrundrauschen sowie des resultierenden internen Fehlers der Messung einbezogen. Die Angabe einer fehlerbehafteten zweiten Nachkommastelle für die Faktoren ist im Rahmen der standardlos durchgeführten EDXS-Messungen vertrauenswürdig.

Eine Auftragung der somit berechenbaren Differenz von experimentell bestimmten zu nominellen Gehalten an Sr, Ba bzw. Ga zeigt deutlich, dass:

- eine sehr gute Bestimmung der Sr- und Ba-Gehalte im Bereich kleiner x -Werte (SrGa_2 -Matrix) bzw. großer x -Werte (BaGa_2 -Matrix) möglich ist (Abb. 9.17, links oben und mittig).
- die Bestimmung geringer Sr-Gehalte in der BaGa_2 -Matrix durch EDXS-Messungen möglich ist, jedoch zu positiven Abweichungen (größere Anteile) von 25 – 80 % in Bezug auf die Erwartung anhand der nominellen Zusammensetzung führt (Abb. 9.17, links oben).
- die Bestimmung geringer Ba-Gehalte in der SrGa_2 -Matrix durch EDXS-Messungen möglich ist, jedoch zu negativen Abweichungen (kleinere Anteile) von 3 – 50 % in Bezug auf die Erwartung anhand der nominellen Zusammensetzung führt (Abb. 9.17, links mittig).

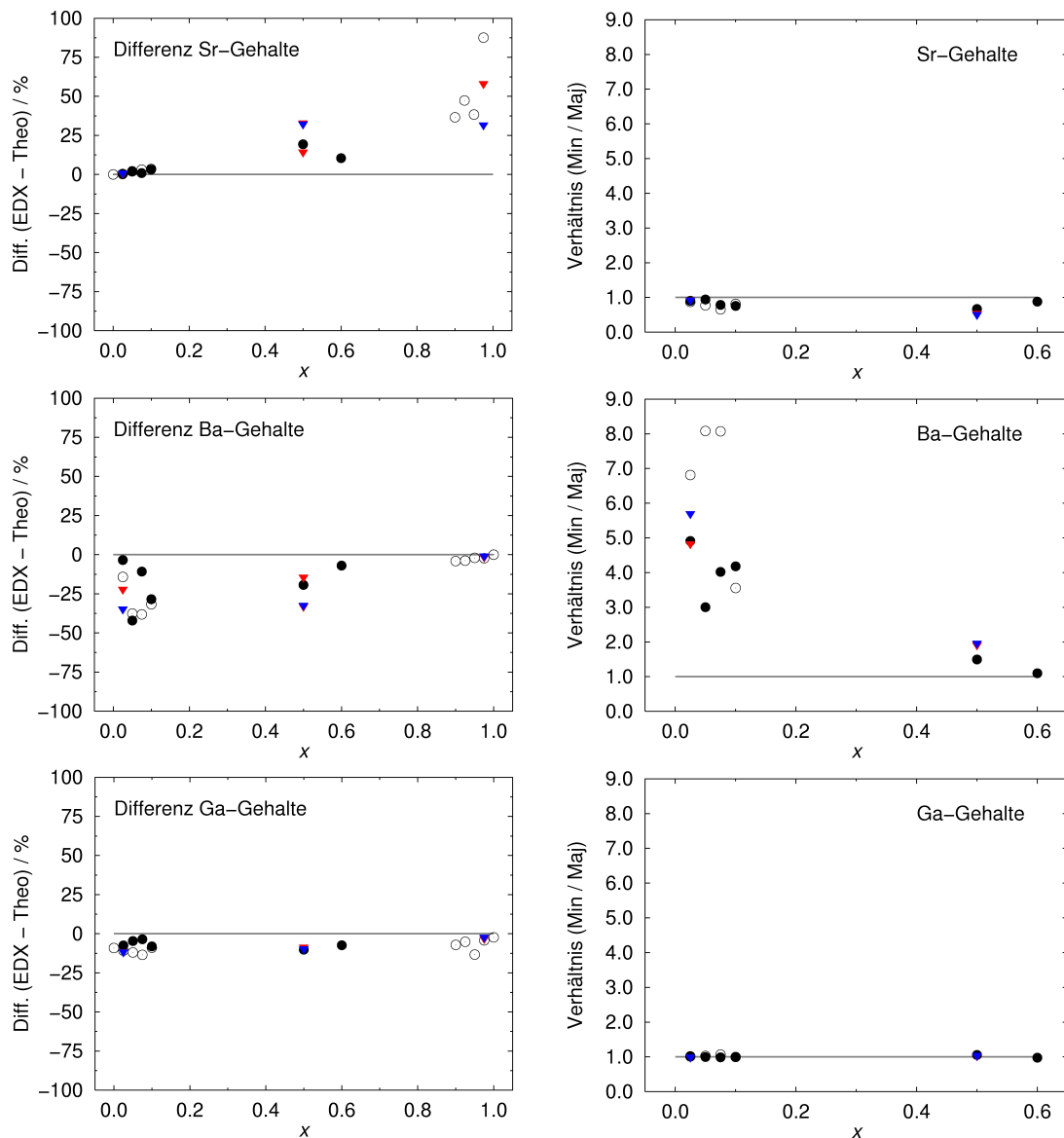


Abbildung 9.17: (Links) Differenz (Diff.) zwischen den Elementgehalten (Sr, Ba bzw. Ga von oben nach unten) aus EDXS-Analysen (EDX) und nomineller Zusammensetzung (Theo) für $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ mit verschiedenen Zusammensetzungen. (Rechts) Verhältnis der Elementgehalten aus EDXS-Analysen der Minoritäts- (Min) bzw. Majoritätsphase (Maj) in $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ mit $0.025 \leq x \leq 0.6$. Die grau eingezeichneten Linien entsprechen keinerlei Unterschieden (links) bzw. identischer Verhältnisse (rechts). Datenpunkte von Proben nach Syntheseweg A und B sind mit nicht-ausgefüllten bzw. ausgefüllten schwarzen Kreisen dargestellt. Proben nach Syntheseweg C und D mit ausgefüllten roten bzw. blauen Dreiecken.

- für nominelle Zusammensetzungen von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.5$ und $x = 0.6$ die ermittelten Sr-Gehalte zwischen 10 – 25 % positiv (größerer Anteil) sowie die Ba-Gehalte zwischen 5 – 25 % negativ (kleinere Anteile) in Bezug auf die Erwartungen anhand der nominellen Zusammensetzung abweichen (Abb. 9.17, links oben und mittig).
- die Bestimmung der Ga-Gehalte von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ für alle Zusammensetzungen zwischen 2 – 20 % negative (kleinere Anteile) Abweichungen in Bezug auf die Erwartungen anhand der nominellen Zusammensetzungen aufweist (Abb. 9.17, links unten). Diese Abweichungen sind aufgrund der Normierung auf die Sr- und Ba-Gehalte ($\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Ga}_c$ mit $a + b = 1$) als systematischer Fehler der standardlosen EDXS-Messungen anzusehen.
- die unterschiedlichen Synthesewege keinen signifikanten Einfluss auf die zuvor diskutierten Abweichungen der experimentell bestimmten Elementgehalte besitzen.

Rückstreuielektronenaufnahmen der Schiffe von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $0.025 \leq x \leq 0.6$ zeigen teilweise helle Streifen mit stark diffusen Übergängen, die höchstwahrscheinlich auf ein unvollständig eingestelltes thermodynamisches Gleichgewicht der Proben zurückzuführen sind. Im Rahmen gezielter EDXS-Messungen wurde die den Kontrast hervorrufende Zusammensetzung der Probenbereiche untersucht. Tabelle 9.31 fasst diese Bereiche als Minoritätsphase (Min) zusammen. Die Auswertung der bestimmten Elementgehalte wurde in gleicher Weise wie für die bisher diskutierte Majoritätsphase (Maj) durchgeführt. Da nur in wenigen Fällen mehr als ein Messpunkt bzw. -feld hinsichtlich der Minoritätsphase ausgewählt wurde, ist die Angabe eines Fehlers für deren stöchiometrische Faktoren der Summenformel nur für $x = 0.1, 0.5$ sowie 0.6 möglich (Tab. 9.31).

Für eine Auswertung dieser Daten wurde stets das Verhältnis der stöchiometrischen Faktoren von Min/Maj für die Sr, Ba bzw. Ga-Gehalte gebildet (Tab. 9.31, Abb. 9.17, rechts). Es wird deutlich, dass für alle Proben von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$, in denen die Nebenphase metallographisch ausgemacht werden konnte, deren Ga-Gehalte mit denen der Majoritätsphase identisch sind (Abb. 9.17, rechts unten). Die Sr-Gehalte liegen nahe bei einem Verhältnis von Min/Maj ≈ 1 und sind somit

ebenfalls ähnlich denen der Hauptphase (Abb. 9.17, rechts oben). Auffällig ist hingegen ein höherer Ba-Gehalt der diffus separierten Nebenphase für $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ mit $0.025 \leq x \leq 0.1$ (Abb. 9.17, rechts mittig).

Offensichtlich ist es mit Hilfe der metallographischen Untersuchungen möglich, einen partiell unvollständigen Einbau der größeren Ba-Atome in die $SrGa_2$ -Matrix anhand der Kontrastunterschiede der Rückstreuelektronenaufnahmen sowie EDXS-Daten festzustellen. Sowohl Röntgenpulver- als auch DTA-Daten lassen hierzu keine Rückschlüsse zu. Ein diffusionskontrollierter Einbau der Sr-Atome in die $BaGa_2$ -Matrix ist hingegen für $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$ mit $x \geq 0.6$ im Rahmen der angewandten Synthesewege ohne Probleme möglich.

Tabelle 9.31: Zusammensetzungen von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ aus EDXS-Analysen. Anhand des x -Wertes sind für die Elemente Sr, Ba bzw. Ga (Element) nominelle Zusammensetzungen gegeben (Theo). Unterschiedliche Synthesewege (Präp.) für Proben gleicher Zusammensetzung sind mit (A) - (D) gekennzeichnet und finden sich in Kapitel 6.1 erläutert. Die Zusammensetzung der Hauptphase (Maj) und insofern vorhanden der Nebenphase (Min) sind mit einfacher Standardabweichung in Klammern angegeben. Das Verhältnis der stöchiometrischen Faktoren von Haupt- zu Nebenphase ist für jedes Element in der Spalte Verhältnis (Min/Maj) dargestellt. Die prozentuale Abweichung zwischen den experimentellen (EDX) zu theoretischen (Theo) Werten ist in der Spalte (EDX–Theo)-Diff gegeben. Positive Werte (+) zeigen auf, um wieviel der experimentell ermittelte Wert im Vergleich zur Theorie größer ist und umgekehrt für negative Werte (–).

x -Wert	Element	Theo	EDX	EDX	Verhältnis	(EDX–Theo)
Präp.			Maj	Min	Min / Maj	Diff / %
Index						
0.0	Sr	1.00	1.00(1)	–	–	$\pm 0,00$
(A)	Ba	0.00	–	–	–	–
SL-362	Ga	2.00	1.82(1)	–	–	–9,11
0.025	Sr	0.975	0.98(1)	0.85	0,87	+0,36
(A)	Ba	0.025	0.02(1)	0.15	6,81	–14,2
SL-378	Ga	2.000	1.78(2)	1.80	1,01	–10,9
0.025	Sr	0.975	0.98(1)	0.88	0,90	+0,09
(B)	Ba	0.025	0.02(1)	0.12	4,91	–3,45
SL-378b	Ga	2.000	1.85(1)	1.90	1,02	–7,44
0.025	Sr	0.975	0.98(1)	0.91	0,92	+0,57
(C)	Ba	0.025	0.02(1)	0.09	4,83	–22,1

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 9.31 – Fortsetzung der vorherigen Seite

x -Wert Präp. Index	Element	Theo	EDX Maj	EDX Min	Verhältnis Min / Maj	(EDX–Theo) Diff / %
SL-501	Ga	2.000	1.77(2)	1.75	1,00	–11,5
0.025 (D)	Sr Ba	0.975 0.025	0.98(1) 0.02(1)	0.91 0.09	0,92 5,70	+0,89 –34,7
SL-502	Ga	2.000	1.77(2)	1.76	1,00	–11,6
0.050 (A)	Sr Ba	0.950 0.050	0.97(1) 0.03(1)	0.75 0.25	0,77 8,08	+1,98 –37,6
SL-379	Ga	2.000	1.76(2)	1.81	1,03	–12,0
0.050 (B)	Sr Ba	0.950 0.050	0.97(1) 0.03(1)	0.91 0.09	0,94 3,00	+2,21 –42,1
SL-379b	Ga	2.000	1.91(2)	1.90	1,00	–4,6
0.075 (A)	Sr Ba	0.925 0.075	0.95(1) 0.05(1)	0.63 0.37	0,66 8,07	+3,09 –38,2
SL-380	Ga	2.000	1.73(4)	1.85	1,07	–13,5
0.075 (B)	Sr Ba	0.925 0.075	0.93(3) 0.07(3)	0.73 0.27	0,78 4,02	+0,87 –10,8
SL-380b	Ga	2.000	1.93(5)	1.90	0,99	–3,54
0.10 (A)	Sr Ba	0.90 0.10	0.93(1) 0.07(1)	0.76 0.24	0,81 3,56	+3,52 –31,7
SL-363	Ga	2.00	1.82(4)	1.81	1,00	–8,91
0.10 (B)	Sr Ba	0.90 0.10	0.93(1) 0.07(1)	0.70(3) 0.30(3)	0,75 4,18	+3,16 –28,5
SL-363b	Ga	2.00	1.84(3)	1.83(2)	1,00	–8,09
0.50 (B)	Sr Ba	0.50 0.50	0.60(2) 0.40(2)	0.40(5) 0.60(5)	0,67 1,49	+19,3 –19,3

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 9.31 – Fortsetzung der vorherigen Seite

x -Wert Präp. Index	Element	Theo	EDX Maj	EDX Min	Verhältnis Min / Maj	(EDX–Theo) Diff / %
SL-367b	Ga	2.00	1.80(4)	1.90(3)	1,06	–10,2
0.50 (C)	Sr Ba	0.50	0.57(1)	–	–	+14,4 –14,4
VP-18	Ga	2.00	1.83(1)	–	–	–8,53
0.50 (C)	Sr Ba	0.50	0.67(2)	0.36(3)	0,54	+33,0 –33,0
VP-19	Ga	2.00	1.81(2)	1.87(1)	1,03	–9,60
0.50 (D)	Sr Ba	0.50	0.66(2)	0.34	0,51	+32,3 –32,3
SL-500	Ga	2.00	1.81(1)	1.88	1,04	–9,66
0.60 (B)	Sr Ba	0.40	0.44(5)	0.39(1)	0,88	+10,4 –6,96
SL-368b	Ga	2.00	1.85(5)	1.81(2)	0,98	–7,35
0.90 (A)	Sr Ba	0.10	0.14(2)	–	–	+36,6 –4,06
SL-371	Ga	2.00	1.86(8)	–	–	–7,10
0.925 (A)	Sr Ba	0.075	0.11(2)	–	–	+47,4 –3,84
SL-381	Ga	2.000	1.90(3)	–	–	–5,17
0.950 (A)	Sr Ba	0.050	0.07(1)	–	–	+38,3 –2,02
SL-382	Ga	2.000	1.7(4)	–	–	–13,3
0.975 (A)	Sr Ba	0.025	0.05(1)	–	–	+87,6 –2,25

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 9.31 – Fortsetzung der vorherigen Seite

x -Wert Präp. Index	Element	Theo	EDX Maj	EDX Min	Verhältnis Min / Maj	(EDX–Theo) Diff / %
SL-383	Ga	2.000	1.92(4)	–	–	–4,24
0.975 (C)	Sr Ba	0.025 0.975	0.04(1) 0.96(1)	– –	– –	+58,2 –1,49
SL-497	Ga	2.000	1.94(3)	–	–	–3,04
0.975 (D)	Sr Ba	0.025 0.975	0.03(1) 0.97(1)	– –	– –	+31,7 –0,81
SL-498	Ga	2.000	1.96(3)	–	–	–2,14
1.00 (A)	Sr Ba	0.00 1.00	– 1.00(1)	– –	– –	– $\pm 0,00$
SL-372	Ga	2.00	1.95(3)	–	–	–2,29

9.5 $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$, $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ und $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ (Anhang)

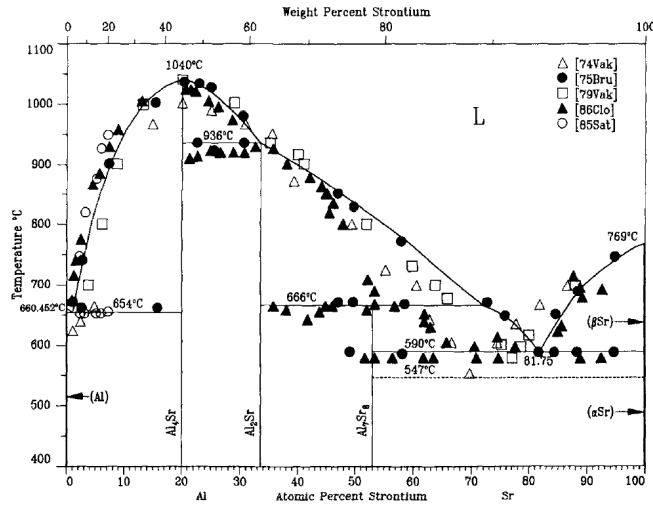


Abbildung 9.18: Das Phasendiagramm Sr–Al nach Alcock *et al.* (1989) mit den intermetallischen Phasen Sr_3Al_7 , SrAl_2 sowie SrAl_4 [115].

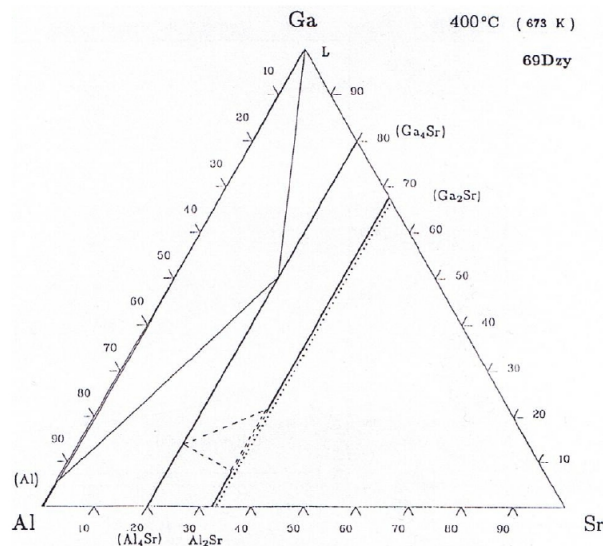


Abbildung 9.19: Das ternäre Phasendiagramm des Systems Sr–Al–Ga nach Dzyana *et al.* (1969) [116].

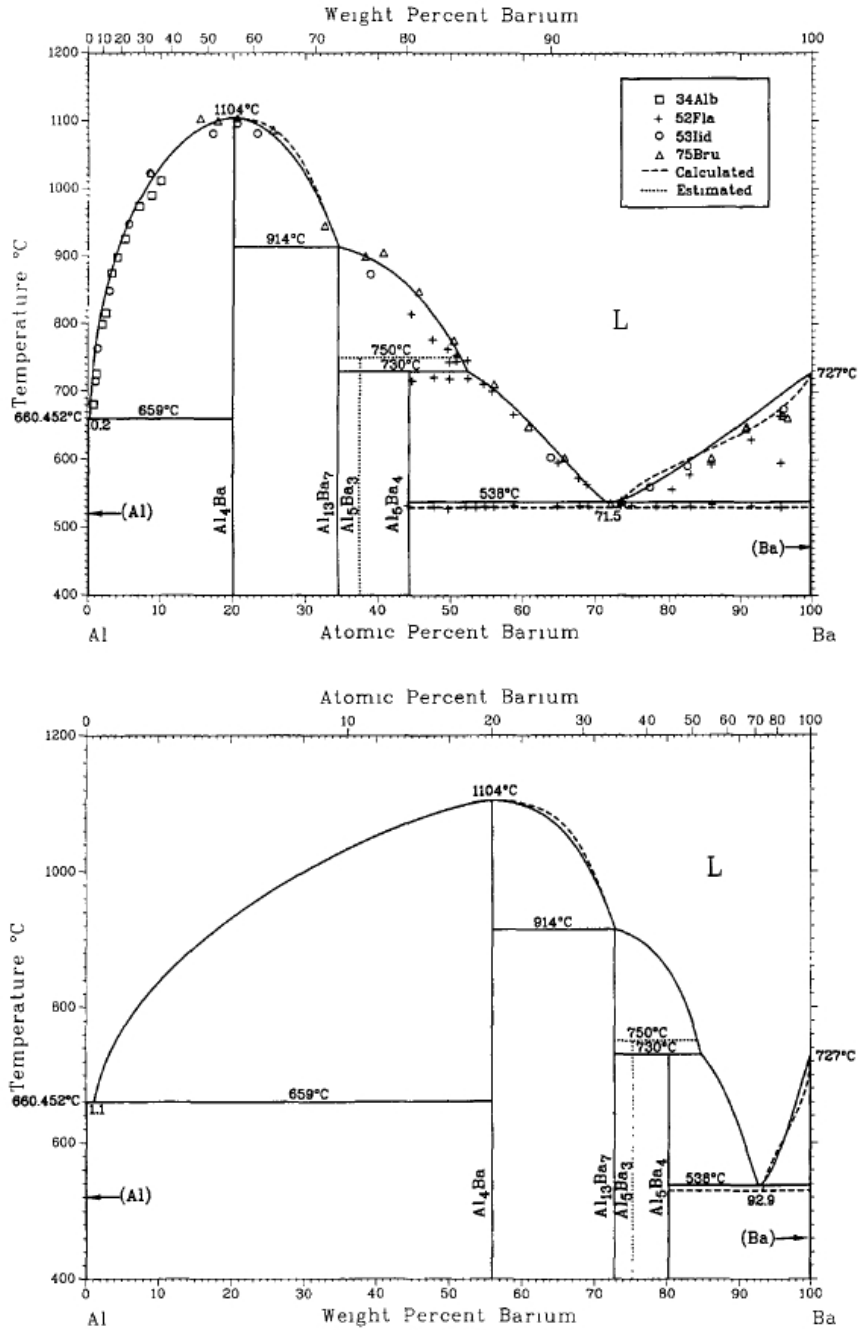


Abbildung 9.20: Das Phasendiagramm Ba–Al nach Itkin *et al.* (1993) mit den intermetallischen Phasen Ba_4Al_5 , Ba_3Al_5 , Ba_7Al_{13} sowie $BaAl_4$ [35].

9.6 Gitterparameterbestimmungen

Dieses Kapitel fasst die aus Einzelreflexprofilanpassungen der Röntgenpulverdaten erhaltenen Reflexmaximalisten (Kap. 2.2.2, S. 10) von Proben der intermetallischen Phasen

	<i>siehe Anhang</i>	<i>Vergleich Hauptteil</i>
$\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$	Kap. 9.6.1, S. 255	Kap. 5.2, S. 55
$\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$	Kap. 9.6.2, S. 293	Kap. 5.3, S. 87
$\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$	Kap. 9.6.3, S. 297	Kap. 6.2.1, S. 100
$\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$	Kap. 9.6.4, S. 322	Kap. 7.2.1, S. 123
$\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$	Kap. 9.6.5, S. 337	Kap. 7.2.2, S. 126
$\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$	Kap. 9.6.6, S. 353	Kap. 7.2.2, S. 126

zusammen. In tabellarischen Zusammenstellungen sind die entsprechend zugewiesenen *hkl*-Indizes aufgeführt und Reflexe des internen Standards LaB_6 gekennzeichnet. Die Tabellenbeschriftungen beinhalten die Probenzusammensetzung inklusive des jeweiligen Probenindex sowie die erhaltenen Gitterparameter.

Des Weiteren sind einführend für die zuvor genannten intermetallischen Phasen kurze Erläuterungen zur Phasenanalyse der Röntgenpulverdiffraktogramme sowie tabellarische Übersichten der Probenindizes, nominellen Zusammensetzungen, Gitterparameter sowie teilweise des Elementarzellenvolumens angegeben.

9.6.1 Gitterparameter von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben zu $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ wurden zunächst hinsichtlich Ein- bzw. Mehrphasigkeit geprüft. Hierfür wurden anhand bekannter sowie im Rahmen dieser Arbeit ermittelter Kristallstrukturmodelle zu intermetallischen Phasen des Ga-reichen Bereichs des Phasendiagrammes Ca–Ga (Abb. 9.5, S. 213) Röntgenpulverdiffraktogramme berechnet. Hinsichtlich einer Zuweisung von Haupt- und Nebenphasenreflexen erfolgte ein Abgleich der Reflexlagen- und intensitäten der berechneten und experimentell erhaltenen Röntgenpulverdaten.

Gitterparameterbestimmungen einphasiger Proben von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ bzw. von Proben, in denen $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ die Hauptphase ist, erfolgten über ein Zuweisen der Reflexlagen der Messung anhand der berechneten Röntgenpulverdiffraktogramme basierend auf den Basis (BS)- bzw. Überstrukturmodellen (ÜS) zu $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ dieser Arbeit (Kap. 5.2.1, S. 57) sowie des internen Standards LaB_6 [54, 119].

Im Rahmen dieser Auswertungen wurden Kristallstrukturmodelle zu folgenden intermetallischen Phasen des Ga-reichen Bereichs des Phasendiagrammes Ca–Ga verwendet:

- $\text{CaGa}_2^{\text{TT}}$ [12, 38, 39]
- $\text{CaGa}_2^{\text{HT}}$ [12]
- $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}^{\text{BS}}$ (Kap. 5.2.1, S. 57)
- $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}^{\text{ÜS}}$ (Kap. 5.2.1, S. 57)
- Ca_3Ga_8 [38]
- $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ (Kap. 5.3.1, S. 88) [92]

Tabelle 9.32: Probenindizes, Ga-Gehalte, x -Werte der nominellen Zusammensetzung und Gitterparameter a und c der Basisstruktur in Raumgruppe $P6/mmm$ von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ -Proben des 880 °C, 750 °C bzw. 500 °C Präparationsansatzes. In Klammern ist die einfache Standardabweichung angegeben. Der x -Wert von mehrphasigen Proben ist in Anführungszeichen gesetzt.

Index	At.-% Ga	x	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$
$T = 880^\circ\text{C}$				
OP-170s	69,23	„0.048“	4,3162(2)	4,3131(4)
OP-172s	69,66	0.056	4,3164(1)	4,3159(3)
OP-173s	70,31	0.069	4,3180(2)	4,3192(5)
OP-174s	70,98	„0.082“	4,3199(3)	4,3219(7)
OP-175s	71,43	„0.091“	4,3197(4)	4,3200(9)
$T = 750^\circ\text{C}$				
OP-179s	69,23	„0.048“	4,3158(2)	4,3156(3)
OP-181s	69,66	„0.056“	4,3176(2)	4,3201(4)
OP-182s	70,31	0.069	4,3201(2)	4,3266(4)
OP-183s	70,98	0.082	4,3228(3)	4,3299(6)
OP-212s	71,43	0.091	4,3233(2)	4,3341(4)
OP-185s	71,88	0.100	4,3251(2)	4,3362(5)
OP-186s	72,35	0.110	4,3270(2)	4,3391(4)
OP-187s	72,58	0.115	4,3272(2)	4,3411(5)
OP-217s	73,05	0.124	4,3296(1)	4,3433(2)
OP-218s	73,53	0.135	4,3316(4)	4,3466(7)
OP-219s	74,01	„0.145“	4,3344(1)	4,3461(3)
SL-388s	74,50	„0.156“	4,3352(2)	4,3470(2)
$T = 500^\circ\text{C}$				
OP-188s	69,23	„0.048“	4,3170(2)	4,3219(5)
OP-190s	69,66	„0.056“	4,3179(1)	4,3233(3)
OP-191s	70,31	0.069	4,3194(2)	4,3289(5)
OP-192s	70,98	0.082	4,3223(2)	4,3333(4)
OP-193s	71,43	0.091	4,3237(2)	4,3336(4)
OP-194s	71,88	0.100	4,3257(2)	4,3370(5)
OP-195s	72,35	0.110	4,3269(2)	4,3412(4)
OP-215s	72,58	0.115	4,3287(4)	4,3451(6)

Tabelle 9.33: Probenindizes, Ga-Gehalte, x -Werte der nominellen Zusammensetzung und Gitterparameter a und c der Überstruktur in Raumgruppe $P6/mmm$ von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ -Proben des 750 °C bzw. 500 °C Präparationsansatzes. In Klammern ist die einfache Standardabweichung angegeben. Der x -Wert von mehrphasigen Proben ist in Anführungszeichen gesetzt.

Index	At.-% Ga	x	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$
$T = 750 \text{ °C}$				
OP-187s	72,58	0.115	7,4957(5)	4,3389(5)
OP-217s	73,05	0.124	7,5001(3)	4,3435(5)
OP-218s	73,53	0.135	7,5029(4)	4,3448(4)
OP-219s	74,01	„0.145“	7,5081(3)	4,3465(3)
SL-388s	74,50	„0.156“	7,5093(3)	4,3456(3)
SL-389s	75,00	„0.167“	7,5090(2)	4,3466(2)
SL-390s	75,50	„0.178“	7,5096(7)	4,3455(6)
$T = 500 \text{ °C}$				
OP-194s	71,88	0.100	7,4926(3)	4,3374(3)
OP-195s	72,35	0.110	7,4944(4)	4,3417(3)
OP-215s	72,58	0.115	7,4983(3)	4,3446(3)

Tabelle 9.34: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = „0.048“$ (OP-170s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3162(2) \text{ \AA}$, $c = 4,3131(4) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,5720	0	0	1	
21,3606	-	-	-	LaB ₆
23,7839	0	1	0	
30,3866	-	-	-	LaB ₆
31,6564	0	1	1	
37,4460	-	-	-	LaB ₆
47,0572	1	1	1	
48,9597	-	-	-	LaB ₆
53,3779	0	2	1	
53,9899	-	-	-	LaB ₆
60,6603	1	1	2	
63,2180	-	-	-	LaB ₆
67,5518	-	-	-	LaB ₆
71,7518	-	-	-	LaB ₆
75,8580	-	-	-	LaB ₆
76,3810	0	3	0	
83,8579	-	-	-	LaB ₆
85,0694	0	2	3	
87,8113	-	-	-	LaB ₆
94,7828	2	2	1	

Tabelle 9.35: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.056$ (OP-172s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3164(1) \text{ \AA}$, $c = 4,3159(3) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,5476	0	0	1	
21,3433	-	-	-	LaB ₆
23,7654	0	1	0	
30,3784	-	-	-	LaB ₆
31,6284	0	1	1	
37,4426	-	-	-	LaB ₆
47,0407	1	1	1	
48,9655	-	-	-	LaB ₆
53,3653	0	2	1	
53,9867	-	-	-	LaB ₆
60,6394	1	1	2	
63,2183	-	-	-	LaB ₆
67,5525	-	-	-	LaB ₆
71,7515	-	-	-	LaB ₆
75,8588	-	-	-	LaB ₆
76,3767	0	3	0	
83,8605	-	-	-	LaB ₆
85,0291	0	2	3	
87,8189	-	-	-	LaB ₆
94,7810	2	2	1	

Tabelle 9.36: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$ (OP-173s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3180(2) \text{ \AA}$, $c = 4,3192(5) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,5063	0	0	1	
21,3444	-	-	-	LaB ₆
23,7621	0	1	0	
30,3761	-	-	-	LaB ₆
31,6161	0	1	1	
37,4389	-	-	-	LaB ₆
47,0153	1	1	1	
48,9514	-	-	-	LaB ₆
53,3418	0	2	1	
53,9864	-	-	-	LaB ₆
60,5797	1	1	2	
63,2130	-	-	-	LaB ₆
67,5491	-	-	-	LaB ₆
71,7523	-	-	-	LaB ₆
75,8511	-	-	-	LaB ₆
76,3483	0	3	0	
83,8649	-	-	-	LaB ₆
84,9704	0	2	3	
87,8157	-	-	-	LaB ₆
94,7275	2	2	1	

Tabelle 9.37: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = „0.082“$ (OP-174s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3199(3) \text{ \AA}$, $c = 4,3219(7) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,5431	0	0	1	
21,3566	-	-	-	LaB ₆
23,7467	0	1	0	
30,3892	-	-	-	LaB ₆
31,6073	0	1	1	
37,4490	-	-	-	LaB ₆
46,9795	1	1	1	
48,9596	-	-	-	LaB ₆
53,3013	0	2	1	
53,9970	-	-	-	LaB ₆
60,5444	1	1	2	
63,2277	-	-	-	LaB ₆
67,5625	-	-	-	LaB ₆
71,7587	-	-	-	LaB ₆
75,8596	-	-	-	LaB ₆
76,3178	0	3	0	
83,8617	-	-	-	LaB ₆
84,9210	0	2	3	
87,8153	-	-	-	LaB ₆
94,6801	2	2	1	

Tabelle 9.38: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = „0.091“$ (OP-175s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3197(4) \text{ \AA}$, $c = 4,3200(9) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,5025	0	0	1	
21,3444	-	-	-	LaB ₆
23,7293	0	1	0	
30,3760	-	-	-	LaB ₆
31,5816	0	1	1	
37,4304	-	-	-	LaB ₆
46,9706	1	1	1	
48,9551	-	-	-	LaB ₆
53,3062	0	2	1	
53,9865	-	-	-	LaB ₆
60,5430	1	1	2	
63,2202	-	-	-	LaB ₆
67,5529	-	-	-	LaB ₆
71,7491	-	-	-	LaB ₆
75,8529	-	-	-	LaB ₆
76,3029	0	3	0	
83,8476	-	-	-	LaB ₆
84,9446	0	2	3	
87,8091	-	-	-	LaB ₆
94,6811	2	2	1	

Tabelle 9.39: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = „0.048“$ (OP-179s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3158(2) \text{ \AA}$, $c = 4,3156(3) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,5829	0	0	1	
21,3499	-	-	-	LaB ₆
23,7725	0	1	0	
30,3822	-	-	-	LaB ₆
31,6473	0	1	1	
37,4411	-	-	-	LaB ₆
47,0470	1	1	1	
48,9581	-	-	-	LaB ₆
53,3715	0	2	1	
53,9875	-	-	-	LaB ₆
60,6292	1	1	2	
63,2191	-	-	-	LaB ₆
67,5503	-	-	-	LaB ₆
71,7472	-	-	-	LaB ₆
75,8503	-	-	-	LaB ₆
76,3851	0	3	0	
83,8508	-	-	-	LaB ₆
85,0354	0	2	3	
87,8102	-	-	-	LaB ₆
94,7882	2	2	1	

Tabelle 9.40: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = „0.056“$ (OP-181s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3176(2) \text{ \AA}$, $c = 4,3201(4) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,5470	0	0	1	
21,3507	-	-	-	LaB ₆
23,7694	0	1	0	
30,3901	-	-	-	LaB ₆
31,6155	0	1	1	
37,4543	-	-	-	LaB ₆
47,0217	1	1	1	
48,9673	-	-	-	LaB ₆
53,3529	0	2	1	
53,9975	-	-	-	LaB ₆
60,5882	1	1	2	
63,2210	-	-	-	LaB ₆
67,5632	-	-	-	LaB ₆
71,7545	-	-	-	LaB ₆
75,8669	-	-	-	LaB ₆
76,3462	0	3	0	
83,8671	-	-	-	LaB ₆
84,9641	0	2	3	
87,8221	-	-	-	LaB ₆
94,7570	2	2	1	

Tabelle 9.41: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$ (OP-182s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3201(2) \text{ \AA}$, $c = 4,3266(4) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,5194	0	0	1	
21,3554	-	-	-	LaB ₆
23,7641	0	1	0	
30,3897	-	-	-	LaB ₆
31,5846	0	1	1	
37,4398	-	-	-	LaB ₆
46,9874	1	1	1	
48,9642	-	-	-	LaB ₆
53,2959	0	2	1	
53,9923	-	-	-	LaB ₆
60,5065	1	1	2	
63,2201	-	-	-	LaB ₆
67,5537	-	-	-	LaB ₆
71,7471	-	-	-	LaB ₆
75,8509	-	-	-	LaB ₆
76,2946	0	3	0	
83,8541	-	-	-	LaB ₆
84,8301	0	2	3	
87,8068	-	-	-	LaB ₆
94,6515	2	2	1	

Tabelle 9.42: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.082$ (OP-183s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3228(3) \text{ \AA}$, $c = 4,3299(6) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,5000	0	0	1	
21,3638	-	-	-	LaB ₆
23,7582	0	1	0	
30,3932	-	-	-	LaB ₆
31,5665	0	1	1	
37,4609	-	-	-	LaB ₆
46,9479	1	1	1	
48,9687	-	-	-	LaB ₆
53,2689	0	2	1	
53,9995	-	-	-	LaB ₆
60,4640	1	1	2	
63,2244	-	-	-	LaB ₆
67,5617	-	-	-	LaB ₆
71,7673	-	-	-	LaB ₆
75,8676	-	-	-	LaB ₆
76,2645	0	3	0	
83,8644	-	-	-	LaB ₆
84,7732	0	2	3	
87,8203	-	-	-	LaB ₆
94,5792	2	2	1	

Tabelle 9.43: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.091$ (OP-212s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3233(2) \text{ \AA}$, $c = 4,3341(4) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,4618	0	0	1	
21,3554	-	-	-	LaB ₆
23,7397	0	1	0	
30,3808	-	-	-	LaB ₆
31,5571	0	1	1	
37,4456	-	-	-	LaB ₆
46,9433	1	1	1	
48,9652	-	-	-	LaB ₆
53,2690	0	2	1	
53,9963	-	-	-	LaB ₆
60,4379	1	1	2	
63,2325	-	-	-	LaB ₆
67,5628	-	-	-	LaB ₆
71,7606	-	-	-	LaB ₆
75,8577	-	-	-	LaB ₆
76,2379	0	3	0	
83,8659	-	-	-	LaB ₆
84,6983	0	2	3	
87,8210	-	-	-	LaB ₆
94,5635	2	2	1	

Tabelle 9.44: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.100$ (OP-185s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3251(2) \text{ \AA}$, $c = 4,3362(5) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,4731	0	0	1	
21,3684	-	-	-	LaB ₆
23,7262	0	1	0	
30,3879	-	-	-	LaB ₆
31,5401	0	1	1	
37,4498	-	-	-	LaB ₆
46,9268	1	1	1	
48,9643	-	-	-	LaB ₆
53,2401	0	2	1	
54,0037	-	-	-	LaB ₆
60,4076	1	1	2	
63,2283	-	-	-	LaB ₆
67,5657	-	-	-	LaB ₆
71,7660	-	-	-	LaB ₆
75,8689	-	-	-	LaB ₆
76,2017	0	3	0	
83,8766	-	-	-	LaB ₆
84,6645	0	2	3	
87,8262	-	-	-	LaB ₆
94,5406	2	2	1	

Tabelle 9.45: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.110$ (OP-186s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3270(2) \text{ \AA}$, $c = 4,3391(4) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,4606	0	0	1	
21,3562	-	-	-	LaB ₆
23,7142	0	1	0	
30,3778	-	-	-	LaB ₆
31,5186	0	1	1	
37,4520	-	-	-	LaB ₆
46,9008	1	1	1	
48,9585	-	-	-	LaB ₆
53,9910	0	2	1	
53,9910	-	-	-	LaB ₆
60,3668	1	1	2	
63,2189	-	-	-	LaB ₆
67,5620	-	-	-	LaB ₆
71,7533	-	-	-	LaB ₆
75,8560	-	-	-	LaB ₆
76,1558	0	3	0	
83,8615	-	-	-	LaB ₆
84,5844	0	2	3	
87,8183	-	-	-	LaB ₆
94,4572	2	2	1	

Tabelle 9.46: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.115$ (OP-187s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3272(2) \text{ \AA}$, $c = 4,3411(5) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,4533	0	0	1	
21,3542	-	-	-	LaB ₆
23,7207	0	1	0	
30,3857	-	-	-	LaB ₆
31,5206	0	1	1	
37,4453	-	-	-	LaB ₆
46,8979	1	1	1	
48,9648	-	-	-	LaB ₆
53,2043	0	2	1	
54,9923	-	-	-	LaB ₆
60,3664	1	1	2	
63,2181	-	-	-	LaB ₆
67,5606	-	-	-	LaB ₆
71,7641	-	-	-	LaB ₆
75,8682	-	-	-	LaB ₆
76,1604	0	3	0	
83,8696	-	-	-	LaB ₆
84,5566	0	2	3	
87,8289	-	-	-	LaB ₆
94,4579	2	2	1	

Tabelle 9.47: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.124$ (OP-217s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3296(1) \text{ \AA}$, $c = 4,3433(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,4378	0	0	1	
21,3586	-	-	-	LaB ₆
23,7106	0	1	0	
30,3843	-	-	-	LaB ₆
31,4949	0	1	1	
37,4555	-	-	-	LaB ₆
46,8588	1	1	1	
48,9655	-	-	-	LaB ₆
53,1721	0	2	1	
54,0005	-	-	-	LaB ₆
60,3312	1	1	2	
63,2248	-	-	-	LaB ₆
67,5634	-	-	-	LaB ₆
71,7616	-	-	-	LaB ₆
75,8645	-	-	-	LaB ₆
76,1150	0	3	0	
83,8665	-	-	-	LaB ₆
84,5008	0	2	3	
87,8215	-	-	-	LaB ₆
94,3784	2	2	1	

Tabelle 9.48: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.135$ (OP-218s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3316(4)$ Å, $c = 4,3466(7)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,4248	0	0	1		65,6782	2	0	2	
21,3442	-	-	-	LaB ₆	65,7943	2	1	0	
23,6873	1	0	0		67,5453	-	-	-	LaB ₆
30,3784	-	-	-	LaB ₆	69,4886	1	0	3	
31,4814	1	0	1		69,6992	2	1	1	
37,4388	-	-	-	LaB ₆	71,7466	-	-	-	LaB ₆
41,5372	0	0	2		75,8517	-	-	-	LaB ₆
41,6719	1	1	0		76,0715	3	0	0	
43,4979	-	-	-	LaB ₆	83,8524	-	-	-	LaB ₆
46,8400	1	1	1		84,4183	2	0	3	
48,4307	2	0	0		87,8062	-	-	-	LaB ₆
48,9536	-	-	-	LaB ₆	94,3286	2	2	1	
53,1433	2	0	1		95,6931	-	-	-	LaB ₆
53,9842	-	-	-	LaB ₆	98,9673	2	1	3	
60,3121	1	1	2		99,1719	3	1	1	
63,2130	-	-	-	LaB ₆	99,6658	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.49: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = „0.145“$ (OP-219s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3344(1) \text{ \AA}$, $c = 4,3461(3) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,4198	0	0	1	
21,3557	-	-	-	LaB ₆
23,6802	0	1	0	
30,3862	-	-	-	LaB ₆
31,4685	0	1	1	
37,4389	-	-	-	LaB ₆
46,8034	1	1	1	
48,9565	-	-	-	LaB ₆
53,1102	0	2	1	
53,9890	-	-	-	LaB ₆
60,2491	1	1	2	
63,2082	-	-	-	LaB ₆
67,5533	-	-	-	LaB ₆
71,7538	-	-	-	LaB ₆
75,8502	-	-	-	LaB ₆
75,9931	0	3	0	
83,8583	-	-	-	LaB ₆
84,4087	0	2	3	
87,8128	-	-	-	LaB ₆
94,2447	2	2	1	

Tabelle 9.50: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = „0.156“$ (OP-SL388s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3352(2) \text{ \AA}$, $c = 4,3470(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,4149	0	0	1		63,2165	-	-	-	LaB ₆
21,3501	-	-	-	LaB ₆	65,6760	2	0	2	
23,6724	1	0	0		67,5512	-	-	-	LaB ₆
30,3771	-	-	-	LaB ₆	69,4998	1	0	3	
31,4506	1	0	1		69,6555	2	1	1	
37,4340	-	-	-	LaB ₆	71,7552	-	-	-	LaB ₆
41,5036	0	0	2		75,8561	-	-	-	LaB ₆
41,6128	1	1	0		75,9809	3	0	0	
43,4995	-	-	-	LaB ₆	83,8550	-	-	-	LaB ₆
46,7840	1	1	1		84,3899	2	0	3	
48,3409	1	0	2		87,8064	-	-	-	LaB ₆
48,4472	2	0	0		90,2813	0	0	4	
48,9537	-	-	-	LaB ₆	94,2205	2	2	1	
53,0870	2	0	1		98,9190	2	1	3	
53,9816	-	-	-	LaB ₆	99,0642	3	1	1	
60,2394	1	1	2		99,6674	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.51: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = „0.048“$ (OP-188s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3170(2) \text{ \AA}$, $c = 4,3219(5) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,5088	0	0	1	
21,3252	-	-	-	LaB ₆
23,7524	0	1	0	
30,3578	-	-	-	LaB ₆
31,5838	0	1	1	
37,4251	-	-	-	LaB ₆
46,9868	1	1	1	
48,9318	-	-	-	LaB ₆
53,3167	0	2	1	
53,9689	-	-	-	LaB ₆
60,5495	1	1	2	
63,2008	-	-	-	LaB ₆
67,5390	-	-	-	LaB ₆
71,7373	-	-	-	LaB ₆
75,8479	-	-	-	LaB ₆
76,3533	0	3	0	
83,8393	-	-	-	LaB ₆
84,9220	0	2	3	
87,7944	-	-	-	LaB ₆
94,7325	2	2	1	

Tabelle 9.52: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = „0.056“$ (OP-190s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3179(1) \text{ \AA}$, $c = 4,3233(3) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,4948	0	0	1	
21,3310	-	-	-	LaB ₆
23,7388	0	1	0	
30,3576	-	-	-	LaB ₆
31,5716	0	1	1	
37,4267	-	-	-	LaB ₆
46,9832	1	1	1	
48,9418	-	-	-	LaB ₆
53,3225	0	2	1	
53,9781	-	-	-	LaB ₆
60,5502	1	1	2	
63,2006	-	-	-	LaB ₆
67,5390	-	-	-	LaB ₆
71,7326	-	-	-	LaB ₆
75,8387	-	-	-	LaB ₆
76,3291	0	3	0	
83,8377	-	-	-	LaB ₆
84,8813	0	2	3	
87,7926	-	-	-	LaB ₆
94,6989	2	2	1	

Tabelle 9.53: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.069$ (OP-191s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3194(2) \text{ \AA}$, $c = 4,3289(5) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,5067	0	0	1	
21,3495	-	-	-	LaB ₆
23,7428	0	1	0	
30,3779	-	-	-	LaB ₆
31,5802	0	1	1	
37,4480	-	-	-	LaB ₆
46,9829	1	1	1	
48,9595	-	-	-	LaB ₆
53,3110	0	2	1	
53,9949	-	-	-	LaB ₆
60,5098	1	1	2	
63,2266	-	-	-	LaB ₆
67,5594	-	-	-	LaB ₆
71,7628	-	-	-	LaB ₆
75,8673	-	-	-	LaB ₆
76,3342	0	3	0	
83,8637	-	-	-	LaB ₆
84,8141	0	2	3	
87,8184	-	-	-	LaB ₆
94,6728	2	2	1	

Tabelle 9.54: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.082$ (OP-192s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3223(2) \text{ \AA}$, $c = 4,3333(4) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,4809	0	0	1	
21,3479	-	-	-	LaB ₆
23,7544	0	1	0	
30,3916	-	-	-	LaB ₆
31,5599	0	1	1	
37,4486	-	-	-	LaB ₆
46,9387	1	1	1	
48,9635	-	-	-	LaB ₆
53,2559	0	2	1	
53,9875	-	-	-	LaB ₆
60,4693	1	1	2	
63,2301	-	-	-	LaB ₆
67,5627	-	-	-	LaB ₆
71,7585	-	-	-	LaB ₆
75,8675	-	-	-	LaB ₆
76,2666	0	3	0	
83,8657	-	-	-	LaB ₆
84,7207	0	2	3	
87,8306	-	-	-	LaB ₆
94,6064	2	2	1	

Tabelle 9.55: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.091$ (OP-193s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3237(2) \text{ \AA}$, $c = 4,3336(4) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,4619	0	0	1	
21,3627	-	-	-	LaB ₆
23,7428	0	1	0	
30,3814	-	-	-	LaB ₆
31,5434	0	1	1	
37,4451	-	-	-	LaB ₆
46,9390	1	1	1	
48,9565	-	-	-	LaB ₆
53,2511	0	2	1	
53,9898	-	-	-	LaB ₆
60,4317	1	1	2	
63,2186	-	-	-	LaB ₆
67,5547	-	-	-	LaB ₆
71,7518	-	-	-	LaB ₆
75,8591	-	-	-	LaB ₆
76,2217	0	3	0	
83,8535	-	-	-	LaB ₆
84,6937	0	2	3	
87,8144	-	-	-	LaB ₆
94,5446	2	2	1	

Tabelle 9.56: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.100$ (OP-194s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3257(2) \text{ \AA}$, $c = 4,3370(4) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,4465	0	0	1	
21,3427	-	-	-	LaB ₆
23,6992	0	1	0	
30,3841	-	-	-	LaB ₆
31,5334	0	1	1	
37,4390	-	-	-	LaB ₆
46,8992	1	1	1	
48,9529	-	-	-	LaB ₆
53,2245	0	2	1	
53,9885	-	-	-	LaB ₆
60,3862	1	1	2	
63,2111	-	-	-	LaB ₆
67,5513	-	-	-	LaB ₆
71,7509	-	-	-	LaB ₆
75,8553	-	-	-	LaB ₆
76,1855	0	3	0	
83,8527	-	-	-	LaB ₆
84,6218	0	2	3	
87,8120	-	-	-	LaB ₆
94,4783	2	2	1	

Tabelle 9.57: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.110$ (OP-195s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3273(2) \text{ \AA}$, $c = 4,3410(4) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,4215	0	0	1	
21,3437	-	-	-	LaB ₆
23,7035	0	1	0	
30,3762	-	-	-	LaB ₆
31,5127	0	1	1	
37,4333	-	-	-	LaB ₆
46,8668	1	1	1	
48,9492	-	-	-	LaB ₆
53,1759	0	2	1	
53,9750	-	-	-	LaB ₆
60,3403	1	1	2	
63,2157	-	-	-	LaB ₆
67,5463	-	-	-	LaB ₆
71,7398	-	-	-	LaB ₆
75,8454	-	-	-	LaB ₆
76,1415	0	3	0	
83,8426	-	-	-	LaB ₆
84,5434	0	2	3	
87,8102	-	-	-	LaB ₆
94,4502	2	2	1	

Tabelle 9.58: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.115$ (OP-215s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3287(4) \text{ \AA}$, $c = 4,3451(6) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
20,4413	0	0	1	
21,3496	-	-	-	LaB ₆
23,7163	0	1	0	
30,3844	-	-	-	LaB ₆
31,4868	0	1	1	
37,4410	-	-	-	LaB ₆
46,8756	1	1	1	
48,9590	-	-	-	LaB ₆
53,9849	0	2	1	
53,9849	-	-	-	LaB ₆
60,3045	1	1	2	
63,2165	-	-	-	LaB ₆
67,5502	-	-	-	LaB ₆
71,7468	-	-	-	LaB ₆
75,8501	-	-	-	LaB ₆
76,1105	0	3	0	
83,8522	-	-	-	LaB ₆
84,4660	0	2	3	
87,8023	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.59: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.115$ (OP-187s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 7,4957(5) \text{ \AA}$, $c = 4,3389(5) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
13,6543	1	0	0		64,3720	0	0	3	
20,4533	0	0	1		65,8167	2	2	2	
21,3541	-	-	-	LaB ₆	65,9272	4	1	1	
23,7205	1	1	0		67,5578	-	-	-	LaB ₆
24,6641	1	0	1		67,7959	-	-	-	LaB ₆
30,3854	-	-	-	LaB ₆	69,6678	1	1	3	
31,5204	1	1	1		71,7603	-	-	-	LaB ₆
36,6156	2	1	0		75,8695	-	-	-	LaB ₆
37,4451	-	-	-	LaB ₆	76,1616	3	3	0	
41,6449	0	0	2		79,6856	3	0	3	
41,7230	3	0	0		79,8562	-	-	-	LaB ₆
43,5056	-	-	-	LaB ₆	81,0205	4	1	2	
46,8967	3	0	1		83,8610	-	-	-	LaB ₆
48,4571	1	1	2		84,5476	2	2	3	
48,5621	2	2	0		87,8289	-	-	-	LaB ₆
48,9669	-	-	-	LaB ₆	90,7796	6	0	0	
53,2042	2	2	1		94,4544	6	0	1	
53,9922	-	-	-	LaB ₆	95,6982	-	-	-	LaB ₆
60,3665	3	0	2		99,1550	4	1	3	
63,2272	-	-	-	LaB ₆	99,3180	5	2	1	
					99,6844	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.60: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ ^{ÜS} mit $x = 0.124$ (OP-217s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 7,5001(3)$ Å, $c = 4,3435(5)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
13,6167	1	0	0		63,2228	-	-	-	LaB ₆
20,4384	0	0	1		64,2917	0	0	3	
21,3595	-	-	-	LaB ₆	65,7408	2	2	2	
23,7122	1	1	0		67,5637	-	-	-	LaB ₆
24,6451	1	0	1		69,5567	1	1	3	
27,4565	2	0	0		69,7488	4	1	1	
30,3843	-	-	-	LaB ₆	71,7623	-	-	-	LaB ₆
31,4948	1	1	1		75,8645	-	-	-	LaB ₆
34,4568	2	0	1		76,1152	3	3	0	
36,5690	2	1	0		79,6095	3	0	3	
37,4556	-	-	-	LaB ₆	79,7750	3	3	1	
41,5529	0	0	2		79,8744	-	-	-	LaB ₆
41,6905	3	0	0		80,9442	4	1	2	
42,2549	2	1	1		92,8650	-	-	-	LaB ₆
43,5074	-	-	-	LaB ₆	84,4989	2	2	3	
46,8607	3	0	1		87,8220	-	-	-	LaB ₆
48,4000	1	1	2		90,4234	0	0	4	
48,5138	2	2	0		90,7657	6	0	0	
48,9639	-	-	-	LaB ₆	90,7227	3	3	2	
53,1750	2	2	1		94,3818	6	0	1	
54,0035	-	-	-	LaB ₆	95,7099	-	-	-	LaB ₆
56,5234	2	1	2		99,0325	4	1	3	
60,3206	3	0	2		99,2453	5	2	1	
					99,6900	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.61: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.135$ (OP-218s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 7,5029(4)$ Å, $c = 4,3448(4)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
13,6097	1	0	0		64,2417	0	0	3	
20,4348	0	0	1		65,6885	2	2	2	
21,3543	-	-	-	LaB ₆	65,8057	4	1	0	
23,6896	1	1	0		67,5450	-	-	-	LaB ₆
24,6238	1	0	1		69,4899	-	-	-	LaB ₆
27,4398	2	0	0		69,6991	4	1	1	
30,3785	-	-	-	LaB ₆	71,7455	-	-	-	LaB ₆
31,4816	1	1	1		75,8549	-	-	-	LaB ₆
34,4321	2	0	1		76,0683	3	3	0	
36,5585	2	1	0		76,4780	5	0	1	
37,4386	-	-	-	LaB ₆	79,5565	3	0	3	
41,5432	0	0	2		79,7267	3	3	1	
41,6718	3	0	0		79,8527	-	-	-	LaB ₆
42,2299	2	1	1		83,8523	-	-	-	LaB ₆
43,4996	-	-	-	LaB ₆	84,4721	2	2	3	
46,8400	3	0	1		87,8062	-	-	-	LaB ₆
48,3974	1	1	2		90,3482	0	0	4	
48,4901	2	2	0		90,6839	3	3	2	
48,9537	-	-	-	LaB ₆	90,8205	6	0	0	
53,1434	2	2	1		94,3192	6	0	1	
53,9842	-	-	-	LaB ₆	95,5002	5	2	0	
56,4955	2	1	2		95,6855	-	-	-	LaB ₆
60,3121	3	0	2		98,9671	4	1	3	
63,2130	-	-	-	LaB ₆	99,1714	5	2	1	
					99,6662	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.62: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.145$ (OP-219s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 7,5081(3) \text{ \AA}$, $c = 4,3465(3) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
13,5775	1	0	0		63,2081	-	-	-	LaB ₆
20,4187	0	0	1		64,2358	0	0	3	
21,3556	-	-	-	LaB ₆	65,6807	2	2	2	
23,6803	1	1	0		67,5531	-	-	-	LaB ₆
24,5940	1	0	1		69,4826	1	1	3	
27,4020	2	0	0		69,6670	4	1	1	
30,3860	-	-	-	LaB ₆	71,7536	-	-	-	LaB ₆
31,4681	1	1	1		75,8506	-	-	-	LaB ₆
34,4082	2	0	1		75,9985	3	3	0	
36,5195	2	1	0		76,1913	2	1	3	
37,4369	-	-	-	LaB ₆	79,5299	3	0	3	
41,5288	0	0	2		79,6922	3	3	1	
41,6377	3	0	0		79,8792	-	-	-	LaB ₆
42,2149	2	1	1		83,8565	-	-	-	LaB ₆
43,5037	-	-	-	LaB ₆	84,4077	2	2	3	
43,8994	1	0	2		87,8122	-	-	-	LaB ₆
46,8029	3	0	1		90,3174	0	0	4	
48,3717	1	1	2		90,5257	3	3	2	
48,4671	2	2	0		90,6220	6	0	0	
48,9567	-	-	-	LaB ₆	94,2478	6	0	1	
53,1103	2	2	1		95,4527	5	2	0	
53,9890	-	-	-	LaB ₆	95,6944	-	-	-	LaB ₆
56,4698	2	1	2		98,9347	4	1	3	
60,2491	3	0	2		99,0536	5	2	1	
					99,6664	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.63: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = „0.156“$ (OP-SL388s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 7,5093(4) \text{ \AA}$, $c = 4,3456(3) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
13,6027	1	0	0		60,2394	3	0	2	
20,4181	0	0	1		63,2155	-	-	-	LaB ₆
21,3526	-	-	-	LaB ₆	67,5536	-	-	-	LaB ₆
23,6705	1	1	0		69,5003	1	1	3	
24,5952	1	0	1		69,6565	4	1	1	
27,3945	2	0	0		71,7555	-	-	-	LaB ₆
30,3738	-	-	-	LaB ₆	75,8512	-	-	-	LaB ₆
34,4168	2	0	1		75,9807	3	3	0	
36,5244	2	1	0		79,8909	-	-	-	LaB ₆
37,4372	-	-	-	LaB ₆	83,8561	-	-	-	LaB ₆
41,5094	0	0	2		84,3908	2	2	3	
41,6162	3	0	0		87,3278	5	0	2	
42,1924	2	1	1		87,8063	-	-	-	LaB ₆
43,4969	-	-	-	LaB ₆	90,3542	0	0	4	
46,7869	3	0	1		90,5542	3	3	2	
48,4473	2	2	0		94,2101	6	0	1	
48,9532	-	-	-	LaB ₆	95,4324	5	2	0	
53,0857	2	2	1		95,6847	-	-	-	LaB ₆
53,9781	-	-	-	LaB ₆	98,9176	4	1	3	
55,0556	3	3	1		99,0626	5	2	1	
56,4675	2	1	2		99,6708	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.64: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ ^{ÜS} mit $x = „0.167“$ (OP-SL389s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 7,5090(2) \text{ \AA}$, $c = 4,3466(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
13,6005	1	0	0		65,6813	2	2	2	
20,4196	0	0	1		67,5547	-	-	-	LaB ₆
21,3459	-	-	-	LaB ₆	69,4975	1	1	3	
23,6699	1	1	0		69,6536	4	1	1	
24,6080	1	0	1		71,7546	-	-	-	LaB ₆
27,4038	2	0	0		75,8697	-	-	-	LaB ₆
30,3853	-	-	-	LaB ₆	75,9954	3	3	0	
36,5184	2	1	0		79,5347	3	0	3	
37,4374	-	-	-	LaB ₆	79,6768	3	3	1	
42,2016	2	1	1		79,8767	-	-	-	LaB ₆
43,5041	-	-	-	LaB ₆	83,8658	-	-	-	LaB ₆
46,7949	3	0	1		84,3968	2	2	3	
48,3555	1	1	2		87,3331	5	0	2	
48,4507	2	2	0		87,8250	-	-	-	LaB ₆
48,9632	-	-	-	LaB ₆	90,3152	0	0	4	
53,0986	2	2	1		90,5754	3	3	2	
53,9894	-	-	-	LaB ₆	94,2120	6	0	1	
56,4767	2	1	2		95,4642	5	2	0	
60,2548	3	0	2		95,7252	-	-	-	LaB ₆
63,2363	-	-	-	LaB ₆	98,9383	4	1	3	
64,2435	0	0	3		99,0818	5	2	1	
					99,6843	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.65: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ ^{üs} mit $x = „0.178“$ (OP-SL390s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 7,5096(7) \text{ \AA}$, $c = 4,3455(6) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
13,5578	1	0	0		60,2620	3	0	2	
20,4072	0	0	1		63,2251	-	-	-	LaB ₆
21,3437	-	-	-	LaB ₆	65,6709	2	2	2	
23,6588	1	1	0		67,5645	-	-	-	LaB ₆
24,5921	1	0	1		69,4881	1	1	3	
27,3932	2	0	0		69,6390	4	1	1	
30,3802	-	-	-	LaB ₆	71,7621	-	-	-	LaB ₆
36,5309	2	1	0		75,8720	-	-	-	LaB ₆
37,4479	-	-	-	LaB ₆	75,9849	3	3	0	
41,5430	0	0	2		79,5157	3	0	3	
42,1980	2	1	1		79,6701	3	3	1	
43,5091	-	-	-	LaB ₆	79,9322	-	-	-	LaB ₆
43,9707	1	0	2		83,8742	-	-	-	LaB ₆
46,8016	3	0	1		84,4077	2	2	3	
48,3667	1	1	2		90,4148	0	0	4	
48,4611	2	2	0		90,5914	3	3	2	
48,9638	-	-	-	LaB ₆	94,2267	6	0	1	
50,5234	2	0	2		95,4823	5	2	0	
53,0862	2	2	1		95,7266	-	-	-	LaB ₆
53,9913	-	-	-	LaB ₆	98,9445	4	1	3	
55,1324	3	1	1		99,0918	5	2	1	
56,4679	2	1	2		99,7040	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.66: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}^{\text{ÜS}}$ mit $x = 0.100$ (OP-194s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 7,4926(3) \text{ \AA}$, $c = 4,3374(3) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
13,5921	1	0	0		65,9218	4	1	0	
20,4465	0	0	1		67,5506	-	-	-	LaB ₆
21,3429	-	-	-	LaB ₆	69,6467	1	1	3	
23,7007	1	1	0		69,8226	4	1	1	
30,3839	-	-	-	LaB ₆	71,7498	-	-	-	LaB ₆
31,5338	1	1	1		75,8540	-	-	-	LaB ₆
37,4368	-	-	-	LaB ₆	76,1845	3	3	0	
41,6175	0	0	2		79,7038	3	0	3	
41,7273	0	3	0		79,8430	3	3	1	
42,2894	2	1	1		79,8858	-	-	-	LaB ₆
43,5034	-	-	-	LaB ₆	81,0771	4	1	2	
46,8986	3	0	1		83,8530	-	-	-	LaB ₆
48,4515	1	1	2		84,6217	2	2	3	
48,5649	2	2	0		87,8114	-	-	-	LaB ₆
48,9530	-	-	-	LaB ₆	90,5674	0	0	4	
53,2245	2	2	1		90,7849	-	-	-	LaB ₆
53,9885	-	-	-	LaB ₆	90,8793	6	0	0	
56,5794	2	1	2		94,4786	6	0	1	
60,3862	3	0	2		95,6899	-	-	-	LaB ₆
63,2111	-	-	-	LaB ₆	99,1975	4	1	3	
64,3795	0	0	3		99,3464	5	2	1	
65,8322	2	2	2		99,6604	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.67: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.110$ (OP-195s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 7,4944(4)$ Å, $c = 4,3417(3)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
13,6331	1	0	0		63,2029	-	-	-	LaB ₆
20,4204	0	0	1		64,2824	0	0	3	
21,3434	-	-	-	LaB ₆	65,7794	2	2	2	
23,7140	1	1	0		65,8941	4	1	0	
24,6308	1	0	1		67,5433	-	-	-	LaB ₆
27,4539	2	0	0		69,5990	1	1	3	
30,3765	-	-	-	LaB ₆	69,7926	4	1	1	
31,5125	1	1	1		71,7363	-	-	-	LaB ₆
34,4481	2	0	1		75,8453	-	-	-	LaB ₆
36,5848	2	1	0		76,1413	3	3	0	
37,4343	-	-	-	LaB ₆	79,6434	3	0	3	
41,5585	0	0	2		79,8231	3	3	0	
41,6916	3	0	0		79,8668	-	-	-	LaB ₆
42,3110	2	1	1		80,9920	4	1	2	
43,4987	-	-	-	LaB ₆	83,7424	-	-	-	LaB ₆
46,8719	3	0	1		84,5432	2	2	3	
48,4090	1	1	2		87,8096	-	-	-	LaB ₆
48,5340	2	2	0		90,4351	0	0	4	
48,9529	-	-	-	LaB ₆	90,7399	3	3	2	
53,1757	2	2	1		90,8505	6	0	0	
53,9747	-	-	-	LaB ₆	94,4523	6	0	1	
55,1307	3	1	1		95,6934	-	-	-	LaB ₆
56,5431	2	1	2		99,1127	4	1	3	
60,3407	3	0	2		99,3194	5	2	1	
					99,6667	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.68: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ ^{ÜS} mit $x = 0.115$ (OP-215s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 7,4983(3)$ Å, $c = 4,34476(3)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
13,6204	1	0	0		63,2126	-	-	-	LaB ₆
20,4409	0	0	1		64,2673	0	0	3	
21,3497	-	-	-	LaB ₆	65,7465	2	2	2	
23,7156	1	1	0		65,8556	4	1	0	
24,6416	1	0	1		67,5492	-	-	-	LaB ₆
27,4662	2	0	0		69,5187	1	1	3	
30,3844	-	-	-	LaB ₆	69,7467	4	1	1	
31,4869	1	1	1		71,7476	-	-	-	LaB ₆
34,4410	2	0	1		75,8507	-	-	-	LaB ₆
36,5847	2	1	0		76,1106	3	3	0	
37,4383	-	-	-	LaB ₆	79,5508	3	0	3	
41,5452	0	0	2		79,7910	3	3	1	
41,6939	3	0	0		79,8784	-	-	-	LaB ₆
42,2602	2	1	1		83,8544	-	-	-	LaB ₆
43,5081	-	-	-	LaB ₆	84,4682	2	2	3	
46,8758	3	0	1		87,8015	-	-	-	LaB ₆
48,3975	1	1	2		90,3904	0	0	4	
48,5281	2	2	0		90,6658	3	3	2	
48,9582	-	-	-	LaB ₆	90,7699	6	0	0	
53,1636	2	2	1		94,3908	6	0	1	
53,9889	-	-	-	LaB ₆	95,6892	-	-	-	LaB ₆
56,5084	2	1	2		99,0307	4	1	3	
60,3002	3	0	2		99,2525	5	2	1	
					99,6672	-	-	-	LaB ₆

9.6.2 Gitterparameter von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben zu $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ wurden zunächst hinsichtlich Ein- bzw. Mehrphasigkeit geprüft. Hierfür wurden anhand bekannter sowie im Rahmen dieser Arbeit ermittelter Kristallstrukturmodelle zu intermetallischen Phasen des Ga-reichen Bereichs des Phasendiagrammes Ca–Ga (Abb. 9.5, S. 213) Röntgenpulverdiffraktogramme berechnet. Hinsichtlich einer Zuweisung von Haupt- und Nebenphasenreflexen erfolgte ein Abgleich der Reflexlagen- und intensitäten der berechneten und experimentell erhaltenen Röntgenpulverdaten.

Gitterparameterbestimmungen einphasiger Proben von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ bzw. von Proben, in denen $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ die Hauptphase ist, erfolgten über ein Zuweisen der Reflexlagen der Messung anhand der berechneten Röntgenpulverdiffraktogramme basierend auf der Kristallstruktur von Ca_3Ga_8 [38] bzw. $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ (Kap. 5.3.1, S. 88) sowie des internen Standards LaB_6 [54, 119]. Eine Zuweisung von Reflexlagen mit Hilfe eines berechneten Röntgenpulverdiffraktogrammes basierend auf der Kristallstruktur von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+2x}$ [95] ist nicht sinnvoll möglich. Reflexlagen, -anzahl sowie -intensitäten sind nicht mit den experimentellen Daten vereinbar.

Im Rahmen dieser Auswertungen wurden Kristallstrukturmodelle zu folgenden intermetallischen Phasen des Ga-reichen Bereichs des Phasendiagrammes Ca–Ga verwendet:

- $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}^{\text{BS}}$ (Kap. 5.2.1, S. 57)
- $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}^{\text{ÜS}}$ (Kap. 5.2.1, S. 57)
- Ca_3Ga_8 [38]
- $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ (Kap. 5.3.1, S. 88) [92]
- CaGa_4 [13, 38]

Tabelle 9.69: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit $x = „0.241“$ (OP-204). Raumgruppe $Immm$, $a = 4,327(1) \text{ \AA}$, $b = 4,325(1) \text{ \AA}$, $c = 25,79(1) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
13,719	0	0	4		43,505	-	-	-	LaB ₆
20,645	0	0	6		43,854	1	0	11	
20,795	1	0	1		46,003	1	1	10	
21,352	-	-	-	LaB ₆	47,056	1	2	1	
22,983	1	0	3		48,962	-	-	-	LaB ₆
29,222	1	1	0		50,553	0	1	13	
30,020	1	1	2		53,460	2	1	7	
30,389	-	-	-	LaB ₆	53,992	-	-	-	LaB ₆
31,882	1	0	7		60,480	2	2	0	
32,364	1	1	4		62,161	1	2	11	
34,682	0	0	10		63,223	-	-	-	LaB ₆
36,002	1	1	6		67,555	-	-	-	LaB ₆
37,448	-	-	-	LaB ₆	70,263	3	1	4	
37,686	0	1	9		71,753	-	-	-	LaB ₆
40,647	1	1	8		75,857	-	-	-	LaB ₆
41,721	2	0	0		83,858	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.70: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit $x = 0.281$ (OP-206). Raumgruppe $Immm$, $a = 4,329(1) \text{ \AA}$, $b = 4,327(1) \text{ \AA}$, $c = 25,80(1) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
13,723	0	0	4		43,498	-	-	-	LaB ₆
20,634	0	0	6		43,850	1	0	11	
20,793	1	0	1		45,983	1	1	10	
21,353	-	-	-	LaB ₆	47,029	1	2	1	
22,979	1	0	3		48,959	-	-	-	LaB ₆
29,215	1	1	0		50,550	0	1	13	
30,004	1	1	2		53,437	2	1	7	
30,392	-	-	-	LaB ₆	53,996	-	-	-	LaB ₆
31,867	1	0	7		60,454	2	2	0	
32,351	1	1	4		62,131	1	2	11	
34,670	0	0	10		63,224	-	-	-	LaB ₆
35,982	1	1	6		67,557	-	-	-	LaB ₆
37,443	-	-	-	LaB ₆	70,236	3	1	4	
37,507	0	1	9		71,757	-	-	-	LaB ₆
40,638	1	1	8		75,859	-	-	-	LaB ₆
41,703	2	0	0		83,867	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.71: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ca}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit $x = „0.304“$ (OP-207). Raumgruppe $Immm$, $a = 4,330(1) \text{ \AA}$, $b = 4,328(1) \text{ \AA}$, $c = 25,80(1) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
13,719	0	0	4		43,521	-	-	-	LaB ₆
20,635	0	0	6		43,847	1	0	11	
20,787	1	0	1		45,982	1	1	10	
21,359	-	-	-	LaB ₆	47,022	1	2	1	
22,974	1	0	3		48,978	-	-	-	LaB ₆
29,200	1	1	0		50,553	0	1	13	
29,998	1	1	2		53,429	2	1	7	
30,395	-	-	-	LaB ₆	54,004	-	-	-	LaB ₆
31,869	1	0	7		60,450	2	2	0	
32,350	1	1	4		62,131	1	2	11	
34,677	0	0	10		63,239	-	-	-	LaB ₆
35,977	1	1	6		67,569	-	-	-	LaB ₆
37,454	-	-	-	LaB ₆	70,225	3	1	4	
37,519	0	1	9		71,765	-	-	-	LaB ₆
40,639	1	1	8		75,876	-	-	-	LaB ₆
41,699	2	0	0		83,879	-	-	-	LaB ₆

9.6.3 Gitterparameter von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben zu $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ wurden zunächst hinsichtlich Ein- bzw. Mehrphasigkeit geprüft. Anhand bekannter Kristallstrukturmodelle zu SrGa_2 [38] und BaGa_2 [38] sowie der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Kristallstruktur von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.5$ (Kap. 6.2.2, S. 103) wurden hierfür Röntgenpulverdiffraktogramme berechnet.

Der Vergleich von Reflexanzahl, -lagen und -intensitäten belegt die röntgenographische Einphasigkeit aller Proben von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $0.0 \leq x \leq 1.0$. Keine weiteren Reflexe von kristallinen Nebenphasen oder Verunreinigungen sind ersichtlich.

Gitterparameterbestimmungen zu $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ erfolgten über ein Zuweisen der Reflexlagen der Messung anhand der berechneten Röntgenpulverdiffraktogramme basierend auf SrGa_2 und BaGa_2 unter Berücksichtigung einer kontinuierlichen Verschiebung der Reflexlagen für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $0.0 < x < 1.0$. Zudem wurden die Reflexlagen des internen Standards LaB_6 einbezogen [54, 119].

Tabelle 9.72: Gitterparameter a und c und Elementarzellenvolumina V_{EZ} der Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ in Raumgruppe $P6/mmm$. Es sind des Weiteren das ideale Elementarzellenvolumen V_{EZ}^{ideal} nach einem linearen Vegard-Verlauf und die Differenz zwischen den experimentell bestimmten und ideal berechneten Werten angegeben. Proben aus unterschiedlichen Syntheseansätzen sind in entsprechende Tabellenabschnitte untergliedert, wobei EWQ für ein Abschrecken der Proben in Eiswasser steht.

Index	x	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V_{EZ}^{Exp} / \text{Å}^3$	$V_{EZ}^{ideal} / \text{Å}^3$	$\Delta V_{EZ} / \%$
Getemperter Pulverpressling und EWQ bei 800 °C - Methode B						
SL-362b	0.0	4,3498(1)	4,7318(2)	77,533(1)	77,533	0,00
SL-378b	0.025	4,3528(1)	4,7467(2)	77,886(1)	77,756	0,17
SL-379b	0.050	4,3525(2)	4,7544(2)	78,002(2)	77,978	0,03
SL-380b	0.075	4,3546(1)	4,7662(2)	78,271(1)	78,201	0,09
SL-363b	0.1	4,3591(1)	4,7688(2)	78,474(1)	78,423	0,06
SL-364b	0.2	4,3662(1)	4,8114(3)	79,435(1)	79,314	0,15
SL-365b	0.3	4,3756(1)	4,8465(2)	80,359(1)	80,204	0,19
SL-366b	0.4	4,3823(1)	4,8844(1)	81,236(1)	81,095	0,17
SL-367b	0.5	4,3918(2)	4,9165(3)	82,124(2)	81,985	0,17
SL-368b	0.6	4,3994(1)	4,9529(3)	83,019(1)	82,876	0,17
SL-369b	0.7	4,4083(1)	4,9867(2)	83,924(1)	83,766	0,19
SL-370b	0.8	4,4161(1)	5,0186(2)	84,760(1)	84,656	0,12
SL-371b	0.9	4,4243(1)	5,0518(3)	85,638(1)	85,547	0,11
SL-381b	0.925	4,4258(1)	5,0599(4)	85,833(2)	85,769	0,07
SL-382b	0.950	4,4274(1)	5,0716(2)	86,095(1)	85,992	0,12
SL-383b	0.975	4,4311(1)	5,0745(2)	86,287(1)	86,215	0,08
SL-372b	1.0	4,4322(1)	5,0808(2)	86,437(1)	86,437	0,00
Tempern bei T_{opt} und Abkühlen auf Zimmertemperatur - Methode C						
SL-501	0.025	4,3513(2)	4,7385(4)	77,698(2)	77,756	-0,07
VP-18	0.5	4,388(1)	4,914(4)	81,94(2)	81,985	-0,05
SL-497	0.975	4,4295(1)	5,0759(2)	86,249(1)	86,215	0,04
Tempern bei T_{opt} und EWQ - Methode D						
SL-502	0.025	4,3486(2)	4,7463(3)	77,729(2)	77,756	-0,03
SL-500	0.5	4,3873(6)	4,915(2)	81,931(8)	81,985	-0,07
SL-498	0.975	4,4297(1)	5,0799(2)	86,323(1)	86,215	0,13

Tabelle 9.73: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.0$ (SL-362b). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3498(1) \text{ \AA}$, $c = 4,7318(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,7243	0	0	1		67,5877	-	-	-	LaB ₆
21,3609	-	-	-	LaB ₆	68,8515	2	1	1	
23,6085	1	0	0		71,7905	-	-	-	LaB ₆
30,2969	1	0	1		74,2496	1	1	3	
30,3883	-	-	-	LaB ₆	75,7214	3	0	0	
37,4526	-	-	-	LaB ₆	75,9849	-	-	-	LaB ₆
37,9979	0	0	2		78,3557	2	1	2	
41,4923	1	1	0		78,8459	3	0	1	
43,5146	-	-	-	LaB ₆	79,1931	2	0	3	
45,2332	1	0	2		79,9211	-	-	-	LaB ₆
45,8972	1	1	1		81,2963	0	0	4	
48,9759	-	-	-	LaB ₆	83,8977	-	-	-	LaB ₆
52,2388	2	0	1		87,8452	-	-	-	LaB ₆
54,0043	-	-	-	LaB ₆	88,0260	3	0	2	
57,5246	1	1	2		90,2564	2	2	0	
58,4995	0	0	3		93,3039	2	2	1	
63,2479	-	-	-	LaB ₆	93,6460	2	1	3	
63,9629	1	0	3		95,7244	-	-	-	LaB ₆
65,5070	2	1	0		98,1230	3	1	1	
					99,7120	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.74: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.025$ (SL-378b). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3528(1)$ Å, $c = 4,7467(2)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,6849	0	0	1		67,5713	-	-	-	LaB ₆
21,3637	-	-	-	LaB ₆	68,7556	2	1	1	
23,5886	1	0	0		71,7734	-	-	-	LaB ₆
30,2535	1	0	1		74,0434	1	1	3	
30,3714	-	-	-	LaB ₆	75,6505	3	0	0	
37,449	-	-	-	LaB ₆	75,8792	-	-	-	LaB ₆
37,8755	0	0	2		78,2301	2	1	2	
41,4687	1	1	0		78,9428	2	0	3	
43,5197	-	-	-	LaB ₆	79,9174	-	-	-	LaB ₆
45,1032	1	0	2		80,9938	0	0	4	
45,8361	1	1	1		83,8819	-	-	-	LaB ₆
48,9754	-	-	-	LaB ₆	87,8453	-	-	-	LaB ₆
52,1905	2	0	1		90,1728	2	2	0	
54,0068	-	-	-	LaB ₆	93,4186	2	1	3	
57,4167	1	1	2		95,4202	1	1	4	
63,2359	-	-	-	LaB ₆	95,7366	-	-	-	LaB ₆
63,7423	1	0	3		98,0091	3	1	1	
65,4882	2	1	0		99,6971	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.75: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.050$ (SL-379b). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3525(2) \text{ \AA}$, $c = 4,7544(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,6455	0	0	1		63,6586	1	0	3	
21,3645	-	-	-	LaB ₆	67,5822	-	-	-	LaB ₆
23,5947	1	0	0		68,762	2	1	1	
30,2429	1	0	1		71,7831	-	-	-	LaB ₆
30,4003	-	-	-	LaB ₆	73,9664	1	1	3	
37,463	-	-	-	LaB ₆	75,6532	2	0	0	
37,8269	0	0	2		75,8865	-	-	-	LaB ₆
41,4753	1	1	0		78,2085	2	1	2	
43,5305	-	-	-	LaB ₆	78,8645	2	0	3	
45,0648	1	0	2		79,9185	-	-	-	LaB ₆
45,8475	1	1	1		80,8226	0	0	4	
48,2559	2	0	0		83,8818	-	-	-	LaB ₆
48,9825	-	-	-	LaB ₆	87,8508	-	-	-	LaB ₆
52,1831	2	0	1		90,1873	2	2	0	
54,0151	-	-	-	LaB ₆	93,3507	2	1	3	
57,376	1	1	2		95,2707	1	1	4	
62,9043	2	0	2		95,7445	-	-	-	LaB ₆
63,2509	-	-	-	LaB ₆	98,0113	3	1	1	
					99,7189	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.76: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.075$ (SL-380b). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3546(1) \text{ \AA}$, $c = 4,7662(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,6048	0	0	1		65,4689	2	1	0	
21,3679	-	-	-	LaB ₆	67,5918	-	-	-	LaB ₆
23,574	1	0	0		68,7093	2	1	1	
30,2053	1	0	1		71,7919	-	-	-	LaB ₆
30,4019	-	-	-	LaB ₆	73,8158	1	1	3	
37,4711	-	-	-	LaB ₆	75,6164	3	0	0	
37,75	0	0	2		75,8976	-	-	-	LaB ₆
41,4567	1	1	0		78,7415	2	0	3	
43,5421	-	-	-	LaB ₆	79,9239	-	-	-	LaB ₆
44,9871	1	0	2		80,6271	0	0	4	
45,8152	1	1	1		83,9046	-	-	-	LaB ₆
48,2379	2	0	0		87,8439	-	-	-	LaB ₆
48,9898	-	-	-	LaB ₆	90,1489	2	2	0	
52,1433	2	0	1		93,164	2	1	3	
54,0252	-	-	-	LaB ₆	95,0079	1	1	4	
57,2912	1	1	2		95,7242	-	-	-	LaB ₆
63,245	-	-	-	LaB ₆	97,9367	3	1	1	
63,5227	1	0	3		99,7332	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.77: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.1$ (SL-363b). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3591(1) \text{ \AA}$, $c = 4,7688(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,5952	0	0	1		68,6241	2	1	1	
21,3616	-	-	-	LaB ₆	67,5703	-	-	-	LaB ₆
23,5569	1	0	0		71,7757	-	-	-	LaB ₆
30,1806	1	0	1		73,7501	1	1	3	
30,3916	-	-	-	LaB ₆	75,5278	3	0	0	
37,4484	-	-	-	LaB ₆	75,8811	-	-	-	LaB ₆
37,6987	0	0	2		78,0417	3	0	1	
41,4015	1	1	0		78,6466	2	0	3	
43,5177	-	-	-	LaB ₆	78,8715	3	0	1	
44,9363	1	0	2		79,9082	-	-	-	LaB ₆
45,7477	1	1	1		80,536	0	0	4	
48,1747	2	0	0		83,8795	-	-	-	LaB ₆
48,9697	-	-	-	LaB ₆	87,6378	3	0	2	
52,0726	2	0	1		87,8367	-	-	-	LaB ₆
53,995	-	-	-	LaB ₆	89,9992	2	2	0	
57,2321	1	1	2		93,0516	2	1	3	
63,4628	1	0	3		94,9141	1	1	4	
63,2366	-	-	-	LaB ₆	95,7202	-	-	-	LaB ₆
62,7535	2	0	2		97,7964	3	1	1	
65,3696	2	1	0		99,6878	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.78: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.2$ (SL-364b). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3662(1) \text{ \AA}$, $c = 4,8114(3) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,413	0	0	1		65,2465	2	1	0	
21,3559	-	-	-	LaB ₆	67,5629	-	-	-	LaB ₆
23,4968	1	0	0		68,4454	2	1	1	
30,0205	1	0	1		71,7673	-	-	-	LaB ₆
30,3802	-	-	-	LaB ₆	73,1947	1	1	3	
41,3076	1	1	0		75,3556	3	0	0	
37,4404	-	-	-	LaB ₆	75,8685	-	-	-	LaB ₆
37,3438	0	0	2		79,8798	-	-	-	LaB ₆
43,5008	-	-	-	LaB ₆	78,1314	2	0	3	
44,5856	1	0	2		83,8719	-	-	-	LaB ₆
45,5962	1	1	1		87,2845	3	0	2	
48,0801	2	0	0		87,8197	-	-	-	LaB ₆
48,9592	-	-	-	LaB ₆	89,7958	2	2	0	
51,9106	2	0	1		92,4534	2	1	3	
53,9849	-	-	-	LaB ₆	94,0054	1	1	4	
56,9083	1	1	2		95,7004	-	-	-	LaB ₆
62,9056	1	0	3		97,5207	3	1	1	
63,2333	-	-	-	LaB ₆	99,6764	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.79: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.3$ (SL-365b). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3756(1) \text{ \AA}$, $c = 4,8465(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,2689	0	0	1		6,0742	2	1	0	
21,3499	-	-	-	LaB ₆	67,5436	-	-	-	LaB ₆
23,4386	1	0	0		68,2175	2	1	1	
29,8898	1	0	1		71,7434	-	-	-	LaB ₆
30,3796	-	-	-	LaB ₆	75,1474	3	0	0	
37,436	-	-	-	LaB ₆	75,8525	-	-	-	LaB ₆
37,0382	0	0	2		77,5948	2	0	3	
41,2192	1	1	0		78,1375	3	0	1	
43,4973	-	-	-	LaB ₆	78,975	0	0	4	
44,3166	1	0	2		79,8817	-	-	-	LaB ₆
45,4416	1	1	1		83,852	-	-	-	LaB ₆
47,9616	2	0	0		86,914	3	0	2	
48,9535	-	-	-	LaB ₆	87,8111	-	-	-	LaB ₆
51,7542	2	0	1		89,5422	2	2	0	
53,9846	-	-	-	LaB ₆	91,9128	2	1	3	
56,6323	1	1	2		93,2474	1	1	4	
62,4273	1	0	3		95,7014	-	-	-	LaB ₆
63,2188	-	-	-	LaB ₆	97,2115	3	1	1	
					99,6689	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.80: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.4$ (SL-366b). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3823(1) \text{ \AA}$, $c = 4,8844(1) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,1573	0	0	1		64,9732	2	1	0	
21,363	-	-	-	LaB ₆	67,5646	-	-	-	LaB ₆
23,4195	1	0	0		68,0864	2	1	1	
29,7876	1	0	1		71,7635	-	-	-	LaB ₆
30,3911	-	-	-	LaB ₆	75,0418	3	0	0	
37,4544	-	-	-	LaB ₆	75,8732	-	-	-	LaB ₆
36,7743	0	0	2		77,1492	2	0	3	
41,1681	1	1	0		78,2437	0	0	4	
43,5235	-	-	-	LaB ₆	79,9012	-	-	-	LaB ₆
44,0652	1	0	2		83,0351	1	0	4	
45,3432	1	1	1		83,8731	-	-	-	LaB ₆
47,9083	2	0	0		86,6193	3	0	2	
48,9762	-	-	-	LaB ₆	87,8311	-	-	-	LaB ₆
51,6357	2	0	1		89,3918	2	2	0	
54,0049	-	-	-	LaB ₆	91,4563	2	1	3	
56,3795	1	1	2		52,512	1	1	4	
61,9754	1	0	3		95,7107	-	-	-	LaB ₆
63,2288	-	-	-	LaB ₆	96,9786	3	1	1	
					99,6958	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.81: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.5$ (SL-367b). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3918(2)$ Å, $c = 4,9165(3)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,0162	0	0	1		63,2378	-	-	-	LaB ₆
21,358	-	-	-	LaB ₆	64,8014	2	1	0	
23,3642	1	0	0		67,5663	-	-	-	LaB ₆
29,6679	1	0	1		67,8839	2	1	1	
30,3903	-	-	-	LaB ₆	71,7721	-	-	-	LaB ₆
36,5204	0	0	2		74,8559	3	0	0	
37,455	-	-	-	LaB ₆	75,871	-	-	-	LaB ₆
41,0791	1	1	0		76,7306	2	0	3	
43,5035	-	-	-	LaB ₆	77,5928	3	0	1	
43,7979	1	0	2		79,8993	-	-	-	LaB ₆
45,1935	1	1	1		86,278	3	0	2	
47,8051	2	0	0		87,8315	-	-	-	LaB ₆
48,9718	-	-	-	LaB ₆	89,161	2	2	0	
51,4784	2	0	1		90,9687	2	1	3	
54,0034	-	-	-	LaB ₆	91,8537	1	1	4	
56,1198	1	1	2		95,7152	-	-	-	LaB ₆
61,5772	1	0	3		96,6731	3	1	1	
					99,6941	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.82: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.6$ (SL-368b). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3994(1) \text{ \AA}$, $c = 4,9529(3) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
17,9054	0	0	1		67,7436	2	1	1	
21,3658	-	-	-	LaB ₆	71,7883	-	-	-	LaB ₆
23,3376	1	0	0		74,7228	3	0	0	
29,5689	1	0	1		79,9266	-	-	-	LaB ₆
30,4075	-	-	-	LaB ₆	75,8935	-	-	-	LaB ₆
36,2652	0	0	2		76,3058	2	0	3	
37,4648	-	-	-	LaB ₆	76,5446	0	0	4	
41,0168	1	1	0		76,957	2	1	2	
43,5371	-	-	-	LaB ₆	77,518	3	0	1	
45,0876	1	1	1		83,8976	-	-	-	LaB ₆
47,7338	2	0	0		86,0012	3	0	2	
48,9874	-	-	-	LaB ₆	87,8517	-	-	-	LaB ₆
51,3675	2	0	1		88,9756	2	2	0	
54,0206	-	-	-	LaB ₆	90,5146	2	1	3	
55,8826	1	1	2		91,1746	1	1	4	
61,1413	1	0	3		93,6816	3	1	0	
63,2388	-	-	-	LaB ₆	95,7473	-	-	-	LaB ₆
64,7014	2	1	0		96,4541	3	1	1	
67,5826	-	-	-	LaB ₆	99,7283	-	-	-	LaB ₆
					100,1346	2	2	2	

Tabelle 9.83: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.7$ (SL-369b). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,4083(1) \text{ \AA}$, $c = 4,9867(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
17,7684	0	0	1		63,2192	-	-	-	LaB ₆
21,3469	-	-	-	LaB ₆	64,5318	2	1	0	
23,2749	1	0	0		67,549	-	-	-	LaB ₆
29,4328	1	0	1		71,7639	-	-	-	LaB ₆
30,3727	-	-	-	LaB ₆	74,5304	3	0	0	
35,9803	0	0	2		75,8617	-	-	-	LaB ₆
37,4408	-	-	-	LaB ₆	76,1846	2	0	3	
40,9064	1	1	0		79,9032	-	-	-	LaB ₆
43,2971	1	0	2		81,0953	1	0	4	
43,5008	-	-	-	LaB ₆	83,8684	-	-	-	LaB ₆
44,935	1	1	1		85,6453	3	0	2	
47,6057	2	0	0		87,8213	-	-	-	LaB ₆
48,9612	-	-	-	LaB ₆	88,7223	2	2	0	
51,2007	2	0	1		90,0098	2	3	1	
53,9839	-	-	-	LaB ₆	90,4883	1	1	4	
55,5963	1	1	2		93,3903	3	1	0	
60,712	1	0	3		96,1371	3	1	1	
61,0848	2	0	2		99,6954	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.84: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.8$ (SL-370b). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,4161(1) \text{ \AA}$, $c = 5,0186(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
17,6416	0	0	1		64,3871	2	1	0	
21,351	-	-	-	LaB ₆	67,354	2	1	1	
23,2241	1	0	0		67,5452	-	-	-	LaB ₆
29,3206	1	0	1		71,7409	-	-	-	LaB ₆
30,3778	-	-	-	LaB ₆	74,3511	3	0	0	
35,7347	0	0	2		75,446	2	0	3	
37,4377	-	-	-	LaB ₆	75,8472	-	-	-	LaB ₆
40,8172	1	1	0		79,8669	-	-	-	LaB ₆
43,0652	1	0	2		80,4992	1	0	4	
43,5018	-	-	-	LaB ₆	83,8458	-	-	-	LaB ₆
44,794	1	1	1		85,3354	3	0	2	
47,5006	2	0	0		87,8034	-	-	-	LaB ₆
48,9508	-	-	-	LaB ₆	88,4999	2	2	0	
51,0578	2	0	1		89,2103	2	1	3	
53,9784	-	-	-	LaB ₆	89,8626	1	1	4	
55,3689	1	1	2		93,1567	3	1	0	
60,363	1	0	3		95,691	-	-	-	LaB ₆
60,8413	2	0	2		95,8627	3	1	1	
63,214	-	-	-	LaB ₆	99,3476	2	2	2	
					99,6628	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.85: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.9$ (SL-371b). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,4243(1) \text{ \AA}$, $c = 5,0518(3) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
17,5141	0	0	1		63,225	-	-	-	LaB ₆
21,3565	-	-	-	LaB ₆	64,2625	2	1	0	
23,1804	1	0	0		67,187	2	1	1	
29,2228	1	0	1		67,5523	-	-	-	LaB ₆
30,3841	-	-	-	LaB ₆	71,7474	-	-	-	LaB ₆
35,502	0	0	2		74,1902	3	0	0	
37,435	-	-	-	LaB ₆	75,0755	2	0	3	
40,7129	1	1	0		75,8627	-	-	-	LaB ₆
42,8431	1	0	2		79,8739	-	-	-	LaB ₆
43,4999	-	-	-	LaB ₆	83,8559	-	-	-	LaB ₆
44,6751	1	1	1		85,0461	3	0	2	
47,3663	2	0	0		87,812	-	-	-	LaB ₆
48,9579	-	-	-	LaB ₆	88,3038	2	2	0	
50,9251	2	0	1		89,1804	2	1	3	
53,9837	-	-	-	LaB ₆	92,9847	3	1	0	
55,1406	1	1	2		93,875	2	0	4	
59,9538	1	0	3		95,654	-	-	-	LaB ₆
60,6145	2	0	2		98,9834	2	2	2	
					99,4774	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.86: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.925$ (SL-381b). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,4258(1) \text{ \AA}$, $c = 5,0599(4) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
17,4876	0	0	1		64,2389	2	1	0	
21,3527	-	-	-	LaB ₆	67,1652	2	1	1	
23,1731	1	0	0		67,5732	-	-	-	LaB ₆
29,1897	1	0	1		71,7718	-	-	-	LaB ₆
30,3782	-	-	-	LaB ₆	74,1672	3	0	0	
35,4457	0	0	2		74,9833	2	0	3	
37,4374	-	-	-	LaB ₆	75,5821	2	1	2	
40,727	1	1	0		75,8781	-	-	-	LaB ₆
42,7901	1	0	2		79,9129	-	-	-	LaB ₆
43,5081	-	-	-	LaB ₆	83,8813	-	-	-	LaB ₆
44,6495	1	1	1		85,0019	3	0	2	
47,3935	2	0	0		97,8239	-	-	-	LaB ₆
48,9637	-	-	-	LaB ₆	88,2653	2	2	0	
50,8979	2	0	1		89,0593	2	1	3	
53,9918	-	-	-	LaB ₆	92,9021	3	1	0	
55,0867	1	1	2		93,7402	2	0	4	
59,8619	1	0	3		95,6057	-	-	-	LaB ₆
60,565	2	0	2		98,9275	2	2	2	
63,2346	-	-	-	LaB ₆	99,6862	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.87: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.950$ (SL-382b). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,4274(1) \text{ \AA}$, $c = 5,0716(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
17,4354	0	0	1		67,1413	2	1	1	
21,3657	-	-	-	LaB ₆	67,5739	-	-	-	LaB ₆
23,1721	1	0	0		71,7675	-	-	-	LaB ₆
29,1717	1	0	1		74,1454	3	0	0	
30,3897	-	-	-	LaB ₆	74,8538	2	0	3	
35,3654	0	0	2		75,5196	2	1	2	
37,4489	-	-	-	LaB ₆	75,8753	-	-	-	LaB ₆
40,7283	1	1	0		79,5917	1	0	4	
42,7224	1	0	2		79,8995	-	-	-	LaB ₆
43,5171	-	-	-	LaB ₆	83,888	-	-	-	LaB ₆
44,6288	1	1	1		84,9337	3	0	2	
47,391	2	0	0		87,8407	-	-	-	LaB ₆
48,9698	-	-	-	LaB ₆	88,2544	2	2	0	
50,885	2	0	1		88,9169	2	1	3	
54,0009	-	-	-	LaB ₆	92,8968	3	1	0	
55,0314	1	1	2		93,5648	2	0	4	
59,7485	1	0	3		95,5402	3	1	1	
60,5056	2	0	2		95,7368	-	-	-	LaB ₆
63,2416	-	-	-	LaB ₆	98,8624	2	2	2	
64,2295	2	1	0		99,7102	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.88: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.975$ (SL-383b). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,4311(1) \text{ \AA}$, $c = 5,0745(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
19,0139	0	0	1		67,0521	2	1	1	
21,3599	-	-	-	LaB ₆	67,5518	-	-	-	LaB ₆
23,1489	1	0	0		71,7503	-	-	-	LaB ₆
29,1458	1	0	1		74,0566	3	0	0	
30,3847	-	-	-	LaB ₆	74,7739	2	0	3	
35,3356	0	0	2		75,4359	2	1	2	
37,432	-	-	-	LaB ₆	75,8538	-	-	-	LaB ₆
40,6805	1	1	0		79,8725	-	-	-	LaB ₆
42,6792	1	0	2		79,5083	1	0	4	
43,5025	-	-	-	LaB ₆	83,8595	-	-	-	LaB ₆
46,5632	1	1	1		84,8223	3	0	2	
47,3347	2	0	0		87,8125	-	-	-	LaB ₆
48,9578	-	-	-	LaB ₆	88,1291	2	2	0	
50,8212	2	0	1		88,8117	2	1	3	
53,9867	-	-	-	LaB ₆	92,7549	3	1	0	
54,9709	1	1	2		93,4485	2	0	4	
59,6889	1	0	3		95,4033	3	1	1	
60,4446	2	0	2		95,7135	-	-	-	LaB ₆
63,2226	-	-	-	LaB ₆	98,7257	2	2	2	
64,1596	2	1	0		99,6788	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.89: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 1.0$ (SL-372b). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,4322(1) \text{ \AA}$, $c = 5,0808(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
17,4302	0	0	1		47,0564	2	1	1	
21,3515	-	-	-	LaB ₆	67,5779	-	-	-	LaB ₆
23,1467	1	0	0		71,7764	-	-	-	LaB ₆
29,1384	1	0	1		74,0619	3	0	0	
30,3895	-	-	-	LaB ₆	74,7191	2	0	3	
35,3031	0	0	2		75,4191	2	1	2	
37,4551	-	-	-	LaB ₆	75,8779	-	-	-	LaB ₆
40,6925	1	1	0		79,4419	1	0	4	
42,6519	1	0	2		79,9174	-	-	-	LaB ₆
43,5194	-	-	-	LaB ₆	83,8875	-	-	-	LaB ₆
44,5757	1	1	1		84,8088	3	0	2	
47,3499	2	0	0		87,8485	-	-	-	LaB ₆
48,9741	-	-	-	LaB ₆	88,1391	2	2	0	
50,8242	2	0	1		88,7578	1	1	4	
54,009	-	-	-	LaB ₆	92,7825	3	1	0	
54,9512	1	1	2		93,3789	2	0	4	
59,6361	1	0	3		95,418	3	1	1	
60,4124	2	0	2		95,7471	-	-	-	LaB ₆
63,2314	-	-	-	LaB ₆	98,7243	2	2	2	
64,1743	2	1	0		99,7243	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.90: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.025$ (SL-501). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3513(2)$ Å, $c = 4,7385(4)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,2154	0	0	1		71,7636	-	-	-	LaB ₆
21,3543	-	-	-	LaB ₆	74,1194	1	1	3	
23,5865	1	0	0		75,6582	3	0	0	
30,2752	1	0	1		75,8716	-	-	-	LaB ₆
0,3719	-	-	-	LaB ₆	78,2406	2	1	2	
37,4386	-	-	-	LaB ₆	78,7738	3	0	1	
37,9169	0	0	2		79,058	2	0	3	
41,4621	1	1	0		79,8971	-	-	-	LaB ₆
43,5082	-	-	-	LaB ₆	81,1369	0	0	4	
45,1482	1	0	2		83,8685	-	-	-	LaB ₆
45,845	1	1	1		85,9538	1	0	4	
48,2236	2	0	0		87,8296	-	-	-	LaB ₆
48,9649	-	-	-	LaB ₆	87,9604	3	0	2	
52,2064	2	0	1		90,1917	2	2	0	
54,0012	-	-	-	LaB ₆	93,2849	2	2	1	
57,4770	1	1	2		93,517	2	1	3	
63,2515	-	-	-	LaB ₆	94,9718	3	1	0	
63,869	1	0	3		95,3756	1	1	4	
65,4669	2	1	0		95,6174	-	-	-	LaB ₆
67,5651	-	-	-	LaB ₆	98,0299	3	1	1	
68,7776	2	1	1		99,6902	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.91: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.5$ (SL-VP-18). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,388(1) \text{ \AA}$, $c = 4,914(4) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,3363	-	-	-	LaB ₆
23,3437	1	0	0	
29,6778	1	0	1	
30,3814	-	-	-	LaB ₆
36,4817	0	0	2	
37,4311	-	-	-	LaB ₆
41,0748	1	1	0	
43,4832	-	-	-	LaB ₆
48,9277	-	-	-	LaB ₆
51,4808	2	0	1	
53,9447	-	-	-	LaB ₆
56,0632	1	1	2	
61,4338	1	0	3	
63,1745	-	-	-	LaB ₆
67,4949	-	-	-	LaB ₆
67,8334	2	1	1	
71,6864	-	-	-	LaB ₆
74,8795	3	0	0	
75,8196	-	-	-	LaB ₆
76,7177	2	0	3	
83,7951	-	-	-	LaB ₆
87,7308	-	-	-	LaB ₆
86,3535	3	0	2	
91,1037	2	1	3	
95,5948	-	-	-	LaB ₆
96,7033	3	1	1	
99,5952	-	-	-	LaB ₆
100,3728	2	2	2	

Tabelle 9.92: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.975$ (SL-497). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,4295(1)$ Å, $c = 5,0759(2)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
17,4638	0	0	1		67,1002	2	1	1	
21,3705	-	-	-	LaB ₆	67,5663	-	-	-	LaB ₆
23,179	1	0	0		71,7626	-	-	-	LaB ₆
29,1601	1	0	1		74,0952	3	0	0	
30,3897	-	-	-	LaB ₆	74,7672	2	0	3	
35,3495	0	0	2		75,459	2	1	2	
37,4485	-	-	-	LaB ₆	75,8628	-	-	-	LaB ₆
40,7121	1	1	0		79,5244	1	0	4	
42,6887	1	0	2		79,9098	-	-	-	LaB ₆
43,5207	-	-	-	LaB ₆	83,8786	-	-	-	LaB ₆
44,61	1	1	1		84,8687	3	0	2	
47,3597	2	0	0		87,8309	-	-	-	LaB ₆
48,9665	-	-	-	LaB ₆	88,1945	2	2	0	
50,8502	2	0	1		88,832	1	1	4	
53,9953	-	-	-	LaB ₆	92,8367	3	1	0	
54,9899	1	1	2		93,4646	2	0	4	
59,6883	1	0	3		85,476	3	1	1	
60,465	2	0	2		95,7203	-	-	-	LaB ₆
63,235	-	-	-	LaB ₆	98,7899	2	2	2	
64,2	2	1	0		99,703	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.93: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.025$ (SL-502). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3486(2)$ Å, $c = 4,7463(3)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,6894	0	0	1		68,8138	2	1	1	
21,3687	-	-	-	LaB ₆	71,7689	-	-	-	LaB ₆
23,6067	1	0	0		74,0476	1	1	3	
30,2593	1	0	1		75,7293	3	0	0	
30,3716	-	-	-	LaB ₆	75,8684	-	-	-	LaB ₆
37,4533	-	-	-	LaB ₆	78,2755	2	1	2	
37,8595	0	0	2		78,8662	3	0	1	
41,5058	1	1	0		79,0188	2	0	3	
43,5163	-	-	-	LaB ₆	79,9039	-	-	-	LaB ₆
45,1031	1	0	2		80,9786	0	0	4	
45,8722	1	1	1		83,8789	-	-	-	LaB ₆
48,2875	2	0	0		85,8388	1	0	4	
48,9667	-	-	-	LaB ₆	87,8276	-	-	-	LaB ₆
52,2265	2	0	1		87,9565	3	0	2	
54,0063	-	-	-	LaB ₆	90,2789	2	2	0	
57,4528	1	1	2		93,3124	2	2	1	
58,4518	0	0	3		93,4999	2	1	3	
62,9424	2	0	2		95,4625	1	1	4	
63,2358	-	-	-	LaB ₆	95,7223	-	-	-	LaB ₆
63,7463	1	0	3		95,365	3	1	0	
65,5174	2	1	0		98,1261	3	1	1	
67,5676	-	-	-	LaB ₆	99,7105	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.94: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.5$ (SL-500). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3873(6)$ Å, $c = 4,915(2)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,0637	0	0	1		63,2346	-	-	-	LaB ₆
21,3511	-	-	-	LaB ₆	67,5604	-	-	-	LaB ₆
23,3375	1	0	0		67,9804	2	1	1	
29,6801	1	0	1		71,766	-	-	-	LaB ₆
30,4005	-	-	-	LaB ₆	74,8895	3	0	0	
36,5044	0	0	2		75,8719	-	-	-	LaB ₆
37,4421	-	-	-	LaB ₆	76,8621	2	1	2	
41,1146	1	1	0		79,894	-	-	-	LaB ₆
43,5309	-	-	-	LaB ₆	83,8724	-	-	-	LaB ₆
45,3068	1	1	1		86,4554	3	0	2	
47,8274	2	0	0		87,8618	-	-	-	LaB ₆
48,9709	-	-	-	LaB ₆	89,2782	2	2	0	
51,4928	2	0	1		91,3215	2	2	1	
54,0017	-	-	-	LaB ₆	95,7542	-	-	-	LaB ₆
56,1443	1	1	2		96,8265	3	1	1	
61,5834	1	0	3		99,7173	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.95: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$ mit $x = 0.975$ (SL-498). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,4297(1) \text{ \AA}$, $c = 5,0799(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
17,4377	0	0	1		67,0972	2	1	1	
21,3666	-	-	-	LaB ₆	67,5804	-	-	-	LaB ₆
23,1765	1	0	0		71,782	-	-	-	LaB ₆
29,1544	1	0	1		74,1104	3	0	0	
30,4035	-	-	-	LaB ₆	74,7328	2	0	3	
35,3231	0	0	2		75,4538	2	1	2	
37,4585	-	-	-	LaB ₆	75,8825	-	-	-	LaB ₆
40,7119	1	1	0		79,4552	1	0	4	
42,6676	1	0	2		79,9116	-	-	-	LaB ₆
43,526	-	-	-	LaB ₆	83,8916	-	-	-	LaB ₆
44,4017	1	1	1		84,8621	3	0	2	
47,3727	2	0	0		87,8422	-	-	-	LaB ₆
48,9727	-	-	-	LaB ₆	88,2024	2	2	0	
50,8445	2	0	1		88,7805	2	1	3	
54,0033	-	-	-	LaB ₆	82,836	3	1	0	
54,9695	1	1	2		93,4091	2	0	4	
59,6558	1	0	3		95,4708	3	1	1	
60,4514	2	0	2		95,7305	-	-	-	LaB ₆
63,2454	-	-	-	LaB ₆	98,789	2	2	2	
64,197	2	1	0		99,7145	-	-	-	LaB ₆

9.6.4 Gitterparameter von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben zu $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ wurden zunächst hinsichtlich Ein- bzw. Mehrphasigkeit geprüft. Hierfür wurden anhand bekannter Kristallstrukturmodelle zu intermetallischen Phasen der Phasendiagramme Sr–Al (Abb. 9.18, S. 252), Sr–Ga (Abb. 9.15, S. 240) und Sr–Al–Ga (Abb. 9.19, S. 252) Röntgenpulverdiffraktogramme berechnet. Hinsichtlich einer Zuweisung von Haupt- und Nebenphasenreflexen erfolgte ein Abgleich der Reflexlagen- und intensitäten der berechneten und experimentell erhaltenen Röntgenpulverdaten.

Für diese Auswertungen wurden Kristallstrukturmodelle folgender binärer intermetallischer Phasen der Systeme Sr–Al bzw. Sr–Ga verwendet:

- SrAl_4 [43]
- SrAl_2 [25]
- Sr_5Al_9 [120, 121]
- Sr_8Al_7 [31, 103]

- SrGa_4 [49, 50]
- $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit $x = 0.15$ [101]
- $\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ mit $x = 0.0$ [98] bzw. SrGa_2 [12]
- Sr_8Ga_7 [37]

Zudem wurden literaturbekannte Kristallstrukturmodelle zu ternären intermetallischen Phasen des Systems Sr–Al–Ga genutzt:

- $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.35$ im KHg_2 -Typ [25]
- $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.3$ im AlB_2 -Typ [40]
- $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.3$ im AlB_2 -Typ [114]
- $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.7$ im AlB_2 -Typ [25]

Gitterparameterbestimmungen zu $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ erfolgten je nach Zusammensetzung über ein Zuweisen der Reflexlagen der Messung anhand der berechneten Röntgenpulverdiffraktogramme basierend auf den Kristallstrukturen von SrAl_2 im KHg_2 -Typ bzw. SrGa_2 im AlB_2 -Typ sowie des internen Standards LaB_6 [54, 119].

Tabelle 9.96: Gitterparameter und Elementarzellenvolumina V_{EZ} von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ in Raumgruppe *Imma* (KHg_2 -Strukturtyp) für $0.0 \leq x \leq 0.5$ sowie Raumgruppe *P6/mmm* (AlB_2 -Strukturtyp) für $0.6 \leq x \leq 1.0$. Die Synthesen erfolgten über direkte Einwaage der Elemente (Methode 1) bzw. über die Herstellung eines Presslings, dessen Reaktion im Lichtbogenofen und thermischer Nachbehandlung (Methode 3).

Probe	x	Strukturtyp	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V_{EZ} / \text{Å}^3$
MG-01s (1)	1.0	AlB_2	4,353(1)	—	4,718(1)	77,42(4)
MG-23s (1)	0.975	AlB_2	4,3535(5)	—	4,7361(9)	77,74(2)
MG-04s (1)	0.950	AlB_2	4,3551(7)	—	4,742(2)	77,89(4)
MG-05s (1)	0.925	AlB_2	4,3522(3)	—	4,7370(4)	77,71(1)
MG-06s (1)	0.9	AlB_2	4,360(5)	—	4,728(1)	77,82(2)
MG-10s (1)	0.8	AlB_2	4,371(2)	—	4,750(1)	78,59(7)
MG-11s (1)	0.7	AlB_2	4,389(1)	—	4,754(1)	79,31(4)
MG-12s (1)	0.6	AlB_2	4,406(1)	—	4,744(1)	79,76(4)
MG-14s (1)	0.5	AlB_2	4,398(6)	—	4,753(9)	79,62(6)
MG-14s (1)	0.5	KHg_2	4,721(4)	7,894(9)	7,792(8)	72,6(5)
MG-27s (3)	0.050	KHg_2	4,790(2)	7,890(4)	7,950(3)	75,1(1)
MG-26s (3)	0.025	KHg_2	4,7958(7)	7,888(2)	7,949(1)	75,1(1)
MG-25s (3)	0.0	KHg_2	4,7960(8)	7,898(2)	7,950(3)	75,3(1)

Tabelle 9.97: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.0$ (MG-25). Raumgruppe *Imma*, $a = 4,7960(8) \text{ \AA}$, $b = 7,898(2) \text{ \AA}$, $c = 7,950(3) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,3464	-	-	-	LaB ₆	63,8290	3	2	1	
21,6171	1	0	1		65,5581	2	4	2	
22,3329	0	0	2		66,6419	1	5	2	
22,5271	0	2	0		67,5559	-	-	-	LaB ₆
30,4143	-	-	-	LaB ₆	68,4887	3	0	3	
31,4058	1	2	1		71,7480	-	-	-	LaB ₆
31,9269	0	2	2		72,1952	2	1	5	
32,5540	-	-	-	LaB ₆	75,2660				Nebenphase
35,7207	0	1	3		75,8551	-	-	-	LaB ₆
35,9675	0	3	1		77,7638	3	4	1	
37,4618	-	-	-	LaB ₆	79,9573	-	-	-	LaB ₆
38,7757	1	0	3		81,4487				Nebenphase
43,5217	-	-	-	LaB ₆	83,8195	-	-	-	LaB ₆
44,1348	2	0	2		84,4804	1	6	3	
45,2359	1	2	3		86,3394	3	3	4	
45,9582	0	4	0		86,8645	0	5	5	
48,6923	0	3	3		87,7847	-	-	-	LaB ₆
48,9705	-	-	-	LaB ₆	90,8362	4	1	3	
50,0225	2	2	2		95,6823	-	-	-	LaB ₆
50,9925	1	1	4		98,7133	2	5	5	
51,3300	1	4	1		99,0921				Nebenphase
51,6882	0	4	2		99,6449	-	-	-	LaB ₆
52,8105	2	1	3		101,7513	4	4	2	
53,9892	-	-	-	LaB ₆	103,6639	-	-	-	LaB ₆
59,1526				Nebenphase	107,0011				Nebenphase
60,7619	2	4	0		107,7410	-	-	-	LaB ₆
61,5325	1	3	4		108,1938	3	3	6	
63,0132	2	3	3		111,9467	-	-	-	LaB ₆
63,2215				Nebenphase	112,6229	5	2	1	
					116,2803	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.98: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.025$ (MG-26). Raumgruppe *Imma*, $a = 4,7958(7)$ Å, $b = 7,888(2)$ Å, $c = 7,949(1)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,301	-	-	-	LaB ₆	65,406	2	4	2	
21,572	1	0	1		66,553	1	5	2	
22,295	0	0	2		67,451	-	-	-	LaB ₆
22,478	0	2	0		68,466				Nebenphase
30,352	-	-	-	LaB ₆	71,646	-	-	-	LaB ₆
31,349	1	2	1		72,136	2	1	5	
31,889	0	2	2		75,231	1	1	6	
32,544				Nebenphase	75,756	-	-	-	LaB ₆
35,665	0	1	3		76,115				Nebenphase
35,878	0	3	1		77,653	3	4	1	
37,405	-	-	-	LaB ₆	79,761	-	-	-	LaB ₆
38,733	1	0	3		83,733	-	-	-	LaB ₆
43,443	-	-	-	LaB ₆	84,094	1	3	6	
44,079	2	2	0		84,514	1	6	3	
45,179				Nebenphase	86,286	3	3	4	
45,912	0	4	0		86,847	0	5	5	
48,658	0	3	3		87,672	-	-	-	LaB ₆
48,881	-	-	-	LaB ₆	90,837				Nebenphase
49,969	2	2	2		95,575	-	-	-	LaB ₆
50,937	1	1	4		98,764	2	5	5	
51,288	1	4	1		99,516	-	-	-	LaB ₆
52,759	2	3	1		101,680	1	5	6	
53,905	-	-	-	LaB ₆	103,567	-	-	-	LaB ₆
59,112	0	1	5		107,656	-	-	-	LaB ₆
60,675	2	4	0		108,164	4	1	5	
61,432	1	3	4		111,841	-	-	-	LaB ₆
63,073	-	-	-	LaB ₆	112,582	5	2	1	
63,755	3	2	1		116,171	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.99: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.050$ (MG-27). Raumgruppe *Imma*, $a = 4,790(2)$ Å, $b = 7,890(4)$ Å, $c = 7,950(3)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,112				Nebenphase	50,730				Nebenphase
20,060				Nebenphase	51,335	1	4	1	
21,325	-	-	-	LaB ₆	52,794	2	1	3	
21,573	1	0	1		53,945	-	-	-	LaB ₆
22,410	0	0	2		55,527				Nebenphase
24,714				Nebenphase	56,381				Nebenphase
30,374	-	-	-	LaB ₆	56,876				Nebenphase
30,625				Nebenphase	59,202	0	1	5	
31,390	1	2	1		61,464	1	3	4	
31,936	0	2	2		63,240	-	-	-	LaB ₆
32,756				Nebenphase	63,854	3	2	1	
34,039				Nebenphase	66,677	0	4	4	
35,644				Nebenphase	67,496	-	-	-	LaB ₆
35,935	0	3	1		71,668	-	-	-	LaB ₆
36,726				Nebenphase	73,119	3	2	3	
37,422	-	-	-	LaB ₆	75,759	-	-	-	LaB ₆
38,122				Nebenphase	79,857	-	-	-	LaB ₆
38,761	1	0	3		83,784	-	-	-	LaB ₆
43,461	-	-	-	LaB ₆	87,718	-	-	-	LaB ₆
43,693				Nebenphase	92,283				Nebenphase
44,105	2	0	2		95,588	-	-	-	LaB ₆
44,362				Nebenphase	99,574	-	-	-	LaB ₆
45,292				Nebenphase	103,580	-	-	-	LaB ₆
45,972	0	4	0		107,655	-	-	-	LaB ₆
48,919	-	-	-	LaB ₆	111,879	-	-	-	LaB ₆
50,054	2	2	2		116,203	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.100: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.5$ (MG-14). Raumgruppe *Imma*, $a = 4,721(4)$ Å, $b = 7,894(9)$ Å, $c = 7,792(8)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,2957	-	-	-	LaB ₆	67,9502				Nebenphase
21,8327	1	0	1		69,3582	3	0	3	
22,6229	0	2	0		71,6712	-	-	-	LaB ₆
30,3404	-	-	-	LaB ₆	72,3427	0	6	0	
31,6974	1	2	1		73,2173	2	1	5	
32,2536	0	0	2		75,7781	-	-	-	LaB ₆
36,0963	0	1	3		76,5941	1	1	6	
36,2431	0	3	1		78,6066	3	1	4	
37,3879	-	-	-	LaB ₆	79,8206	-	-	-	LaB ₆
37,8807	2	0	0		80,9964	4	0	0	
39,2504	1	0	3		83,7527	-	-	-	LaB ₆
43,4561	-	-	-	LaB ₆	84,6239	1	6	3	
48,8922	-	-	-	LaB ₆	85,4633				Nebenphase
49,2503	0	3	3		87,6441	-	-	-	LaB ₆
50,5595	2	2	2		87,9964	2	6	2	
51,7379	1	4	1		89,8503	4	2	2	
52,1200	0	4	2		92,0458	3	5	2	
53,4133	2	1	3		95,5898	-	-	-	LaB ₆
53,9156	-	-	-	LaB ₆	99,5575	-	-	-	LaB ₆
59,9985	0	1	5		100,1216				Nebenphase
62,2507	1	3	4		103,5806	-	-	-	LaB ₆
63,1299	-	-	-	LaB ₆	107,6612	-	-	-	LaB ₆
63,7470	2	3	3		108,1892				Nebenphase
64,5456	3	2	1		110,1057				Nebenphase
66,2395	1	5	2		111,8479	-	-	-	LaB ₆
67,4700	-	-	-	LaB ₆	116,2039	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.101: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.5$ (MG-14). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,398(6)$ Å, $c = 4,753(9)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,296	-	-	-	LaB ₆
23,221	1	0	0	
30,019	1	0	1	
30,340	-	-	-	LaB ₆
37,388	-	-	-	LaB ₆
37,785	0	0	2	
40,928	1	1	0	
43,456	-	-	-	LaB ₆
48,892	-	-	-	LaB ₆
51,474	2	0	1	
53,916	-	-	-	LaB ₆
56,885	1	1	2	
63,130	-	-	-	LaB ₆
63,594	1	0	3	
67,470	-	-	-	LaB ₆
67,906	2	1	1	
71,671	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.102: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.6$ (MG-12). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,4057(2) \text{ \AA}$, $c = 4,7442(5) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,2588	-	-	-	LaB ₆
23,2019	1	0	0	
29,9371	1	0	1	
30,2953	-	-	-	LaB ₆
37,3396	-	-	-	LaB ₆
37,7815	0	0	2	
40,8118	1	1	0	
43,3825	-	-	-	LaB ₆
48,8122	-	-	-	LaB ₆
51,4480	2	0	1	
53,8352	-	-	-	LaB ₆
56,8296	1	1	2	
63,0398	-	-	-	LaB ₆
63,4700	1	0	3	
67,3669	-	-	-	LaB ₆
67,6937	2	1	1	
71,5611	-	-	-	LaB ₆
74,3675	3	0	0	
75,6563	-	-	-	LaB ₆
79,6740	-	-	-	LaB ₆
83,6573	-	-	-	LaB ₆
86,6109	3	0	2	
87,5907	-	-	-	LaB ₆
99,4314	-	-	-	LaB ₆
103,4665	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.103: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.7$ (MG-11). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3887(4) \text{ \AA}$, $c = 4,7535(7) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,5518	0	0	1		68,0452	2	1	1	
21,2808	-	-	-	LaB ₆	71,6498	-	-	-	LaB ₆
23,3194	1	0	0		74,8149	3	0	0	
30,0284	1	0	1		75,7501	-	-	-	LaB ₆
30,3311	-	-	-	LaB ₆	78,4571	2	0	3	
37,3823	-	-	-	LaB ₆	83,7271	-	-	-	LaB ₆
37,7580	0	0	2		86,9719	3	0	2	
41,0450	1	1	0		87,6578	-	-	-	LaB ₆
43,4370	-	-	-	LaB ₆	89,0306	2	2	0	
48,8785	-	-	-	LaB ₆	92,5815	2	1	3	
51,6817	2	0	1		94,8421	1	1	4	
53,8972	-	-	-	LaB ₆	95,5191	-	-	-	LaB ₆
56,9824	1	1	2		96,7754	3	1	1	
63,1105	-	-	-	LaB ₆	99,5074	-	-	-	LaB ₆
63,4558	1	0	3		101,1761	2	2	2	
67,4486	-	-	-	LaB ₆	103,5413	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.104: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.8$ (MG-10). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3712(2)$ Å, $c = 4,7498(5)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,5567	0	0	1		63,4445	1	0	3	
21,2541	-	-	-	LaB ₆	67,3662	-	-	-	LaB ₆
23,3738	1	0	0		68,2106	2	1	1	
30,0615	1	0	1		71,5656	-	-	-	LaB ₆
30,2885	-	-	-	LaB ₆	75,6595	3	0	0	
37,3444	-	-	-	LaB ₆	75,0211	-	-	-	LaB ₆
37,7435	0	0	2		78,4744	2	0	3	
41,1391	1	1	0		83,6193	-	-	-	LaB ₆
43,3759	-	-	-	LaB ₆	87,2126	3	0	2	
44,8502	1	0	2		87,5859	-	-	-	LaB ₆
45,4891	1	1	1		89,3596	2	2	0	
48,8067	-	-	-	LaB ₆	94,9088	1	1	4	
51,7774	2	0	1		95,4562	1	1	4	
53,8274	-	-	-	LaB ₆	97,1513	3	1	1	
57,0350	1	1	2		99,4408	-	-	-	LaB ₆
63,0555	-	-	-	LaB ₆	101,5180	2	2	2	
					103,4739	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.105: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.9$ (MG-06s). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3596(5) \text{ \AA}$, $c = 4,728(1) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,6682	0	0	1		71,6407	-	-	-	LaB ₆
21,2932	-	-	-	LaB ₆	75,4223	3	0	0	
23,5412	1	0	0		75,7371	-	-	-	LaB ₆
30,2631	-	-	-	LaB ₆	78,9907	2	0	3	
37,3845	-	-	-	LaB ₆	79,7935	-	-	-	LaB ₆
37,9590	0	0	2		83,7261	-	-	-	LaB ₆
41,3337	1	1	0		87,6699	-	-	-	LaB ₆
43,4478	-	-	-	LaB ₆	89,7739	2	2	0	
45,7488	1	1	1		93,3382	2	1	3	
48,8787	-	-	-	LaB ₆	95,5434	-	-	-	LaB ₆
52,0325	2	0	1		97,6716	3	1	1	
53,8935	-	-	-	LaB ₆	99,5148	-	-	-	LaB ₆
57,3316	1	1	2		102,1040	2	2	2	
63,1438	-	-	-	LaB ₆	103,5502	-	-	-	LaB ₆
63,8578	1	0	3		107,6140	-	-	-	LaB ₆
67,4471	-	-	-	LaB ₆	111,8154	-	-	-	LaB ₆
68,5302	2	1	1		116,1463	-	-	-	LaB ₆
					120,6794	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.106: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.925$ (MG-05s2). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3522(3) \text{ \AA}$, $c = 4,7370(5) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,6394	0	0	1		75,7573	-	-	-	LaB ₆
21,2904	-	-	-	LaB ₆	78,9749	2	0	3	
23,5203	1	0	0		79,8009	-	-	-	LaB ₆
30,2589	1	0	1		81,0833	0	0	4	
37,4000	-	-	-	LaB ₆	83,7169	-	-	-	LaB ₆
37,9102	0	0	2		87,7103	-	-	-	LaB ₆
41,3880	1	1	0		90,0209	2	2	0	
43,4381	-	-	-	LaB ₆	93,3495	2	1	3	
45,7878	1	1	1		95,4815	-	-	-	LaB ₆
48,8897	-	-	-	LaB ₆	97,8639	3	1	1	
52,1206	2	0	1		99,5272	-	-	-	LaB ₆
53,9093	-	-	-	LaB ₆	102,2572	2	2	2	
57,3893	1	1	2		103,5561	-	-	-	LaB ₆
63,1219	-	-	-	LaB ₆	107,7118	-	-	-	LaB ₆
63,7653	1	0	3		111,8350	-	-	-	LaB ₆
67,4581	-	-	-	LaB ₆	112,8600	4	0	1	
68,6453	2	1	1		113,8178	1	0	5	
71,6405	-	-	-	LaB ₆	116,1771	-	-	-	LaB ₆
75,5234	3	0	0		120,6585	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.107: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.950$ (MG-04s2). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3551(7) \text{ \AA}$, $c = 4,742(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,5629	0	0	1	
21,2839	-	-	-	LaB ₆
30,3173	-	-	-	LaB ₆
37,3720	-	-	-	LaB ₆
37,8258	0	0	2	
41,3391	1	1	0	
43,4263	-	-	-	LaB ₆
45,7169	1	1	1	
48,8703	-	-	-	LaB ₆
52,0411	2	0	1	
53,8921	-	-	-	LaB ₆
57,3099	1	1	2	
63,1228	-	-	-	LaB ₆
63,6680	1	0	3	
67,4327	-	-	-	LaB ₆
68,5636	2	1	1	
71,6296	-	-	-	LaB ₆
75,7519	-	-	-	LaB ₆
78,8259	-	-	-	LaB ₆
79,7837	-	-	-	LaB ₆
83,7160	-	-	-	LaB ₆
87,6582	3	0	2	
90,0110	2	2	0	
93,2997	2	1	3	
95,5468	-	-	-	LaB ₆
97,7229	3	1	1	
99,4929	-	-	-	LaB ₆
103,5285	-	-	-	LaB ₆
107,6317	-	-	-	LaB ₆
111,8217	-	-	-	LaB ₆
116,1581	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.108: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 0.975$ (MG-23). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3535(5) \text{ \AA}$, $c = 4,7361(9) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,6774	0	0	1		71,6930	-	-	-	LaB ₆
21,3206	-	-	-	LaB ₆	75,8100	-	-	-	LaB ₆
30,3328	1	0	1		79,0036	2	0	3	
37,4335	-	-	-	LaB ₆	79,8115	-	-	-	LaB ₆
37,9239	0	0	2		83,7951	-	-	-	LaB ₆
41,4147	1	1	0		87,7255	-	-	-	LaB ₆
43,4666	-	-	-	LaB ₆	90,0361	2	2	0	
45,8413	1	1	1		93,3675	2	1	3	
48,9201	-	-	-	LaB ₆	95,5327	1	1	4	
52,1463	2	0	1		97,8821	3	1	1	
53,9431	-	-	-	LaB ₆	99,5664	-	-	-	LaB ₆
57,4116	1	1	2		102,2864	2	2	2	
63,1717	-	-	-	LaB ₆	103,6051	-	-	-	LaB ₆
63,7942	1	0	3		107,7100	-	-	-	LaB ₆
67,4981	-	-	-	LaB ₆	111,8847	-	-	-	LaB ₆
68,6949	2	1	1		116,2177	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.109: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ mit $x = 1.0$ (MG-01). Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 4,3526(3) \text{ \AA}$, $c = 4,7178(6) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
18,6959	0	0	1	
21,2622	-	-	-	LaB ₆
30,2416	1	0	1	
37,3430	-	-	-	LaB ₆
38,0082	0	0	2	
41,3255	1	1	0	
43,3877	-	-	-	LaB ₆
45,7380	1	1	1	
48,8246	-	-	-	LaB ₆
52,0486	2	0	1	
53,8304	-	-	-	LaB ₆
57,4076	1	1	2	
63,9293	1	0	3	
67,3825	-	-	-	LaB ₆
68,5780	2	1	1	
71,5819	-	-	-	LaB ₆
75,4268	3	0	0	
79,0680	2	0	3	
87,7359	3	0	2	
89,8961	2	2	0	
93,4697	2	1	3	
95,7265	1	1	4	
97,7803	3	1	1	
102,2239	2	2	2	
103,4874	3	0	3	

9.6.5 Gitterparameter von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben zu $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ wurden zunächst hinsichtlich Ein- bzw. Mehrphasigkeit geprüft. Hierfür wurden anhand bekannter Kristallstrukturmodelle zu intermetallischen Phasen der Phasendiagrammes Sr–Al (Abb. 9.18, S. 252), Sr–Ga (Abb. 9.15, S. 240) und Sr–Al–Ga (Abb. 9.19, S. 252) Röntgenpulverdiffraktogramme berechnet. Hinsichtlich einer Zuweisung von Haupt- und Nebenphasenreflexen erfolgte ein Abgleich der Reflexlagen- und intensitäten der berechneten und experimentell erhaltenen Röntgenpulverdaten.

Für diese Auswertungen wurden Kristallstrukturmodelle folgender binärer intermetallischer Phasen der Systeme Sr–Al bzw. Sr–Ga sowie einer ternären Verbindung im System Sr–Al–Ga verwendet:

- SrAl_4 [43]
- SrAl_2 [25]

- SrGa_4 [49, 50]
- $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ mit $x = 0.15$ [101]

- $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.5$ im BaAl_4 -Typ [114]

Gitterparameterbestimmungen zu $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ erfolgten über ein Zuweisen der Reflexlagen der Messung anhand der berechneten Röntgenpulverdiffraktogramme basierend auf den Kristallstrukturen von SrAl_4 bzw. SrGa_4 unter Berücksichtigung einer entsprechenden Verschiebung der Reflexlagen sowie des internen Standards LaB_6 [54, 119].

Tabelle 9.110: Gitterparameter a und c sowie Elementarzellenvolumina V_{EZ} von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ in Raumgruppe $I4/mmm$. Die Synthesen erfolgten über direkte Einwage der Elemente (Methode 1), die Herstellung einer (AlGa)-Vorlegierung (Methode 2) bzw. über die Herstellung eines Presslings (Methode 3). In Klammern ist die einfache Standardabweichung angegeben.

Probe	x	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V_{EZ} / \text{Å}^3$
VP-01 (1)	1.0	4,4467(2)	10,7444(1)	212,45(2)
VP-06 (1)	0.975	4,4427(5)	10,757(2)	212,32(5)
VP-20 (1)	0.975	4,4430(6)	10,761(1)	212,42(2)
VP-05 (1)	0.950	4,4414(5)	10,774(2)	212,53(5)
VP-04 (1)	0.925	4,4382(6)	10,777(4)	212,28(6)
VP-03 (1)	0.9	4,4404(5)	10,803(2)	213,00(5)
VP-11 (1)	0.8	4,4246(4)	10,861(2)	212,63(4)
VP-12 (1)	0.7	4,4129(2)	10,905(1)	212,36(2)
VP-13 (1)	0.6	4,4063(2)	10,937(1)	212,35(2)
VP-09 (2)	0.5	4,3890(5)	11,018(2)	212,24(5)
VP-21 (2)	0.450	4,3965(5)	11,053(1)	213,65(2)
VP-16 (2)	0.2	4,4168(6)	11,103(2)	216,60(6)
VP-32 (3)	0.1	4,4598(3)	11,195(1)	222,67(3)
MG-16 (3)	0.0	4,4633(6)	11,206(2)	223,24(6)

Tabelle 9.111: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.0$ (VP-MG16s). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,4633(6)$ Å, $c = 11,206(2)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
15,776	0	0	2		62,185	2	1	5	
21,338	-	-	-	LaB ₆	63,190	-	-	-	LaB ₆
28,281	1	1	0		67,514	-	-	-	LaB ₆
30,387	-	-	-	LaB ₆	68,448	3	1	2	
31,207	1	0	3		71,715	-	-	-	LaB ₆
31,920	0	0	4		75,821	-	-	-	LaB ₆
32,527	1	1	2		79,827	-	-	-	LaB ₆
37,448	-	-	-	LaB ₆	80,919	2	0	8	
40,396	2	0	0		81,846	3	2	3	
43,493	-	-	-	LaB ₆	83,803	-	-	-	LaB ₆
45,194	1	0	5		86,312	3	1	6	
46,134	2	1	1		87,773	-	-	-	LaB ₆
48,939	-	-	-	LaB ₆	95,630	-	-	-	LaB ₆
51,869	2	1	3		99,592	-	-	-	LaB ₆
52,370	2	0	4		103,622	-	-	-	LaB ₆
53,963	-	-	-	LaB ₆	107,712	-	-	-	LaB ₆
57,250	1	1	6		111,898	-	-	-	LaB ₆
58,433	2	2	0		116,232	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.112: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.1$ (VP-32). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,4598(3) \text{ \AA}$, $c = 11,195(1) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
15,792	0	0	2		67,521	-	-	-	LaB ₆
21,347	-	-	-	LaB ₆	68,551	3	1	2	
28,301	1	1	0		71,728	-	-	-	LaB ₆
30,401	-	-	-	LaB ₆	74,009	1	1	8	
31,258	1	0	3		75,810	-	-	-	LaB ₆
31,979	0	0	4		76,864	3	0	5	
32,583	1	1	2		79,864	-	-	-	LaB ₆
37,456	-	-	-	LaB ₆	81,038	2	0	8	
40,427	2	0	0		81,970	3	2	3	
43,503	-	-	-	LaB ₆	83,829	-	-	-	LaB ₆
45,249	1	0	5		86,442	3	1	6	
46,127	2	1	1		87,331	4	0	0	
48,955	-	-	-	LaB ₆	87,748	-	-	-	LaB ₆
51,937	2	1	3		90,682	3	2	5	
52,423	2	0	4		93,763	1	1	10	
53,982	-	-	-	LaB ₆	94,742	2	2	8	
57,293	1	1	6		95,655	4	1	3	
58,390	2	2	0		96,393	3	3	2	
60,940	2	2	2		99,605	-	-	-	LaB ₆
61,534	1	0	7		101,156	4	2	0	
62,267	2	1	5		101,689	3	1	8	
63,179	-	-	-	LaB ₆	103,632	-	-	-	LaB ₆
66,191	3	1	0		104,577	4	1	5	
66,751	0	0	8		107,769	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.113: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.2$ (VP-16). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,4168(6)$ Å, $c = 11,103(2)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
15,883	0	0	2		68,373	3	0	3	
21,289	-	-	-	LaB ₆	69,120	3	1	2	
28,480	1	1	0		71,594	-	-	-	LaB ₆
30,330	-	-	-	LaB ₆	74,620	1	1	8	
31,461	1	0	3		75,687	-	-	-	LaB ₆
32,812	1	1	2		77,637	3	0	5	
37,376	-	-	-	LaB ₆	79,747	-	-	-	LaB ₆
40,707	2	0	0		81,804	2	0	8	
43,415	-	-	-	LaB ₆	82,721	3	2	3	
45,600	1	0	5		83,711	-	-	-	LaB ₆
48,844	-	-	-	LaB ₆	87,610	-	-	-	LaB ₆
52,335	2	1	3		91,669	3	2	5	
52,681	2	0	4		94,649	1	1	10	
53,869	-	-	-	LaB ₆	95,478	-	-	-	LaB ₆
57,743	1	1	6		99,457	-	-	-	LaB ₆
58,967	2	2	0		102,405	4	2	0	
62,775	2	1	5		103,500	-	-	-	LaB ₆
63,074	-	-	-	LaB ₆	107,607	-	-	-	LaB ₆
67,411	-	-	-	LaB ₆	111,774	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.114: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.450$ (VP-21). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,3965(5) \text{ \AA}$, $c = 11,053(1) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
15,957	0	0	2		63,142	2	1	5	
21,314	-	-	-	LaB ₆	67,169	3	1	0	
28,671	1	1	0		67,447	-	-	-	LaB ₆
30,331	-	-	-	LaB ₆	67,685	0	0	8	
31,633	1	0	3		68,808	3	0	3	
32,355	0	0	4		69,574	3	1	2	
33,004	1	1	2		71,644	-	-	-	LaB ₆
37,406	-	-	-	LaB ₆	78,058	3	0	5	
40,960	2	0	0		82,256	2	0	8	
43,452	-	-	-	LaB ₆	83,340	3	2	3	
43,733	1	1	4		83,742	-	-	-	LaB ₆
44,263	2	0	2		88,840	4	0	0	
45,835	1	0	5		92,196	3	2	5	
48,889	-	-	-	LaB ₆	95,251	1	1	10	
52,645	2	1	3		95,532	-	-	-	LaB ₆
53,911	-	-	-	LaB ₆	96,379	2	2	8	
57,472	-	-	-	LaB ₆	97,437	4	1	3	
58,091	1	1	6		98,158	3	3	2	
59,323	2	2	0		99,526	-	-	-	LaB ₆
61,837	2	2	2		103,068	4	2	0	
62,357	1	0	7		103,542	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.115: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.5$ (VP-09). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,3890(5)$ Å, $c = 11,018(1)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
15,959	0	0	2		63,259	2	1	5	
21,287	-	-	-	LaB ₆	68,903	3	0	3	
21,704	1	0	1		69,678	3	1	2	
28,674	1	1	0		71,652	-	-	-	LaB ₆
30,337	-	-	-	LaB ₆	75,786	-	-	-	LaB ₆
33,031	1	1	2		76,779	3	1	4	
37,403	-	-	-	LaB ₆	78,292	3	0	5	
41,007	2	0	0		82,507	2	0	8	
43,449	-	-	-	LaB ₆	93,515	3	2	3	
43,882	1	1	4		87,674	-	-	-	LaB ₆
45,928	1	0	5		88,987	4	0	0	
48,888	-	-	-	LaB ₆	92,440	3	2	5	
52,721	2	1	3		95,606	1	1	10	
53,917	-	-	-	LaB ₆	96,658	2	2	8	
58,217	1	1	6		97,632	4	1	3	
59,376	2	2	0		98,334	3	3	2	

Tabelle 9.116: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.6$ (VP-13). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,4063(2) \text{ \AA}$, $c = 10,937(1) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,252	-	-	-	LaB ₆	63,102	-	-	-	LaB ₆
28,552	1	1	0		63,369	2	1	5	
30,309	-	-	-	LaB ₆	67,010	3	1	0	
21,748	1	0	3		67,454	-	-	-	LaB ₆
32,990	1	1	2		68,473	0	0	8	
37,360	-	-	-	LaB ₆	68,757	3	0	3	
40,837	2	0	0		69,450	3	1	2	
43,421	-	-	-	LaB ₆	71,626	-	-	-	LaB ₆
43,926	1	1	4		76,559	3	1	4	
44,599	-	-	-	LaB ₆	78,225	3	0	5	
46,205	1	0	5		82,955	2	0	8	
48,859	-	-	-	LaB ₆	83,225	3	2	3	
52,635	2	1	3		83,706	-	-	-	LaB ₆
53,862	-	-	-	LaB ₆	87,673	-	-	-	LaB ₆
58,496	1	1	6		92,253	3	2	5	
59,156	2	2	0		99,524	-	-	-	LaB ₆
					116,175	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.117: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.7$ (VP-12). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,4129(2)$ Å, $c = 10,905(1)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,267	-	-	-	LaB ₆	67,425	-	-	-	LaB ₆
28,503	1	1	0		68,638	3	0	3	
30,318	-	-	-	LaB ₆	69,326	3	1	2	
31,792	1	0	3		71,615	-	-	-	LaB ₆
32,897	0	0	4		75,741	-	-	-	LaB ₆
32,983	1	1	2		76,494	3	1	4	
37,362	-	-	-	LaB ₆	78,190	3	0	5	
40,772	2	0	0		82,728	-	-	-	LaB ₆
43,417	1	1	4		83,128	2	0	8	
43,976	1	1	4		83,700	-	-	-	LaB ₆
46,296	1	0	5		87,640	-	-	-	LaB ₆
46,657	2	1	1		88,068	3	1	6	
48,850	-	-	-	LaB ₆	88,414	4	0	0	
52,619	2	1	3		99,473	-	-	-	LaB ₆
53,878	-	-	-	LaB ₆	102,510	4	2	0	
58,594	1	1	6		103,507	-	-	-	LaB ₆
59,049	2	2	0		106,467	4	1	5	
63,091	-	-	-	LaB ₆	107,612	-	-	-	LaB ₆
63,385	2	1	5		111,811	-	-	-	LaB ₆
66,882	3	1	0		116,137	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.118: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.8$ (VP-11). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,4246(4) \text{ \AA}$, $c = 10,861(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,289	-	-	-	LaB ₆
28,467	1	1	0	
30,335	-	-	-	LaB ₆
31,881	1	0	3	
32,978	1	1	2	
37,390	-	-	-	LaB ₆
40,681	2	0	0	
43,449	-	-	-	LaB ₆
48,884	-	-	-	LaB ₆
52,588	2	1	3	
53,887	-	-	-	LaB ₆
63,120	-	-	-	LaB ₆
63,475	2	1	5	
67,454	-	-	-	LaB ₆
68,525	3	0	3	
69,199	3	1	2	
71,656	-	-	-	LaB ₆
82,939	3	2	3	
83,364	2	0	8	
83,739	-	-	-	LaB ₆
87,670	-	-	-	LaB ₆
88,064	3	1	6	
92,137	3	2	5	
99,511	-	-	-	LaB ₆
103,552	-	-	-	LaB ₆
111,820	4	2	4	
116,172	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.119: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.9$ (VP-03). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,4404(5)$ Å, $c = 10,803(2)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
16,328	0	0	2		58,803	2	2	0	
21,292	-	-	-	LaB ₆	59,076	1	1	6	
21,489	1	0	1		63,554	2	1	5	
28,380	1	1	0		67,534	-	-	-	LaB ₆
30,305	-	-	-	LaB ₆	68,475	3	0	3	
31,950	1	0	3		69,073	3	1	2	
32,940	1	1	2		69,472	0	0	8	
37,405	-	-	-	LaB ₆	76,372	3	1	4	
40,568	2	0	0		78,199	3	0	5	
43,449	-	-	-	LaB ₆	82,912	3	2	3	
43,802	2	0	2		83,766	2	0	8	
44,157	1	1	4		87,805	4	0	0	
46,461	2	1	1		88,160	3	1	6	
46,653	1	0	5		92,077	3	2	5	
52,563	2	1	3		96,595	4	1	3	
53,335	2	0	4		97,153	3	3	2	
53,903	-	-	-	LaB ₆	97,636	2	2	8	
					101,803	4	2	0	

Tabelle 9.120: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.925$ (VP-04). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,4382(6) \text{ \AA}$, $c = 10,777(4) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,276	-	-	-	LaB ₆	58,747	2	2	0	
28,284	1	1	0		59,166	1	1	6	
28,412	-	-	-	LaB ₆	63,573	2	1	5	
30,335	-	-	-	LaB ₆	66,501	3	1	0	
31,953	1	0	3		66,968	2	0	6	
32,944	1	1	2		67,460	-	-	-	LaB ₆
33,182	0	0	4		68,449	3	0	3	
37,412	-	-	-	LaB ₆	68,956	3	1	2	
40,608	2	0	0		69,469	0	0	8	
43,423	-	-	-	LaB ₆	71,633	-	-	-	LaB ₆
44,196	1	1	4		76,438	3	1	4	
46,708	1	0	5		78,219	3	0	5	
48,896	-	-	-	LaB ₆	82,691	3	2	3	
52,553	2	1	3		83,798	2	0	0	
53,328	2	0	4		87,705	4	0	0	
53,914	-	-	-	LaB ₆	88,091	3	1	6	
					92,013	3	2	5	

Tabelle 9.121: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.950$ (VP-05). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,4414(5) \text{ \AA}$, $c = 10,774(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,296	-	-	-	LaB ₆
28,363	1	1	0	
30,359	-	-	-	LaB ₆
31,991	1	0	3	
32,954	1	1	2	
33,227	0	0	4	
37,412	-	-	-	LaB ₆
43,463	-	-	-	LaB ₆
44,120	2	0	2	
44,233	1	1	4	
46,772	1	0	5	
48,916	-	-	-	LaB ₆
48,917	-	-	-	LaB ₆
52,559	2	1	3	
53,399	2	0	4	
53,934	-	-	-	LaB ₆
58,693	2	2	0	
59,166	1	1	6	
63,145	-	-	-	LaB ₆
63,590	2	1	5	
67,489	-	-	-	LaB ₆
69,703	0	0	8	
71,677	-	-	-	LaB ₆
78,220	3	0	5	
82,695	3	2	3	
83,818	2	0	8	
87,705	4	0	0	
88,184	3	1	6	
92,005	3	2	5	

Tabelle 9.122: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.975$ (VP-06). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,4427(5) \text{ \AA}$, $c = 10,757(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
16,378	0	0	2	
21,290	-	-	-	LaB ₆
21,578	1	0	1	
28,349	1	1	0	
30,359	-	-	-	LaB ₆
32,015	1	0	3	
32,948	1	1	2	
33,269	0	0	4	
37,405	-	-	-	LaB ₆
40,489	2	0	0	
43,462	-	-	-	LaB ₆
44,258	1	1	4	
46,812	1	0	5	
48,906	-	-	-	LaB ₆
52,547	2	1	3	
53,374	2	0	4	
53,921	-	-	-	LaB ₆
58,615	2	2	0	
59,232	1	1	6	
63,635	2	1	5	
67,475	-	-	-	LaB ₆
68,394	3	0	3	
68,930	3	1	2	
69,826	0	0	8	
71,668	-	-	-	LaB ₆
82,614	3	2	3	
83,900	2	0	8	
87,710	4	0	0	
88,206	3	1	6	
92,038	3	2	5	

Tabelle 9.123: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.975$ (VP-20). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,4430(6)$ Å, $c = 10,761(1)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,308	-	-	-	LaB ₆	66,970	2	0	6	
28,362	1	1	0		67,517	-	-	-	LaB ₆
30,377	-	-	-	LaB ₆	68,432	3	0	3	
32,019	1	0	3		68,959	3	1	2	
32,975	1	1	2		69,790	0	0	8	
37,432	-	-	-	LaB ₆	71,688	-	-	-	LaB ₆
40,528	2	0	0		75,819	-	-	-	LaB ₆
43,486	-	-	-	LaB ₆	76,371	3	1	4	
44,253	1	1	4		77,016	1	1	8	
46,362	2	1	1		78,262	3	0	5	
46,804	1	0	5		82,729	3	2	3	
48,906	-	-	-	LaB ₆	84,028	2	0	8	
52,566	2	1	3		87,703	-	-	-	LaB ₆
53,400	2	0	4		88,229	3	1	6	
53,942	-	-	-	LaB ₆	92,087	3	2	5	
58,672	2	2	0		96,466	4	1	3	
59,225	1	1	6		96,967	3	3	2	
63,205	-	-	-	LaB ₆	97,795	2	2	8	
63,621	2	1	5		98,269	1	1	10	
68,485	3	1	0		99,553	-	-	-	LaB ₆
					101,599	4	2	0	

Tabelle 9.124: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 1.0$ (VP-01). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,4467(2) \text{ \AA}$, $c = 10,7444(9) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
16,432	0	0	2		66,968	2	0	6	
21,302	-	-	-	LaB ₆	67,456	-	-	-	LaB ₆
21,554	1	0	1		68,371	3	0	3	
28,330	1	1	0		68,882	3	1	2	
30,345	-	-	-	LaB ₆	69,953	2	2	4	
32,025	1	0	3		71,737	-	-	-	LaB ₆
32,944	1	1	2		76,370	3	1	4	
33,253	0	0	4		78,254	3	0	5	
37,403	-	-	-	LaB ₆	82,974	-	-	-	LaB ₆
40,476	2	0	0		84,092	2	0	8	
43,451	-	-	-	LaB ₆	87,652	4	0	0	
44,264	1	1	4		88,201	3	1	6	
46,848	1	0	5		92,021	3	2	5	
48,880	-	-	-	LaB ₆	94,202	3	3	0	
52,521	2	1	3		96,415	4	1	3	
53,389	2	0	4		96,900	3	3	2	
53,910	-	-	-	LaB ₆	97,858	2	2	8	
58,613	2	2	0		98,436	1	1	10	
59,274	1	1	6		99,556	-	-	-	LaB ₆
63,637	2	1	5		101,491	4	2	0	
66,328	3	1	5		106,019	4	1	5	

9.6.6 Gitterparameter von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben zu $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ wurden zunächst hinsichtlich Ein- bzw. Mehrphasigkeit geprüft. Hierfür wurden anhand bekannter Kristallstrukturmodelle zu intermetallischen Phasen der Phasendiagramme Ba–Al (Abb. 9.20, S. 253) und Ba–Ga (Abb. 9.16, S. 241) Röntgenpulverdiffraktogramme berechnet. Hinsichtlich einer Zuweisung von Haupt- und Nebenphasenreflexen erfolgte ein Abgleich der Reflexlagen- und intensitäten der berechneten und experimentell erhaltenen Röntgenpulverdaten.

Für diese Auswertungen wurden Kristallstrukturmodelle folgender binärer intermetallischer Phasen der Systeme Ba–Al bzw. Ba–Ga sowie einer ternären Verbindung im System Ba–Al–Ga verwendet:

- BaAl_4 [31]
- $\text{Ba}_7\text{Al}_{13}$ [31, 34, 122]
- bzw. $\text{Ba}_{21}\text{Al}_{40}$ [34]

- BaGa_4 [37]
- BaGa_2 [12]

- $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.5$ im CeAl_2Ga_2 -Typ [114]

Gitterparameterbestimmungen zu $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ erfolgten über ein Zuweisen der Reflexlagen der Messung anhand der berechneten Röntgenpulverdiffraktogramme basierend auf den Kristallstrukturen von BaAl_4 bzw. BaGa_4 unter Berücksichtigung einer entsprechenden Verschiebung der Reflexlagen sowie des internen Standards LaB_6 [54, 119].

Tabelle 9.125: Gitterparameter a und c sowie Elementarzellenvolumina V_{EZ} von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ in Raumgruppe $I4/mmm$. Die Synthesen erfolgten über direkte Einwaage der Elemente (Methode 1). In Klammern ist die einfache Standardabweichung angegeben.

Probe	x	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V_{EZ} / \text{\AA}^3$
CS-02s2	1.0	4,5673(3)	10,767(1)	224,6(2)
CS-04s	0.975	4,5614(5)	10,795(2)	224,6(4)
CS-05s	0.950	4,5563(4)	10,819(2)	224,6(3)
CS-06s	0.925	4,5591(4)	10,823(2)	225,0(3)
CS-07s	0.9	4,5521(5)	10,841(2)	224,6(4)
CS-08s	0.8	4,5418(6)	10,906(3)	225,0(5)
CS-09s	0.7	4,5330(6)	10,959(5)	225,2(6)
CS-11s2	0.5	4,519(4)	11,06(1)	225,8(2)
CS-13s	0.4	4,533(1)	11,095(3)	228,0(1)
CS-14s	0.3	4,536(1)	11,165(4)	229,8(1)
CS-15s	0.2	4,548(1)	11,207(4)	231,8(1)
CS-16s	0.1	4,5593(4)	11,235(2)	233,6(1)
CS-01s2	0.0	4,5665(7)	11,285(3)	235,4(1)

Tabelle 9.126: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.0$ (CS-01s2). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,5665(7) \text{ \AA}$, $c = 11,285(3) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
15,662	0	0	2	
20,921	1	0	1	
21,313	-	-	-	LaB ₆
27,586	1	1	0	
30,366	-	-	-	LaB ₆
30,747	1	0	3	
31,900	1	1	2	
37,429	-	-	-	LaB ₆
39,409	2	0	0	
43,471	-	-	-	LaB ₆
44,707	1	0	5	
45,032	2	1	1	
48,937	-	-	-	LaB ₆
50,706	2	1	3	
51,435	2	0	4	
53,901	-	-	-	LaB ₆
56,534	1	1	6	
56,930	2	2	0	
61,089	2	1	5	
63,187	-	-	-	LaB ₆
67,520	-	-	-	LaB ₆
71,708	-	-	-	LaB ₆
75,790	-	-	-	LaB ₆
87,759	-	-	-	LaB ₆
99,617	-	-	-	LaB ₆
103,663	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.127: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.1$ (CS-16s). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,5593(4) \text{ \AA}$, $c = 11,235(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
15,657	0	0	2		51,490	2	0	4	
20,946	1	0	1		53,888	-	-	-	LaB ₆
21,297	-	-	-	LaB ₆	56,713	1	1	6	
27,615	1	1	0		57,013	2	2	0	
30,336	-	-	-	LaB ₆	59,484	2	2	2	
30,834	1	0	3		61,221	2	1	5	
31,930	1	1	2		63,100	-	-	-	LaB ₆
37,385	-	-	-	LaB ₆	64,483	3	1	0	
39,436	2	0	0		66,819	3	1	2	
42,684	2	0	2		67,408	-	-	-	LaB ₆
43,424	-	-	-	LaB ₆	71,622	-	-	-	LaB ₆
44,828	1	0	5		75,750	-	-	-	LaB ₆
45,063	2	1	1		80,091	2	0	8	
48,869	-	-	-	LaB ₆	83,748	-	-	-	LaB ₆
50,871	2	1	3		87,629	-	-	-	LaB ₆
					99,480	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.128: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.2$ (CS-15s). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,548(1) \text{ \AA}$, $c = 11,207(4) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,317	-	-	-	LaB ₆
27,678	1	1	0	
30,335	-	-	-	LaB ₆
30,927	1	0	3	
32,018	1	1	2	
37,348	-	-	-	LaB ₆
39,530	2	0	0	
43,417	-	-	-	LaB ₆
45,016	1	0	5	
48,856	-	-	-	LaB ₆
51,022	2	1	3	
53,847	-	-	-	LaB ₆
57,160	2	2	0	
61,441	2	1	5	
63,089	-	-	-	LaB ₆
64,589	3	1	0	
67,007	3	1	2	
67,411	-	-	-	LaB ₆
71,615	-	-	-	LaB ₆
75,318	2	1	7	
75,513	3	0	5	
75,697	-	-	-	LaB ₆
80,332	2	0	8	
83,728	-	-	-	LaB ₆
87,617	-	-	-	LaB ₆
93,452	2	2	8	
99,460	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.129: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.3$ (CS-14s). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,536(1) \text{ \AA}$, $c = 11,165(4) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
15,857	0	0	2	
21,064	1	0	1	
21,271	-	-	-	LaB ₆
27,755	1	1	0	
30,352	-	-	-	LaB ₆
31,063	1	0	3	
32,143	1	1	2	
37,383	-	-	-	LaB ₆
39,660	2	0	0	
42,952	2	0	2	
43,454	-	-	-	LaB ₆
45,239	1	0	5	
48,902	-	-	-	LaB ₆
51,196	2	1	3	
51,851	2	0	4	
53,955	-	-	-	LaB ₆
57,345	2	2	0	
61,661	2	1	5	
66,663	3	0	3	
67,226	3	1	2	
67,493	-	-	-	LaB ₆
71,726	-	-	-	LaB ₆
73,924	1	1	8	
75,794	-	-	-	LaB ₆
83,748	-	-	-	LaB ₆
85,267	3	1	6	
87,687	-	-	-	LaB ₆
89,277	3	2	5	

Tabelle 9.130: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.4$ (CS-13s). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,533(1) \text{ \AA}$, $c = 11,095(3) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
15,894	0	0	2	
21,318	-	-	-	LaB ₆
27,806	1	1	0	
30,350	-	-	-	LaB ₆
31,154	1	0	3	
32,228	1	1	2	
37,399	-	-	-	LaB ₆
39,732	2	0	0	
43,015	2	0	2	
43,445	-	-	-	LaB ₆
45,379	1	0	5	
48,884	-	-	-	LaB ₆
51,317	2	1	3	
53,907	-	-	-	LaB ₆
57,435	1	1	6	
61,856	2	1	5	
63,118	-	-	-	LaB ₆
67,452	-	-	-	LaB ₆
71,630	-	-	-	LaB ₆
74,389	1	1	8	
75,719	-	-	-	LaB ₆
81,135	2	0	8	
83,779	-	-	-	LaB ₆
85,514	3	1	6	
87,666	-	-	-	LaB ₆
89,397	3	2	5	
99,508	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.131: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.5$ (CS-11s2). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,519(4) \text{ \AA}$, $c = 11,06(1) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,323	-	-	-	LaB ₆
27,829	1	1	0	
30,344	-	-	-	LaB ₆
31,230	1	0	3	
32,269	1	1	2	
37,397	-	-	-	LaB ₆
39,766	2	0	0	
43,445	-	-	-	LaB ₆
45,554	1	0	5	
48,863	-	-	-	LaB ₆
51,426	2	1	3	
52,184	2	0	4	
53,891	-	-	-	LaB ₆
57,430	1	1	6	
63,090	-	-	-	LaB ₆
67,461	-	-	-	LaB ₆
71,615	-	-	-	LaB ₆
75,700	-	-	-	LaB ₆
76,286	3	0	5	
83,698	-	-	-	LaB ₆
87,658	-	-	-	LaB ₆
94,854	2	2	8	
99,499	-	-	-	LaB ₆
103,547	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.132: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.7$ (CS-09s). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,5330(6)$ Å, $c = 10,959(5)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,267	-	-	-	LaB ₆	64,960	3	1	0	
27,842	1	1	0		67,434	-	-	-	LaB ₆
30,334	-	-	-	LaB ₆	71,651	-	-	-	LaB ₆
31,371	1	0	3		75,769	-	-	-	LaB ₆
32,282	1	1	2		76,365	3	0	5	
37,394	-	-	-	LaB ₆	80,020	-	-	-	LaB ₆
39,694	2	0	0		80,631	3	2	3	
43,478	-	-	-	LaB ₆	83,621	-	-	-	LaB ₆
45,880	1	0	5		86,039	3	1	6	
48,880	-	-	-	LaB ₆	87,647	-	-	-	LaB ₆
51,431	2	1	3		89,793	3	2	5	
53,916	-	-	-	LaB ₆	93,894	4	1	3	
57,379	2	2	0		94,413	3	3	2	
57,959	1	1	6		95,130	-	-	-	LaB ₆
62,236	2	1	5		99,506	-	-	-	LaB ₆
63,124	-	-	-	LaB ₆	103,497	-	-	-	LaB ₆
					116,284	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.133: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.8$ (CS-08s). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,5418(6) \text{ \AA}$, $c = 10,906(3) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,337	-	-	-	LaB ₆	67,377	3	1	2	
27,779	1	1	0		67,530	-	-	-	LaB ₆
30,404	-	-	-	LaB ₆	71,718	-	-	-	LaB ₆
31,506	1	0	3		75,797	-	-	-	LaB ₆
32,327	1	1	2		76,531	3	0	5	
37,469	-	-	-	LaB ₆	80,558	-	-	-	LaB ₆
39,667	2	0	0		79,760	3	2	3	
43,491	-	-	-	LaB ₆	82,399	2	0	8	
46,097	1	0	5		83,796	-	-	-	LaB ₆
48,956	-	-	-	LaB ₆	85,434	4	0	0	
51,473	2	1	3		86,181	3	1	6	
53,955	-	-	-	LaB ₆	87,741	-	-	-	LaB ₆
57,311	2	2	0		89,748	3	2	5	
58,263	1	1	6		95,523	-	-	-	LaB ₆
62,386	2	1	5		98,589	4	2	0	
63,191	-	-	-	LaB ₆	99,578	-	-	-	LaB ₆
64,769	3	1	0		103,615	-	-	-	LaB ₆
					107,759	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.134: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.9$ (CS-07s). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,5521(5)$ Å, $c = 10,841(2)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,285	-	-	-	LaB ₆	64,618	3	1	0	
27,662	1	1	0		66,744	3	0	3	
30,346	-	-	-	LaB ₆	67,138	3	1	2	
31,541	1	0	3		67,478	-	-	-	LaB ₆
32,275	1	1	2		71,666	-	-	-	LaB ₆
37,413	-	-	-	LaB ₆	75,733	-	-	-	LaB ₆
39,511	2	0	0		76,503	3	0	5	
43,460	-	-	-	LaB ₆	79,724	-	-	-	LaB ₆
46,250	1	0	5		82,743	2	0	8	
48,891	-	-	-	LaB ₆	83,822	-	-	-	LaB ₆
51,408	2	1	3		86,276	3	1	6	
53,938	-	-	-	LaB ₆	87,713	-	-	-	LaB ₆
57,139	2	2	0		95,586	-	-	-	LaB ₆
58,471	1	1	6		99,561	-	-	-	LaB ₆
62,481	2	1	5		103,571	-	-	-	LaB ₆
63,187	-	-	-	LaB ₆	107,654	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.135: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.925$ (CS-06s). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,5591(4) \text{ \AA}$, $c = 10,823(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,372	-	-	-	LaB ₆	62,480	2	1	5	
27,642	1	1	0		67,074	3	0	3	
30,374	-	-	-	LaB ₆	66,682	3	1	2	
31,588	1	0	3		67,476	-	-	-	LaB ₆
32,286	1	1	2		71,699	-	-	-	LaB ₆
37,523	-	-	-	LaB ₆	74,474	3	1	4	
39,464	2	0	0		75,811	-	-	-	LaB ₆
43,588	-	-	-	LaB ₆	76,464	3	0	5	
43,437	1	1	4		80,340	3	2	3	
46,338	1	0	5		82,867	2	0	8	
48,950	-	-	-	LaB ₆	84,976	4	0	0	
51,438	2	1	3		86,257	3	1	6	
52,435	2	0	4		87,697	-	-	-	LaB ₆
53,965	-	-	-	LaB ₆	89,690	3	2	5	
57,072	2	2	0		93,428	4	1	3	
58,532	1	1	6		99,574	-	-	-	LaB ₆
					103,571	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.136: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.950$ (CS-05s). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,5563(4)$ Å, $c = 10,819(2)$ Å.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,308	-	-	-	LaB ₆	67,018	3	1	2	
27,592	1	1	0		67,419	-	-	-	LaB ₆
30,332	-	-	-	LaB ₆	69,267	0	0	8	
31,553	1	0	3		71,538	-	-	-	LaB ₆
32,246	1	1	2		75,676	-	-	-	LaB ₆
33,142	0	0	4		79,595	-	-	-	LaB ₆
37,345	-	-	-	LaB ₆	82,766	2	0	8	
39,427	2	0	0		83,648	-	-	-	LaB ₆
43,459	-	-	-	LaB ₆	86,163	3	1	6	
46,314	1	0	5		87,682	-	-	-	LaB ₆
48,845	-	-	-	LaB ₆	89,640	3	2	5	
51,347	2	1	3		93,410	4	1	3	
53,872	-	-	-	LaB ₆	93,826	3	3	2	
57,036	2	2	0		95,505	-	-	-	LaB ₆
58,513	1	1	6		95,962	2	2	8	
62,432	2	1	5		98,073	4	2	0	
63,142	-	-	-	LaB ₆	99,471	-	-	-	LaB ₆
					103,519	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.137: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 0.975$ (CS-04s). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,5614(5) \text{ \AA}$, $c = 10,795(2) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,2957	-	-	-	LaB ₆	66,7265	3	0	3	
27,6099	1	1	0		67,0391	3	1	2	
30,3922	-	-	-	LaB ₆	67,5553	-	-	-	LaB ₆
31,6593	1	0	3		71,6829	-	-	-	LaB ₆
32,3059	1	1	2		75,8118	-	-	-	LaB ₆
33,1159	0	0	4		76,54	3	0	5	
37,3857	-	-	-	LaB ₆	80,4357	3	2	3	
39,4732	2	0	0		83,0337	2	0	8	
43,5264	-	-	-	LaB ₆	84,9538	4	0	0	
43,6665	1	1	4		86,2795	3	1	6	
46,469	1	0	5		87,7355	-	-	-	LaB ₆
48,9002	-	-	-	LaB ₆	93,4703	4	1	3	
51,4236	2	1	3		93,8347	3	3	2	
52,4229	2	0	4		97,6153	1	1	10	
53,9445	-	-	-	LaB ₆	98,0949	4	2	0	
57,0326	2	2	0		99,6535	-	-	-	LaB ₆
58,7332	1	1	6		102,927	4	1	5	
62,5714	2	1	5		103,6257	-	-	-	LaB ₆
63,2294	-	-	-	LaB ₆	107,7812	-	-	-	LaB ₆
					116,185	-	-	-	LaB ₆

Tabelle 9.138: Reflexlagen für die Gitterparameterbestimmung von $\text{Ba}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ mit $x = 1.0$ (CS-02s2). Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 4,5673(3) \text{ \AA}$, $c = 10,767(1) \text{ \AA}$.

$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar	$2\theta/^\circ$	h	k	l	Kommentar
21,349	-	-	-	LaB ₆	62,629	2	1	5	
27,592	1	1	0		63,234	-	-	-	LaB ₆
30,408	-	-	-	LaB ₆	66,662	3	0	3	
31,684	1	0	3		67,008	3	1	2	
32,317	1	1	2		67,528	-	-	-	LaB ₆
33,269	0	0	4		71,735	-	-	-	LaB ₆
37,47	-	-	-	LaB ₆	75,854	-	-	-	LaB ₆
39,456	2	0	0		76,566	3	0	5	
43,491	-	-	-	LaB ₆	80,288	3	2	3	
43,727	1	1	4		83,247	2	0	8	
46,562	1	0	5		83,842	-	-	-	LaB ₆
48,961	-	-	-	LaB ₆	86,405	3	1	6	
51,433	2	1	3		87,756	-	-	-	LaB ₆
52,496	2	0	4		89,641	3	2	5	
53,976	-	-	-	LaB ₆	99,641	-	-	-	LaB ₆
56,976	2	2	0		103,645	-	-	-	LaB ₆