

Synthese, Charakterisierung und magnetische Eigenschaften ausgewählter Laves- und MAX-Phasen



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

M.Sc. Christin Maria Hamm

aus Dieburg

Referent: Dr. Christina Birkel
Korreferent: Prof. Dr. Barbara Albert
Tag der Einreichung: 30. Januar 2017
Tag der mündlichen Prüfung: 22. Mai 2017

Darmstadt 2017

D17

Für meine Familie

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2013 bis Dezember 2016 im Arbeitskreis von Frau Dr. Christina Birkel und Frau Prof. Dr. Barbara Albert am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder wurden auf Fachtagungen vorgestellt:

Publikationen

C. M. Hamm, J. Bocarsly, G. Seward, U. Kramm, C. S. Birkel, Non-conventional synthesis and magnetic properties of MAX-Phases $(\text{Cr}/\text{Mn})_2\text{AlC}$ and $(\text{Cr}/\text{Fe})_2\text{AlC}$, submitted to *Journal of Materials Chemistry C*, **2017**.

C. M. Hamm, L. V. Diop, H. Zhang, O. Gutfleisch, C. S. Birkel, Microwave synthesis and magnetic properties of Laves-type $\text{Ti}_2\text{M}_3\text{Si}$ ($M=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), *Physica Status Solidi (c)*, accepted, **2017**.

C. M. Hamm, T. Schäfer, H. Zhang, C. S. Birkel, Non-conventional synthesis of the 413 MAX-Phase V_4AlC_3 , *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 642, 1397-1401, **2016**.

C. M. Hamm, C. S. Birkel, Field assisted synthesis of M_2AlC ($M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) MAX-Phases, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 642, 1028, **2016**.

R. Lauenstein, C. M. Hamm, C. S. Birkel, Solid state microwave synthesis of Ti_2SnC MAX-Phase, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 642, 1027, **2016**.

C. M. Hamm, D. Gölden, E. Hildebrandt, J. Weischenberg, H. Zhang, L. Alff, C. S. Birkel, Magnetic properties of the Laves-type phases $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ and $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ and their solid solution, *Journal of Materials Chemistry C*, 4, 7430-7435, **2016**.

Konferenzbeiträge

C. M. Hamm, C.S. Birkel, *Synthesis and Magnetic Properties of the $\text{Cr}_{2-x}\text{Mn}_x\text{AlC}$ and $\text{Cr}_{2-y}\text{Fe}_y\text{AlC}$ MAX-Phases*, Poster, Materials Science and Engineering Congress, 27. - 29. September **2016**, Darmstadt, Deutschland.

C. M. Hamm, C.S. Birkel, *Field assisted synthesis of M_2AlC ($M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) MAX-Phases*, Poster, 18. Vortragstagung Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, „Dick und dünn: facettenreiche Eigenschaften von Schichtmaterialien“, 19. - 21. September **2016**, Innsbruck, Österreich.

R. Lauenstein, C. M. Hamm, C.S. Birkel, *Solid state microwave synthesis of Ti_2SnC MAX-Phase*, Poster, 18. Vortragstagung Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, „Dick und dünn: facettenreiche Eigenschaften von Schichtmaterialien“, 19. - 21. September **2016**, Innsbruck, Österreich.

C. M. Hamm, C. S. Birkel, *Synthesis and Magnetic Properties of the $Cr_{2-x}Mn_xAlC$ MAX-Phase*, Poster, 24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications, 28. August - 1. September **2016**, Darmstadt, Deutschland.

C. M. Hamm, C. S. Birkel, *Formation and Magnetic Properties of the Solid Solution between the Laves-type Phases Ti_2Co_3Si and Ti_2Fe_3Si* , Poster, International Workshop on Advanced Materials, IWAM 2015, 23. - 25. Februar **2015**, Ras Al Khaimah, Vereinigte Arabische Emirate.

Danksagung

Ich danke Frau Dr. Christina Birkel und Frau Prof. Dr. Barbara Albert für die interessante Aufgabenstellung, ihre kompetente und freundliche Betreuung, sowie ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft,

Herrn Prof. Dr. Ram Seshadri und seiner gesamten Arbeitsgruppe von der University of Santa Barbara, USA, für die hervorragende Betreuung während meines Forschungsaufenthaltes,

Frau Dr. Kathrin Hofmann für die wissenschaftlichen Diskussionen, Anregungen und Hilfestellungen,

Joshua Bocarsly (University of Santa Barbara, AK Seshadri), Dr. Léopold Diop, Dominik Gölden, Dr. Erwin Hildebrandt und Dr. Ulf Wiedwald (Universität Duisburg-Essen, AK Farle) für die zahlreichen magnetischen Messungen,

Jun. Prof. Dr. Oliver Clemens für die Hilfe bei der Auswertung der Neutronendaten,

Dr. Michael Dürrschnabel und Dr. Leopold Molina-Luna für die TEM-Messungen,

Jun. Prof. Dr. Ulrike Kramm für die ^{57}Fe -Mößbauer Spektroskopie,

Dr. Felix Reinauer und Helmut Schneider für REM-Untersuchungen und EDX-Phasenmappings,

Dr. Gareth Seward für die EPMA-Analysen,

Jun. Prof. Dr. Hongbin Zhang für die theoretischen Berechnungen,

allen „RESPONSE-Leuten“ für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen, Anregungen und Hilfestellungen,

Carina Büchner, Johanna Stuckert und Timo Schäfer für ihre Einsatzbereitschaft während ihrer Forschung.

Außerdem möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe Albert/Birkel, insbesondere bei Lothar Bischoff, Murat Gürsoy, Roland Hord, Nalan Kalyon, Andreas Reitz und Jörg Steffan, für die sehr angenehme Zusammenarbeit und die vielen netten Unterhaltungen und Aktivitäten sowohl innerhalb als auch außerhalb des Labors bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, meiner Schwester und meinem Opa. Ohne eure immerwährende Unterstützung wäre dies alles nicht möglich gewesen.

Außerdem danke ich allen weiteren Familienmitgliedern und meinen tollen Freunden für ihre Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Theoretischer Teil	11
2.1	..Laves-Phasen	11
2.2	..MAX-Phasen	13
3	Präparative Methoden	16
3.1	..Allgemeines und Arbeiten unter Schutzgasbedingungen	16
3.2	..Lichtbogenofen	16
3.3	..Feldaktivierte Synthesemethoden	18
3.3.1	Mikrowellen-Ofen	18
3.3.2	Spark-Plasma-Sintern	23
4	Charakterisierungsmethoden	26
4.1	..Diffraktometrie	26
4.1.1	Allgemeines	26
4.1.2	Röntgenbeugung	26
4.1.3	Neutronenbeugung	28
4.1.4	Auswertung der Pulverdiffraktogramme	29
4.1.4.1	Allgemeines	29
4.1.4.2	Rietveld-Verfeinerung	29
4.1.4.3	Le Bail-Profilanpassung	30
4.2	..Abbildende Verfahren	31
4.2.1	Rasterelektronenmikroskopie	31
4.2.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	31
4.2.3	Elektronenstrahlmikroanalyse	32
4.2.4	Transmissionselektronenmikroskopie	32
4.3	..Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften	33
4.3.1	Grundlagen des Magnetismus	33
4.3.2	Superconducting Quantum Interference Device	35
4.3.3	Vibrating Sample Magnetometer	36
4.3.4	Physical Property Measurement System	37
4.4	..Thermische Analysen	37
4.4.1	Dynamische Differenzkalorimetrie	37
4.5	..Dichtefunktionaltheorie	38
5	Spezieller Teil	39
5.1	..Ternäre Laves-Phasen: Ti_2Mn_3Si , Ti_2Fe_3Si , Ti_2Co_3Si und Ti_2Ni_3Si	39
5.1.1	Stand der Literatur	39

5.1.2 Lichtbogenofen-Synthesen und Spark-Plasma-Sintern von $Ti_2(Co_{1-x}Fe_x)_3Si$, Ti_2Mn_3Si und Ti_2Ni_3Si	40
5.1.1 Synthese von Ti_2M_3Si mit $M = Mn, Fe, Co$ und Ni im Mikrowellen-Ofen	40
5.1.2 Charakterisierung von $Ti_2(Co_{1-x}Fe_x)_3Si$	41
5.1.2.1 Röntgenographische Charakterisierung	41
5.1.2.2 Pulverdiffraktometrie mittels Neutronenstrahlung	48
5.1.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie	49
5.1.2.4 Magnetische Untersuchungen mittels Superconducting Quantum Interference Device	50
5.1.2.5 Theoretische Betrachtung mittels Dichtefunktionaltheorie	55
5.1.3 Charakterisierung von Ti_2M_3Si ($M = Mn, Fe, Co$ und Ni)	57
5.1.3.1 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung	57
5.1.3.2 Magnetische Untersuchung mittels Vibrating Sample Magnetometer	59
5.1.3.3 Theoretische Betrachtung mittels Dichtefunktionaltheorie	61
5.1.4 Schlussfolgerungen	63
5.2 ..Feldaktivierte Synthese und magnetische Eigenschaften von aluminiumbasierten MAX-Phasen	64
5.2.1 Stand der Literatur	64
5.2.1.1 Synthese von MAX-Phasen, insbesondere von M_2AlC mit $M = Ti, V, Cr$	64
5.2.1.2 V_4AlC_3	65
5.2.1.3 Magnetische MAX-Phasen	66
5.2.2 Cr_2AlC	69
5.2.2.1 Synthese aus den Elementen im Mikrowellen-Ofen	69
5.2.2.2 Synthese von Cr_2Al im Mikrowellen-Ofen	69
5.2.2.3 Umsetzung von Cr_2Al und C im Mikrowellen-Ofen und anschließendem Spark-Plasma-Sintern	69
5.2.2.4 Röntgenographische Charakterisierung	70
5.2.2.5 Elektronenstrahlmikroanalyse	77
5.2.2.6 Dynamische Differenzkalorimetrie	77
5.2.2.7 Transmissionselektronenmikroskopie	78
5.2.2.8 Magnetische Charakterisierung mittels Superconducting Quantum Interference Device und Vibrating Sample Magnetometer	83
5.2.2.9 Schlussfolgerung	86
5.2.3 $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$	87
5.2.3.1 Synthese im Mikorwellen-Ofen mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern	87
5.2.3.2 Röntgenographische Charakterisierung	87
5.2.3.3 Elektronenstrahlmikroanalyse	92
5.2.3.4 Magnetische Charakterisierung mittels Vibrating Sample Magnetometer	94

5.2.3.5 Schlussfolgerung	97
5.2.4 $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{AlC}$	98
5.2.4.1 Synthese im Mikrowellen-Ofen mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern	98
5.2.4.2 Röntgenographische Charakterisierung	98
5.2.4.3 Elektronenstrahlmikroanalyse	103
5.2.4.4 ^{57}Fe -Mößbauer Spektroskopie	105
5.2.4.5 Magnetische Charakterisierung mittels Vibrating Sample Magnetometer	107
5.2.4.6 Schlussfolgerung	110
5.2.5 Dotierungsversuche von Cr_2AlC mit Silicium und Bor	111
5.2.5.1 Syntheseversuche von $\text{Cr}_2\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$ mittels Spark-Plasma-Sintern	111
5.2.5.2 Syntheseversuche von $\text{Cr}_2\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$ im Mikrowellen-Ofen	111
5.2.5.3 Syntheseversuche von $\text{Cr}_2\text{AlC}_{1-x}\text{B}_x$ im Mikrowellen-Ofen	112
5.2.5.4 Charakterisierung der Produkte der Dotierungsversuche mit Silicium mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	113
5.2.5.5 Charakterisierung der Produkte der Dotierungsversuche mit Bor mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	116
5.2.6 V_2AlC	119
5.2.6.1 Synthese aus den Elementen im Mikrowellen-Ofen mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern	119
5.2.6.2 Röntgenographische Charakterisierung	119
5.2.6.3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und energiedispersive Röntgenspektroskopie	121
5.2.6.4 Magnetische Messungen	122
5.2.6.5 Schlussfolgerung	125
5.2.7 $(\text{V}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$	126
5.2.7.1 Synthese aus den Elementen im Mikrowellen-Ofen mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern	126
5.2.7.2 Röntgenographische Charakterisierung	126
5.2.7.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie	128
5.2.7.4 Magnetische Messungen	130
5.2.7.5 Schlussfolgerung	133
5.2.8 $(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{AlC}$	134
5.2.8.1 Synthese aus den Elementen im Mikrowellen-Ofen mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern	134
5.2.8.2 Röntgenographische Charakterisierung	134
5.2.8.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie	137

5.2.8.4 Magnetische Messungen	138
5.2.8.5 Schlussfolgerung	140
5.2.9 V_4AlC_3	142
5.2.9.1 Synthese von V_4AlC_3 aus den Elementen mittels Spark-Plasma-Sintern	142
5.2.9.2 Synthese von V_4AlC_3 durch Umsetzung von V_2AlC mit VC mittels Spark-Plasma-Sintern	142
5.2.9.3 Synthese von V_4AlC_3 aus den Elementen im Mikrowellen-Ofen mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern	143
5.2.9.4 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung	144
5.2.9.5 Theoretische Betrachtung mittels Dichtefunktionaltheorie	149
5.2.9.6 Untersuchung des Bildungsmechanismus von V_4AlC_3 mittels DSC und Hochtemperatur-röntgenpulverdiffraktometrie	150
5.2.9.7 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und energiedispersive Röntgenspektroskopie	154
5.2.9.8 Schlussfolgerung	154
5.2.10 Ti_2AlC und $(Ti_{1-x}Mn_x)_2AlC$	156
5.2.10.1 Synthese aus den Element im Mikrowellen-Ofen mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern	156
5.2.10.2 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung	156
5.2.10.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und energiedispersive Röntgenspektroskopie	159
5.2.10.4 Schlussfolgerungen	162
5.3 ..Zusammenfassung und Ausblick	163
Literaturverzeichnis	167

1 Einleitung

Das Wissen, dass Energie nachhaltig genutzt werden muss, ist in unserer Gesellschaft bereits weit verbreitet. Die Wissenschaft leistet einen wichtigen Beitrag. Deshalb wird die nachhaltige Nutzung von Energie aktiv in Forschung und Entwicklung vorangetrieben. Dass die nachhaltige Nutzung von Ressourcen mindestens ebenso wichtig ist, gelangt nun langsam in das öffentliche Bewusstsein. Für die Entwicklung von Zukunftstechnologien spielt die langfristige Ressourcennutzung eine wichtige Rolle. Die Seltenen Erden haben eine große Bedeutung für zahlreiche Anwendungen beispielsweise in Elektroautos, Mobiltelefonen, Fernsehern, Batterien, Windkraftanlagen etc.^[1] Die Verbindungen der Seltenerdmetalle weisen einzigartige elektronische, magnetische und optische Eigenschaften auf. Zu den Seltenerdmetallen gehören die 17 Elemente Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu. Sie sind zwar nicht selten, aber ihre Verfügbarkeit muss aus verschiedenen Gründen als kritisch betrachtet werden. Da die Seltenen Erden fast ausschließlich in China gefördert werden, hält China das weltweite Monopol der Vermarktung der Seltenerdmetalle. Im Jahr 2010 hat China durch die Einschränkung des Exports von u.a. Nd eine weltweite Seltenerdkrise ausgelöst, was zu einem Preisanstieg von bis zu 200 % führte. Neben diesen politischen Problemen ist der Abbau der Seltenen Erden schwierig. Aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit und ihrem Vorkommen oftmals zusammen mit radioaktiven Elementen können die einzelnen Elemente nur sehr energieintensiv und nicht sehr umweltschonend gewonnen werden.^[1-3] Daher besteht ein enormes wirtschaftliches und ökologisches Interesse daran, an Substitutionselementen und -materialien zu forschen.

Binäre seltenerdbasierte Laves-Phasen, wie beispielsweise $TbFe_2$ und $SmFe_2$, besitzen unter anderem sehr gute magnetostriktive Eigenschaften.^[4] Diese Verbindungen können in Sensoren, Aktuatoren und als Wandler eingesetzt werden. Die feste Lösung zwischen $TbFe_2$ und $DyFe_2$ (Terfenol-D) ist ein weiteres Beispiel für ein magnetostriktives Material, welches in den 70er Jahren vom Naval Ordnance Labor entdeckt wurde.^[5, 6] Darüber hinaus sind die Eisen enthaltenden binären C14 Laves-Phasen, wie ferromagnetisches $ScFe_2$ ^[7, 8] und antiferromagnetisches $TiFe_2$ ^[9], sehr gut untersucht. Ternäre seltenerdfreie Laves-Phasen wurden im Hinblick auf magnetische Phänomene bisher kaum untersucht. Die bereits gezeigten ferromagnetischen Eigenschaften von Ti_2Fe_3Si motivierten Studien an weiteren Vertretern wie Ti_2M_3Si mit $M = Mn, Fe, Co, Ni$.^[10]

MAX-Phasen überzeugen durch eine Vielfalt an Eigenschaften, die in Abhängigkeit ihrer chemischen Zusammensetzung bei gleichbleibender Struktur variiert werden können. Außerdem zeigen sie Charakteristika von Keramiken und Metallen. Dies bedeutet, dass typische metallische Eigenschaften (elektrische und thermische Leitfähigkeit, duktil und elastisch auch bei hohen Temperaturen) mit typischen keramischen Eigenschaften (hohe Härte, geringe Dichte, Oxidationsbeständigkeit und thermische Stabilität) in einer einzigen Verbindung vereint werden können.^[11] Schafft man es die bekannten Eigenschaften der MAX-Phasen auch mit magnetischem Verhalten zu koppeln, so würde für

die Zukunft ein äußerst vielversprechendes Material erhalten. Das Gebiet der magnetischen MAX-Phasen befindet sich allerdings noch in den Kinderschuhen. Die ersten experimentellen Arbeiten hierzu wurden erst im Jahr 2013 veröffentlicht.^[12, 13] Heute sind eine Menge Verbindungen bekannt, die einen magnetischen Grundzustand aufweisen sollen; es ist mit der Entdeckung von weiteren spannenden Verbindungen und Materialien zu rechnen. Aufgrund ihrer laminaren Struktur handelt es sich außerdem um ideale Modellsysteme, an denen das komplexe magnetische Verhalten von Schichtmaterialien untersucht und besser verstanden werden kann. Potentielle Anwendungen befinden sich zum Beispiel im Bereich der Spintronik und der magnetokalorischen Kühlung, auch wenn man sich bisher nur auf die Entdeckung neuer magnetischer Verbindungen und Composite, sowie auf magnetische Phänomene konzentriert hat.^[14]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die seltenerdfreien Laves-Phasen Ti_2M_3Si mit $M = Mn, Fe, Co, Ni$ möglichst energieschonend durch feldaktivierte Synthesemethoden dargestellt und strukturell und magnetisch charakterisiert.^[15] Darüber hinaus wurde die Mischkristallreihe $Ti_2(Co_{1-x}Fe_x)_3Si$ mittels einer kombinierten Syntheseroute aus Lichtbogenofen und Spark-Plasma-Sintern synthetisiert, sowie ihr magnetisches Verhalten diskutiert.^[16]

Neben den Laves-Phasen stand die Synthese und Charakterisierung aluminiumbasierter MAX-Phasen im Fokus dieser Arbeit. Hierbei wurden diese ternären Carbide erstmals durch feldaktivierte Methoden hergestellt. Besonders die phasenreine Darstellung von MAX-Phasen zeigte sich für die synthetische Festkörperchemie als Herausforderung. Das suszeptorgestützte Mikrowellen-Heizen erlaubt die Herstellung von qualitativ hochwertigen Proben, was in dieser Arbeit an M_2AlC ($M = Ti, V, Cr$) und V_4AlC_3 gezeigt wurde.

Darüber hinaus gelang - größtenteils zum ersten Mal - die Dotierung dieser Materialien mit Mn und Fe. Neben der strukturellen Charakterisierung der neuen Phasen werden in dieser Arbeit besonders die Mikrostruktur und magnetischen Eigenschaften diskutiert.^[17-19] Anhand dieser dotierten Verbindungen als auch anhand der Verbindung V_4AlC_3 ^[20] konnte gezeigt werden, dass feldaktivierte Synthesemethoden, insbesondere das suszeptorgestützte Mikrowellen-Heizen, sehr gute Syntheserouten darstellen, um Verbindungen zu erhalten, die durch konventionelle Methoden nur schlecht oder bisweilen gar nicht zugänglich sind.

2 Theoretischer Teil

2.1 Laves-Phasen

Bei den Laves-Phasen handelt es sich um eine der größten Verbindungsklassen von intermetallischen Verbindungen. Benannt sind sie nach dem deutschen Chemiker Fritz Laves. Sie weisen die allgemeine Zusammensetzung AB_2 auf. Laves-Phasen AB_2 kristallisieren in den folgenden drei Strukturtypen: $MgCu_2$ (C15), $MgZn_2$ (C14) und $MgNi_2$ (C36), wobei die Atome A und B unterschiedliche Radien aufweisen müssen. In den bekannten Verbindungen liegt das Radienverhältnis zwischen 1,1 und 1,7. Das ideale Radienverhältnis beträgt $\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{3}{2}} = 1,225$.^[21] Aufgrund dieses Radienverhältnisses kommt es zu extrem dichten Packungen, in denen nur Tetraederlücken vorliegen, so dass man die Strukturen auch als tetraedrisch dichteste Kugelpackungen bezeichnet. In einer solchen Packung existieren vier unterschiedliche Koordinationspolyeder. Tetraedrisch dichteste Kugelpackungen weisen nur Dreiecksflächen auf, wobei an den Ecken der Koordinationspolyeder entweder fünf oder sechs Dreiecke zusammentreffen. Sie werden als Frank-Kasper-Polyeder bezeichnet (Abbildung 2.1).

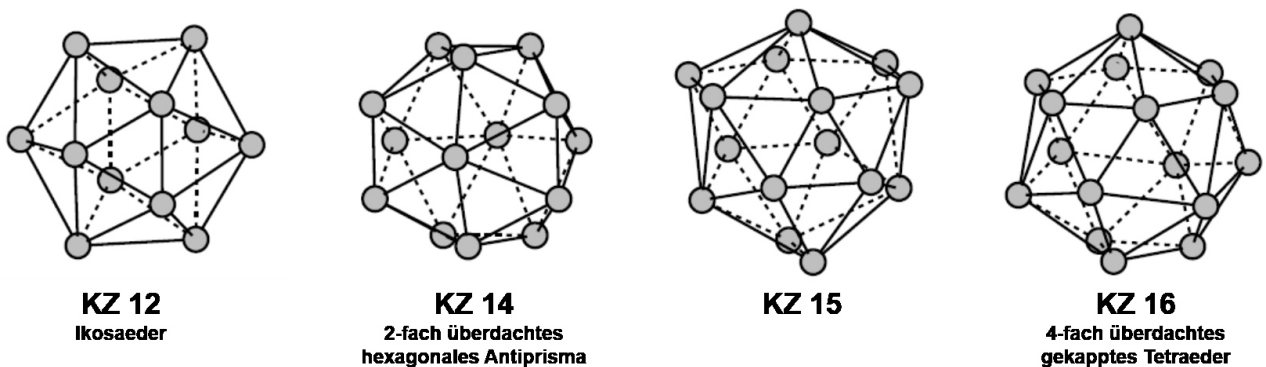


Abbildung 2.1: Frank-Kasper-Polyeder. Angelehnt an ^[22].

In der Struktur der Laves-Phasen liegen nur die Polyeder mit Koordinationszahlen von 12 und 16 vor. Die dichte Packung wird von größeren A-Atomen gebildet und die kleineren B-Atome bilden Tetraeder. Die A-Atome sind häufig elektropositive Metalle wie Alkali-, Erdalkali-, Übergangsmetalle der Gruppe 4 bis 6 oder Seltenerdmetalle. Die B-Atome sind weniger elektropositive Metalle, Übergangsmetalle der Gruppe 7 und 6 oder Edelmetalle.^[23]

Im Folgenden werden die unterschiedlichen Strukturtypen der Laves-Phasen beschrieben (Abbildung 2.2). Verbindungen im $MgCu_2$ -Strukturtyp (C15) kristallisieren im kubisch-flächenzentrierten Bravaisgitter mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ und acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Mg-Atome, sowie Cu-Atome besetzen jeweils eine symmetrieäquivalente Lage. Die Mg-Atome sind ähnlich den Kohlenstoffatomen im Diamant angeordnet. Die Cu-Atome bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus eckenverknüpften Tetraedern, wobei die Zentren der leeren Tetraeder ebenfalls angeordnet sind wie die

Kohlenstoffatome im Diamant. Es liegen zwei verschiedene Koordinationspolyeder vor: ein Ikosaeder mit einem Cu-Atom im Zentrum und ein vierfach überdachtes gekapptes Tetraeder um das Mg-Atom. Die Verbindungen im MgZn₂-Strukturtyp (C14) kristallisieren hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Alle Mg-Atome sind symmetrieäquivalent, die Zn-Atome hingegen besetzen zwei unterschiedliche Lagen, im folgenden Zn1 und Zn2 genannt. Auch hier sind die Mg-Atome ähnlich angeordnet wie die Kohlenstoffatome im hexagonalen Diamant. Die Zn-Atome bilden Tetraeder, die entlang der *c*-Achse abwechselnd flächen- und eckenverknüpft sind. Es werden drei Koordinationspolyeder unterschieden: das Frank-Kasper-Polyeder mit KZ 16 um die Mg-Atome und zwei Ikosaeder um Zn1 und Zn2. Diese Ikosaeder unterscheiden sich in der Anordnung der Mg- und Zn-Atome. Die sechs Mg-Atome um das Zn1-Atom sind wannenförmig angeordnet, die Mg-Atome um das Zn2-Atom hingegen sesselförmig.

Verbindungen im MgNi₂-Strukturtyp (C36) kristallisieren hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. In diesem Strukturtyp gibt es zwei unterschiedliche Lagen der Mg-Atome, Mg1 und Mg2, und drei unterschiedliche Lagen der Ni-Atome, Ni1, Ni2 und Ni3. Der C36-Strukturtyp kann als Mischtyp des C14- und C15-Strukturtyps angesehen werden. Es werden fünf Koordinationspolyeder unterschieden: zwei Frank-Kasper-Polyeder mit KZ 16 um die Mg-Atome und drei Ikosaeder um Ni1, Ni2 und Ni3. Im Ikosaeder um Ni1 sind die Mg-Atome wannenförmig angeordnet, und in den beiden Ikosaedern um Ni2 und Ni3 jeweils sesselförmig. Die Ikosaeder um Ni2 und Ni3 unterscheiden sich in den beteiligten Atomen. Die Koordinationspolyeder um Ni1 und Ni2 zeigen, dass der C36-Strukturtyps als Bindeglied zwischen dem C14- und dem C15-Strukturtyp verstanden werden kann.

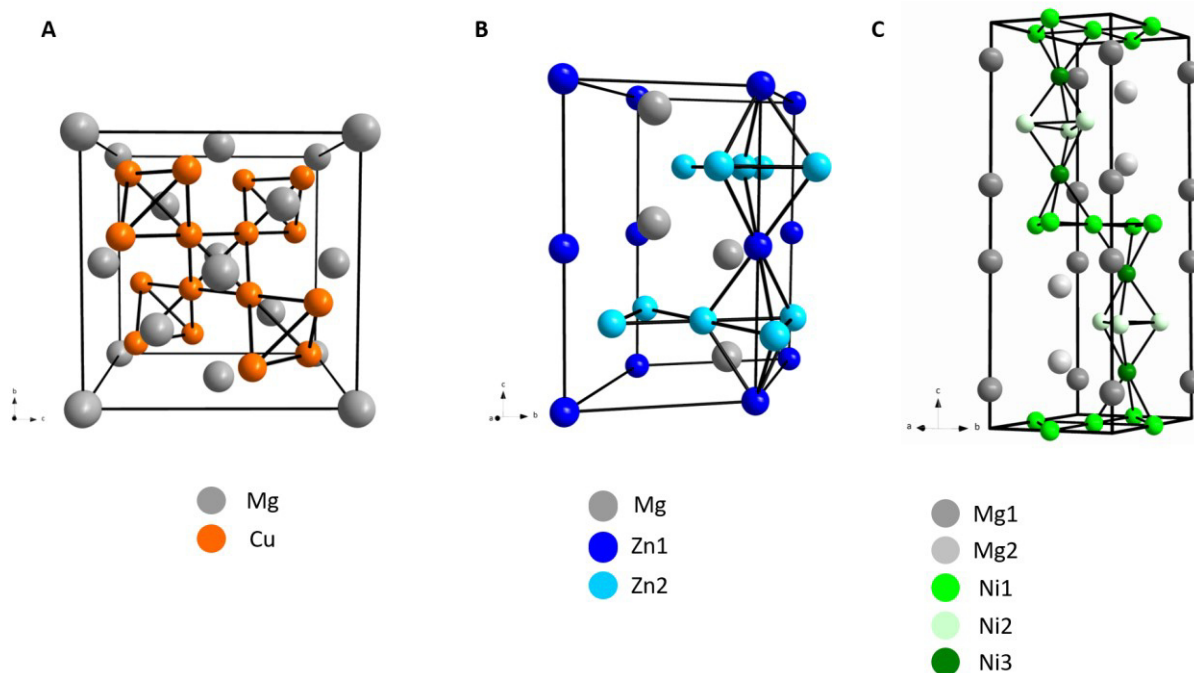


Abbildung 2.2: Strukturen der Laves-Phasen (A: MgCu₂, B: MgZn₂, C: MgNi₂).

2.2 MAX-Phasen

MAX-Phasen sind ternäre Carbide oder Nitride, die nach der Definition von Barsoum^[24] die allgemeine Summenformel $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2$ oder 3) besitzen. Diese drei unterschiedlichen Zusammensetzungen werden auch als 211- für $n = 1$, 312- für $n = 2$ oder 413- Phasen für $n = 3$ bezeichnet.^[11] Sie bestehen aus einem frühen Übergangsmetall der Gruppe 3, 4, 5 oder 6 (M, in Abbildung 2.3 rot), einem Hauptgruppenelement der Gruppe 12, 13, 14, 15 oder 16 (A, in Abbildung 2.3 blau) und Kohlenstoff oder Stickstoff (X, in Abbildung 2.3 schwarz).^[24-26]

Der größte Teil der heute über 60 bekannten MAX-Phasen wurde bereits in den 1960er Jahren von Nowotny *et al.* synthetisiert und strukturell charakterisiert. Dabei bezeichneten Nowotny *et al.* die entdeckten Phasen als H-Phasen.^[27] Die sogenannten H-Phasen sind allerdings nicht mit den „Hägg“-Phasen zu verwechseln. Diese sind Carbide, Nitride, Boride and Hydride mit dicht gepackten Metall-Atomen oder einer hexagonalen Anordnung der Metallatome, in denen C, N, B oder H oktaedrisch koordiniert sind. „H-Phasen“ erfüllen diese Beschreibung nicht vollständig, da die Metall-Atome nicht dichtest gepackt sind.^[11] Nach ihrer Entdeckung blieben die Eigenschaften der MAX-Phasen lange Zeit unerforscht. Erst Mitte der 1990er Jahre zeigten Barsoum und El-Raghy, dass MAX-Phasen auf Grund der besonderen Kombination ihrer keramischen und metallischen Eigenschaften höchst interessante Verbindungen darstellen.^[24]

1																			18	
H																				He
Li	Be													B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn		Uut	Fl	Uup	Lv	Uus		Uuo	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Abbildung 2.3: Periodensystem, hervorgehoben sind die Elemente, die bekannte MAX-Phasen bilden. Rot gekennzeichnet die M-Elemente, blau die A-Elemente und schwarz Kohlenstoff und Stickstoff.

A-Element						
Gr. 12		Gr. 13	Gr. 14	Gr. 15	Gr. 16	
211-Phasen						
M-Element	Ti ₂ CdC	Sc ₂ InC Ti ₂ AlC Ti ₂ GaC Ti ₂ InC Ti ₂ TiC V ₂ AlC V ₂ GaC Cr ₂ GaC Ti ₂ AlN Ti ₂ GaN Ti ₂ InN V ₂ GaN Cr ₂ GaN	Ti ₂ GeC Ti ₂ SnC Ti ₂ PbC V ₂ GeC Cr ₂ AlC Cr ₂ GeC	V ₂ PC V ₂ AsC	Ti ₂ SC	
		Zr ₂ InC Zr ₂ TiC Nb ₂ AlC Nb ₂ GaC Mo ₂ GaC Zr ₂ InN Zr ₂ TiN	Zr ₂ SnC Zr ₂ PbC Nb ₂ SnC	Nb ₂ PC Nb ₂ AsC	Zr ₂ SC Nb ₂ SC	
		Hf ₂ InC Hf ₂ TiC Ta ₂ AlC Ta ₂ GaC	Hf ₂ SnC Hf ₂ PbC Hf ₂ SnN		Hf ₂ SC	
	312-Phasen					
		Ti ₃ AlC ₂ V ₃ AlC ₂	Ti ₃ SiC ₂ Ti ₃ GeC ₂ Ti ₃ SnC ₂			
		Ta ₃ AlC ₂				
	413-Phasen					
		Ti ₄ AlN ₃ V ₄ AlC ₃ Ti ₄ GaC ₃	Ti ₄ SiC ₃ Ti ₄ GeC ₃			
		Nb ₄ AlC ₃ Ta ₄ AlC ₃				

Abbildung 2.4: Überblick über bekannte MAX-Phasen.^[26]

Ihr metallisches Verhalten äußert sich zum Beispiel in hohen elektrischen Leitfähigkeiten, sowie hohen Wärmeleitfähigkeiten. Außerdem sind sie elastisch und somit einfach zu bearbeiten. Gleichzeitig zeigen sie Charakteristika von Keramiken, da sie sehr resistent gegenüber Oxidation und sehr temperaturwechselbeständig sind. Aufgrund dieser einzigartigen Kombination von chemischen, physikalischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften sind MAX-Phasen sehr interessant für viele Anwendungen z.B. in Hochtemperaturmaterialien, Schutzschichten, Sensoren, elektrischen Kontakten, etc.^[11, 24, 26, 28] Außerdem können die Eigenschaften anisotrop sein, als Ergebnis der Schichtstruktur (Abbildung 2.5).

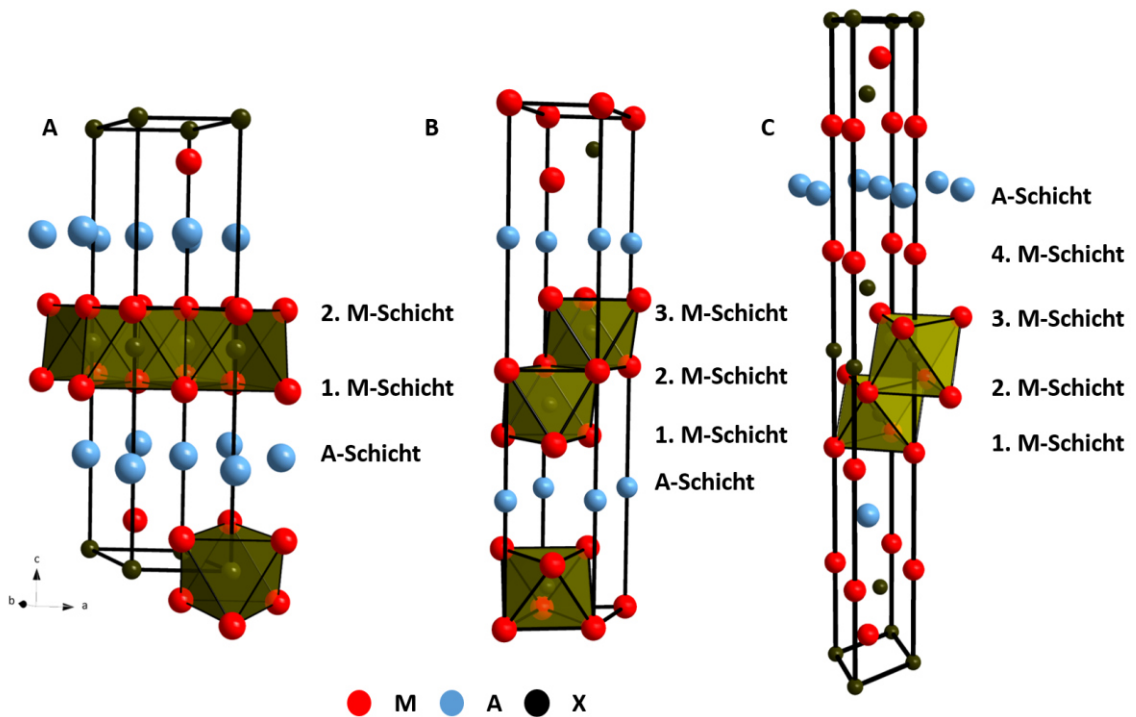


Abbildung 2.5: Elementarzellen der drei bekannten Strukturtypen von MAX-Phasen (A: 211-Phase, B: 312-Phase, C: 413-Phase).

MAX-Phasen kristallisieren im hexagonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$.^[29] Die Struktur besteht aus Schichten von kantenverknüpften M_6X -Oktaedern, die durch Schichten des A-Elementes voneinander separiert sind. Der Unterschied zwischen den drei Strukturen ist die Anzahl der M-Schichten zwischen den A-Schichten. In der 211-Phase trennen zwei M-Schichten die A-Schichten, in der 312-Phase drei M-Schichten und in der 413-Phase vier M-Schichten. In den 312- und 413-Strukturen werden zwei Metalllagen unterschieden, zusätzlich werden in der 413-Struktur zwei Lagen für Kohlenstoff bzw. Stickstoff unterschieden. Der Gitterparameter a liegt bei etwa 3 \AA , c bei etwa 13 \AA für 211-Phasen. Der Gitterparameter c wird für die 312- und 413-Phase größer und liegt bei 18 \AA bzw. bei 23 \AA . Der Bindungscharakter zwischen den M- und X-Atomen ist kovalent, so dass diese Bindungen sehr stabil sind. Die Bindungen zwischen M- und A-Atomen sind hingegen sehr schwach.^[11]

3 Präparative Methoden

3.1 Allgemeines und Arbeiten unter Schutzgasbedingungen

Für die vorliegende Arbeit mussten die eingesetzten Metallpulver und Metalle vor Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit geschützt werden. Aus diesem Grund erfolgten alle Probenpräparationsschritte unter Schutzgas. Dies kann zum einen durch das Arbeiten an der Schutzgasanlage und zum anderen durch das Arbeiten in der Glove-Box ermöglicht werden. Da die Schutzgasatmosphäre auch während der Reaktion gewährleistet sein musste, fanden alle Reaktionen in geschlossenen und evakuierten Quarzglasampullen statt oder an Geräten, die mit einer Schutzgasanlage verbunden waren. Um eine Reaktion mit dem Quarzglas zu verhindern, wurde das Reaktionsgemisch in einen Bornitrid - Tiegel vorgelegt. Die Quarzglasampullen wurden aus Quarzglasrohr mit einer Wandstärke von 1,5 mm und einem Innendurchmesser von 19 mm hergestellt. Die Halbampullen wurden mit vollentsalztem Wasser und Aceton gereinigt und im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet und gelagert. Um das am Quarzglas gebundene Wasser zu entfernen, wurden die Halbampullen gründlich unter Vakuum ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wurden sie zum Befüllen mit dem Reaktionsgemisch in die Glove-Box überführt.

Zum Verschließen der Halbampulle wurde diese an gewünschter Stelle, meist bei einer Länge von ca. sieben cm, unter Zuhilfenahme eines Knallgasbrenners zu einer Kapillare verjüngt. Unter Vakuum wurde die Kapillare mit einem Handbrenner an der Schutzgasanlage abgeschmolzen. Die Ampullen wurden von außen mit vollentsalztem Wasser und Aceton gereinigt, um eine Rekristallisation des Quarzglases beim Erhitzen zu vermeiden. Alle Produkte konnten an Luft gehandhabt werden.

Für die Synthese von intermetallischen Verbindungen sind hohe Temperaturen erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese durch die Synthese mittels Lichtbogenofen, Mikrowellen-Heizen und Spark-Plasma-Sintern erzeugt. Die Synthese mittels Lichtbogenofen gehört zu den klassischen Synthesemethoden in der Festkörperchemie. An die Synthese im Lichtbogenofen schließt sich in der Regel eine mehrtägige Temperaturbehandlung im Ofen an. Mikrowellen-Heizen und Spark-Plasma-Sintern zählen zu den feldaktivierten Synthesemethoden und sind zwar schon lange bekannt, gewinnen aber gerade in der Festkörperchemie erst in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung.

3.2 Lichtbogenofen

Mit Hilfe des elektrischen Lichtbogenofens (schematisch in Abbildung 3.1) ist es möglich, innerhalb kurzer Zeit Temperaturen bis zu 3500 °C zu erreichen, wobei die Wärme aus elektrischer Energie generiert wird. Die Ausbildung des Lichtbogens erfolgt durch die Gasentladung zwischen zwei Elektroden. Die Spannungsdifferenz muss hierbei groß genug sein, um eine hohe Stromdichte aufrecht erhalten zu können. Das Gas zwischen den Elektroden wird teilweise ionisiert und dadurch leitend. Das elektrische Feld beschleunigt die Elektronen des Gases stark, so dass sie bei der Kollision mit anderen Teilchen ihre kinetische Energie in Form von Wärme abgeben. Als Anode dient eine freibewegliche

Wolframschweißnadel an einer Kupferlanze. Der wassergekühlte Kupfertiegel dient als Kathode. Beide Elektroden sind mit der Stromquelle verbunden, bei der es sich um ein Schweißgleichrichter mit Hochfrequenz-Zündvorrichtung handelt (Firma Fronius/Neuhof-Dorfborn Modell Transtig 1600). Am Gleichrichter kann eine maximale Stromstärke von 160 A eingestellt werden und die tatsächliche Stromstärke wird mittels Fusspedal reguliert. Für das Aufschmelzen wird ein doppelwandiger, wassergekühlter Glasreaktor aus Borsilicatglas verwendet, welcher mit einer Schutzgasanlage verbunden ist. Die innere Glaswand wird zusätzlich mit einem Quarzrohr vor Hitze und eventuell umherfliegenden heißen Teilchen geschützt. Vor Beginn des Aufschmelzvorgangs wird der Reaktor gründlich evakuiert und mit Inertgas (Ar) gespült. Für die Ausbildung des Lichtbogens ist ein Inertgasdruck von 0,7 bis 0,8 bar erforderlich. Wird ein niedrigerer Druck gewählt, so kann kein Lichtbogen ausgebildet werden. Bei höherem Druck kann Überdruck im Reaktor nicht mehr verhindert werden.

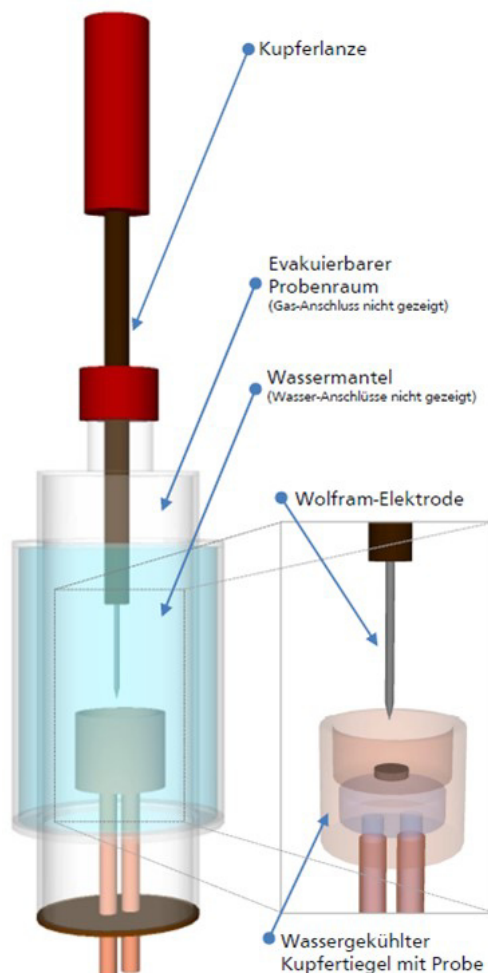


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des verwendeten Lichtbogenofens.

Der Lichtbogenofen bietet eine Reihe von Vorteilen. Zum einen können unter idealen Bedingungen Temperaturen bis zu 3500 °C erreicht werden. Hierzu muss die Probe eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, damit der Lichtbogen mit dieser gut in Kontakt treten kann und nicht mit dem Tiegelmaterial

wechselwirkt. Durch das Erreichen der hohen Temperaturen verlaufen die Reaktionen in der Schmelze, was zu einer kürzeren Reaktionszeit führt. Die Produkte liegen als erstarrte Schmelzperle vor. Es gibt aber auch Nachteile. Wird der Stromfluss beendet, so führt dies zu einem abrupten Ende des Schmelzvorgangs. Durch dieses schnelle Abkühlen bzw. Abschrecken können starke Spannungen in der Probe entstehen, was zur Ausbildung von Rissen und manchmal zu einem Zerspringen der Probe führt. Da die Temperatur nur schlecht kontrolliert werden kann, kann es zu einem Verdampfen von Komponenten kommen und somit zu einer Veränderung der Zusammensetzung. Substanzen mit niedrigem Siedepunkt oder hohem Dampfdruck sind für eine Synthese im Lichtbogenofen nicht gut geeignet.

3.3 Feldaktivierte Synthesemethoden

3.3.1 Mikrowellen-Ofen

Mikrowellen sind elektromagnetische Wellen, die energetisch zwischen Radio- und Infrarotwellen einzuordnen sind (siehe Abbildung 3.2). Sie besitzen eine Wellenlänge zwischen 0,01 und 1 m und eine Frequenz zwischen 0,3 und 300 GHz. Die Benutzung von Strahlung im Bereich der Mikrowellen wird von Behörden geregelt, um unter anderem Störungen im Bereich der Telekommunikation zu vermeiden. Die Wellenlänge der zu Verfügung stehenden Mikrowellen zum Heizen im Haushalt oder in der Industrie beträgt 12,5 cm, dies entspricht einer Frequenz von 2,45 GHz.^[30-32]

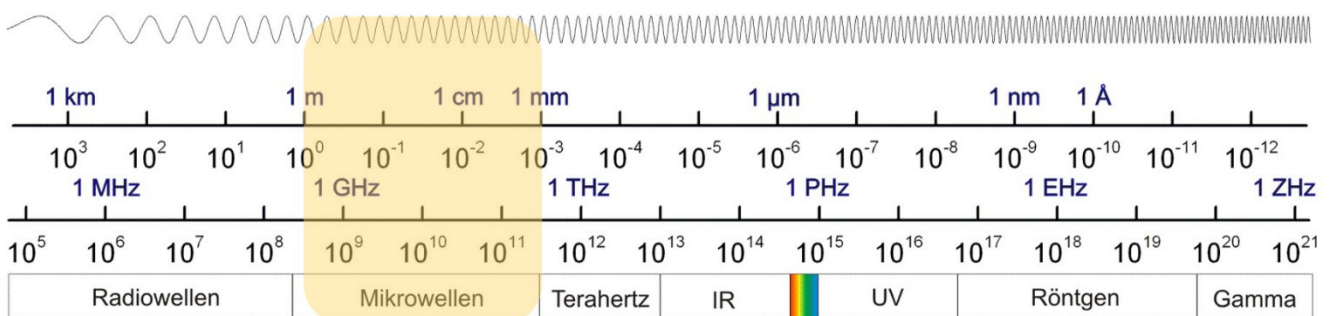


Abbildung 3.2: Elektromagnetisches Spektrum.

Elektromagnetische Strahlung dieser Frequenz kann für den menschlichen Organismus schädigend sein, so dass Mikrowellen nur in abgeschlossenen Systemen zum Einsatz kommen.

Elektromagnetische Wellen einer Frequenz von 2,45 GHz können durch Laufzeitröhren erzeugt werden. Die bekannteste Laufzeitröhre ist das Magnetron. Dieses kann nicht nur Mikrowellen erzeugen, sondern diese auch verstärken und auskoppeln. Im Zentrum einer Vakuumröhre befindet sich die walzenförmige Glühkathode des Magnetrons. Oft bildet der Heizdraht eine direkt geheizte Kathode. Der Anodenblock besteht aus massivem, zylinderförmigen Kupfer und umgibt die Kathode. Kühlrippen ermöglichen die Kühlung durch Konvektion. Die frequenzbestimmenden Hohlraumresonatoren befinden sich ebenfalls in

der Anode. Außerdem benötigt das Magnetron ein axiales Magnetfeld, welches von einem Dauermagneten erzeugt wird. Der schematische Aufbau eines Magnetrons ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Ausgehend von der Glühkathode wird im Magnetron ein Elektronenstrom erzeugt. Dieser wird durch das Magnetfeld der Ringmagnete in eine kreisförmige Bahn umgelenkt. Die Elektronen regen beim Streifen der Schlitze in der Anode Schwingungen in den Hohlräumen an. Diese Schwingungen beeinflussen den Elektronenstrom, da jede Schwingung in einem Hohlraum ein Bündel von Elektronen aussendet. Diese bewegen sich mit dem Elektronenstrom weiter. Erreicht ein solches Elektronenbündel den nächsten Schlitz im richtigen Augenblick, so erteilt es den Schwingungen in diesem Hohlraum einen Anstoß. Das ganze Magnetron kann zu einer Resonanzschwingung angeregt werden, wenn alle geometrischen Abmessungen richtig gewählt wurden. Das Elektronenbündel braucht im Resonanzfall

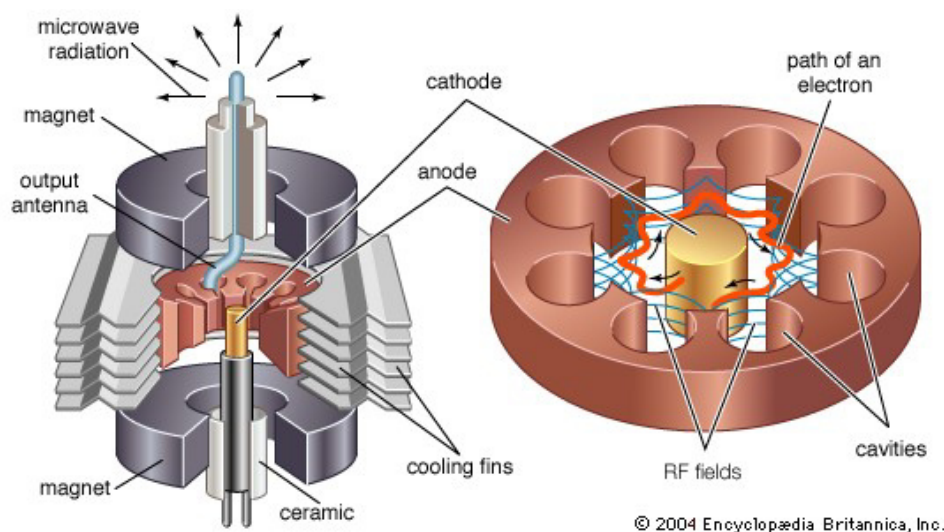


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau eines Magnetrons. (Mit freundlicher Genehmigung der Encyclopaedia Britannica, Inc., Copyright 2004 verwendet.)^[33]

von einem Schlitz zum anderen genauso lange, wie eine oder mehrere vollständige Schwingungen des Hohlraumresonators. Die erzeugte Frequenz wird durch die Größe des Hohlraums bestimmt. Die Schwingungsleistung kann durch eine Auskoppelschleife in einem der Hohlräume ausgekoppelt und auf eine Antenne geführt werden. Durch diese wird die Schwingungsleistung abgestrahlt. Das Magnetron wandelt nicht die gesamte zugeführte Energie in Mikrowellenstrahlung um, lediglich zwischen 60 % und 80 %.

Für die Synthese von Festkörpern werden in der Materialchemie neue Möglichkeiten gesucht. Grund hierfür ist, dass immer mehr schnellere und energieeffiziente Techniken benötigt werden, um bekannte Prozesse zu verbessern oder aber auch metastabile Verbindungen herstellen zu können. Das Heizen mit Mikrowellen hat in den letzten Jahren in diesem Zusammenhang mehr und mehr an Bedeutung gewonnen. Im Vergleich zum konventionellen Heizen ist diese Methode schneller, sauberer und wirtschaftlicher.^[34, 35]

Materialien können auf verschiedene Arten mit Mikrowellen interagieren:

- (1) Reflexion von Mikrowellen, z.B. Metalle oder Legierungen
- (2) Transmission von Mikrowellen, z.B. Quarz, Bornitrid
- (3) Absorption von Mikrowellen, z.B. Kohlenstoff, Wasser, Metallpulver

Diese Interaktion ist in Abbildung 3.4 schematisch gezeigt.

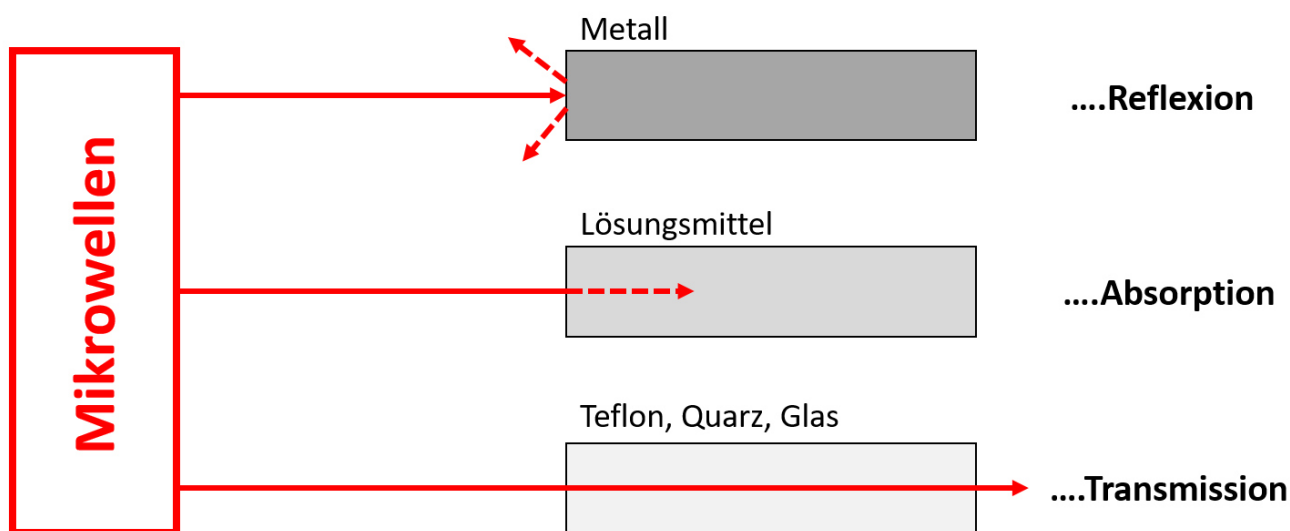


Abbildung 3.4: Interaktion verschiedener Materialien mit Mikrowellen. Mikrowellen können reflektiert oder absorbiert werden. Außerdem gibt es Materialien, die für Mikrowellen transparent sind.

Materialien, welche die Mikrowellen absorbieren, sind für Synthesen mittels Mikrowellen besonders wichtig, da sie die Energie der Mikrowellen aufnehmen und sich sehr schnell aufheizen. Neben den drei genannten Arten der Interaktion kann auch noch eine vierte Art der Interaktion von Materialien mit Mikrowellen in Betracht gezogen werden. Bei mehrphasigen Materialien ist es möglich, dass einzelne Komponenten gut absorbieren und andere weniger gut oder gar nicht. Dies führt zu einem selektiven Heizen, welches gerade in Hinblick auf die Mikrostruktur und daraus resultierenden Eigenschaften sehr interessant sein kann. Die Art der Interaktion ist nicht nur abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Materials, sondern u.a. auch von Partikelgröße und Form sowie der Temperatur. Zum Beispiel werden Mikrowellen an größeren Metallstücken reflektiert, Metallpulver hingegen absorbieren sehr gut.^[36, 37] Sehr viele anorganische Materialien wechselwirken sehr gut bei normalen Temperaturen mit Mikrowellen. Amorphes Graphitpulver wird beispielsweise in einem handelsüblichen Haushaltsmikrowellen-Ofen bei 1000 W innerhalb von einer Minute auf eine Temperatur von 1300 °C erhitzt. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über Mikrowellen-aktive Elemente und anorganische Verbindungen.^[34]

Tabelle 3.1: Mikrowellenaktive Elemente und anorganischen Verbindungen.^[34]

Element/Verbindung	Zeit/min der Aussetzung von Mikrowellen bei 1000 W	Temperatur/K
Al	6	850
C (amorph, < 1 µm)	1	1556
C (Graphit, 200 mesh)	6	1053
C (Graphit, < 1 µm)	1,75	1346
Co	3	970
Fe	7	1041
Mo	4	933
V	1	830
W	6,25	963
Zn	3	854
TiB ₂	7	1116
Co ₂ O ₃	3	1563
CuO	6,25	1285
Fe ₃ O ₄ (Magnetit)	2,75	1531
MnO ₂	6	1560
NiO	6,25	1578
V ₂ O ₅	11	987
WO ₃	6	1543

Die Erwärmung mittels Mikrowellen kann mit dem Mechanismus der dielektrischen Erwärmung beschrieben werden. Unter der dielektrischen Erwärmung versteht man die Wärmezeugung in Stoffen, die elektrisch nicht oder kaum leitend sind (Dielektrika) durch ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld. Trifft eine elektromagnetische Welle auf einen solchen Stoff, so kann es sein, dass die Ladungsträger des Stoffes der Richtungsänderung des hochfrequenten Feldes mit einiger Verzögerung folgen. Daraus resultiert ein Anstieg der inneren Energie des Materials und somit auch dessen Temperatur. Die dielektrischen Eigenschaften eines Materials werden von dessen Dielektrizitätskonstante und dem dielektrischen Verlustfaktor bestimmt. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ beschreibt, wie gut ein Dielektrikum mit Mikrowellen wechselwirken kann.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

Dabei ist ϵ'' der dielektrische Verlustfaktor. Dieser beschreibt die Effizienz, mit der elektromagnetische Strahlung in Wärme umgewandelt werden kann. Die Dielektrizitätskonstante ϵ' beschreibt die Polarisierbarkeit des Dielektrikums im elektrischen Feld. Der Winkel δ beschreibt die Phasenverzögerung zwischen der Polarisierung des Materials und des angelegten Feldes. [36]

Außerdem können die Ladungsträger von elektrischen Leitern, Elektronen oder Ionen von Mikrowellen polarisiert werden. Dies hat zur Folge, dass sie zu schwingen beginnen. Es kommt zur Absorption der Hochfrequenzenergie. Diese wird wegen des elektrischen Widerstandes des Leiters in Wärmeenergie umgewandelt. Beispielsweise ist Graphit sehr gut mit Mikrowellen anzuregen. Grund hierfür sind die delokalisierten π -Elektronen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome und die Anisotropie der Graphitstruktur. [31, 32, 34-36]

Der große Vorteil des Mikrowellen-Heizens besteht darin, dass die Wärme direkt im Material generiert wird. Daraus resultiert ein inverses Temperaturprofil im Vergleich zum konventionellen Heizen (Abbildung 3.5). Dies hat zur Folge, dass Synthesen auf Basis von Mikrowellen-Heizen sehr viel schneller und energieeffizienter ablaufen als konventionelle. [36]

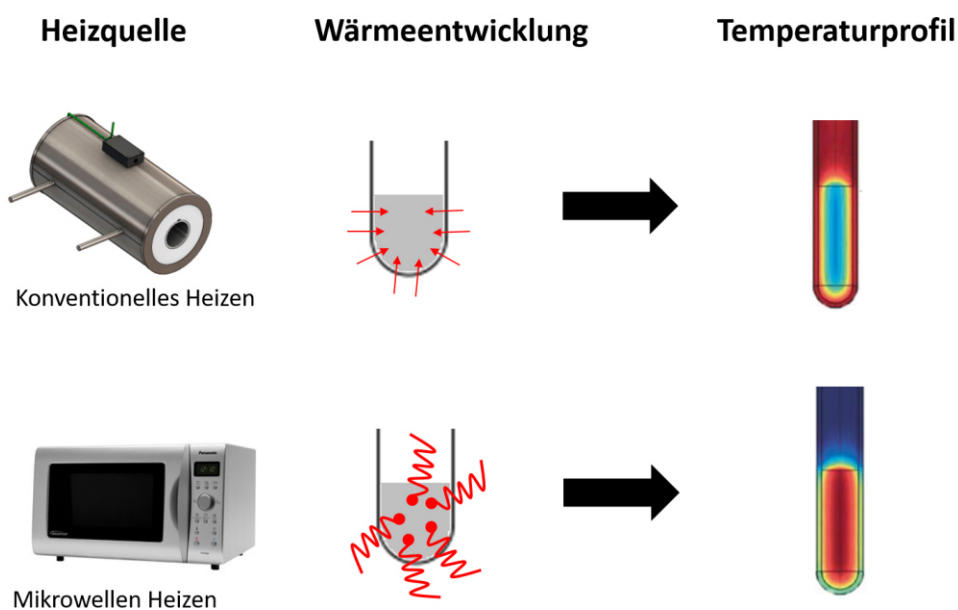


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Wärmeentstehung und dazugehöriges Temperaturprofil beim konventionellen Heizen und beim Heizen mit Mikrowellen. Beim konventionellen Heizen wird die Wärme von außen übertragen, daraus resultiert eine sehr heiße Reaktorwand. Beim Heizen mit Mikrowellen wird die Wärme hingegen im Reaktionsgemisch erzeugt und durchdringt die transparente Reaktorwand ungehindert.

Aufgrund des im Material stattfindenden Heizprozesses resultiert für homogene Stoffe ein gleichmäßiges Erwärmen im gesamten Material. Außerdem können Reaktionen auf einfache Art und Weise abgeschreckt werden. Wird die Mikrowellenleistung gestoppt, endet im gleichen Moment auch das Heizen. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit des selektiven Heizens. Dieses erlaubt es, in einer Probe

Bereiche mit sehr hoher Temperatur und gleichzeitig Bereiche mit niedrigerer Temperatur zu erzeugen, was besonders für die Reaktion mit flüchtigen Stoffen vorteilhaft sein kann.^[31, 32, 34-36]

Alle Reaktionen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden in einem Haushaltsmikrowellen-Ofen durchgeführt. Verwendet wurde das Modell *Inverter NN-GD46MEPG* der Firma Panasonic mit einer maximalen Leistung von 1000 W.

Für die Synthese wurde das Reaktionsgemisch in einen mit Aktivkohlegranulat (Suszeptor) gefüllten Korundtiegel platziert. Der Korundtiegel wiederum wurde in ein Isolationshaus aus Aluminiumoxidfasern gestellt. Das Isolationshaus dient zum Schutz des Mikrowellen-Ofens. Außerdem wurde der Mikrowellen-Ofen durch drei angebrachte Lüfter zusätzlich gekühlt. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erlangen, ist es wichtig, alle Synthesen mit der gleichen Menge an Suszeptor durchzuführen. Des Weiteren muss das Reaktionsgemisch immer an derselben Stelle im Mikrowellen-Ofen platziert werden. Ein sogenannter Hot Spot wurde im rechten Teil des Mikrowellen-Ofens lokalisiert.

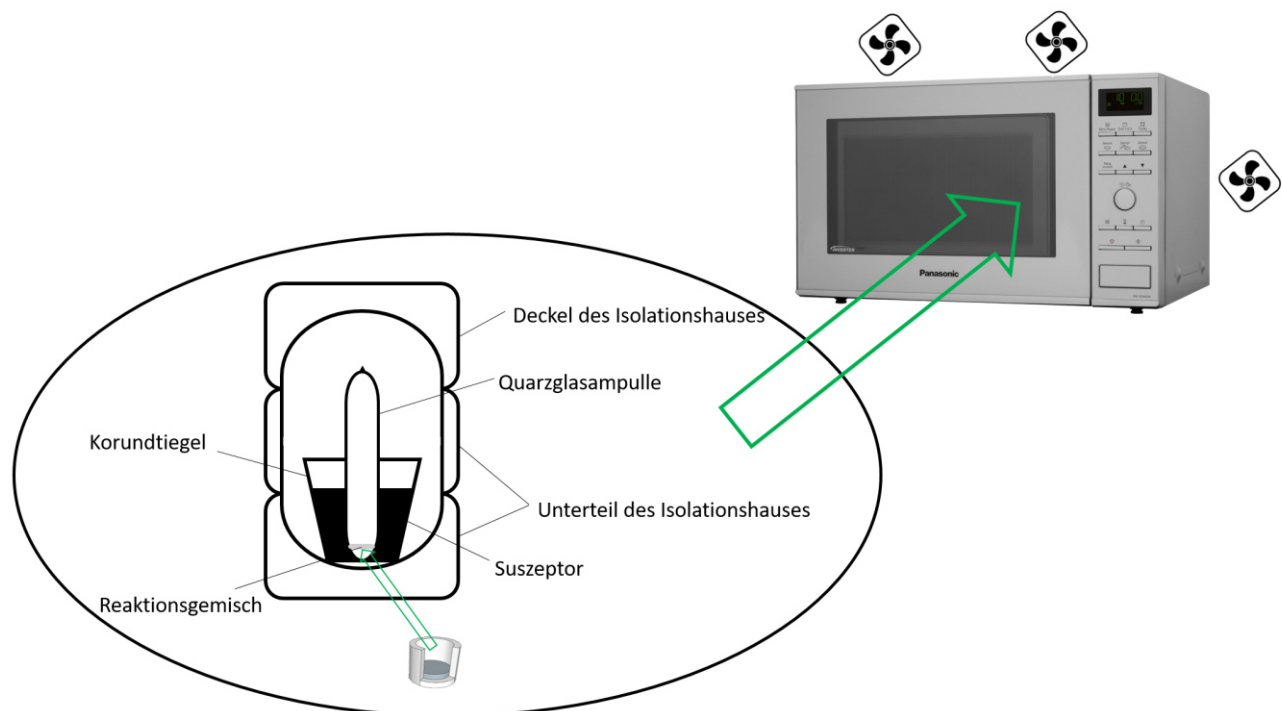


Abbildung 3.6: Schema des Versuchsaufbaues im Mikrowellen-Ofen.

3.3.2 Spark-Plasma-Sintern

Das Spark-Plasma-Sintern (SPS) ist ein Sinter- und Syntheseverfahren, welches es ermöglicht, aus pulverförmigen Proben in kurzer Zeit hochdichte Probenkörper zu erzeugen. Es ist nicht nur möglich Produkte zu verdichten, sondern es werden auch Reaktionen ermöglicht. SPS ist dem Heißpressen ähnlich, allerdings ist die Wärmeerzeugung und -übertragung bei beiden Verfahren unterschiedlich.

Beim Heißpressen wird die Temperatur durch Heizelemente generiert, beim Spark-Plasma-Sintern hingegen fließt ein gepulster Strom durch die Matrize und/oder das Material.^[38] Hat das vorliegende Material eine ausreichend hohe Leitfähigkeit, so fließt der Strom durch dieses hindurch. Ebenfalls fließt der Strom durch das gesamte Presswerkzeug. Ist das vorliegende Material keramisch oder nichtleitend, so fließt durch dieses kein Strom. Die Erwärmung erfolgt dann ausschließlich durch Joule'sche Erwärmung. Diese wird aus dem Presswerkzeug freigesetzt. Das Besondere ist der gepulste Stromfluss mit einer Pulsdauer im Bereich von Millisekunden. Das Verfahren gehört in die Klasse des uniaxialen Heißpressens und bietet den Vorteil, dass der Verdichtungsprozess in einem Presswerkzeug mit Drücken bis zu 150 MPa durchgeführt werden kann.^[38-43] Das Verfahren wird durch eine Reihe von Parametern beeinflusst: Temperatur, Haltezeit, Heizrate, Druck und angelegter Strom.^[41]

Der Begriff des Spark-Plasma-Sinterns wird in der Literatur kritisch diskutiert, da während des Pressvorganges weder Plasma noch Funkenflug beobachtet werden können. Die Methode wird deswegen auch "field assisted sintering technique" (FAST) oder "current-activated, pressure-assisted densification" (CAPAD) genannt.^[41]

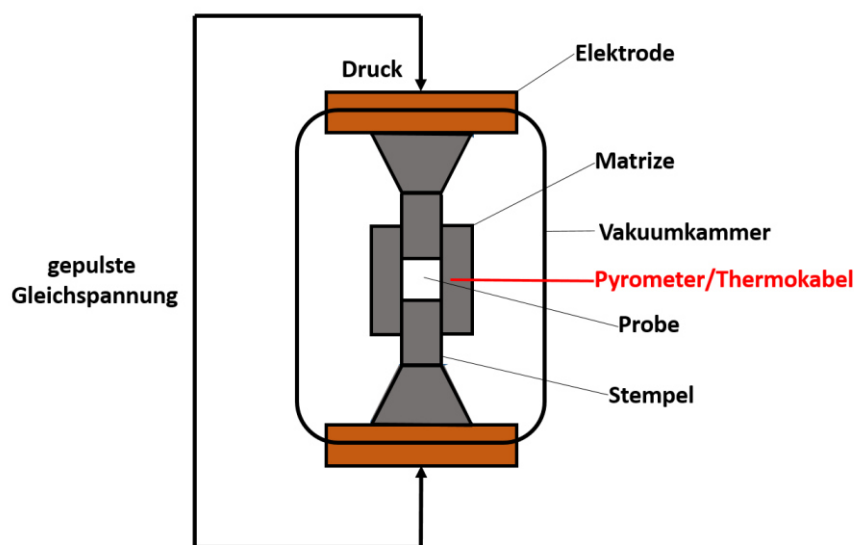


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau eines SPS-Experimentes.

Das Presswerkzeug besteht aus einem Hohlzylinder, auch Matrize genannt, und zwei passgenauen Pressstempeln. Zwischen den Pressstempeln wird die pulverförmige Probe oder das Reaktionsgemisch platziert. Zuvor wird die Matrize mit einer 0,2 mm dicken Graphitfolie ausgekleidet. Auch die Pressstempel und das Pulver werden durch Graphitfolie getrennt. Die Graphitfolie dient zum einen als Schutz für das Presswerkzeug, zum anderen kann sie die Rissbildung im Probenkörper verhindern. Außerdem wird das gesamte Presswerkzeug von einem Graphitfilz umgeben. Dieser verhindert, dass die erzeugte Wärme zu schnell abgeleitet wird.

Für die Temperaturmessung während des Prozesses kommen zwei Möglichkeiten in Betracht. Zum einen kann diese bei Temperaturen unter 1000 °C mittels Thermoelement erfolgen, zum anderen bei Temperaturen über 1000 °C mittels Pyrometer. Für die Temperaturmessung mittels Thermoelement wird dieses in eine kleine Bohrung in die Matrize eingeführt. Für eine Temperaturmessung mit dem Pyrometer wird dieses außerhalb der Vakuumkammer positioniert und auf einen kleinen fensterförmigen Ausschnitt im Graphitfilz gerichtet. Das Pyrometer erfasst die Temperatur auf der Oberfläche der Matrize. Die Temperaturerfassung mittels Pyrometer erfolgt erst ab einer Temperatur von ungefähr 573 °C. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich das Pyrometer für die Temperaturmessung verwendet.

Für den Pressvorgang wird in der Regel ein Anfangsdruck von 30 MPa gewählt. Frühestens bei einer Temperatur von 573 °C wird der maximale Druck von 100 MPa angelegt.

Der gesamte Prozess wird mit Hilfe einer Computer-Software überwacht. Diese erfasst alle Parameter: Spannung, Stromstärke, SPS-Leistung, Temperatur, Vakuum, Stempelweg und Presszeit. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde die SPS-Apparatur des Types Dr. SinterLab Spark Plasma Sintering System Modell SPS-211Lx der Firma Fuji Electronic Industrial CO., LTD, Japan verwendet.

4 Charakterisierungsmethoden

4.1 Diffraktometrie

4.1.1 Allgemeines

Beugungsexperimente sind ein wichtiges Analyseverfahren in der Chemie, Kristallographie und Materialphysik. Sie ermöglichen es, kristalline Substanzen anhand ihres Beugungsmusters zu identifizieren oder ihre Kristallstruktur zu bestimmen. Röntgenstrahlen wechselwirken mit der Elektronenhülle eines Atoms. Deshalb sind sie besonders für schwere Atome geeignet. Die Synchrotronstrahlung bietet den Vorteil einer besseren Auflösung und einer höheren Intensität. Dadurch wird ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als bei der Verwendung der klassischen Röntgenstrahlung erhalten. Neutronenstrahlen wechselwirken hingegen mit dem Atomkern. Hieraus resultieren besondere Vorteile bei Streuexperimenten mit leichten Elementen. Streufaktoren bei der Neutronenbeugung sind im Gegensatz zu Atomformfaktoren nicht proportional zur Ordnungszahl Z , sondern variieren individuell von Element zu Element. Deswegen können mit dieser Methode im Periodensystem direkt benachbarte Elemente, die röntgenographisch eine ähnliche Streukraft aufweisen, sehr gut voneinander unterschieden werden. Neutronen wechselwirken außerdem mit den magnetischen Momenten der Elektronen. Deswegen können mit Neutronenbeugung nicht nur Informationen über die Struktur, sondern auch Informationen über die magnetische Ordnung gewonnen werden.

4.1.2 Röntgenbeugung

Bei der Röntgenbeugung handelt sich um einen Spezialfall der Röntgenstreuung an einem kristallinen Festkörper. Erzeugte Röntgenwellen wechselwirken mit den Elektronen des bestrahlten Körpers. Hierbei werden die Elektronen in Schwingungen versetzt und erzeugen radial-laufende Kugelwellen. Diese Kugelwellen werden an jedem Beugungspunkt erzeugt und können sich überlagern oder auslöschen. Ein Interferenzmuster kann nur erhalten werden, wenn der Abstand zwischen den einzelnen Beugungspunkten im Bereich eines Vielfaches der Wellenlänge der eingesetzten Strahlung liegt. Die Wellenlänge der zu Röntgenbeugung eingesetzten Röntgenstrahlung liegt in der Größenordnung von 1 pm bis 10 nm. Dies entspricht in etwa dem Abstand von Atomen in einem Kristall. Die eingestrahlte Röntgenstrahlung wechselwirkt mit der Elektronenhülle der Atome im Gitter. Die Atome im Gitter wirken wie eine dreidimensionale Anordnung von Beugungspunkten. Der Gangunterschied der gebeugten Wellen ergibt sich aus dem Abstand der Atome zueinander. Dieser bestimmt, ob es durch die Beugung unter einem festen Winkel zu einer konstruktiven oder destruktiven Interferenz kommt. Konstruktive Interferenz tritt nur für ganz bestimmte Winkel auf. Die von *William Lawrence Bragg* aufgestellte *Bragg'sche-Gleichung*^[44] stellt eine Beziehung zwischen diesem Winkel und dem Abstand der Netzebenen im Kristall her:

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

mit $d = \text{Abstand der Netzebenen}$

$\lambda = \text{Wellenlänge}$

$n = \text{Beugungsordnung}$

$\theta = \text{Beugungswinkel}$

Die nachfolgende Abbildung 4.1 zeigt die geometrische Darstellung des Bragg'schen Gesetzes. Konstruktive Interferenz kann nur dann beobachtet werden, wenn der Gangunterschied $n \cdot \lambda$ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Makroskopisch bedeutet dies, dass der Röntgenstrahl vom Kristall unter dem Winkel 2θ reflektiert wird. Durch die Beugung an der Elektronenhülle erhält man Informationen über die Atomabstände im Gitter und über die Elektronenverteilung zwischen den einzelnen Atomen. Somit ist es möglich, mittels Röntgendiffraktometrie Aussagen über Bindungsverhältnisse und die thermische Auslenkung der Atome zu treffen. Die Intensität des gebeugten Strahls ist von den Elektronen des jeweiligen Atoms im Gitter abhängig. Je weniger Elektronen ein Atom besitzt, desto weniger Röntgenstrahlung wird gestreut. Die beobachtete Intensität eines Reflexes lässt somit Rückschlüsse auf die Elektronendichtverteilung im Kristall zu.

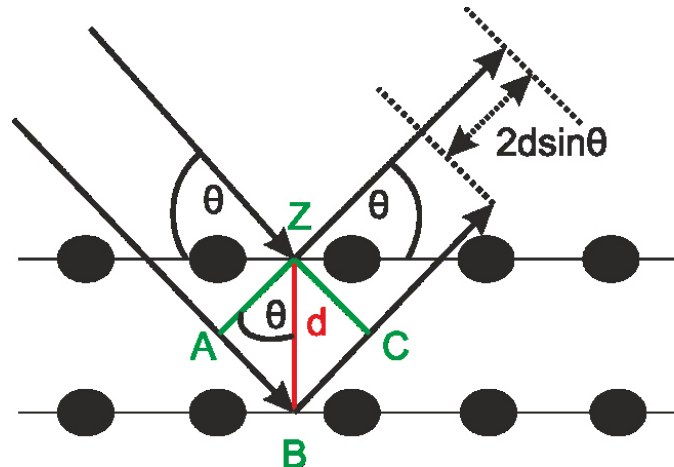


Abbildung 4.1: Geometrische Darstellung der Bragg-Gleichung.

Mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie können pulverförmige Proben untersucht werden. Vorteil eines Pulvers ist, dass die Kristallite im Pulver statistisch orientiert sind und somit immer einige die Reflexionsbedingung erfüllen. Die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Röntgenpulverdiffraktogramme wurden auf Pulverdiffraktometern Stadi-P der Firma, Stoe & Cie GmbH Darmstadt aufgenommen. Es wurde $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$, Monochromator: Ge (111), Si-Streifen-Detektor (Mythen 1K-Detektor, Firma Dectris)) oder $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, Monochromator: Ge (111), kleiner ortsempfindlicher Detektor) verwendet.

Als Probenträger für die zu messenden Substanzen dienten Lindemann-Kapillaren oder ebene Probenträger, hierzu wurde die pulverisierte Substanz auf röntgenamorphen Klebefilm aufgebracht. Für Hochtemperaturmessungen wurden Quarzglaskapillaren verwendet.

Die Synchrotronmessungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an der Beamline 11-BM an der Advanced Photon Source (APS) am Argonne National Laboratory in den USA durchgeführt.

Für die Synchrotron-Messungen wurden die Proben fein verrieben und in Polyimid (Kapton)-Kapillaren (Abbildung 4.2) mit einem Innendurchmesser von 0,8 mm gefüllt und verschlossen. Die Polyimid-Kapillare sollte zwischen 8 und 10 mm hoch gefüllt sein. Es konnten Messungen bis 130 °C durchgeführt werden.

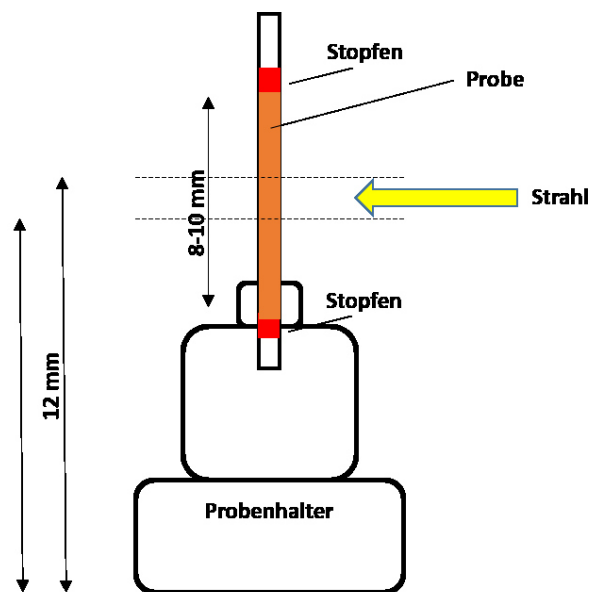


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Polyimid-Kapillare für Synchrotron-Messungen.

4.1.3 Neutronenbeugung

Zur Erzeugung der Neutronenstrahlung kann eine Spallationsquelle verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Proben am Nanoscale-Ordered Materials Diffractometer (NOMAD) am Oak Ridge National Laboratory in den USA vermessen. Hier beträgt die Distanz zwischen Probe und Quelle 19,5 m und die Entfernung zwischen Probe und Detektor 0,5-3 m. Die verwendete Wellenlänge liegt zwischen 0,1-3 Å. Die Spallationsquelle erzeugt einen kontinuierlichen Strahl mit einem Neutronenfluss von $\sim 10^8$ Neutronen $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$.^[45]

Für die Neutronenbeugungsexperimente mussten die zu untersuchenden Proben fein verrieben werden und in Markröhrchen aus Quarzglas mit einem Innendurchmesser von 2 mm gefüllt werden. Das Markröhrchen musste hierfür mindestens 25 mm hoch gefüllt sein.

4.1.4 Auswertung der Pulverdiffraktogramme

4.1.4.1 Allgemeines

Diffraktogramme können mit Daten, die in einer Pulverdatenbank, wie zum Beispiel der Powder Diffraction File Database (PDF)^[46], hinterlegt sind, verglichen werden. Aus den gemessenen Reflexen und deren relativen Intensitäten kann der Mengenanteil einer Phase beim Vorliegen von mehreren Phasen abgeschätzt werden. Auch Aussagen über die Gitterparameter und die Struktur sind möglich. Um die erhaltenen Pulverdaten auszuwerten, wurden im Rahmen dieser Arbeit die beiden Programme WinXPOW^[47] und TOPAS^[48] eingesetzt.

Die aus den Neutronenbeugungsexperimenten erhaltenen Diffraktogramme wurden ebenfalls mit dem Programm TOPAS^[48] ausgewertet.

4.1.4.2 Rietveld-Verfeinerung

Die Rietveld-Methode ist ein von *Hugo Rietveld* im Jahr 1966 entwickeltes Rechenverfahren zur Verfeinerung der Kristallstrukturen von polykristallinen Proben mittels Neutronen- oder Röntgendaten. Zur Analyse der Kristallstruktur müssen ein gemessenes Pulverdiffraktogramm und ein theoretisches Strukturmodell vorliegen. Ausgehend vom theoretischen Strukturmodell werden strukturelle und instrumentelle Parameter solange verfeinert, bis im günstigsten Fall kein Unterschied zwischen berechnetem und gefundenem Diffraktogramm mehr besteht. Ein Strukturmodell kann z.B. der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) entnommen werden.^[49] Das Grundprinzip der Methode besteht darin, alle Massenpunkte eines Pulverdiffraktogramms mit analytischen Funktionen zu beschreiben. Die Funktionsparameter werden im Verfeinerungsprozess mit Hilfe der Methode des kleinsten Quadrates simultan angepasst. Die Güte der Verfeinerung kann an den folgenden Parametern festgemacht werden. Der Goodness of Fit (*GOF*) beschreibt das Verhältnis zwischen gemessener Güte und verfeinerter Güte. Im Idealfall wird dieser Gütewert den Wert 1 annehmen. Neben dem *GOF* gibt es noch drei *R*-Werte. Dabei ist der R_{exp} -Wert, der erwartete *R*-Wert, der R_{wp} -Wert der gewichtete Profil-*R*-Wert und der R_p -Wert der Profil-*R*-Wert. Die Definition dieser vier Gütewerte ist wie folgt:^[50, 51]

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}}$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i y_{io}^2}}$$

$$GOF = \frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

mit y_{io} = beobachtete Intensität am Ort i

y_{ic} = berechnete Intensität am Ort i

w_i = Wichtungsfaktor $\frac{1}{w_i} = \sigma_i^2$

N = Anzahl der Beobachtungen

P = Zahl der freien Parameter

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die erhaltenen Daten wie folgt angepasst (wurde von diesem Vorgehen abgewichen, wird an geeigneter Stelle drauf verwiesen). Im ersten Schritt wurden die Profil- und Untergrundfunktionen verfeinert, im nächsten Schritt wurden die Gitterparameter und der Nullpunkt freigegeben und angepasst. Anschließend wurden die Besetzungsfaktoren sowie Orts- und Auslenkungsparameter verfeinert, allerdings wurden hierfür die zuvor ermittelten Größen zunächst festgehalten. Werden die Auslenkungsfaktoren verfeinert, dürfen zeitgleich die Orts- und Besetzungsparametern nicht freigegeben werden, da sonst Werte erhalten werden, die physikalisch keinen Sinn ergeben. Sobald die zuvor freigegebenen und angepassten Faktoren konstant waren, wurden diese schrittweise in mehreren Durchgängen freigegeben und zeitgleich verfeinert.

4.1.4.3 Le Bail-Profilanpassung

Bei der Analyse nach Le Bail handelt es sich um eine von *Armel Le Bail* entwickelte Technik, die es ermöglicht, das Intensitätsprofil eines Beugungsereignisses mit einer Funktion anzupassen. Wie das Rietveld-Verfahren beruht die Methode auf der der kleinsten Fehlerquadrate. Mit der Le Bail-Methode kann man die Gitterparameter, den instrumentellen Nullpunktsfehler, Reflexbreite und Reflexform verfeinern. Es ist nicht notwendig, Strukturparameter und die damit verbundenen Strukturparameter zu kennen. Für die Verfeinerung wird ein beliebiger Startwert für die Intensitäten festgesetzt (meist eins). Da nur die Reflexpositionen, nicht aber deren Intensitäten, durch die Elementarzelle festgelegt sind, können diese wie folgt berechnet werden:

$$I_{obs}(1) = \frac{\sum y_i(obs) \cdot y_i(1)}{y_i(calc)}$$

Dabei ist I_{obs} die beobachtete Intensität und $y_i(obs)$ der beobachtete Profilpunkt. Mit den durch die Verfeinerung erhaltenen Ergebnissen, kann diese erneut gestartet werden. Dies ermöglicht eine Verbesserung der Daten. Der große Vorteil der Le Bail-Methode beruht darauf, dass die Intensitäten aller

indizierten Reflexe optimal angepasst werden können. Außerdem können sich überlappende Reflexe sehr gut beschrieben werden. ^[52]

4.2 Abbildende Verfahren

4.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) gehört zu den Abbildungsverfahren und eignet sich besonders gut dazu, die Morphologie eines Feststoffes zu untersuchen. Sie ermöglicht 100-100000-fache Vergrößerungen. Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird mit einem Elektronenstrahl über das zu vergrößernde Objekt gerastert. Die Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Objekt werden zur Erzeugung eines Bildes genutzt. Der Elektronenstrahl wird im Hochvakuum mittels einer Glühkathode aus Wolfram oder Lanthanhexaborid und einer Beschleunigungsanode erzeugt. Die emittierten Elektronen werden mit einer Spannung von bis zu 30 keV beschleunigt. Mit Hilfe von Magnetspulen wird der Elektronenstrahl gebündelt und auf einen Punkt der Oberfläche der Probe fokussiert. Hierbei kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und der Probe. Es werden Streu- und Sekundärelektronen erzeugt. Die Sekundärelektronen werden von einem Detektor registriert. Über die Intensität des Signals kann mit elektronischer Hilfe ein Abbild der untersuchten Oberfläche erzeugt werden. Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop Jeol JSM-6400 mit einem EDAX APOLLO X Silicon Drift-Detektor durchgeführt.

4.2.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Mit dem Verfahren der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) können Elementzusammensetzungen von Feststoffen bestimmt werden. Die Atome der zu untersuchenden Probe werden durch einen Elektronenstrahl mit einer bestimmten Energie angeregt und senden charakteristische Röntgenstrahlung aus. Für eine solche Messung muss der mit flüssigem Stickstoff gekühlte Detektor bis auf wenige Millimeter an die Probe herangeführt werden. Für jedes Element sind unterschiedliche Übergänge mit unterschiedlich hohen Wahrscheinlichkeiten möglich. Durch Detektion der emittierten Röntgenquanten können Elemente identifiziert werden. Die Messimpulse werden mit Hilfe eines Computersystems in ein EDS-Spektrum umgewandelt. Die Lage der Signale ist elementspezifisch, und aus ihren Intensitäten kann auf den Anteil des jeweiligen Elementes geschlossen werden. Somit können mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie qualitative und quantitative Aussagen über die Zusammensetzung getroffen werden. Mittels EDS werden alle Elemente gleichzeitig erfasst. Die Nachweisgrenze liegt im Bereich von ungefähr einem 1 %. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein EDAX APOLLO X Silicon Drift-Detektor verwendet.

4.2.3 Elektronenstrahlmikroanalyse

Mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA) können ebenfalls Oberflächen von Festkörpern mit einer lateralen Auflösung bis zu $1\ \mu\text{m}$ untersucht werden. Die Methode beruht auf der wellenlängendispersiven Analyse (WDS) von Festkörpern. Es können Elemente ab Ordnungszahl vier detektiert werden. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,01 %. Eine Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung ist durch den Vergleich mit Standards möglich. Da das Signal der charakteristischen Röntgenlinien proportional zum Anteil des jeweiligen Elementes ist, können gleichzeitig Abbildungen der Oberfläche und Elementverteilungen aufgenommen werden.

Elektronenstrahlmikroanalysen wurden für die vorliegende Arbeit mit einer Mikrosonde SX100, der Firma Cameca, die ausgestattet war mit fünf WDX Spektrometern, durchgeführt.

Für diese Analyse mussten die Proben in einen 1 inch (2,54 cm) großen runden Epoxy-Block eingebettet werden. Anschließend wurde zunächst mit SiC-Schleifpapier unterschiedlicher Rauheit geschliffen und dann mit einer Diamant-Suspension in der Reihenfolge $9\ \mu\text{m}$, $6\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$ und $0,25\ \mu\text{m}$ Rauheit poliert.

4.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) werden dünne Proben ($200\ \text{nm}$) mit Elektronen durchstrahlt. Die derzeitige Auflösungsgrenze der Methode liegt bei $0,05\ \text{nm}$. Mittels hochauflösendem Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM) ist es möglich, die Strukturen einer kristallinen Probe abzubilden. Dies ermöglicht es unter anderem, Defekte in der Struktur zu detektieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Gerät Jeol JEM 2100F verwendet. Die maximale Auflösung beträgt $2,2\ \text{\AA}$ ($U_B = 200\ \text{kV}$).

Für die durchgeführten Messungen musste eine verdichtete Probe über herkömmliches Schleifen verdünnt werden. Anschließend wurden die Probe bis zur Elektronentransparenz geätzt (Gatan Pips-Modell 691). Danach wurde die Probe unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff bei niedrigen Spannungen gereinigt. Vor den Elektronenmikroskopie-Experimenten wurde die Probe mittels Plasma gereinigt. Für Experimente zur Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) in Kombination mit Rastertransmissions-Elektronenmikroskopie (STEM) wurde das Mikroskop bei $120\ \text{kV}$ betrieben, um Strahlenschäden zu reduzieren. Das Mikroskop ist mit einer Schottky-Feldemissionskanone und einem EELS-Spektrometer (Gatan Enfina) ausgestattet. Die Energieauflösung des EELS, gemessen an der Halbwertsbreite des Nullverlust-Peaks, betrug etwa $0,9\ \text{eV}$. Die Größe der Elektronensonde war kleiner als $1\ \text{nm}$. Es wurde eine $50\ \mu\text{m}$ Kondensatorlinse entsprechend einem Konvergenzwinkel $\alpha = 42,1\ \text{mrad}$ verwendet, und die Kameralänge betrug $4\ \text{cm}$, entsprechend einem Sammelwinkel $\beta = 10,5\ \text{mrad}$. Die Hochwinkel-Dunkelfeld Detektorwinkel (HAADF) betragen 140 bis $550\ \text{mrad}$. Die EEL-Spektren wurden mit einer Dispersion von $0,5\ \text{eV} / \text{Kanal}$ und einer Spektrometer-Eintrittsöffnung von $3\ \text{mm}$

aufgenommen, wodurch gleichzeitig die Al-L_{2,3}-, C-K-, O-K- und Cr-L_{2,3}-Ionisationskanten erhalten wurden. Durch die Anwendung einer Leistungsregelfunktion und des Hartree-Slater-Modells konnte der Untergrund entfernt werden und die Zusammensetzung der einzelnen Al₂O₃-Ausscheidungen in Cr₂AlC konnten quantifiziert werden. Die Integrationsbreiten für die Quantifizierung betragen 73,0 - 83,1 eV für die Al-L_{2,3}-Kante und 531,9 - 565,5 eV für die O-K-Kante. Räumlich aufgelöste STEM-EELS-Karten wurden unter Verwendung der folgenden Einstellungen erhalten: 20 × 20 Pixel (68 × 68 nm), 0,5 s Erfassungszeit pro Pixel und 0,5 eV Energiedispersion. Die STEM-Bildgebung wurde unter Verwendung einer Kondensatorlinse mit 30 μm durchgeführt, die einem Konvergenzwinkel α = 24,6 mrad aufwies. Die Kameralänge wurde auf 6 cm eingestellt, was einen HAADF-Winkel von 90 bis 370 mrad ergab. Diese STEM-HAADF-Bilder wurden Wiener gefiltert, gefolgt von einer 5-Komponenten-Hauptkomponentenanalyse (PCA) -Filterstufe zur Rauschunterdrückung.^[53] STEM-HAADF-Bilder wurden mit der QSTEM-Software^[54] simuliert.

4.3 Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften

4.3.1 Grundlagen des Magnetismus

Das durch die Ausrichtung der magnetischen Momente der Elektronen zusätzlich erzeugte Magnetfeld dient als Maß für die Magnetisierung M und ist proportional zum äußeren Magnetfeld H :

$$M = \chi \cdot H$$

Dabei ist χ die Suszeptibilität. Es handelt sich hierbei um einen Proportionalitätsfaktor, der abhängig ist von der Anzahl der orientierbaren Spins und die Magnetisierbarkeit von Materie in einem externen Magnetfeld angibt.^[55] Liegen nur gepaarte Elektronen vor, ist das Material diamagnetisch. Die Suszeptibilität ist kleiner eins. Paramagnetische Stoffe besitzen magnetische Dipolmomente und haben ungepaarte Elektronen in unterschiedlichen Orbitalen. Ohne äußeres Magnetfeld sind die magnetischen Momente statistisch verteilt und heben sich auf. Wird ein äußeres Magnetfeld angelegt, richten sich die magnetischen Momente der Elektronen in Richtung des Feldes aus. Die Suszeptibilität nimmt Werte größer eins an. Die Ausrichtung der magnetischen Momente ist temperaturabhängig. In der Langevin-Theorie des Paramagnetismus wird die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität damit begründet, dass die nicht wechselwirkenden magnetischen Momente auf Grund ihrer thermischen Energie zufällig angeordnet sind. Die Temperaturabhängigkeit folgt dem Curie-Gesetz:

$$\chi = \frac{C}{T} \text{ mit } C = \frac{N_A \cdot \mu_0 \cdot \mu^2}{3 \cdot k_B}$$

C ist die Curie-Konstante. Hierbei handelt es sich um eine Materialkonstante, die sich aus der Avogadro-Konstante N_A , der Permeabilität im Vakuum μ_0 , dem magnetischen Moment eines Teilchens μ und der Boltzmann-Konstante k_B zusammensetzt. Das Curie-Gesetz gilt nur für freie Atome und Ionen bei nicht zu starkem Magnetfeld und nicht zu tiefen Temperaturen. Schließen sich Atome zu Molekülen oder Kristallverbänden zusammen, kann die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität mit dem Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

Die Wechselwirkung der benachbarten Spins wird in der Weiss-Konstante Θ berücksichtigt. Trägt man die reziproke Suszeptibilität gegen die Temperatur auf, so ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $\frac{1}{C}$. Die Abszisse wird bei $T = \Theta$ geschnitten. Verläuft die Gerade durch den Ursprung, so liegt rein paramagnetisches Verhalten vor. Ist $\Theta < 0$ liegt eine antiferromagnetische oder ferrimagnetische Ordnung im Material vor und bei $\Theta > 0$ eine ferromagnetische Ordnung. Curie- oder Curie-Weiss-Verhalten wird für Temperaturen oberhalb der jeweiligen kritischen Temperatur gefunden. Abbildung 4.3 soll die Darstellung der Curie-Weiss-Auftragung verdeutlichen. Auch Erdalkalimetalle sind paramagnetisch, trotz zweier s-Elektronen. Diese Art des Paramagnetismus wird Pauli-Paramagnetismus genannt und ist nicht temperaturabhängig. Elektronen können sich frei in einem Metall bewegen und jedes Elektron hat ein magnetisches Moment. Angeregte Leitungselektronen können wegen des Pauli-Prinzips ihren Spin im Magnetfeld ausrichten.^[55]

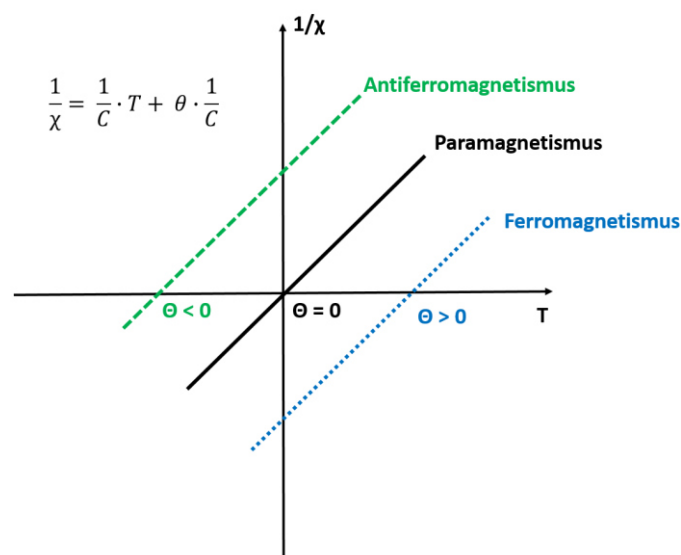


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Curie-Weiss-Auftragung.

In einem Festkörper können die einzelnen Teilchen nicht isoliert betrachtet werden. Vielmehr stehen die einzelnen Teilchen unterschiedlicher Atome miteinander in Wechselwirkung. Dies bedeutet, dass die

Eigenschaften eines Festkörpers nicht von einem einzelnen Atom bestimmt werden, sondern von einem Kollektiv. Im Festkörper können neben Para- und Diamagnetismus drei kollektive magnetische Phänomene beobachtet werden: Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus. Alle magnetischen Phänomene sind temperaturabhängig (Abbildung 4.4). Wird die Ordnungstemperatur T_c (Curie-Temperatur) bzw. T_N (Neel-Temperatur) überschritten, liegt Paramagnetismus vor.

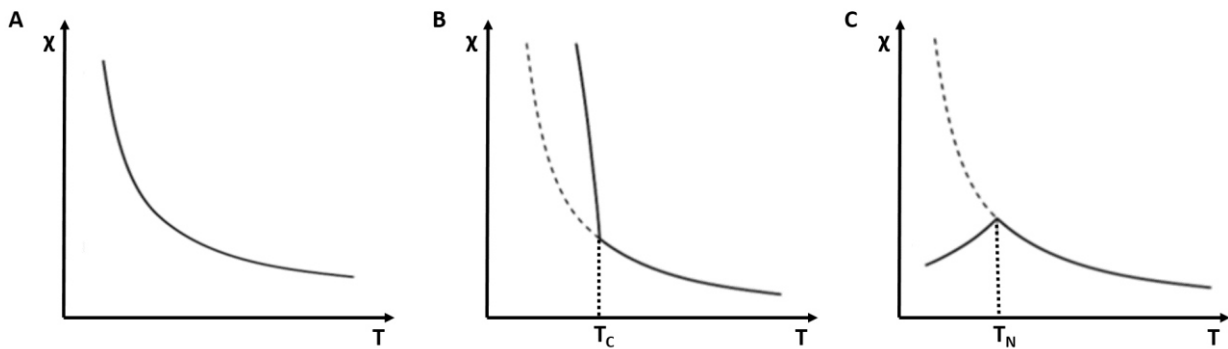


Abbildung 4.4: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität beim Paramagnetismus (A), Ferromagnetismus (B) und Antiferromagnetismus (C).

Außerdem sind magnetische Phänomene abhängig vom angelegten Feld. Ferromagnetische Verbindungen zeigen bei feldabhängigen Messungen Hysteresekurven. Paramagnetische Verbindungen zeigen lineares Verhalten mit einer positiven Steigung.

4.3.2 Superconducting Quantum Interference Device

Mittels einem Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) können extrem geringe Magnetfeldänderungen detektiert werden. Die Funktionsweise beruht auf den Effekten der Flussquantifizierung und dem Josephson-Effekt. Ein SQUID besteht aus einem ringförmigen Supraleiter. Dieser wird an einer oder zwei Stellen von einem Josephson-Kontakt unterbrochen. Cooper-Paaren ist es möglich, durch eine solche dünne Unterbrechung zwischen zwei Supraleitern zu tunneln. In der Regel können Messungen zwischen 1,7 K und 800 K durchgeführt werden.

Durch einen supraleitenden Ring kann nur dann ein magnetischer Fluss fließen, wenn dieser die Größe eines ganzzahligen Vielfaches des Flussquants $\phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Vs}$ hat. Im Ring wird dann ein elektrischer Kreisstrom angeregt, wenn sich das äußere Magnetfeld ändert. Der Kreisstrom ist genau so groß, dass der magnetische Fluss im Ring auf das nächstgelegene Vielfache des Flussquants erhöht oder verringert wird. Eine magnetfeldabhängige Änderung des Stroms ist in einem einfachen supraleitenden Ring nur sehr schwer zu detektieren. Deswegen macht man sich den Josephson-Effekt zunutze. Durch den Kontakt der beiden Supraleiter fällt im SQUID eine messbare elektrische Spannung ab. Diese ist abhängig vom angelegten Gleichstrom, aber auch von den Kompensationsströmen, die wegen der

Flussquantisierung im Ring fließen. Strom und Spannung im Ring ändern sich dann, wenn sich das äußere magnetische Feld ändert. Das SQUID weist eine näherungsweise sinusförmige, periodische Fluss-Spannungs-Kennlinie auf. Eine Periode entspricht genau einem magnetischen Flussquantum. Abbildung 4.5 zeigt den Magnetfluss im supraleitenden Ring.

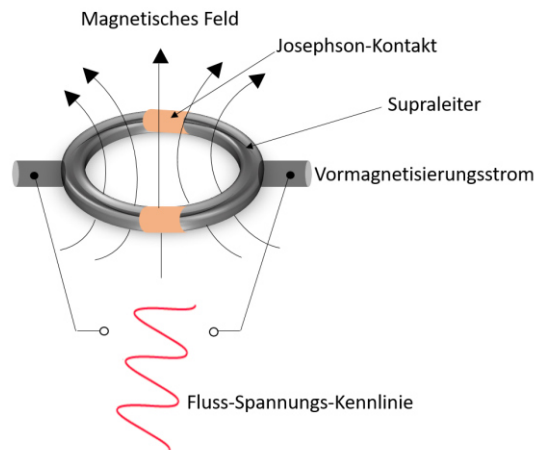


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung eines supraleitenden Rings mit zwei Josephson-Kontakten. Der Magnetfluss und die sinusförmige Fluss-Spannungs-Kennlinie ist ebenfalls dargestellt.

Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Magnetic Property Measurement System (MPMS) der Firma Quantum Design, ausgestattet mit einem SQUID, verwendet.

4.3.3 Vibrating Sample Magnetometer

Das Vibrating Sample Magnetometer (VSM) ist ein Magnetometer, mit dem die magnetischen Eigenschaften einer Probe untersucht werden können. Die zu untersuchende Probe wird in periodische Schwingungen versetzt und die induzierte Spannung wird gemessen. Die Probe wird an einem Probenhalter befestigt und in einem möglichst homogenen Magnetfeld positioniert. Ein Elektromagnet erzeugt das benötigte Magnetfeld. Während der Messung wird der Probenhalter und die Probe mittels eines Piezo-Elementes in periodische Schwingungen versetzt. Diese periodischen Schwingungen führen zu einer Änderung des magnetischen Flusses (Faraday-Gesetz). Die Änderungen werden mit Pickup-Spulen und einem Lock-in-Verstärker gemessen. Das VSM sollte vor der Messung mit einer Probe (z.B. Nickel), deren Eigenschaften bekannt sind, kalibriert werden. In Abbildung 4.6 ist der schematische Aufbau eines VSM gezeigt.

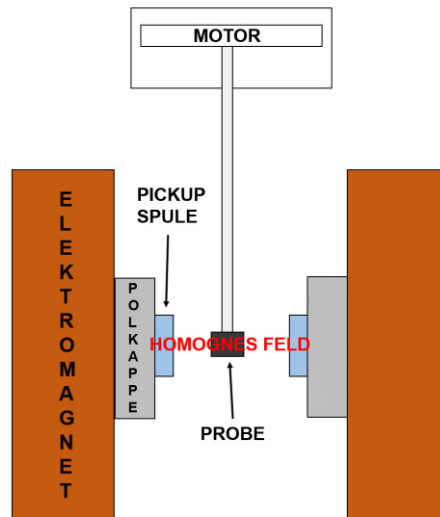


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau eines VSM.

4.3.4 Physical Property Measurement System

Das Physical Property Measurement System (PPMS) ist ein Gerät, welches mehrere Messinstrumente in einem verbindet. So können elektrische, magnetische und Transport Eigenschaften untersucht werden. Dabei kann in einem Temperaturbereich von 1,9 K bis zu 400 K gearbeitet werden. Das magnetische Feld hat eine Stärke von minus neun bis plus neun Tesla. Die magnetischen Messungen werden mittels VSM (siehe Kapitel 4.3.3) durchgeführt. Dieses ermöglicht eine schnellere Messung als das SQUID, ist aber weniger sensitiv.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das PPMS DynaCool™ der Firma Quantum Design verwendet.

4.4 Thermische Analysen

4.4.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) gehört zu den thermischen Analysemethoden. Bei thermischen Analysen werden physikalische und chemische Eigenschaften einer Probe als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen. Mittels DSC erfasst man die Differenz der Energiezufuhr zu einer Probe und einem bekannten Referenzmaterial als Funktion der Temperatur. In sehr kurzen Zeitabständen werden hierzu die Temperaturen in der jeweiligen Messzelle verglichen. Über einen Regelkreis führen die Temperaturdifferenzen zu einer Änderung der Heizleistung. Aufgrund der Leistungszufuhr werden beide Proben auf der gleichen Temperatur gehalten. Die hierzu benötigte Wärmerate wird in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Somit können aufgrund von Temperaturdifferenzen Reaktionen und Umwandlungen beobachtet werden.^[23]

Die DSC-Messungen wurden mit einer Apparatur STA 449 F3 Jupiter® der Firma Netzsch durchgeführt.

4.5 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist ein Verfahren, welches die exakte Darstellung des quantenmechanischen Grundzustandes eines Vielelektronensystems ermöglicht. Die DFT greift hierbei auf die Elektronendichte zurück. Mittels der Elektronendichte des Grundzustandes können alle grundlegenden Eigenschaften eines Moleküls oder Festkörpers bestimmt werden. Der große Vorteil der DFT ist es, dass es nicht nötig ist, die vollständige Schrödingergleichung für das Vielelektronensystem zu lösen. Deswegen wird der Aufwand der Rechenleistung stark gesenkt und Systeme mit mehr als zehn Elektronen können berechnet werden. Grundlage der DFT bilden die Theoreme von Hohenberg, Kohn und Sham^[56, 57]. Das Hohenberg-Kohn-Theorem^[56] besagt, dass der Grundzustand eines Systems von N Elektronen durch die ortsabhängige Elektronendichte eindeutig festgelegt ist. Die Elektronendichte wird bestimmt, indem N Elektronenwellenfunktionen (Kohn-Sham-Funktionen)^[57] gelöst werden. Die Elektronendichte des Systems ergibt sich aus der Summe dieser Einteilchendichten.

Alle theoretischen Rechnungen wurden im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit Jun. Prof. Dr. Hongbin Zhang durchgeführt.

5 Spezieller Teil

5.1 Ternäre Laves-Phasen: $\text{Ti}_2\text{Mn}_3\text{Si}$, $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$, $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ und $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$

5.1.1 Stand der Literatur

Binäre Laves-Phasen der allgemeinen Summenformel AB_2 stellen eine große Gruppe von intermetallischen Verbindungen dar.^[58-62] Materialien, welche ein ferromagnetisches Übergangsmetall (Fe, Co oder Ni) oder ein Seltenerdmetall enthalten, sind auf Grund ihrer magnetischen Eigenschaften von großem Interesse. Daneben sind zahlreiche ternäre feste Lösungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{A}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_2$ bekannt. In aktuellen Arbeiten untersuchte die Gruppe um Gao zum Beispiel den magnetokalorischen Effekt der Laves-Phase $\text{TbMn}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}$.^[63] Zusätzlich sind ternäre Verbindungen der allgemeinen Form $\text{A}_2\text{B}_3\text{X}$, z.B. $\text{Mg}_2\text{Cu}_3\text{Si}$, synthetisiert worden. Es ist bekannt, dass Silicium viele intermetallische Verbindungen stabilisieren kann, welche eine höhere Elektronenkonzentration aufweisen als gewöhnlich. In der Arbeit von Mittal *et al.* wird gezeigt, dass dies auch für Laves-Phasen gilt. Diese Laves-Phasen kristallisieren im MgZn_2 -Strukturtyp. Hierbei setzt Silicium die effektive Elektronenkonzentration herunter.^[64] Das Atom A besetzt vollständig die $4f$ -Lage, während die Atome B und Si statistisch auf den $6h$ - und $2a$ -Lagen verteilt sind. Ternäre Laves-Phasen mit Silicium sind von großem wissenschaftlichen und technologischen Interesse. Insbesondere wurden die ternären Phasen in den Systemen $\text{Sc}/\text{Ti}-M-\text{Si}$ mit $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ untersucht.^[10, 65-71] Die kristallographischen Daten für Sc_2M_3Si und Ti_2M_3Si mit $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ und Ni wurden von Yan *et al.* beschrieben. Alle Verbindungen konnten durch Aufschmelzen der Metalle im Lichtbogenofen und anschließender mehrtägiger (4-14 Tage) Temperaturbehandlung hergestellt werden. Während für $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ Einkristalle vorlagen, konnte $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ als Volumenmaterial mit $\text{Co}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$ als zweite Phase erhalten werden. $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ wurde in dieser Arbeit phasenrein als Volumenmaterial dargestellt. $\text{Ti}_2\text{Mn}_3\text{Si}$ und $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ konnten hingegen nur mit Nebenphasen (Ti_5Mn_3 bzw. $\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$) erhalten werden.^[10] Die Existenz von $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ wurde bereits zuvor bei mehreren Untersuchungen im System $\text{Ti}-\text{Co}-\text{Si}$ bestätigt.^[66, 67, 69, 72] Für $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ liegen hingegen widersprüchliche Arbeiten vor: Bei Untersuchungen des Systems $\text{Ti}-\text{Ni}-\text{Si}$ bei einer Temperatur von $750\text{ }^\circ\text{C}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $1100\text{ }^\circ\text{C}$ wurde $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ nachgewiesen.^[68, 73] Bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ konnte die Verbindung allerdings nicht hergestellt werden.^[71] Die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen Ti_2M_3Si mit $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ und Ni wurden bisher nicht untersucht. In der Arbeit von Yan *et al.* zeigten theoretische Berechnungen, dass $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ schwach ferromagnetisch sein sollte. Für $\text{Sc}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ wurde ferromagnetisches Verhalten berechnet.^[10] und später experimentell beobachtet.^[65]

5.1.2 Lichtbogenofen-Synthesen und Spark-Plasma-Sintern von $\text{Ti}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Si}$, $\text{Ti}_2\text{Mn}_3\text{Si}$ und $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$

Die gesamte Mischkristallreihe $\text{Ti}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Si}$ ($x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1$) wurde im Lichtbogenofen synthetisiert. Hierzu wurden Titandraht (ChemPur, 99,99 %), Cobalt Pellets (ChemPur, 99,99 %), Eisendraht (ChemPur, 99,99 %) und Siliciumstücke (ChemPur, 99,99 %) im Verhältnis $\text{Ti}:\text{M}:\text{Si}$ 2:3:1,25 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$) fünfmal aufgeschmolzen. Der 25%ige Überschuss an Silicium war nötig, um den Verlust während des Aufschmelzvorgangs auszugleichen. Die erhaltene Schmelzkugel wurde zunächst im Borcarbid Mörser zerkleinert und anschließend zwei Minuten in der Kugelmühle zerkleinert. Das erhaltene Pulver wurde in der SPS-Anlage verdichtet, um zum einen die Kristallinität zu erhöhen und zum anderen, definierte, kompakte Probenstücke für weitere Messungen zu erhalten. Der Pressprozess wurde bei Raumtemperatur und einem Druck von 30 MPa gestartet. Bei einer Temperatur von 573 °C wurde der Druck auf 100 MPa erhöht und die Zieltemperatur von 1000 °C für 30 min gehalten. Die Heizrate betrug 55 °C/min. Die Probe wurde ohne Druck auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Pressprogramm ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Der erhaltene Pressling musste anschließend mit Hilfe einer Diamantschleifplatte gründlich poliert werden, um die Graphitfolie auf der Oberfläche zu entfernen. Entsprechend wurden $\text{Ti}_2\text{Mn}_3\text{Si}$ und $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ hergestellt.

5.1.1 Synthese von $\text{Ti}_2\text{M}_3\text{Si}$ mit $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ und Ni im Mikrowellen-Ofen

$\text{Ti}_2\text{Mn}_3\text{Si}$, $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$, $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ und $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ wurden außerdem durch Synthese im Mikrowellen-Ofen dargestellt. Hierzu wurden in der Glove-Box Titanpulver (-200 mesh, ChemPur, 99,9 %), Manganpulver (-325 mesh, Sigma Aldrich, > 99 %), Eisenpulver (-325 mesh, ChemPur, 99,99 %), Cobaltpulver (1,6 micron, Alfa Aesar, 99,99 %) oder Nickelpulver (-100 mesh, ChemPur, 99,99 %) und Siliciumpulver (-325 mesh, Sigma Aldrich, > 99 %) im Verhältnis $\text{Ti}:\text{M}:\text{Si}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 2:3:1 gründlich homogenisiert und zu einer Tablette gepresst (5 t, 2 min). Die erhaltene Tablette wurde in eine Quarzglasampulle überführt. Das Reaktionsgemisch in der evakuierten Quarzglasampulle wurde 10 min bei 1000 W im Mikrowellen-Ofen zur Reaktion gebracht. Als Suszeptormaterial dienten 7 g Aktivkohle. Das Reaktionsgemisch wurde im Isolationshaus langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene schwarze Produkt wurde an Luft gründlich zu einem feinen Pulver verrieben.

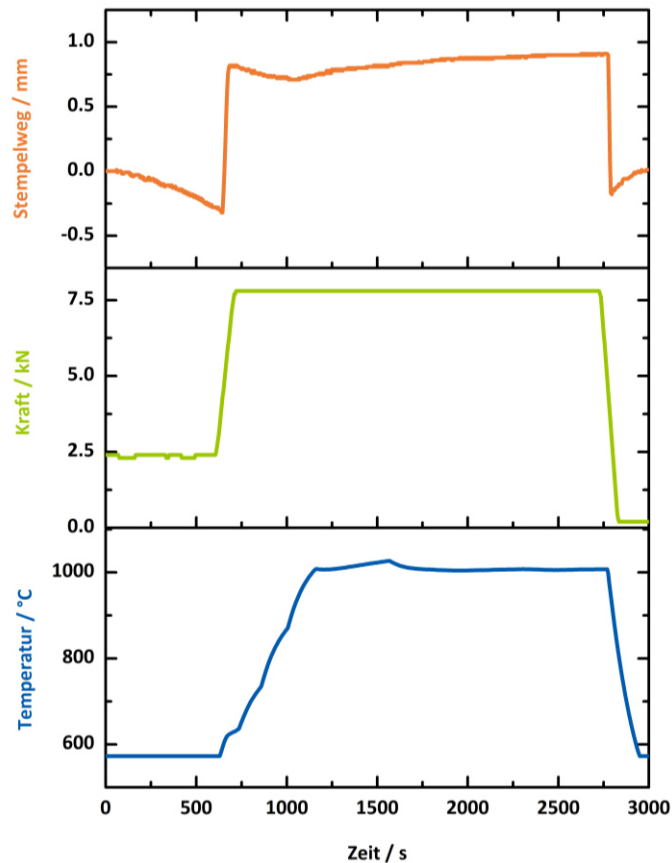


Abbildung 5.1: Pressprofil des SPS-Prozesses. Gezeigt sind die Temperatur, die Kraft und der Stempelweg.

5.1.2 Charakterisierung von $\text{Ti}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Si}$

5.1.2.1 Röntgenographische Charakterisierung

Alle synthetisierten Proben der Mischkristallreihe $\text{Ti}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Si}$ wurden direkt nach der Synthese im Lichtbogenofen röntgenographisch mit Mo-Strahlung untersucht. Zusätzlich konnte jede zweite Probe mit Synchrotron-Strahlung charakterisiert werden (Abbildung 5.2). Nach dem Sinterprozess wurde ebenfalls jede zweite Probe mit Synchrotron-Strahlung untersucht (Abbildung 5.3, Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5). Dabei war festzustellen, dass es während des Sinterprozesses zu keinen Zersetzungsprozessen kommt. Alle Verbindungen sind unter den gewählten Bedingungen (1000 °C und 100 MPa für 30 min) stabil. Die mit Synchrotron-Strahlung aufgenommenen Pulverdiffraktogramme zeigten, dass alle Verbindungen nahezu phasenrein erhalten und nur wenige Fremdreflexe detektiert wurden. Aufgrund der geringen Intensität der Fremdreflexe war es nicht möglich, diese Nebenphasen zu identifizieren. In manchen gesinterten Proben konnte etwas Graphit (Reflex um $11,2^\circ$) gefunden werden. Diese Verunreinigung stammt von der an der Oberfläche des Probenkörpers befindlichen Graphitfolie. Da die erhaltenen Produkte nicht einfach zu zerkleinern waren, konnten die Synchrotron-Messungen nur an sehr grobkörnigen Pulvern durchgeführt werden. Aus diesem Grund entsprechen die Intensitäten der Reflexe nicht immer den erwarteten Intensitäten.

Für die Rietveld-Verfeinerungen der Strukturen von $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ und $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ wurde das Strukturmodell von $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$ und den Gitterparametern $a = 0,48064$ nm und $c = 0,75479$ nm als Startmodell verwendet.^[10] Sowohl für $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ als auch für $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ wurden die Atompositionen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter verfeinert. Diese sind in

Tabelle 5.2 und Tabelle 5.4 angegeben. In $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ befinden sich auf der M1-Lage 89 % Co und 11 % Si und auf der M2-Lage 33 % Co und 67 % Si. Bei $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ ist die M1-Lage zu 80 % mit Fe besetzt und zu 20 % mit Si, die M2-Lage mit 59% Fe und 41 % Si. Gitter- und Messparameter sind in Tabelle 5.1 und Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die Gitterparameter der Verbindungen $\text{Ti}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Si}$ ($x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1$) sind in Abbildung 5.6 in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad aufgetragen. Außerdem sind in Tabelle 5.5 die Gitterparameter nach der Synthese im Lichtbogenofen und in Tabelle 5.6 nach dem SPS-Prozess zusammengefasst. Die Gitterparameter für $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ und $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ sind in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Gitterparametern.^[10] Der Gitterparameter a ist für alle Verbindungen der Mischkristallreihe nahezu konstant, wohingegen sich der Gitterparameter c signifikant verändert. Mit steigendem Fe-Gehalt wird er größer, was durch den größeren Atomradius von Eisen im Vergleich zu Cobalt erklärt werden kann. Es lässt sich schlussfolgern, dass sich die Gitterparameter vor und nach dem SPS-Prozess gemäß der Vegard'schen Regel verhalten.

Tabelle 5.1: Gitter- und Messparameter für $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$, sowie Literaturdaten.

	$\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$	$\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}^{[10]}$
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)	
Temperatur/K	295	-
Wellenlänge/Å	0,4139	-
Gitterparameter a/nm	0,480235(3)	0,48045
Gitterparameter c/nm	0,756366(6)	0,75479
R_{exp}	5,05	-
R_{wp}	22,66	-
R_{p}	17,14	-
GOF	4,49	-

Tabelle 5.2: Atompositionen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$.

Atom	Wyckoff Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
Ti	$4f$	0,33333	0,66667	0,56189(7)	1	0,491(6)
Co1	$6h$	0,17136(4)	0,34272(8)	0,25	0,8912(3)	1,5829(4)
Si1	$6h$	0,17136(4)	0,34272(8)	0,25	0,1088(3)	
Co2	$2a$	0	0	0	0,3265(1)	1,8120(5)
Si2	$2a$	0	0	0	0,6735(1)	

Tabelle 5.3: Gitter- und Messparameter für $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$, sowie Literaturdaten.

	$\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$	$\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}^{[10]}$
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)	
Temperatur/K	295	-
Wellenlänge/Å	0,4139	-
Gitterparameter a/nm	0,479959(3)	0,48064
Gitterparameter c/nm	0,773044(6)	0,77686
R_{exp}	3,468	-
R_{wp}	13,0726	-
R_{p}	10,8028	-
GOF	3,769	-

Tabelle 5.4: Atompositionen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$.

Atom	Wyckoff Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
Ti	4f	0,33333	0,66667	0,56263(3)	1	0,472(5)
Fe1	6h	0,17089(5)	0,34172(1)	0,25	0,8041(8)	1,4325(8)
Si1	6h	0,17089(5)	0,34172(1)	0,25	0,1958(8)	
Fe2	2a	0	0	0	0,5875(1)	1,7831(5)
Si2	2a	0	0	0	0,4125(1)	

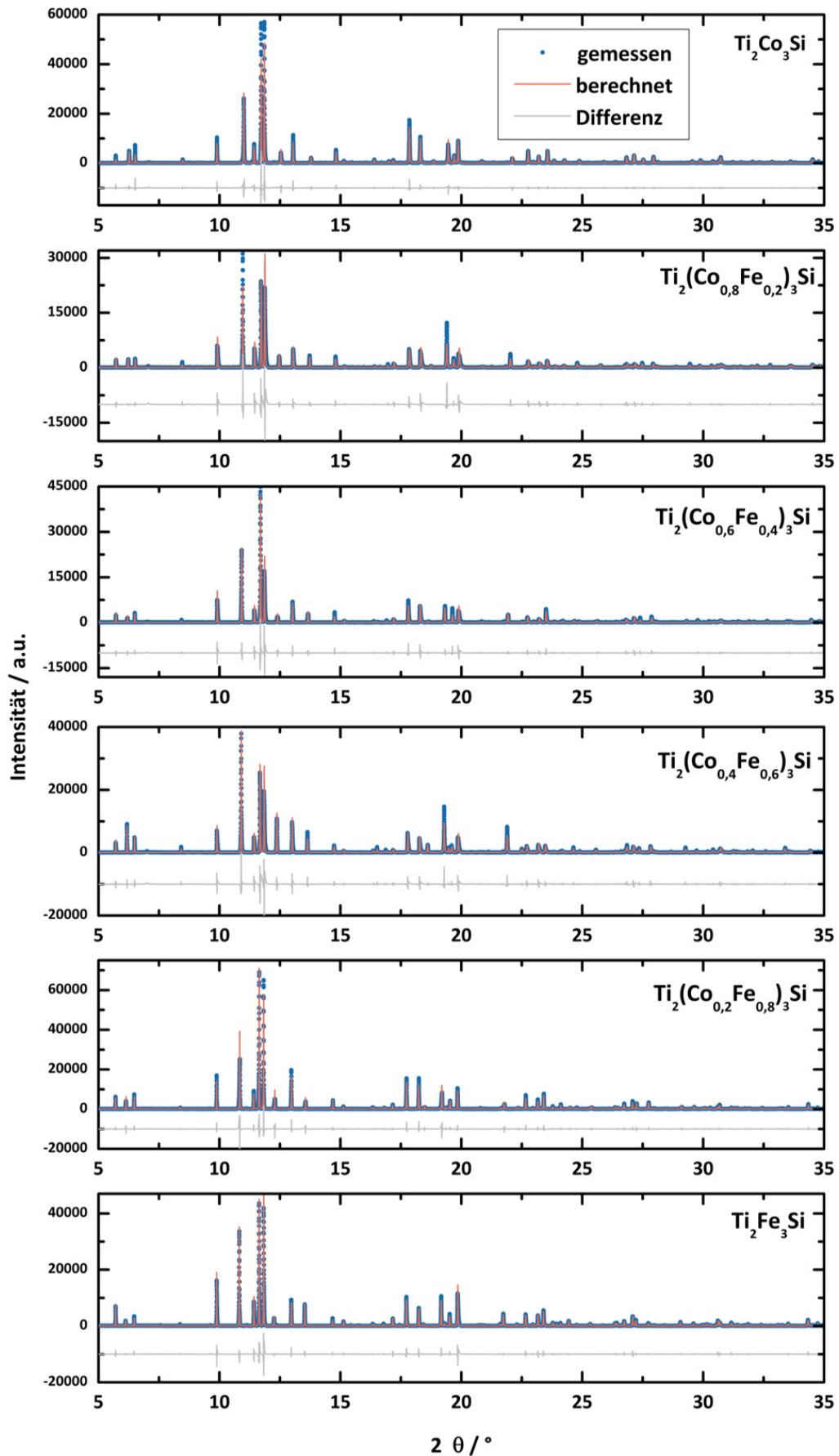


Abbildung 5.2: Pulverdiffraktogramme gemessen mit Synchrotron-Strahlung und LeBail-Profilanpassungen von $\text{Ti}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Si}$ nach der Lichtbogenofen-Synthese (blaue Punkte: Messung; orange: berechnet; grau: Differenzkurve).

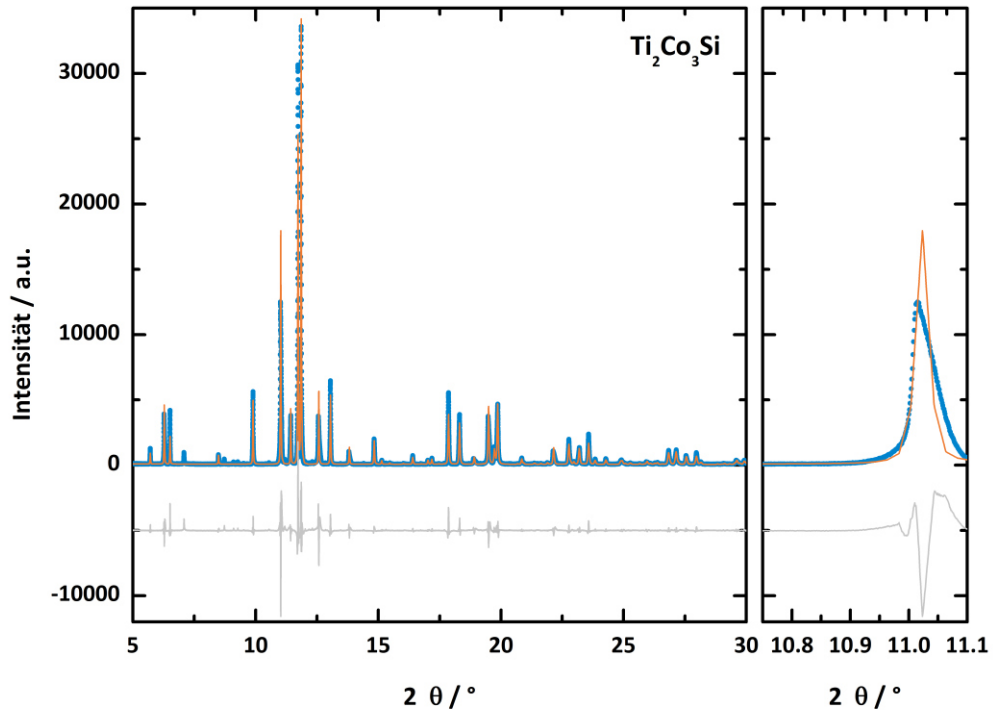


Abbildung 5.3: Synchrotronpulverdiffraktogramm und Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ nach dem Sinterprozess. Der Reflex [013] ist vergrößert dargestellt, um die Verschiebung der Reflexe im Vergleich zu $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ besser sichtbar zu machen (blaue Punkte: Messung; orange: berechnet; grau: Differenzkurve).

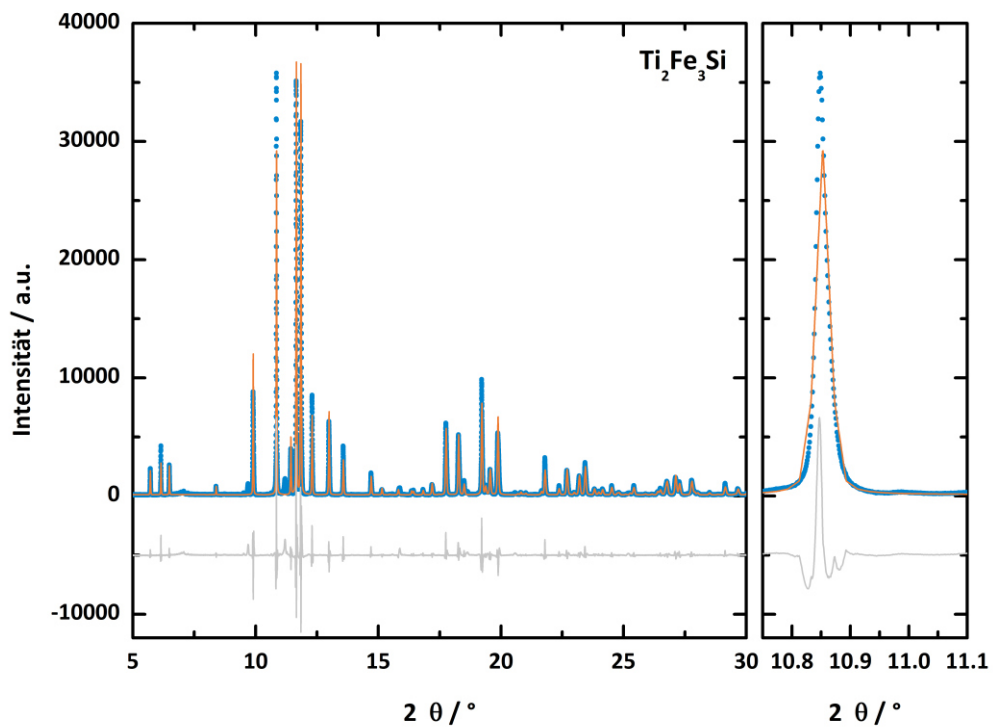


Abbildung 5.4: Synchrotronpulverdiffraktogramm und Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ nach dem Sinterprozess. Der Reflex [013] ist vergrößert dargestellt, um die Verschiebung der Reflexe im Vergleich zu $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ besser sichtbar zu machen (blaue Punkte: Messung; orange: berechnet; grau: Differenzkurve).

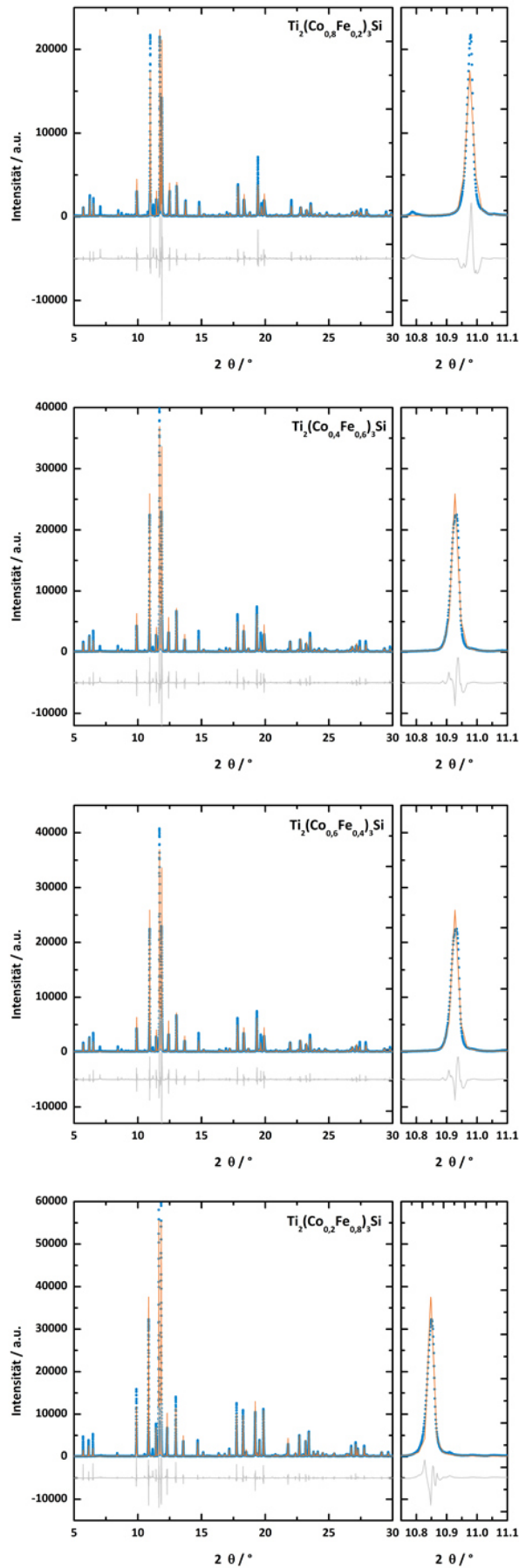


Abbildung 5.5: Pulverdiffraktogramme gemessen mit Synchrotron-Strahlung und LeBail-Profilanpassungen von $\text{Ti}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Si}$ nach dem Sinterprozess. Der Reflex [013] ist vergrößert dargestellt, um die Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ -Werten mit zunehmenden Eisengehalt darzustellen (blaue Punkte: Messung; orange: berechnet; grau: Differenzkurve).

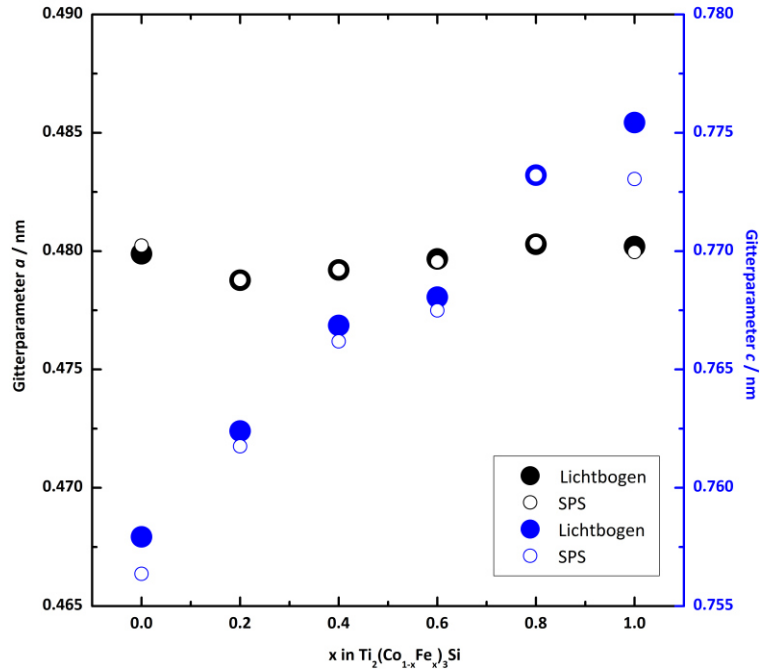


Abbildung 5.6: Gitterparameter der Mischkristallreihe $\text{Ti}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Si}$. Die geschlossenen Kreise zeigen die Gitterparameter nach der Lichtbogenofen-Synthese, die offenen Kreise die nach dem SPS-Prozess. Die Fehlerbalken sind kleiner als die Symbole.

Tabelle 5.5: Gitter- und Messparameter der Mischkristallreihe $\text{Ti}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Si}$ nach der Synthese im Lichtbogenofen.

	Gitterparameter a / nm	Gitterparameter c / nm	T/K	$\lambda / \text{\AA}$	R_{exp}	R_{wp}	R_{p}	GOF
$\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$	0,479889(1)	0,757929(3)	300	0,4139	5,69	21,69	16,65	3,81
$\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{Si}$	0,478770(4)	0,762397(7)			5,95	34,82	25,51	5,85
$\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_3\text{Si}$	0,479206(3)	0,766862(6)			6,31	31,86	22,70	5,05
$\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_3\text{Si}$	0,479672(3)	0,768055(5)			5,72	36,8	27,2	6,44
$\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_3\text{Si}$	0,480289(1)	0,773208(3)			5,7	30,75	23,95	5,39
$\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$	0,480192(3)	0,775431(3)			6,06	24,92	19,2	4,11

Tabelle 5.6: Gitter- und Messparameter der Mischkristallreihe $\text{Ti}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Si}$ nach dem SPS-Prozess.

	Gitterparameter a / nm	Gitterparameter c / nm	T/K	$\lambda / \text{\AA}$	R_{exp}	R_{wp}	R_{p}	GOF
$\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$	0,480235(3)	0,756366(6)	300	0,4139	5,05	22,66	17,14	4,49
$\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{Si}$	0,478780(4)	0,761753(8)			6,49	27,92	21,51	4,3
$\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_3\text{Si}$	0,479210(3)	0,766188(6)			5,77	26,38	19,67	4,57
$\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_3\text{Si}$	0,479559(3)	0,767493(6)			5,82	28,19	21,86	4,84
$\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_3\text{Si}$	0,480336(2)	0,773200(3)			5,05	21,56	16,60	4,27
$\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$	0,479959(3)	0,773044(6)			3,468	13,073	10,803	3,769

5.1.2.2 Pulverdiffraktometrie mittels Neutronenstrahlung

Time-of-flight (TOF) Neutronenbeugungsexperimente wurden an den pulverförmigen Verbindungen $\text{Ti}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Si}$ ($x=1; 0,9; 0,8; 0,7; 0,6$) durchgeführt. Das NOMAD Experiment wurde über einen Bereich von $2\theta = 15, 31, 67, 122, 157$ und 7° (Bank 1-6) bei einer Temperatur von 300 K durchgeführt. Die Wellenlänge betrug $0,1 \text{ \AA} < \lambda < 3 \text{ \AA}$. Für die Auswertung wurden die Bänke 1 bis 4 herangezogen. Ein wesentliches Ergebnis ist, dass in den Neutronenbeugungsdaten keine magnetischen Reflexe identifiziert werden konnten. Durch Kopplung der Neutronenbeugungsdaten mit den Röntgendaten wurden die Besetzungsfaktoren und Atomlagen in den Verbindungen $\text{Ti}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Si}$ ($x=1; 0,9; 0,8; 0,7; 0,6$) bestimmt. Diese sind in Tabelle 5.8 bis

Tabelle 5.12 angegeben. Die Gütwerte aller Verfeinerungen sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Atompositionen von Fe, Co und Si in allen Proben statistisch mischbesetzt sind. Sowohl auf der $6h$ -Lage, als auch auf der $2a$ -Lage befinden sich Fe, Co und Si.

Tabelle 5.7: Gütwerte der Verfeinerungen.

	$\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$	$\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_3\text{Si}$	$\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_3\text{Si}$	$\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_3\text{Si}$	$\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_3\text{Si}$
R_{exp}	3,468	1,735	3,374	1,4559	3,1937
R_{wp}	13,0726	6,2062	13,4541	4,9614	9,9402
R_{p}	10,8028	5,573	13,6646	5,2271	11,973
GOF	3,769	3,5751	3,9867	3,4077	3,1123

Tabelle 5.8: Atomlagen und Besetzungsfaktoren von $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$.

Atom	Wyckoff Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
Ti	$4f$	0,33333	0,66667	0,56251(6)	1	0,472(5)
Co1	$6h$	0,17094(5)	0,34188(1)	0,25	0	-
Fe1	$6h$	0,17094(5)	0,34188(1)	0,25	0,803(2)	1,4325(8)
Si1	$6h$	0,17094(5)	0,34188(1)	0,25	0,197(2)	
Co2	$2a$	0	0	0	0	-
Fe2	$2a$	0	0	0	0,591(7)	1,7831(5)
Si2	$2a$	0	0	0	0,409(7)	

Tabelle 5.9: Atomlagen und Besetzungsfaktoren von $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_3\text{Si}$.

Atom	Wyckoff Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
Ti	$4f$	0,33333	0,66667	0,5703(3)	1	0,58(2)
Co1	$6h$	0,17163(1)	0,3433(3)	0,25	0,089(4)	1,5261(5)
Fe1	$6h$	0,17163(1)	0,3433(3)	0,25	0,703(2)	
Si1	$6h$	0,17163(1)	0,3433(3)	0,25	0,208(5)	
Co2	$2a$	0	0	0	0,033(1)	1,7823(3)
Fe2	$2a$	0	0	0	0,591(6)	
Si2	$2a$	0	0	0	0,376(14)	

Tabelle 5.10: Atomlagen und Besetzungsfaktoren von $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_3\text{Si}$.

Atom	Wyckoff Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
Ti	4f	0,33333	0,66667	0,56260(6)	1	0,553(5)
Co1	6h	0,17085(5)	0,34169(9)	0,25	0,1678(2)	1,7123(2)
Fe1	6h	0,17085(5)	0,34169(9)	0,25	0,6404(2)	
Si1	6h	0,17085(5)	0,34169(9)	0,25	0,192(3)	
Co2	2a	0	0	0	0,097(5)	1,6234(4)
Fe2	2a	0	0	0	0,478(6)	
Si2	2a	0	0	0	0,425(8)	

Tabelle 5.11: Atomlagen und Besetzungsfaktoren von $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_3\text{Si}$.

Atom	Wyckoff Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
Ti	4f	0,33333	0,66667	0,5692(3)	1	0,53(2)
Co1	6h	0,17158(1)	0,3432(3)	0,25	0,242(4)	1,4289(5)
Fe1	6h	0,17158(1)	0,3432(3)	0,25	0,5602(2)	
Si1	6h	0,17158(1)	0,3432(3)	0,25	0,198(4)	
Co2	2a	0	0	0	0,174(1)	1,7432(2)
Fe2	2a	0	0	0	0,419(5)	
Si2	2a	0	0	0	0,407(1)	

Tabelle 5.12: Atomlagen und Besetzungsfaktoren von $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_3\text{Si}$.

Atom	Wyckoff Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
Ti	4f	0,33333	0,66667	0,056333(6)	1	0,653(5)
Co1	6h	0,17116(4)	0,34233(9)	0,25	0,3269(1)	1,5147(4)
Fe1	6h	0,17116(4)	0,34233(9)	0,25	0,4911(1)	
Si1	6h	0,17116(4)	0,34233(9)	0,25	0,1793(2)	
Co2	2a	0	0	0	0,211(4)	1,6581(7)
Fe2	2a	0	0	0	0,327(4)	
Si2	2a	0	0	0	0,462(5)	

5.1.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Um das Verhältnis zwischen Cobalt und Eisen in den dotierten Verbindungen zu kontrollieren, wurden EDX-Bereichsanalysen auf der Oberfläche der polierten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.13 zusammengefasst.

Tabelle 5.13: Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie.

Probe	at-% Ti	at-% Co	at-% Fe	at-% Si	x in $\text{Ti}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Si}$
$\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$	31,8	43,98	0	14,2	0
$\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{Si}$	33,014	40,37	10,42	16,198	0,21
$\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_3\text{Si}$	30,85	25,22	27,24	16,58	0,52
$\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_3\text{Si}$	34,2025	22,38	35,11	19,71	0,61
$\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_3\text{Si}$	33,01	7,712	41,616	17,74	0,81
$\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$	34,64	0	49,55	15,66	1

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die bestimmten Verhältnisse zwischen Cobalt und Eisen den eingewogenen Verhältnissen entsprechen. Einzige Ausnahme stellt die Probe $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_3\text{Si}$ dar. Diese zeigt einen höheren Gehalt an Eisen, das Verhältnis Co:Fe beträgt 12:13 anstatt 3:2.

Abbildung 5.7 zeigt exemplarisch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von polierten Oberflächen von $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ und $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ nach dem SPS-Prozess.

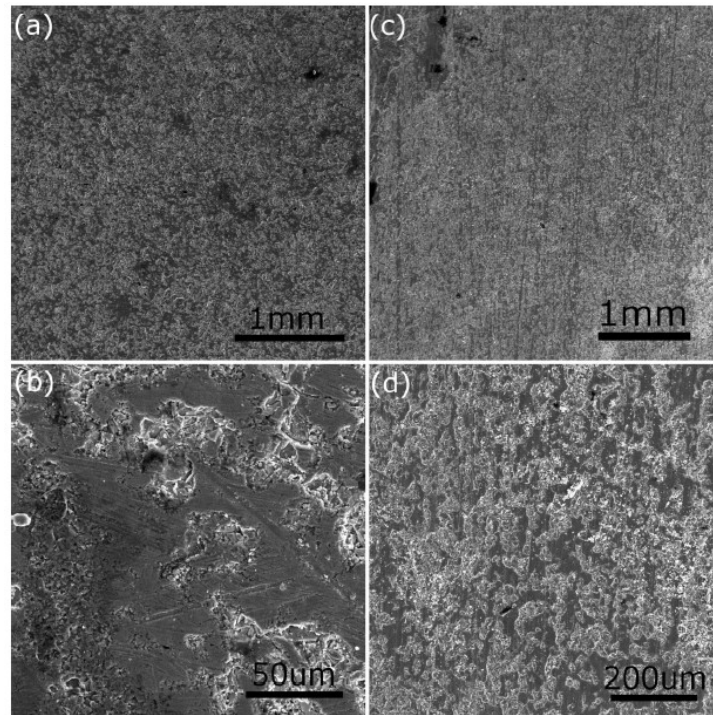


Abbildung 5.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ ((a) und (b)) und $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ ((c) und (d)).

5.1.2.4 Magnetische Untersuchungen mittels Superconducting Quantum Interference Device

Feldabhängige magnetische Messungen wurden an allen Verbindungen nach dem Sinterprozess durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 gezeigt.

Alle Verbindungen zeigen eine lineare Zunahme des magnetischen Momentes mit steigendem Feld mit Ausnahme von $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$. Die Koerzitivfeldstärke aller Verbindungen des untersuchten Systems ist vernachlässigbar. $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ zeigt das höchste magnetische Moment bei einem Feld von 6 T. Bei $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_3\text{Si}$ fällt das magnetische Moment auf null und steigt für $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_3\text{Si}$ wieder an. Mit sinkendem Eisengehalt verringert sich das magnetische Moment bei einem Feld von 6 T. Für $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ wird ein magnetisches Moment von nahezu null gemessen. Die Sättigungsmagnetisierung von $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ wurde durch Subtraktion des paramagnetischen Anteils zu $0,047 \frac{\mu_B}{f.u.}$ bei 300 K bestimmt. Bei 5 K beträgt die Sättigungsmagnetisierung $0,22 \frac{\mu_B}{f.u.}$ (Abbildung 5.10). Auffällig ist, dass die Verbindung $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_3\text{Si}$ sich nicht verhält wie erwartet. Die gemessene Kurve müsste eigentlich zwischen $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ und $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_3\text{Si}$ liegen. Aus diesem Grund wurde die Verbindung $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_3\text{Si}$

mehrfach synthetisiert und vermessen, um Fehler in der Zusammensetzung und Fehler bei der Messung des Momentes auszuschließen. Die plötzliche Abnahme des magnetischen Momentes für diese eine Probe kann durch theoretische Berechnungen des entsprechenden ferromagnetischen und antiferromagnetischen Grundzustandes bestätigt werden (siehe folgendes Kapitel).

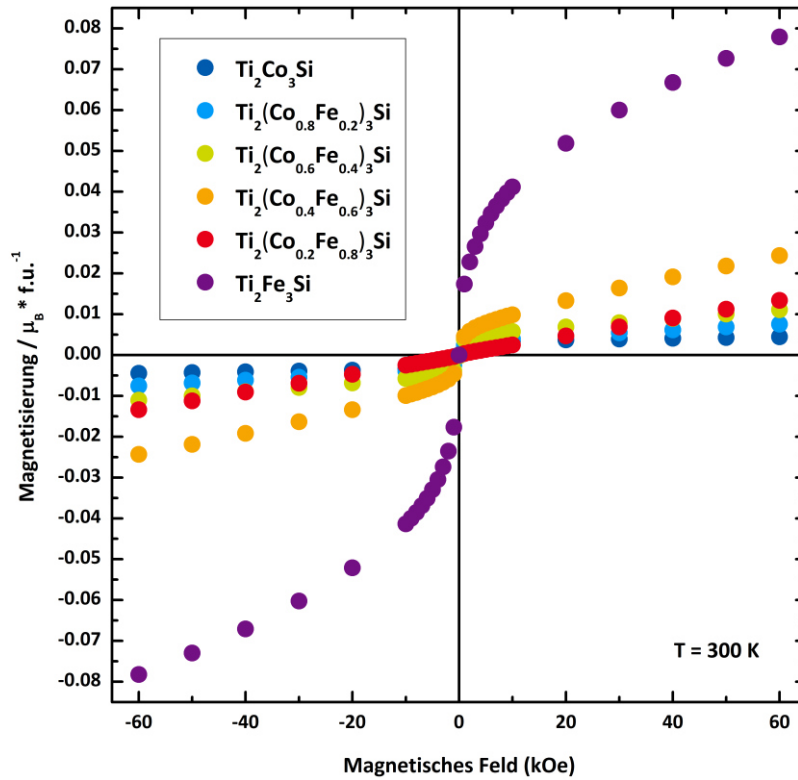


Abbildung 5.8: Feldabhängige Messungen der Magnetisierung der Mischkristallreihe $\text{Ti}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Si}$ gemessen bei Raumtemperatur.

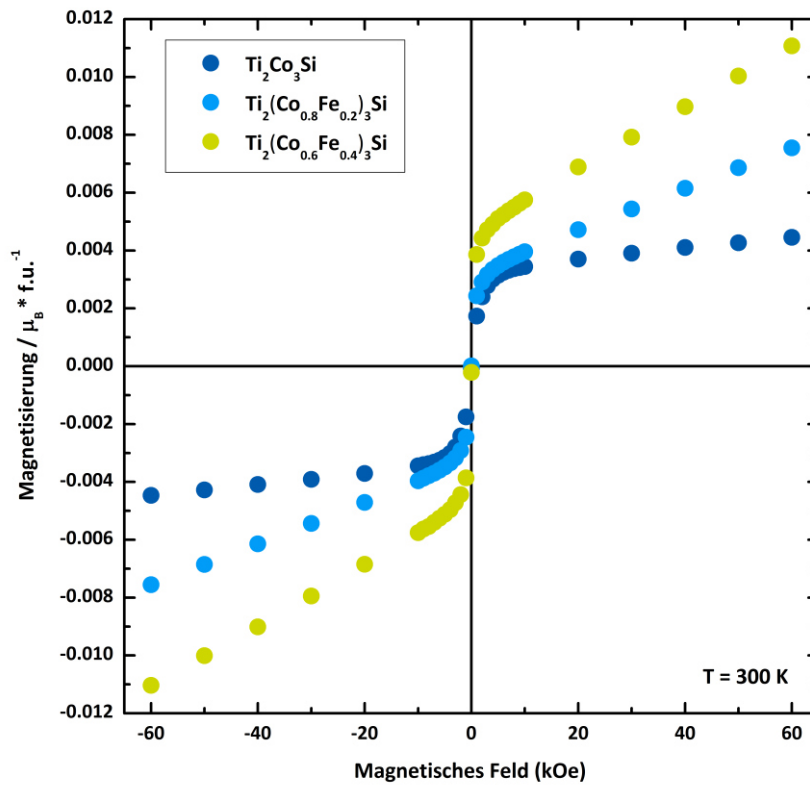


Abbildung 5.9: Feldabhängige Messungen der Magnetisierung der Proben $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$, $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_3\text{Si}$ und $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})_3\text{Si}$ gemessen bei Raumtemperatur.

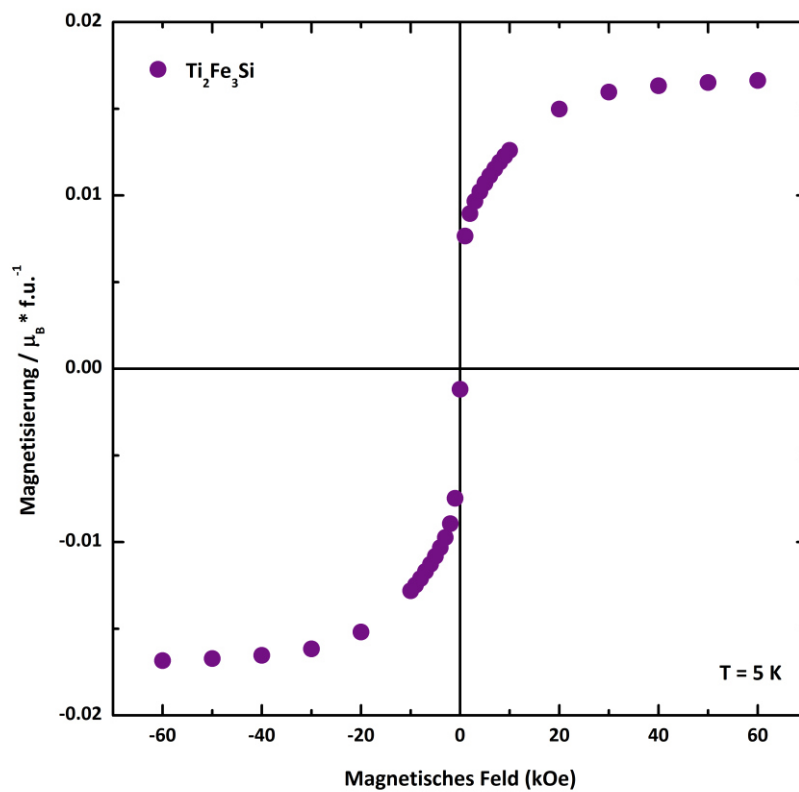


Abbildung 5.10: Feldabhängige Messung der Magnetisierung von $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ bei einer Temperatur von 5 K.

Für alle Proben wurden außerdem field-cooled and zero-field-cooled (FC/ZFC)-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.12 gezeigt. Bei allen Messungen wurde ein Feld von 25 Oe angelegt. Die Messungen zeigen einen Übergang von der ferromagnetischen Verbindung $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ zur antiferromagnetischen Verbindung $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$. $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ zeigt ferromagnetisches Verhalten mit einer magnetischen Ordnungstemperatur T_C um 300 K. Diese Umwandlung ist deutlich in den FC/ZFC-Messungen zu erkennen. Wird Fe durch Co ersetzt, so sinkt die ferromagnetische Ordnungstemperatur. Für $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_3\text{Si}$ fällt die Curie-Temperatur auf ungefähr 160 K. Eine weitere Reduzierung des Eisengehaltes lässt die Ordnungstemperatur weiter sinken. Der breite Kurvenverlauf in der ZFC-Kurve von $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_3\text{Si}$ lässt sich damit erklären, dass antiferromagnetische Wechselwirkungen in Konkurrenz zu den ferromagnetischen Wechselwirkungen treten. Für $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_3\text{Si}$ und $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{Si}$ ist die antiferromagnetische Wechselwirkung deutlich in den scharfen Spitzen der ZFC-Kurve zu erkennen. Die Néel-Temperatur liegt hier zwischen 15 und 20 K. Oberhalb dieser Temperatur zeigen beide Verbindungen Curie-Weiss-Verhalten. Die Curie-Konstanten wurden durch lineare Anpassung im Bereich zwischen 25-150 K erhalten. Für $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{Si}$ ergibt sich $8,9 \cdot 10^{-5} \frac{\text{K}\cdot\text{m}^3}{\text{mol}}$ und für $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_3\text{Si}$ $1,12 \cdot 10^{-4} \frac{\text{K}\cdot\text{m}^3}{\text{mol}}$. Die daraus ermittelten Momente betragen $7,5 \mu_B$ und $8,5 \mu_B$. Bei höheren Temperaturen kann eine konstante Suszeptibilität beobachtet werden, wie es bei Pauli-Paramagneten üblich ist. Für $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ steigt die Néel-Temperatur auf eine Temperatur um 250 K. Hier scheint es so, als ob ein sehr schwaches ferromagnetisches Moment aus verkanteten Spins resultiert.

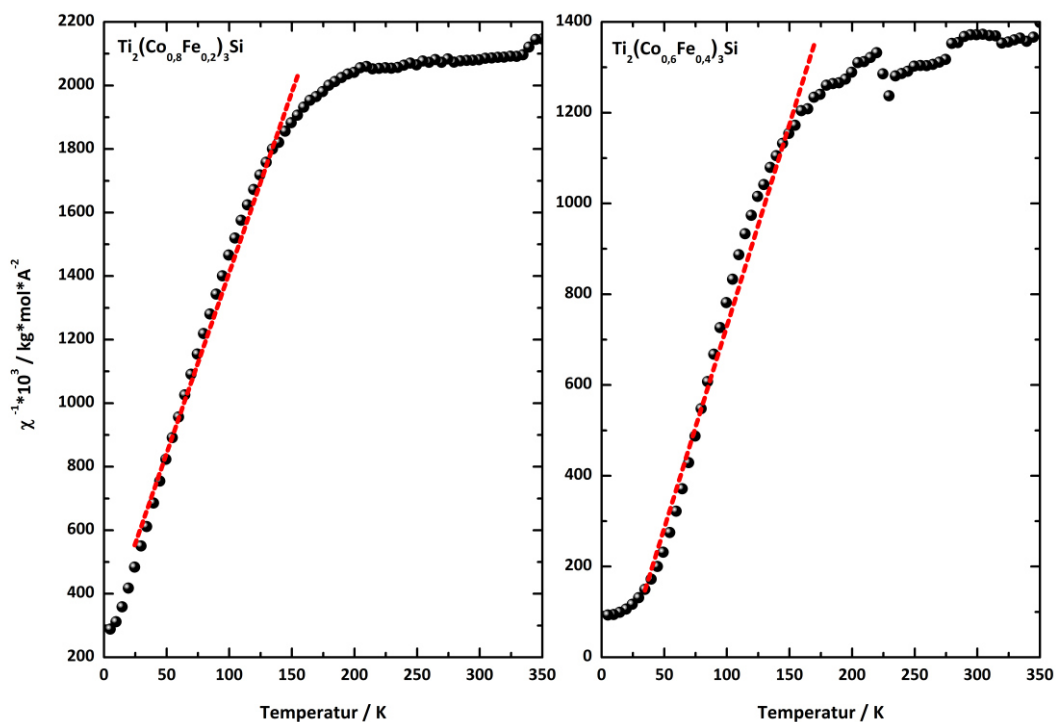


Abbildung 5.11: Curie-Weiss-Auftragung für die Proben $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{Si}$ und $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_3\text{Si}$. Die lineare Anpassung zur Ermittlung der Curie-Konstanten, wurde für Temperaturen im Bereich zwischen 25 bis 150 K durchgeführt. Oberhalb 150 K liegt ein Übergang zu Pauli-Paramagnetismus vor.

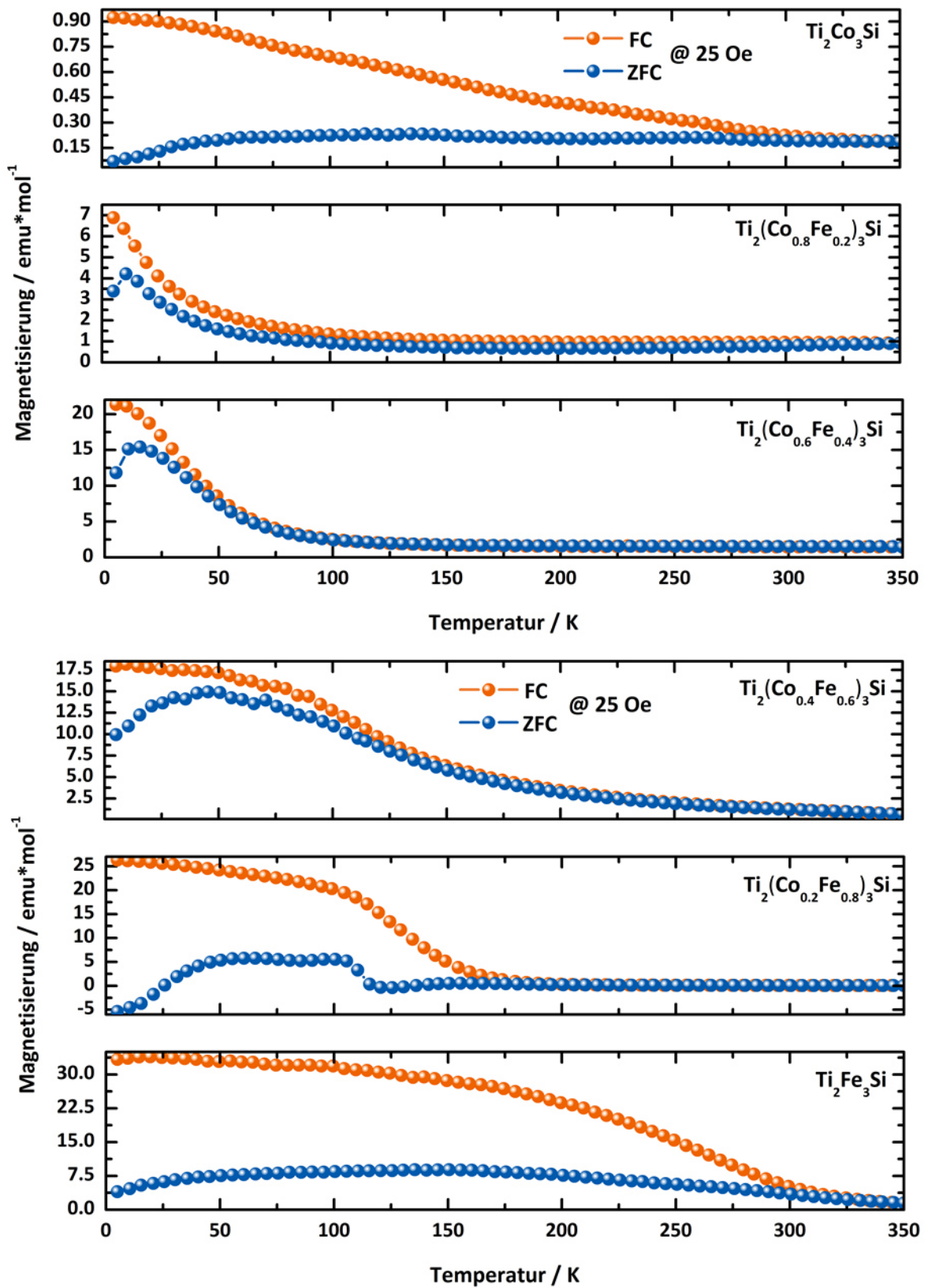


Abbildung 5.12: Temperaturabhängige Messungen der Magnetisierung von $\text{Ti}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Si}$.

5.1.2.5 Theoretische Betrachtung mittels Dichtefunktionaltheorie

Um die experimentellen Beobachtungen bestätigen zu können, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Hierzu wurde der FPLO-Code verwendet. Das Austauschkorrelationspotential wurde in Anlehnung an der Publikation von Perdew und Wang^[74] angepasst. Für die Berechnungen wurden die bestimmten Gitterparameter aus Tabelle 5.6 verwendet, mit einem Netz von k-Punkten von 12x12x8 in der gesamten Brillouin-Zone. Dies ist groß genug, um eine gute Annäherung der Gesamtenergie zu erhalten. Um den Effekt der Cobalt-Substitution zu simulieren, wurde die Virtual-Crystal Annäherung (VCA) auf der Lage von Eisen angenommen, während eine perfekte Anordnung von Titan und Silicium auf der jeweiligen Lage angenommen wurde.

Die Zustandsdichten, welche mittels DFT-Rechnung erhalten wurden, zeigt für $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ einen ferromagnetischen Grundzustand. Das gesamte magnetische Moment ergibt sich zu $3,7 \frac{\mu_B}{f.u.}$. Dieser Wert ist ungefähr siebzehn Mal größer als der gemessene Wert bei 5 K. Ein Grund für diese Abweichung ist die Mischbesetzung zwischen Eisen und Silicium. Für $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_3\text{Si}$ wird ein antiferromagnetischer Grundzustand mit alternierenden FeCo Momenten entlang der z-Richtung berechnet (Abbildung 5.13). Die berechneten Gesamtenergien der FM- und AFM-Zustände zeigen, dass für $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ der FM-Zustand energetisch günstiger ist. Die Energiedifferenz zum AFM-Zustand beträgt 90 meV. Mit zunehmendem Cobalt-Gehalt zeigen die Berechnungen, dass die Energiedifferenz abnimmt und der AFM-Zustand energetisch bevorzugt wird. Wenn sich die Netto-Magnetisierung des AFM-Zustandes auf null summiert, kann die beobachtete plötzliche Abnahme des magnetischen Moments für $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_3\text{Si}$ erklärt werden (Abbildung 5.8). Für größere Co-Gehalte mit x kleiner als 0,6 beobachtet man einen Wettbewerb des FM- und des AFM-Zustandes, und die Energiedifferenz der beiden Lösungen wird sehr klein. Für $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{Si}$ beträgt die Energiedifferenz circa 0,1 meV. Aus diesem Grund können die DFT-Rechnungen das Wiedereintreten des ferromagnetischen Zustandes nicht eindeutig belegen. Diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment kann wiederum von der Mischbesetzung zwischen Co/Fe und Si stammen. Diese wurde in den DFT-Rechnungen nicht berücksichtigt.

Der Effekt der Mischbesetzung kann zusätzlich an der Größe der magnetischen Momente beobachtet werden. In den Berechnungen nimmt das magnetische Moment und somit auch die Sättigungsmagnetisierung mit steigendem Co-Gehalt ab. Für $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ wird ein Moment von null berechnet. Dies steht im Einklang mit dem Experiment. Für $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ im FM-Grundzustand ergibt sich ein Wert von $M_S = 75,82 \frac{emu}{g}$. Dieser Wert ist aufgrund der Vernachlässigung der Mischbesetzung siebzehn Mal größer als der gemessene Wert. Die Berechnungen zeigen außerdem, dass die magnetischen Momente auf der Si-Lage in $\text{Ti}_2(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_3\text{Si}$ ferromagnetisch gekoppelt sein müssen. Würde in den Berechnungen die Mischbesetzung berücksichtigt werden, würde das magnetische Moment auf der ferromagnetischen Si-Lage ansteigen und dies zu einem bevorzugten FM-Zustand führen und das Wiedereintreten des FM-Zustandes könnte somit in den Berechnungen bestätigt werden.

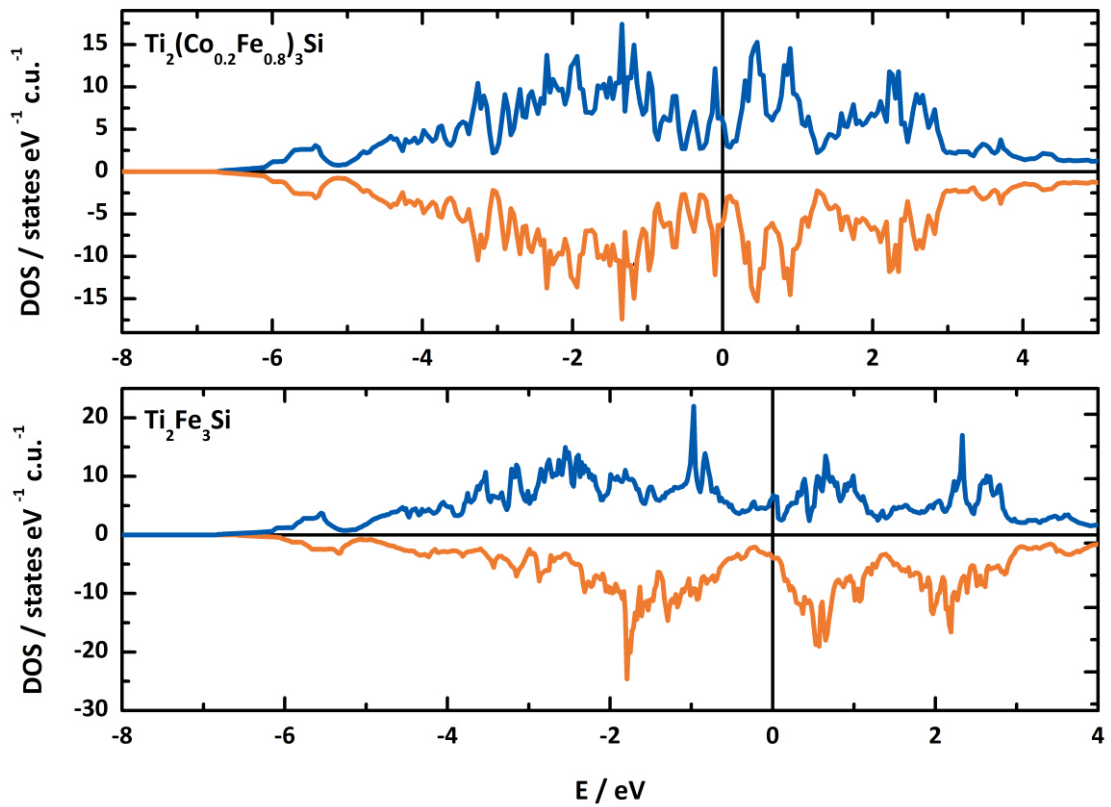


Abbildung 5.13: Zustandsdichten von $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ und $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_3\text{Si}$, welche den ferromagnetischen und antiferromagnetischen Zustand zeigen.

5.1.3 Charakterisierung von Ti_2M_3Si ($M = Mn, Fe, Co$ und Ni)

5.1.3.1 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung

Die im Mikrowellen-Ofen synthetisierten, ternären Laves-Phasen Ti_2Mn_3Si , Ti_2Fe_3Si , Ti_2Co_3Si und Ti_2Ni_3Si wurden mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie ($MoK\alpha_1$ -Strahlung) charakterisiert. Die Röntgenpulverdiffraktogramme sind zusammen mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerungen in Abbildung 5.14 gezeigt. Das Diffraktogramm von Ti_2Mn_3Si zeigt einen hohen Untergrund und auch die Reflexe weisen keine hohe Intensität auf. Der Grund hierfür ist, dass das Reaktionsgemisch nicht als Pressling, sondern als loses Pulver in der Quarzampulle zur Reaktion gebracht wurde. Somit mussten hier längere Diffusionswege als in den anderen Proben überwunden werden. Alle sichtbaren Reflexe bis auf zwei können der Zielverbindung Ti_2Mn_3Si zugeordnet werden. Aufgrund des hohen Untergrundes und der geringen Intensität war es nicht möglich, die Nebenphase zu identifizieren. Die beobachteten Gitterparameter $a=4,81276 \text{ \AA}$ und $c= 7,82928 \text{ \AA}$ sind im Vergleich zu denen aus der Literatur kleiner (siehe Tabelle 5.14). Im Vergleich zur Literatur ist die Besetzung auf den Atomlagen anders. Auf der M1-Lage befindet sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindung mehr Mn, als in der Literatur beschrieben. Auf der M2-Lage hingegen befindet sich mehr Si und weniger Mn, als in der Literatur beschrieben (siehe Tabelle 5.14).

Das Diffraktogramm von Ti_2Fe_3Si zeigt scharfe Reflexe und eine für die kurze Reaktionszeit beachtlich hohe Kristallinität. Alle Reflexe können Ti_2Fe_3Si zugeordnet werden, welches demnach phasenrein entstanden ist. Die Gitterparameter von $a=4,80434 \text{ \AA}$ und $c= 7,75286 \text{ \AA}$ stimmen gut mit der Literatur überein (siehe Tabelle 5.14). Die Besetzungsfaktoren für die einzelnen Lagen unterscheiden sich im Vergleich zur Literatur um etwa 5%. So befindet sich weniger Fe und mehr Si auf den jeweiligen Lagen. Das Diffraktogramm von Ti_2Co_3Si zeigt, dass die gewünschte Verbindung nahezu phasenrein entstanden ist. Der Reflex um $12,5^\circ$ kann Quarz zugeordnet werden. Diese Verunreinigung ist vermutlich beim Öffnen der Quarzampulle in die Probe gelangt. Der zweite nicht zur Verbindung gehörende Reflex um 15° kann hingegen keiner bekannten Verbindung oder eines der Ausgangsstoffe zugeordnet werden. Die Gitterparameter stimmen gut mit denen aus der Literatur überein. Die Besetzungsfaktoren für die einzelnen Lagen weichen etwas von den Literaturdaten ab. Auf der M1-Lage befindet sich 5 % weniger Co, dafür mehr Si, auf der M2-Lage hingegen 20 % mehr Co und somit weniger Si, als in der Literatur angegeben (Tabelle 5.14). Das Diffraktogramm von Ti_2Ni_3Si zeigt neben den Reflexen, die Ti_2Ni_3Si zugeordnet werden können, auch noch Reflexe von Ni_3Ti . Die Gitterparameter und die Besetzungsfaktoren stimmen sehr gut mit den Daten aus der Literatur überein.

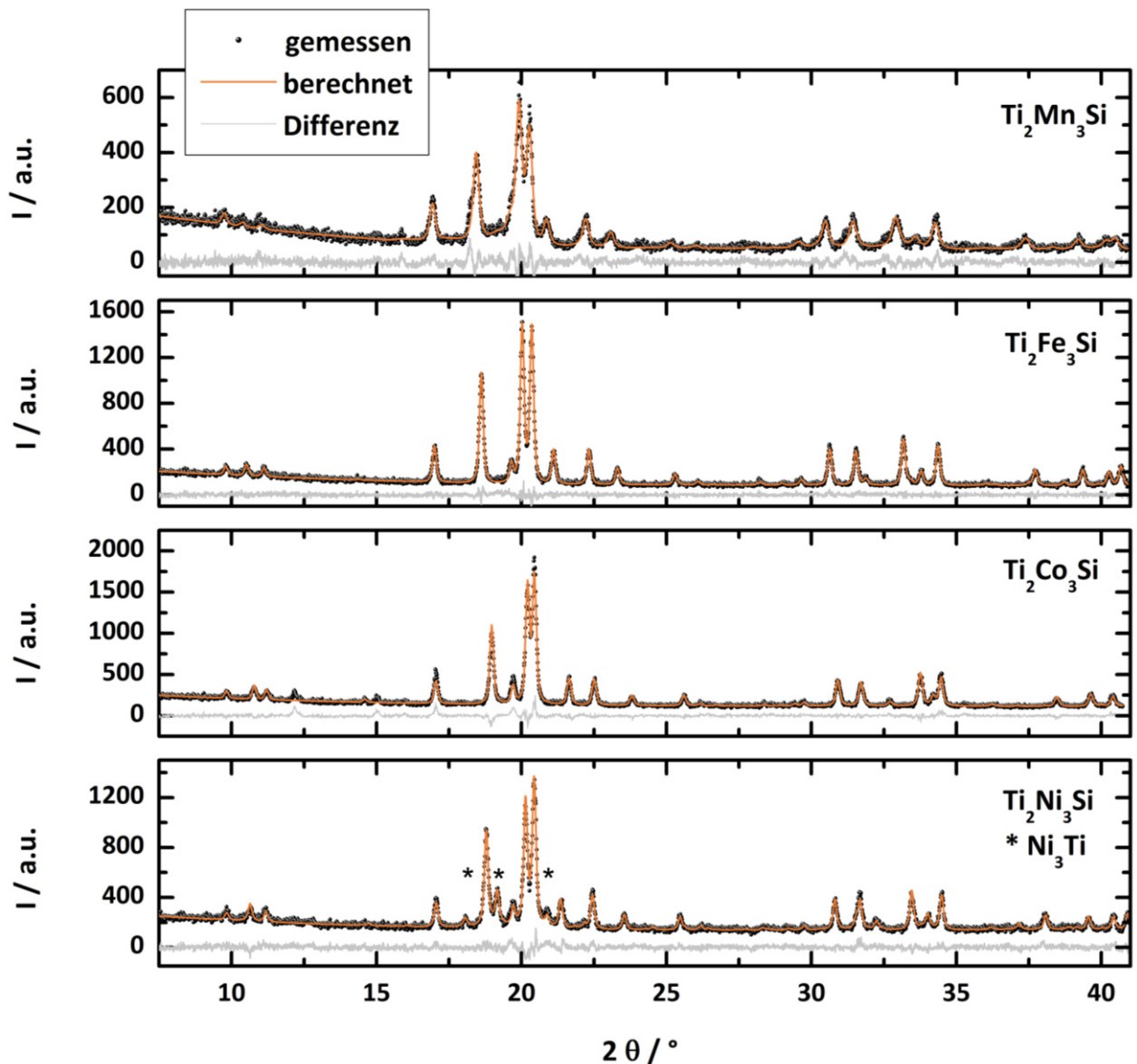


Abbildung 5.14: Röntgenpulverdiffraktogramme und graphische Darstellung der Rietveld-Verfeinerungen der Verbindungen $\text{Ti}_2\text{Mn}_3\text{Si}$, $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$, $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ und $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ (schwarz: Messung; orange: berechnet; grau: Differenzkurve).

Tabelle 5.14: Gitterparameter, Besetzungsfaktoren und Gütewerte für Ti_2M_3Si ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$) im Vergleich zu den Literaturdaten^[10].

	$\text{Ti}_2\text{Mn}_3\text{Si}$	$\text{Ti}_2\text{Mn}_3\text{Si}$ ^[10]	$\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$	$\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ ^[10]
Gitterparameter $a/\text{Å}$	4,81276(9)	4,8303(2)	4,80434(3)	4,8045(4)
Gitterparameter $c/\text{Å}$	7,82928(2)	7,8663(4)	7,75286(5)	7,7686(8)
Besetzungsfaktor M1	0,7233(7)	0,705(8)	0,8044(3)	0,757(8)
Besetzungsfaktor Si1	0,2767(7)	0,295(8)	0,1956(3)	0,243(8)
Besetzungsfaktor Si2	0,1699(2)	0,185(15)	0,4132(8)	0,365(10)
Besetzungsfaktor M2	0,8301(3)	0,815(15)	0,5868(8)	0,635(10)
$R_{\text{exp}}, R_{\text{wp}}, R_p$	9,7;11,32;8,72		7,84;7,53;5,85;	
GOF	1,17		0,96	

Tabelle 5.15: Gitterparameter, Besetzungsfaktoren und Gütewerte für Ti_2M_3Si ($M = Co, Ni$) im Vergleich zu den Literaturdaten^[10].

	Ti_2Co_3Si	Ti_2Co_3Si ^[10]	Ti_2Ni_3Si	Ti_2Ni_3Si ^[10]
Gitterparameter $a/\text{\AA}$	4,79079(4)	4,8064(3)	4,78790(3)	4,787
Gitterparameter $c/\text{\AA}$	7,56211(6)	7,5479(8)	7,66559(7)	7,681
Besetzungsfaktor M1	0,8509(3)	0,903(8)	0,8316(4)	0,835(7)
Besetzungsfaktor Si1	0,1491(3)	0,097(8)	0,1684(4)	0,165(7)
Besetzungsfaktor Si2	0,5527(9)	0,765(10)	0,4948(2)	0,51(1)
Besetzungsfaktor M2	0,4473(9)	0,235(10)	0,5052(2)	0,49(1)
R_{exp}, R_{wp}, R_p	7,02;7,51;5,62		6,82;9,52;7,02	
GOF	1,07		1,4	

5.1.3.2 Magnetische Untersuchung mittels Vibrating Sample Magnetometer

Für alle vier Verbindungen wurden temperaturabhängige magnetische Messungen bei angelegten Feldern von 0,5 T und 1 T in einem Temperaturbereich von 2 K bis 350 K durchgeführt. Ti_2Mn_3Si , Ti_2Co_3Si und Ti_2Ni_3Si zeigen den typischen Verlauf eines paramagnetischen Stoffes und geringe Magnetisierungen. Ti_2Fe_3Si hingegen zeigt ferromagnetisches Verhalten mit einer Curie-Temperatur $T_C = 200$ K.

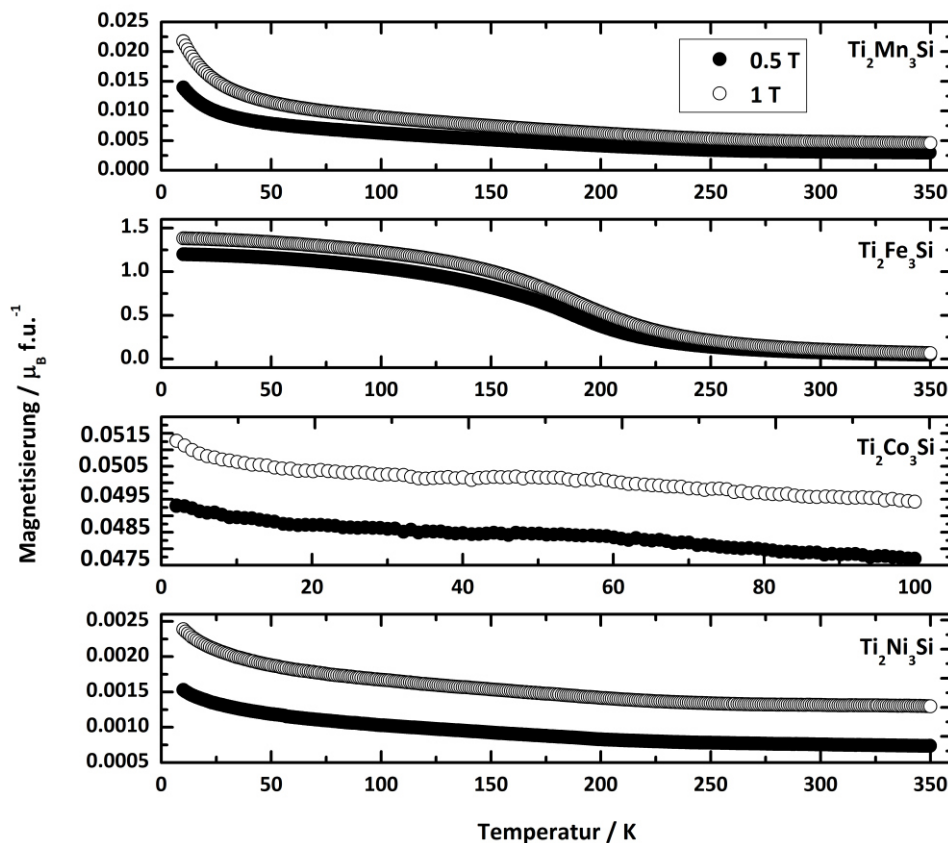


Abbildung 5.15: Temperaturabhängige Messungen der Magnetisierung von Ti_2M_3Si ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) bei Feldern von 1 T und 0,5 T.

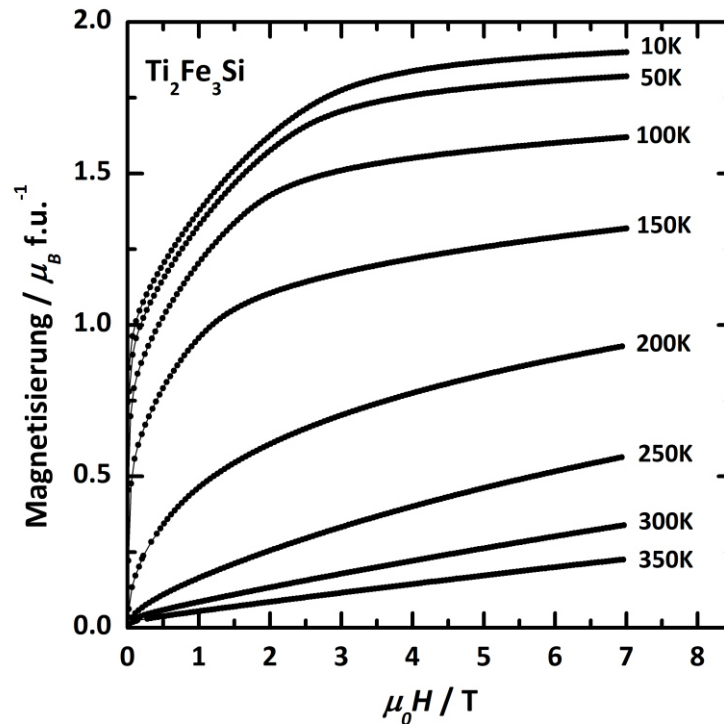


Abbildung 5.16: Isotherme Magnetisierungskurven von Ti₂Fe₃Si bei unterschiedlichen Temperaturen.

Abbildung 5.16 zeigt die isothermen Magnetisierungskurven von Ti₂Fe₃Si, welche bei verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen 10 K und 350 K gemessen wurden. Die spontane Magnetisierung steigt mit sinkender Temperatur. Bei einer Temperatur von 10 K beträgt die spontane Magnetisierung 1,90 μ_B/f.u.. Das hieraus bestimmte mittlere magnetische Moment pro Fe-Atom (μ_{Fe}) beträgt 0,63 μ_B/Fe. Im Vergleich zu elementarem Eisen mit einem magnetischen Moment von 2,22 μ_B ist dieser Wert um einiges geringer. Der deutlich verringerte Wert für Fe in Ti₂Fe₃Si resultiert aus nichtmagnetischem Ti und Si in der Umgebung der Fe-Atome. Durch Auswertung der gemessenen isothermen Magnetisierungskurven oberhalb der Ordnungstemperatur können Aussagen über Fe im paramagnetischen Zustand getroffen werden. Bei höheren Temperaturen zeigt Ti₂Fe₃Si Curie-Weiss-Verhalten (Abbildung 5.17). Aus der linearen Anpassung kann für die Curie-Konstante C = 4,14 μ_BK/f.u.T und für die paramagnetische Curie-Temperatur θ_p = 205 K ermittelt werden. Die so bestimmte paramagnetische Temperatur θ_p ist etwas höher als die Curie-Temperatur, die aus den temperaturabhängigen Messungen berechnet wurde. Dies kann mit kurzreichweitigen magnetischen Wechselwirkungen oberhalb T_c erklärt werden. Das effektive paramagnetische Moment μ_{eff}, bestimmt aus der Curie-Konstante, beträgt 2,48 μ_B/Fe. Bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Ti₂Fe₃Si im paramagnetischen und ferromagnetischen Zustand fällt auf, dass der Wert für das magnetische Moment der Eisenatome stark unterschiedlich ist. Das magnetische Moment von μ_{Fe} = 0,63 μ_B/Fe im magnetischen Ordnungszustand und das magnetische Moment von μ_{eff} = 2,48 μ_B/Fe im ungeordneten Zustand führen zu einer Anzahl von Spins S_p = 0,835 und S₀ = 0,315 im paramagnetischen bzw. ferromagnetischen Zustand. Das dazugehörige Rhodes-Wohlfarth-Verhältnis

$r=S_p/S_0$ beträgt 2,65. Dieses Verhalten deutet auf einen itineranten Magnetismus (Bandmagnetismus) in Ti_2Fe_3Si hin, der sich mittels der Stoner-Theorie beschreiben lässt.

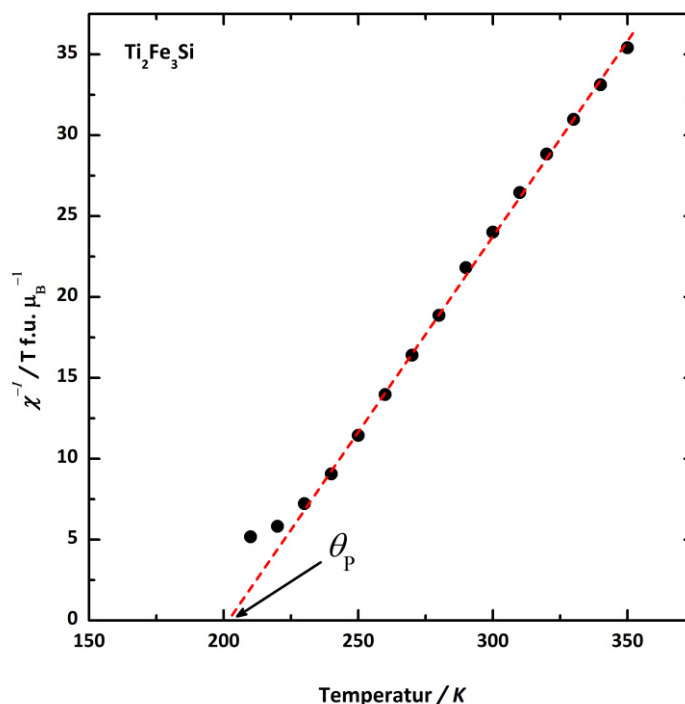


Abbildung 5.17: Curie-Weiss-Auftragung für Ti_2Fe_3Si .

5.1.3.3 Theoretische Betrachtung mittels Dichtefunktionaltheorie

Um die experimentell erhaltenen Ergebnisse besser verstehen zu können, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Hierzu wurde der FPLO-Code verwendet. Das Austauschkorrelationspotential wurde in Anlehnung an der Publikation von Perdew und Wang^[74] angepasst. Für die Berechnungen wurden die bestimmten Gitterparameter aus Tabelle 5.14 und Tabelle 5.15 verwendet mit einem k-Netz von $24 \times 24 \times 16$ in der gesamten Brillouin-Zone. Um den magnetischen Grundzustand der Verbindungen zu erhalten, wurden die Gesamtenergien für den nichtmagnetischen, ferromagnetischen und antiferromagnetischen Zustand bestimmt.

Das magnetische Verhalten von Ti_2M_3Si ($M=Mn, Fe, Co, Ni$) kann durch die Berechnungen der Zustandsdichten im nichtmagnetischen Zustand bestätigt werden. Ti_2Mn_3Si , Ti_2Co_3Si und Ti_2Ni_3Si sind nicht magnetisch. Ti_2Fe_3Si weist hingegen einen ferromagnetischen Grundzustand auf (Abbildung 5.18). Der ferromagnetische Grundzustand wird durch eine große Zustandsdichte am Fermi-Niveau gezeigt. Dieser ist 878,1 meV niedriger in der Energie als der nichtmagnetische Zustand. Der antiferromagnetische Zustand ist hingegen um 86,5 meV energetisch höher als der ferromagnetische Zustand. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit der Stoner-Theorie. Für Ti_2Ni_3Si zeigt sich ebenfalls ein scharfes Band am Fermi-Niveau. Außerdem konnte ein sehr kleines magnetisches Moment von $0,02 \mu_B$ berechnet werden. Da in den Berechnungen die Mischbesetzung zwischen der Lage des

Übergangsmetalls und Silicium nicht berücksichtigt wurde, war es nicht zu erwarten, dass experimentell dieses kleine Signal detektiert werden kann. Silicium senkt das magnetische Moment durch die Mischbesetzung.

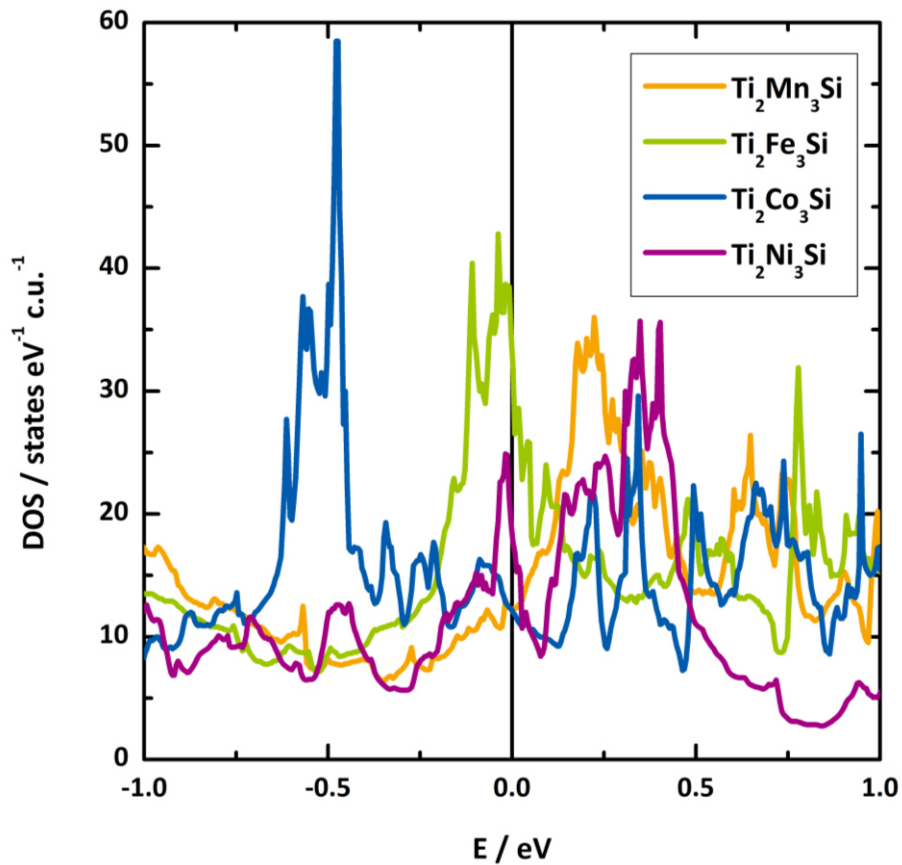


Abbildung 5.18: Berechnete Zustandsdichten für Ti_2M_3Si ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$). Für $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ ist das charakteristische Band am Fermi-Niveau zu sehen.

5.1.4 Schlussfolgerungen

Ti₂Co₃Si, Ti₂Fe₃Si und erstmals die Mischkristallreihe Ti₂(Co_{1-x}Fe_x)₃Si konnten erfolgreich mittels Lichtbogenofen und anschließendem Spark-Plasma-Sintern synthetisiert werden und mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie mit Synchrotron-Strahlung charakterisiert werden. Die Besetzungsfaktoren zeigen, dass es zu einer Mischbesetzung der 6*h*-Lage mit dem 3d-Metall und den Siliciumatomen kommt. Erstmals konnten die magnetischen Eigenschaften aller Verbindungen bestimmt werden. Ti₂Fe₃Si ist ferromagnetisch mit einer Curie-Temperatur von T_c = 300 K. Ti₂Co₃Si ist antiferromagnetisch mit einer Néel-Temperatur von T_N = 250 K. Die Mischkristallreihe zeigt einen Übergang von antiferromagnetischem Verhalten zu ferromagnetischem Verhalten. Bemerkenswert ist, dass für Ti₂(Co_{0,2}Fe_{0,8})₃Si das magnetische Moment auf nahezu null fällt, dieses dann für Ti₂(Co_{0,4}Fe_{0,6})₃Si ansteigt und sich anschließend mit steigendem Dotierungsgrad wieder verringert. Neutronenbeugungsexperimente an Ti₂Fe₃Si und Ti₂(Co_{1-x}Fe_x)₃Si für 0,9 ≥ x ≥ 0,6 zeigten keine magnetischen Reflexe. Die bestimmten Besetzungsfaktoren zeigten, dass Co/Fe und Silicium statistisch auf den beiden Metalllagen in allen Verbindungen verteilt ist.

Außerdem konnten erstmals Ti₂Mn₃Si, Ti₂Fe₃Si, Ti₂Co₃Si und Ti₂Ni₃Si mit einer zeit- und energieeffizienten Methode dargestellt werden. Alle Verbindungen wurden innerhalb von zehn Minuten mittels Mikrowellen-Heizen nahezu phasenrein synthetisiert. Die Verbindungen wurden mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert, und nur für Ti₂Ni₃Si konnte eine zweite Phase (Ni₃Ti) identifiziert werden. Magnetische Untersuchungen zeigten, dass alle Verbindungen mit Ausnahme von Ti₂Fe₃Si nicht magnetisch sind. Ti₂Fe₃Si zeigt, wie oben beschrieben, ferromagnetisches Verhalten. Die Curie-Temperatur von im Mikrowellen-Ofen synthetisiertem Ti₂Fe₃Si liegt bei 200 K und ist somit 100 K niedriger als von Ti₂Fe₃Si, das im Lichtbogenofen mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern synthetisiert wurde. Das magnetische Verhalten von im Mikrowellen-Ofen synthetisiertem Ti₂Fe₃Si lässt sich mit der Stoner-Theorie erklären. Theoretische Untersuchungen konnten die experimentellen Ergebnisse bestätigen.

5.2 Feldaktivierte Synthese und magnetische Eigenschaften von aluminiumbasierten MAX-Phasen

5.2.1 Stand der Literatur

5.2.1.1 Synthese von MAX-Phasen, insbesondere von M_2AlC mit $M = Ti, V, Cr$

Für die Synthese von MAX-Phasen sind eine Reihe von Synthesemöglichkeiten bekannt. Polykristalline Proben können beispielsweise durch druckloses Sintern, Heißpressen, Spark-Plasma-Sintern oder aber auch durch Fest-Flüssig-Synthese dargestellt werden. Auch in Form von dünnen Schichten ist eine Synthese mittels chemischer oder physikalischer Gasphasenabscheidung möglich.^[26] Vor allem bei der Synthese von Volumenmaterial kommt es jedoch immer wieder zu Konkurrenz mit ähnlich stabilen oder stabileren Phasen, sodass eine Synthese von phasenreinen Proben oft schwierig ist.

Für Ti_2AlC ist eine Vielzahl von verschiedenen der oben genannten Synthesemethoden beschrieben.^[75-80] Ein großes Problem ist allerdings, dass sich meist TiC oder $Ti-Al$ -Verbindungen neben Ti_2AlC bilden. Zhou *et al.* beschrieben hingegen eine Synthesemethode mittels Spark-Plasma-Sintern, mit der hochreines Ti_2AlC dargestellt werden konnte. Hierzu wurden Ti , Al und C im Verhältnis 2:1,2:1 gemischt und bei einer Temperatur von 1100 °C und 30 MPa eine Stunde gesintert.^[81]

Auch für V_2AlC sind viele Syntheseversuche beschrieben. Die am häufigsten auftretenden Nebenphasen sind hier Al_3V und Al_8V_5 . Ein Verhältnis von $V:Al:C = 2:1,2:0,9$ hat sich als das beste erwiesen. Mittels Heißpressen konnte bei einer Temperatur von 1400 °C, einem angelegten Druck von 30 MPa und einer Reaktionszeit von 60 min weitgehend phasenreines V_2AlC erhalten werden. Die beobachteten Nebenphasen waren VC und V_4AlC_3 . Als möglicher Bildungsmechanismus wurde folgendes beschrieben: Zunächst kommt es zur Reaktion von V und Al unter Bildung von Al_3V . Diese setzt sich mit V zu Al_8V_5 weiter um. Al_8V_5 reagiert schließlich zu V_2AlC und VC . V_2AlC und VC können womöglich zu V_4AlC_3 reagieren.^[82]

Verschiedene Synthesemöglichkeiten sind auch für Cr_2AlC beschrieben.^[83-91] Das beste Verhältnis der Einwaage von Cr , Al und C beläuft sich hierbei auf 2:1,1-1,5:1. Die Synthesetemperatur beträgt in der Regel 1350 °C. Das Problem ist auch hier die Bildung von binären Phasen, oftmals Cr_2Al und Cr_7C_3 . Xue *et al.* beschrieben einen möglichen Bildungsmechanismus: Durch das Schmelzen von Al kommt es zunächst zur Bildung von intermetallischen Al_xCr_y -Verbindungen. Bei einer Temperatur von 850 °C bildet sich vornehmlich Cr_5Al_8 , sowie eine kleine Menge an Cr_2Al und Cr_2AlC . Bei höheren Temperaturen (1050 °C) reagiert Cr_5Al_8 mit noch nicht umgesetztem Cr und Al zu Cr_2Al . Gleichzeitig reagieren Cr_5Al_8 sowie Cr_2Al mit C zu Cr_2AlC . Dies bedeutet, dass die Menge an Cr_5Al_8 , sowie die Menge an Cr und C abnimmt und Cr_2Al und Cr_2AlC zunehmen. Durch weiteres Erhöhen der Temperatur auf 1200 °C reagiert Cr_2Al mit C , um Cr_2AlC zu bilden. Gleichzeitig reagieren Cr und C zu Cr_7C_3 . Bei Temperaturen ≥ 1350 °C haben sich schließlich alle Ausgangsstoffe zu Cr_2AlC umgesetzt.^[91]

Auf die Schwierigkeit der Synthese von phasenreinem Ti_2AlC , V_2AlC und Cr_2AlC wurde bereits von Schuster *et al.* 1980 hingewiesen. Bei Untersuchungen der ternären Systeme Ti-Al-C, V-Al-C und Cr-Al-C konnten die entsprechenden MAX-Phasen immer nur zusammen mit binären Phasen oder den entsprechenden Perovskit-Phasen $M_3\text{AlC}$ erhalten werden.^[92]

5.2.1.2 V_4AlC_3

V_4AlC_3 konnte 2007 erstmals in Form von Einkristallen von Etkorn *et al.* synthetisiert werden. Die Einkristalle wurden aus einer Al/Co-Schmelze gewonnen. Hierzu wurden die Elemente V, C, Al und Co im Verhältnis 1,4:1:6,6:2 gemischt und auf 1500 °C geheizt. Die Temperatur wurde 50 h gehalten und dann mit einer Abkühlrate von 5 °C/h auf 1000 °C abgekühlt, diese Temperatur wurde weitere 30 h gehalten. Es konnten schwarze, hexagonale Plättchen erhalten werden. Die Charakterisierung der Kristalle ergab, dass die Kohlenstofflage nur zu 69 % besetzt war. Hieraus ergab sich eine Summenformel von $\text{V}_4\text{AlC}_{2,69}$. Die Gitterparameter wurden wie folgt bestimmt: $a=0,29276(14)$ nm und $c=2,269(2)$ nm.^[93] Die ermittelten Atomlagen und Besetzungsfaktoren sind in Tabelle 5.16 angegeben.

Tabelle 5.16: Atomlagen und Besetzungsfaktoren von $\text{V}_4\text{AlC}_{2,69}$.^[93]

Atom	Wyckoff Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
V1	4e	0	0	0,15504(2)	1,004(4)	0,7264(2)
V2	4f	0,33334	0,66667	0,05450(2)	1,001(4)	0,9475(2)
Al	2c	0,33334	0,66667	0,25	0,975(9)	0,6001(2)
C1	4f	0,66667	0,33334	0,10634(14)	1,004(19)	0,6869(8)
C2	2a	0	0	0	0,692(23)	0,7027(3)

Hu *et al.* konnten polykristallines V_4AlC_3 mittels Heißpressen synthetisieren. Hierzu wurden V, Al und C im Verhältnis von 4:1:3 gemischt und bei 1700 °C und 5 MPa 60 min gesintert. Das Produkt wurde mittels EPMA und Röntgenpulverdiffraktion charakterisiert. Das Produkt bestand zu 18,3 wt-% aus V_4AlC_3 und zu 81,7 wt-% aus VC. V_4AlC_3 wurde also nicht als Hauptphase erhalten.^[94] Weitere experimentelle Arbeiten zu V_4AlC_3 sind nicht bekannt. Dahlgvist *et al.* haben berechnet, dass V_4AlC_3 instabil sein sollte. Erst durch Defekte auf den Kohlenstofflagen könne es stabilisiert werden.^[95] Arbeiten zu Phasendiagrammen im System Al-V-C zeigen, dass V_4AlC_3 erst oberhalb einer Temperatur von 1500 °C neben V_2AlC vorliegt.^[96] Alle diese Arbeiten zeigen, dass eine Synthese von qualitativ hochwertigem, polykristallinem V_4AlC_3 nicht trivial ist. Da aber vielversprechende Eigenschaften berechnet wurden, welche interessant sein könnten für Anwendungen im Bereich der Solartechnik,^[97] erscheint es sinnvoll phasenreines V_4AlC_3 zu synthetisieren und zu untersuchen.

5.2.1.3 Magnetische MAX-Phasen

Das Gebiet der magnetischen MAX-Phasen befinden sich noch in den Kinderschuhen. Die ersten experimentellen Arbeiten hierzu wurden erst im Jahr 2013 veröffentlicht. ^[12, 13] Heute sind bereits mehrere potentielle Verbindungen beschrieben, die einen magnetischen Grundzustand aufweisen sollen. Alle bekannten magnetischen MAX-Phasen, die entweder als Volumenmaterial oder als dünne Schichten vorliegen, basieren auf Cr und/oder Mn. Es konnte eine Vielzahl verschiedener magnetischer Eigenschaften gefunden werden, wie Ferromagnetismus um Raumtemperatur, sowie strukturelle Übergänge, die einen Zusammenhang zu magnetischer Anisotropie aufweisen. Aufgrund der laminaren Strukturen handelt es sich bei MAX-Phasen um ideale Modellsysteme, an denen das komplexe magnetische Verhalten von Schichtmaterialien untersucht und besser verstanden werden kann. Potentielle Anwendungen finden sich im Bereich der Spintronik oder der magnetischen Kühlung. Bisher konzentrierte man sich aber nur auf die Entdeckung neuer magnetischer Verbindungen und Komposite, sowie auf die Untersuchung magnetischer Phänomene.^[14] Eine große Rolle auf dem Gebiet der magnetischen MAX-Phasen spielen theoretische Arbeiten. Diese erlauben es die Stabilität und den magnetischen Grundzustand sowie andere Eigenschaften von Verbindungen vorauszusagen. Zu allen bisher bekannten und hypothetischen MAX-Phasen, die im Zusammenhang mit Magnetismus stehen, gibt es eine Vielzahl an theoretischen Arbeiten.^[12, 98-116] Die ersten theoretischen Berechnungen in Bezug auf Magnetismus wurden 2008 von Luo *et al.* an Fe-basierten MAX-Phasen, Fe₂AlC und Fe₂SiC, durchgeführt. Die beiden Verbindungen wurden als stabil und ferromagnetisch vorhergesagt. ^[112] Bis heute konnte dies experimentell nicht bestätigt werden. Dahlqvist *et al.* berechnete Fe₂AlC mit Fe₃AlC als konkurrierende Nebenphase als metastabil. In dieser Arbeit wurde außerdem (Cr_{1-x}Mn_x)₂AlC als stabile magnetische Phase beschrieben. Eine geordnete Struktur mit Mn-C-Mn-Al-Cr-C-Cr-Al-Schichten entlang der *c*-Achse wurde als energetisch bevorzugte Struktur identifiziert. Die Mn-Schichten sind in diesem Fall ferromagnetisch geordnet und koppeln mit nahezu nichtmagnetischen Cr-Schichten.^[99] Der Magnetismus der Mutterverbindung Cr₂AlC wurde erstmals 2004 von Schneider *et al.* experimentell an polykristallinen Filmen auf Si (111) beschrieben. Die Filme wurden durch Magnetronspütern hergestellt. Schneider *et al.* verglichen die gemessenen Gitterparameter mit berechneten Gitterparametern für unterschiedliche magnetische Grundzustände. Allerdings wurde keine Schlussfolgerung bezüglich des magnetischen Grundzustandes getroffen.^[98] Die Gruppe um Jaouen untersuchte die Struktur von mittels Heißpressen hergestelltem Cr₂AlC an Hand von Neutronendaten. Die Neutronendaten zeigten keine magnetischen Reflexe, sodass in einem Temperaturbereich von 1,8 K bis 299 K keine langreichweitige magnetische Ordnung vorliegt. Ein kleines ferromagnetisches Moment konnte durch SQUID-Messungen trotzdem beobachtet werden, dieses stammt vom Cr. Es ist allerdings mit $\sim 0,002 \mu_B$ kleiner als vorhergesagt. Jaouen *et al.* konnten durch Bestimmung des Zellvolumens aus den Neutronendaten bei unterschiedlichen Temperaturen zeigen, dass das Zellvolumen von Cr₂AlC

unterhalb der Curie-Temperatur von 73 K konstant bleibt. Dieser Effekt ist vergleichbar mit dem Verhalten von Invar-Materialien. Oberhalb der Curie-Temperatur ist das Invar-Verhalten nicht zu beobachten.^[117] Mockute *et al.* synthetisierten dünne Schichten von $(\text{Cr,Mn})_2\text{AlC}$ mittels Magnetronspütern. Sie konnten zeigen, dass die Zusammensetzung des einphasigen Filmes der Formel $(\text{Cr}_{0,84}\text{Mn}_{0,16})_2\text{AlC}$ entspricht.^[104] Die magnetischen Eigenschaften wurden an einer dünnen Schicht, die mittels Lichtbogenverdampfen synthetisiert wurde, bestimmt. Diese hatte eine Zusammensetzung von $(\text{Cr}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})_2\text{AlC}$.^[118] Eine höhere Mn-Konzentration konnte bis heute nicht erhalten werden, obwohl die Zusammensetzung $(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_2\text{AlC}$ als stabil berechnet wurde.^[95] Die magnetische Charakterisierung von $(\text{Cr}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})_2\text{AlC}$ zeigte ein deutliches magnetisches Signal in dem Temperaturbereich von 5 K bis 280 K. Dies bedeutet, dass die Übergangstemperatur sehr hoch ist. Eine Messung der Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfelds zeigte so gut wie keine Hysterese (weicher Ferromagnetismus). Die dünne Schicht von $(\text{Cr}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})_2\text{AlC}$ konnte nicht phasenrein erhalten werden. Eine geringe Menge von $(\text{Cr}_{0,28}\text{Mn}_{0,72})_5\text{Al}_8$ konnte als zweite Phase in den Röntgendiffraktionsdaten sowie in den REM- und EDX-Daten identifiziert werden.^[118] Die Synthese und magnetische Untersuchung von $(\text{Cr}_{0,28}\text{Mn}_{0,72})_5\text{Al}_8$ zeigten, dass das magnetische Moment pro M-Atom um einiges höher war als für $(\text{Cr}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})_2\text{AlC}$ gemessen.^[119] Somit kann ausgeschlossen werden, dass das gemessene magnetische Moment von $(\text{Cr}_{0,28}\text{Mn}_{0,72})_5\text{Al}_8$ stammt.

Mockute *et al.* konnten auch die erste Volumenprobe von $(\text{Cr/Mn})_2\text{AlC}$ synthetisieren. Hierzu wurden verschiedene Cr:Mn-Verhältnisse gewählt. Die entsprechenden Elemente in Form von Pulvern wurden hierzu homogenisiert, kalt gepresst und unter Argon eine Stunde bei 1400 °C thermisch behandelt. Die Probe mit einem Cr:Mn-Verhältnis von 1,6:0,4 wurde bei 1400 °C und 39 MPa drei Stunden heißgepresst. Die strukturelle Charakterisierung erfolgte mittels Röntgenbeugung. Mit zunehmendem Mn-Gehalt nahm jedoch die Menge an Mn_3AlC im Produkt zu und die der gewünschten 211-Phase ab. REM-EDX-Messungen zeigten, dass das tatsächliche Cr:Mn-Verhältnis in der 211-Phase bei 15:1 lag. Hieraus ergibt sich eine Summenformel von $(\text{Cr}_{0,94}\text{Mn}_{0,06})_2\text{AlC}$. Das bedeutet, dass 3 at-% Mn in die Struktur eingebaut wurden. Die Gitterparameter dieser Phase zeigten, dass der Einbau von diesen geringen Mengen an Mn keinen signifikanten Einfluss auf diese hat. Magnetische Messungen zeigten keine magnetischen Übergänge in dem Temperaturbereich von 2 K bis 300 K und auch kein ferromagnetisches Verhalten.^[120]

Neben den Arbeiten zu $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ sind auch einige Untersuchungen zu $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GeC}$ ^[12, 110, 121] und $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GaC}$ ^[13, 109, 113, 115, 116] bekannt. Theoretische Arbeiten an Cr_2GeC sagten voraus, dass die Verbindung mit einem Mn-Gehalt von 12,5 at-%, dies entspricht einer Summenformel von $(\text{Cr}_{0,75}\text{Mn}_{0,25})_2\text{GeC}$, stabil sein sollte und der magnetische Grundzustand antiferromagnetisch wäre. Der ferromagnetische Zustand liegt energetisch aber sehr nahe am antiferromagnetischen. Dünne Schichten von $(\text{Cr}_{0,75}\text{Mn}_{0,25})_2\text{GeC}$ konnten synthetisiert werden und deren magnetische Eigenschaften bestimmt werden. Der Grundzustand kann weder als antiferromagnetisch noch als ferromagnetisch beschrieben

werden.^[12] Die Synthese von $(\text{Cr}_{0,75}\text{Mn}_{0,25})_2\text{GeC}$ als Volumenmaterial ist ebenfalls erfolgreich gelungen. Das magnetische Verhalten wurde hier als itineranter-elektronen Ferromagnetismus beschrieben.^[110] Für polykristallines $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GeC}$ mit $x=0,01; 0,02; 0,05$ oder $0,1$ wurde ein sehr komplexes magnetisches Verhalten beobachtet. Dieses Verhalten kommt dadurch zustande, dass es in den Verbindungen ferromagnetische Mn-reiche Schichten gibt und Mn-arme Schichten. Die Mn-armen Schichten weisen eine „reentrant cluster glass transition“ bei niedrigen Temperaturen auf. Die Kopplung zwischen den beiden Phasen resultiert in einer Austauschanisotropie und umgekehrten Hysteresekurve bei 20 K.^[121] $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GaC}$ konnte mit unterschiedlichem Mn-Gehalt als Volumenmaterial synthetisiert werden. Für $x \geq 0,75$ wurde Mn_3AlC als zweite Phase beobachtet. Der Einbau von Mn bewirkt, dass das nichtmagnetische Cr_2GaC eine ferromagnetische Ordnung aufweist.^[13] Ingason *et al.* konnten 2013 eine dünne Schicht von Mn_2AlC synthetisieren. Dies ist die erste und bisher einzige bekannte reine Mn-haltige MAX-Phase. Magnetische Messungen zeigten ein ferromagnetisches Signal.^[113] In theoretischen Arbeiten wurde gezeigt, dass das magnetische Verhalten von Mn_2AlC äußerst komplex ist und mehrere magnetische Zustände sehr nahe beieinander liegen.^[115] 2015 zeigten Salikhov *et al.* an dünnen Schichten von $(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_2\text{GaC}$, dass eine magnetische Anisotropie vorliegt.^[122]

Der Einfluss von anderen Dotierungselementen außer Mn auf die magnetischen Eigenschaften ist bisher sehr wenig erforscht. Nur Lin *et al.* untersuchten den Einfluss von Mn, Fe, Ti und Mo in Cr_2GeC und behaupten, dass alle vier Elemente Ferromagnetismus in Cr_2GeC induzieren.^[123]

Cr_2SiC ist bis heute nicht bekannt. Theoretische Berechnung zeigen, dass der ferromagnetische Grundzustand stabil ist.^[124] Yu *et al.* konnten mittels Heißpressen bei 1450 °C und 30 MPa in einer Argon-Atmosphäre bei einer Stunde Reaktionszeit $\text{Cr}_2\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{C}$ synthetisieren.^[125] Weitere Arbeiten sind nicht bekannt.

Dotierungen auf der Kohlenstoffatomlage mit Bor sind bisher nicht bekannt, sie könnten aber im Hinblick auf magnetische Eigenschaften interessant sein. Boride, die MAX-Phasen ähneln, sogenannte MAB-Phasen sind bekannt. Deren Schichtstruktur, $(\text{MB})_2\text{Al}_y(\text{MB}_2)_x$, ist ähnlich der der MAX-Phasen, $\text{MAl}(\text{MC})_n$.^[126] Ein bekannter Vertreter der MAB-Phasen ist AlFe_2B_2 , eine ebenfalls, wie die meisten MAX-Phasen auch, von Jeitschko^[127] synthetisierte ferromagnetische Verbindung, deren magnetische Eigenschaften und magnetokalorischer Effekt vor nicht einmal fünf Jahren beschrieben wurde.^[128, 129]

5.2.2 Cr₂AlC

5.2.2.1 Synthese aus den Elementen im Mikrowellen-Ofen

Chrompulver (>99,5 %, -325 mesh, Sigma Aldrich), Aluminiumpulver (>99,97 %, -325 mesh, ChemPur) und Graphitpulver (>99,9999 %, 2-15 micron, Carbone of America) wurden in der Glove-Box im Verhältnis Cr:Al:C = 2:1,3:1 gründlich homogenisiert und zu Tabletten gepresst (5 t, 30 s). Die erhaltenen Tabletten wurden in Quarzglasampullen überführt. Das Reaktionsgemisch in der evakuierten Quarzglasampulle wurde für 10, 20, 30, 40, 50 oder 60 min bei 1000 W im Mikrowellen-Ofen zur Reaktion gebracht. Als Suszeptormaterial diente Aktivkohle (7 g). Anschließend wurden die Reaktionsprodukte im Isolationshaus auf Raumtemperatur abgekühlt. Die hellgrauen bis schwarzen Produkte wurden an Luft gründlich zu einem feinen Pulver verrieben.

5.2.2.2 Synthese von Cr₂Al im Mikrowellen-Ofen

Chrompulver (>99,5 %, -325 mesh, Sigma Aldrich) und Aluminiumpulver (>99,97 %, -325 mesh, ChemPur) wurden in der Glove-Box im Verhältnis Cr:Al = 2:1,3 gründlich homogenisiert und zu einer Tablette gepresst (5 t, 30 s). Die erhaltene Tablette wurde in eine Quarzglasampulle überführt. Das Reaktionsgemisch in der evakuierten Quarzglasampulle wurde für 20 min bei 1000 W im Mikrowellen-Ofen zur Reaktion gebracht. Als Suszeptormaterial diente Aktivkohle (7g). Anschließend wurde das Produkt im Isolationshaus auf Raumtemperatur abgekühlt. Das hellgraue Produkt wurde an Luft gründlich zu einem feinen Pulver verrieben.

5.2.2.3 Umsetzung von Cr₂Al und C im Mikrowellen-Ofen und anschließendem Spark-Plasma-Sintern

Cr₂Al und Graphitpulver (>99,9999 %, 2-15 micron, Carbone of America) wurden im Verhältnis Cr₂Al:C = 1:1 gründlich homogenisiert und zu Tabletten gepresst (5 t, 30 s). Die erhaltenen Tabletten wurden in Quarzglasampullen überführt. Das Reaktionsgemisch in der evakuierten Quarzglasampulle wurde für 10, 20, 30, 40, 50 oder 60 min bei 1000 W im Mikrowellen-Ofen zur Reaktion gebracht. Als Suszeptormaterial diente Aktivkohle (7 g). Anschließend wurde das Produkt im Isolationshaus auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene schwarze Produkt wurde zu einem feinen Pulver verrieben. Das nach 60 min erhaltene Pulver wurde in der SPS-Anlage verdichtet, um zum einen die strukturelle Ordnung zu erhöhen und zum anderen definierte, kompakte Probenstücke für weitere Messungen zu erhalten. Der Pressprozess wurde bei Raumtemperatur und einem Druck von 30 MPa gestartet. Bei einer Temperatur von 573 °C wurde der Druck auf 100 MPa erhöht und die Zieltemperatur von 1000 °C 15 min gehalten. Die Heizrate betrug 55 °C/min. Die Probe wurde ohne Druck auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Pressling musste anschließend mit Hilfe einer Diamantschleifplatte gründlich poliert werden, um die Graphitfolie von der Oberfläche zu entfernen.

5.2.2.4 Röntgenographische Charakterisierung

Die Produkte gemäß Kapitel 5.2.2.1 wurden röntgenpulverdiffraktometrisch (MoK α -Strahlung) untersucht. Hierzu wurden die Pulver auf Acetatfolie präpariert. Abbildung 5.19 zeigt die erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme.

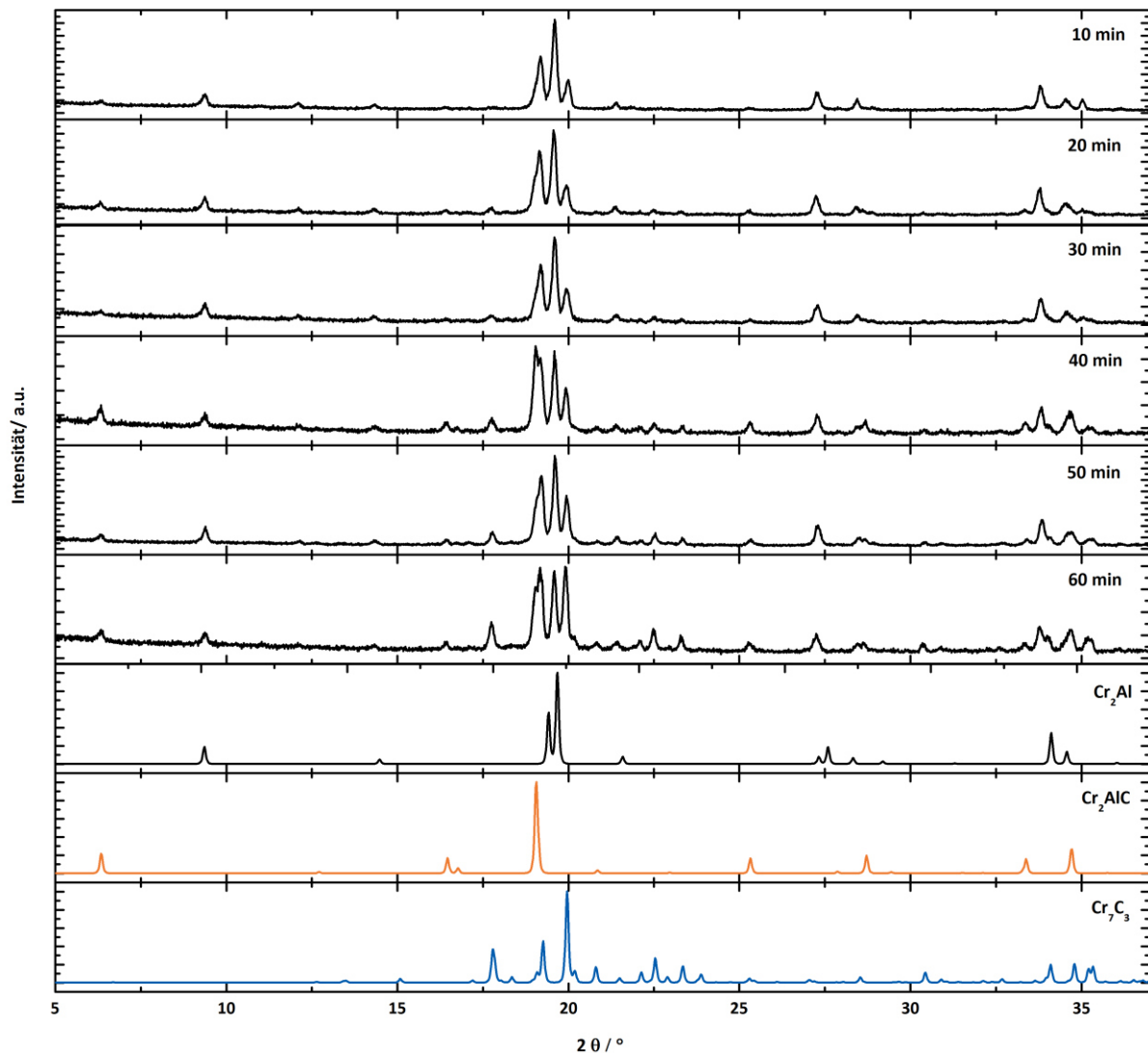


Abbildung 5.19: Röntgenpulverdiffraktogramme der Umsetzung von Cr, Al und C nach unterschiedlichen Reaktionszeiten, sowie die Literaturdaten für Cr₂Al (schwarz) ^[92], Cr₂AlC (orange) ^[29] und Cr₇C₃ (blau) ^[130].

Es ist erkennbar, dass es bereits nach einer Reaktionszeit von zehn Minuten zur Bildung von Cr₂Al, Cr₂AlC und Cr₇C₃ kommt. Mit steigender Reaktionszeit nehmen die Reflexintensitäten von Cr₂AlC und Cr₇C₃ zu. Die Intensität der Reflexe von Cr₂Al bleiben nahezu konstant. Nach einer Reaktionszeit von 60 min liegen weiterhin Cr₂AlC, Cr₂Al und Cr₇C₃ nebeneinander vor. Aus den Elementen ist es demnach nicht möglich, unter den gewählten Bedingungen mittels Heizen im Mikrowellen-Ofen phasenreines Cr₂AlC zu synthetisieren. Die Bildung von Cr₇C₃ ist bevorzugt.

Das Produkt der Umsetzung von Chrom mit Aluminium (Kapitel 5.2.2.2) wurde röntgenpulverdiffraktometrisch (MoK_α -Strahlung) untersucht. Hierzu wurden die Pulver auf Acetatfolie präpariert. Die Anpassung der Pulverdiffraktogramme mit der Rietveld-Methode (Abbildung 5.20) zeigt, dass alle Reflexe mit dem Strukturmodell von Cr_2Al erklärt werden können. Die ermittelten Gitterparameter (Tabelle 5.17) sind in Übereinstimmung mit der Literatur. Tabelle 5.18 zeigt außerdem die verfeinerten Atomlagen und Auslenkungsparameter. Die Besetzungsfaktoren wurden auf eins gesetzt, nachdem bei der Verfeinerung Werte nahe eins erhalten wurden. Mittels Mikrowellen-Heizen ist es möglich, innerhalb von 20 min phasenreines Cr_2Al darzustellen.

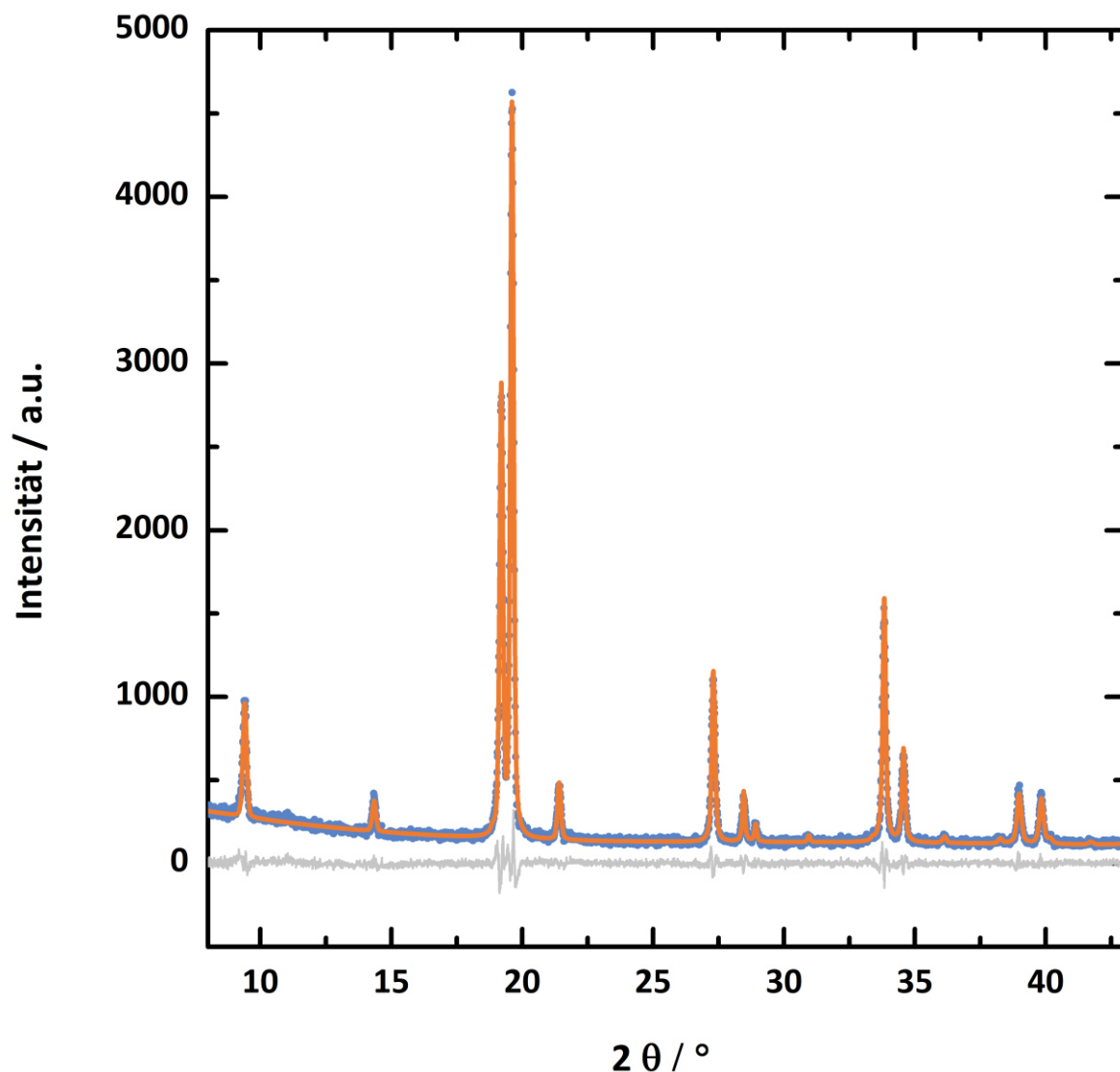


Abbildung 5.20: Röntgenpulverdiffraktogramm und Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von Cr_2Al (blaue Punkte: Messung; orange: berechnet; grau: Differenzkurve).

Tabelle 5.17: Gitter- und Messparameter von Cr₂Al, sowie Literaturdaten.

	Cr ₂ Al	Cr ₂ Al ^[92]
Raumgruppe	<i>I4/mmm</i> (Nr. 139)	
Temperatur/K	298 ± 2	-
Wellenlänge/Å	0,71073	-
Gitterparameter <i>a</i>/nm	0,30077(5)	0,29745
Gitterparameter <i>c</i>/nm	0,86552(3)	0,8697
R_{exp}	6,51	-
R_{wp}	7,51	-
R_p	5,75	-
GOF	1,15	-

Tabelle 5.18: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von Cr₂Al.

Atom	Wyckoff Lage	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
Al	2 <i>a</i>	0	0	0	1	0,142(3)
Cr	4 <i>e</i>	0	0	0,3199 (2)	1	0,282(7)

Die nach unterschiedlichen Reaktionszeiten erhaltenen Produkte der Umsetzung von Cr₂Al mit Kohlenstoff (Kapitel 5.2.2.3) wurden röntgenpulverdiffraktometrisch (MoK_α-Strahlung) untersucht. Hierzu wurden die Pulver auf Acetatfolie präpariert. Die Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 5.21 gezeigt. Bereits nach 15 min liegt Cr₂AlC neben Cr₂Al und C vor. Mit steigender Reaktionszeit werden die Intensitäten der Reflexe von Cr₂Al und C geringer und die Intensität der Cr₂AlC- Reflexe intensiver. Nach einer Reaktionszeit von 60 min wird phasenreines Cr₂AlC erhalten. Eine Bildung von Cr₇C₃, wie bei der Reaktion aus den Elementen beobachtet, kann hier nicht nachgewiesen werden.

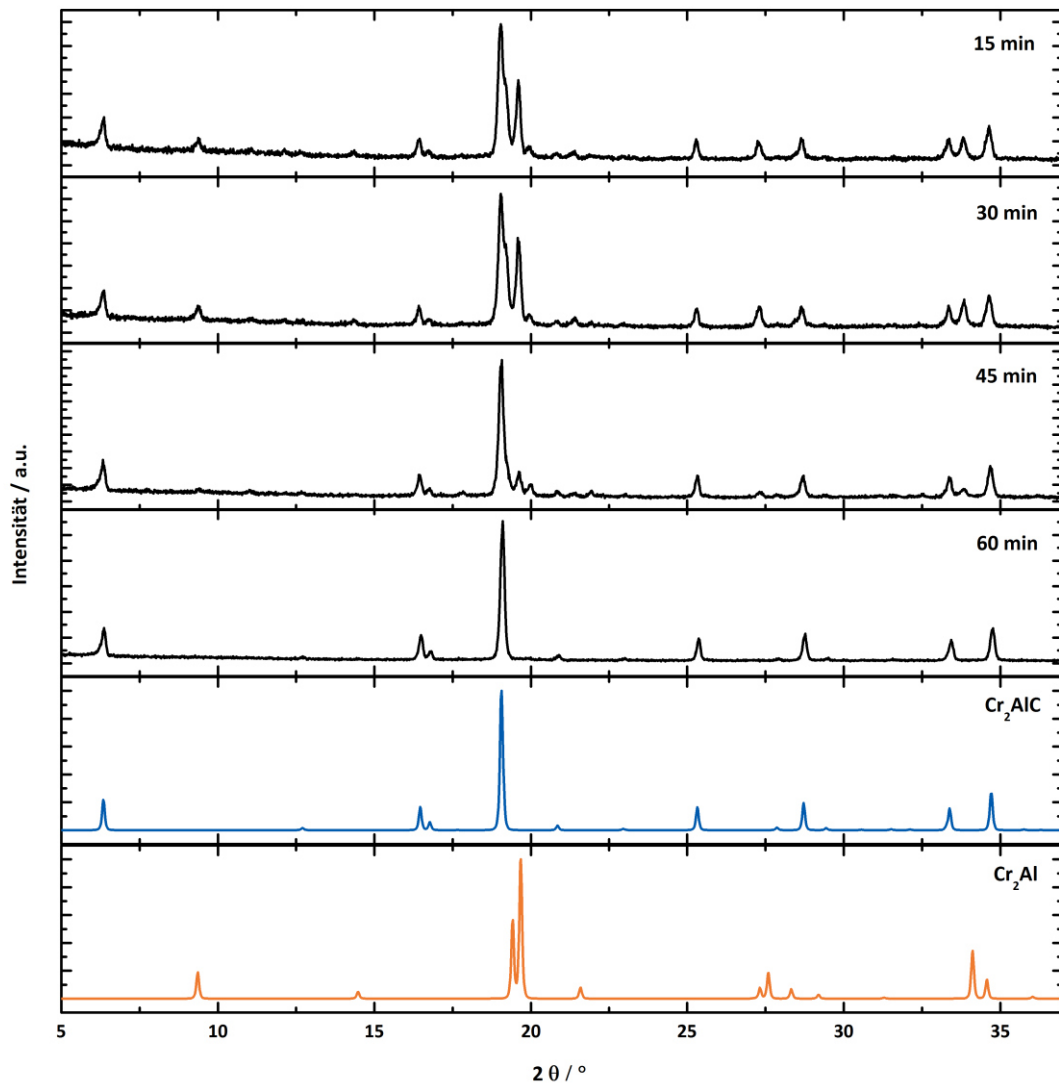


Abbildung 5.21: Röntgenpulverdiffraktogramme der Umsetzung von Cr_2Al mit C bei unterschiedlichen Reaktionszeiten sowie die Literaturdaten für Cr_2Al (orange) ^[92] und Cr_2AlC (blau) ^[29].

Für Cr_2AlC (aus Cr_2Al und C nach 60 min Reaktionszeit im Mikrowellen-Ofen) konnten Synchrotronpulverdiffraktionsdaten bei Raumtemperatur (22 °C (295 K)), 67 °C (340 K) und 127 °C (400 K) aufgenommen werden. Diese Temperaturen wurden ausgewählt, weil in den magnetischen Messungen (Kapitel 5.2.2.8) und in der DSC-Messung (Kapitel 5.2.2.6) ein Übergang bei 65 °C beobachtet worden war. Das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur bei Raumtemperatur ist in Abbildung 5.22 gezeigt. Diese Messung zeigt zwei zusätzliche Reflexe zwischen 5,6° und 6,4° (Ausschnitt in Abbildung 5.23). Alle anderen Reflexe können mit dem Strukturmodell von Cr_2AlC angepasst werden. Diese beiden Reflexe sind in den Daten oberhalb von 67 °C nicht mehr zu beobachten. Sie können auch nicht in den Pulverdiffraktogramme, die an Labordiffraktometern mit MoK_α -Strahlung aufgenommen wurden, beobachtet werden. Die Ursache des Auftretens dieser beiden

Reflexe konnte nicht geklärt werden. Verunreinigungen konnten durch mehrmaliges Messen, unterschiedlicher Proben in unterschiedlicher Polyimid-Kapillaren ausgeschlossen werden.

Alle Gitter- und Messparameter sind in Tabelle 5.19 zusammengefasst. Die verfeinerten Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von Cr_2AlC sind in Tabelle 5.20 zusammengefasst. Da Besetzungsfaktoren nahe eins erhalten wurden, wurden diese auf eins gesetzt.

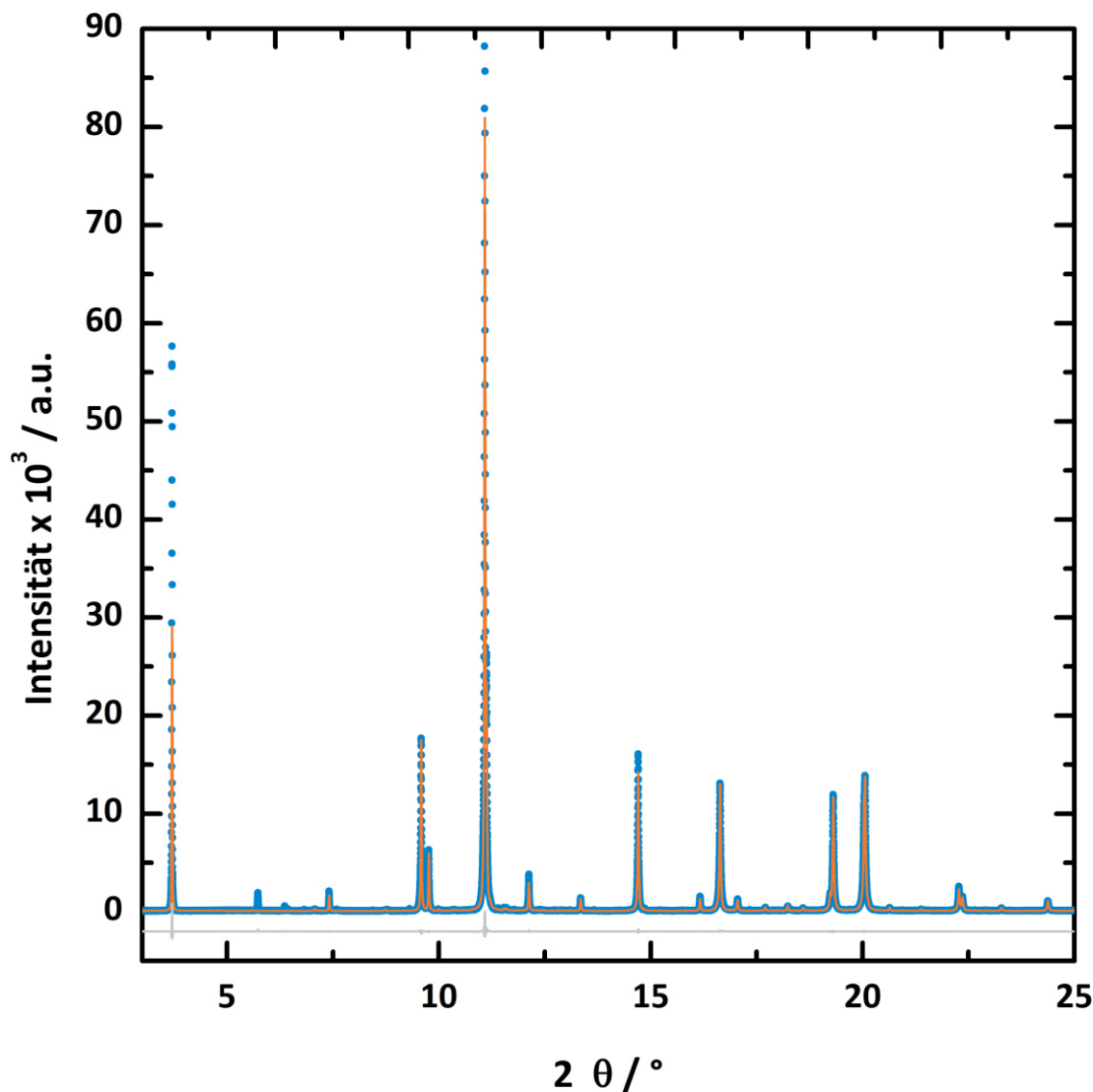


Abbildung 5.22: Rietveld-Anpassung des Synchrotronpulverdiffraktogramms ($\lambda=0,414159$; 22°C) von Cr_2AlC (blaue Punkte: Messung; orange: berechnet; grau: Differenzkurve).

Tabelle 5.19: Gitter- und Messparameter von Cr₂AlC, sowie Literaturwerte^[92].

	Cr ₂ AlC	Cr ₂ AlC	Cr ₂ AlC	Cr ₂ AlC ^[92]
Raumgruppe	<i>P6₃/mmc</i> (Nr. 194)			
Temperatur/K	295	340	400	-
Wellenlänge/Å	0,4145159	0,4145159	0,4145159	-
Gitterparameter <i>a</i>/nm	0,286224(1)	0,286342(1)	0,286510(1)	0,286
Gitterparameter <i>c</i>/nm	1,281574(4)	1,282126(9)	1,282885(9)	1,28
R_{exp}	5,01	4,51	4,62	-
R_{wp}	13,76	17,37	17,98	-
R_p	10,56	11,82	12,39	-
GOF	2,74	3,85	3,9	-

Tabelle 5.20: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von Cr₂AlC, sowie Literaturdaten ^[92].

Atom	Wyckoff-Lage	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
Cr₂AlC (22°C)						
Cr	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,08552(2)	1	0,8061(4)
Al	2 <i>d</i>	1/3	2/3	0,75	1	0,8015(7)
C	2 <i>a</i>	0	0	0	1	0,6421(3)
Cr₂AlC (67°C)						
Cr	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,08507(3)	1	0,7529(6)
Al	2 <i>d</i>	1/3	2/3	0,75	1	0,9807(7)
C	2 <i>a</i>	0	0	0	1	0,2191(5)
Cr₂AlC (127°C)						
Cr	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,08507(3)	1	0,6314(7)
Al	2 <i>d</i>	1/3	2/3	0,75	1	1,0600(1)
C	2 <i>a</i>	0	0	0	1	0,1796(6)
Cr₂AlC ^[92]						
Cr	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,086	1	-
Al	2 <i>d</i>	1/3	2/3	0,75	1	-
C	2 <i>a</i>	0	0	0	1	-

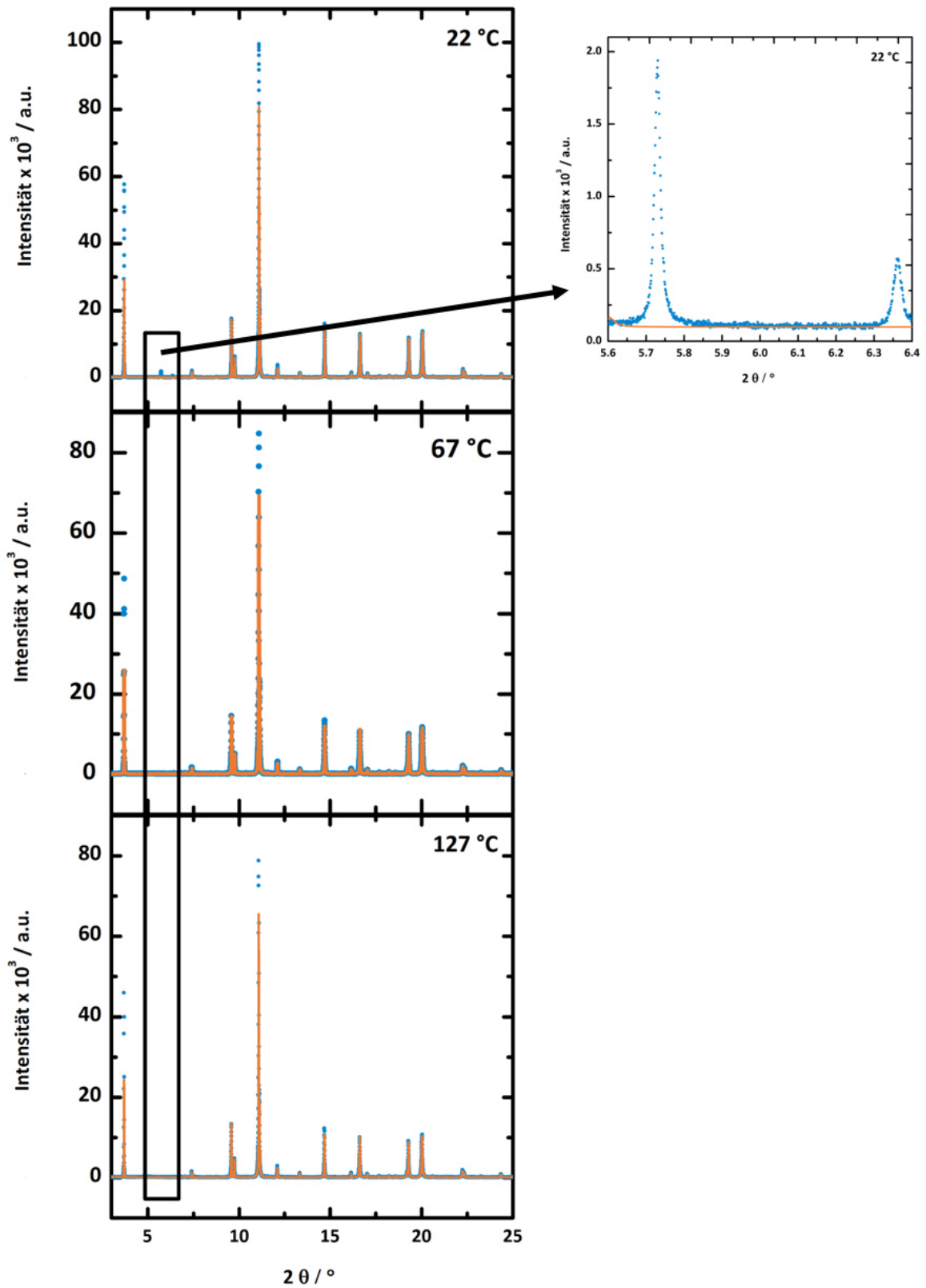


Abbildung 5.23: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung der Synchrotronröntgenbeugungsdaten bei 22 °C, 67 °C und 127 °C (blaue Punkte: Messung; orange: berechnet; grau: Differenzkurve). Der Kasten hebt die beiden zusätzlichen Reflexe bei 22 °C hervor, die nicht mit der bekannten Struktur von Cr_2AlC angepasst werden können.

5.2.2.5 Elektronenstrahlmikroanalyse

Um Aufschluss über die Homogenität der Proben zu erhalten, wurden Elektronenstrahlmikroanalysen durchgeführt. Ein Ergebnis ist in Abbildung 5.24 dargestellt. Der untersuchte Bereich hatte eine Größe von $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$. Es zeigte sich, dass es aluminiumreiche Bereiche in der Probe gibt (blaue Bereiche in der grünen Matrix). Diese können auch im Verteilungsbild von Cr als schwarze Bereiche und im Al-Verteilungsbild als weiße Bereiche wahrgenommen werden. Punktanalysen zeigten, dass es sich bei den aluminiumreichen Bereichen um Cr_5Al_8 handelt. Die Elektronenstrahlmikroanalysen zeigen, dass neben Cr_2AlC auch Cr_5Al_8 vorliegt. Cr_5Al_8 konnte in den Röntgendiffraktionsdaten nicht detektiert werden.

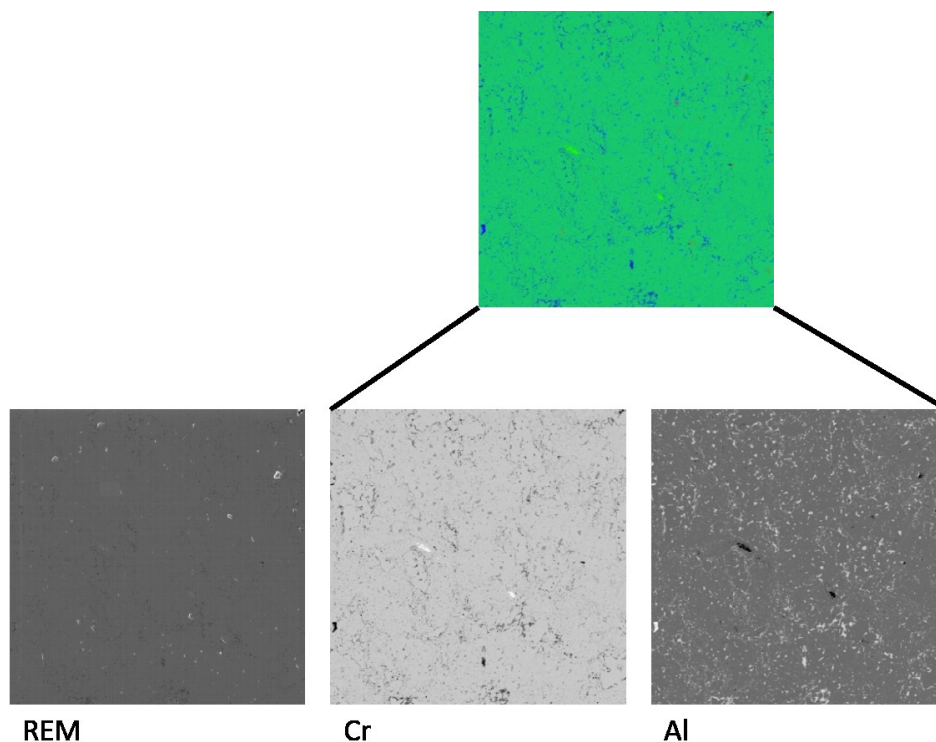


Abbildung 5.24: EPMA-Analyse von Cr_2AlC . Gezeigt ist außerdem das REM-Bild der Probe sowie ein Cr- und ein Al-Verteilungsbild. Der untersuchte Bereich hatte eine Größe von $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$.

5.2.2.6 Dynamische Differenzkalorimetrie

Um die bei den magnetischen Messungen (siehe Kapitel 5.2.2.8) beobachtete Phasenumwandlung aufzuklären, wurde eine kalorimetrische Untersuchung an Cr_2AlC durchgeführt. Hierzu wurden $4,2\ \text{mg}$ pulverförmiges Cr_2AlC in einem Korund-Tiegel mit einer Heizrate von $10\ \text{°C}/\text{min}$ wie folgt geheizt: $20\ \text{°C} \rightarrow 130\ \text{°C} \rightarrow -150\ \text{°C} \rightarrow 130\ \text{°C} \rightarrow -150\ \text{°C} \rightarrow 20\ \text{°C}$. Die DSC-Messung ist in Abbildung 5.25 gezeigt. Bei einer Temperatur von $72\ \text{°C}$ ($345\ \text{K}$) tritt eine reversible Umwandlung auf. Diese Temperatur ist in guter Übereinstimmung mit dem bei den magnetischen Messungen beobachteten Effekt.

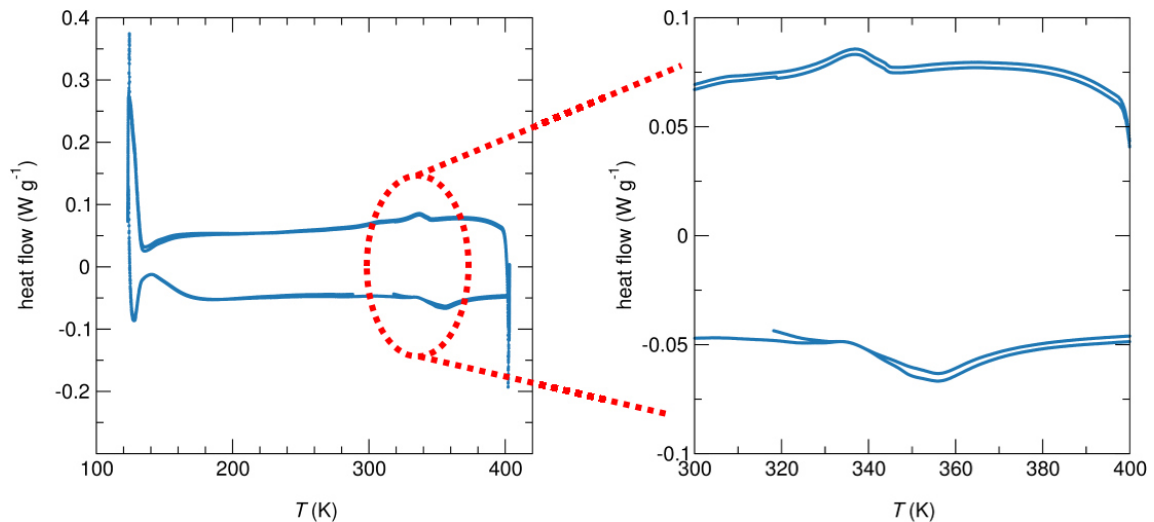


Abbildung 5.25: DSC-Messung in einem Temperaturbereich von -150 °C bis 130 °C (links), sowie ein Ausschnitt, der den Bereich der Phasenumwandlung vergrößert (rechts).

5.2.2.7 Transmissionselektronenmikroskopie

Um weitere Hinweise auf mögliche Ursachen für die beiden zusätzlichen Reflexe, die in den aufgenommenen Synchrotron-Datensätzen bei Raumtemperatur beobachtet worden waren, zu erlangen, wurden TEM-Untersuchungen an Cr_2AlC durchgeführt.

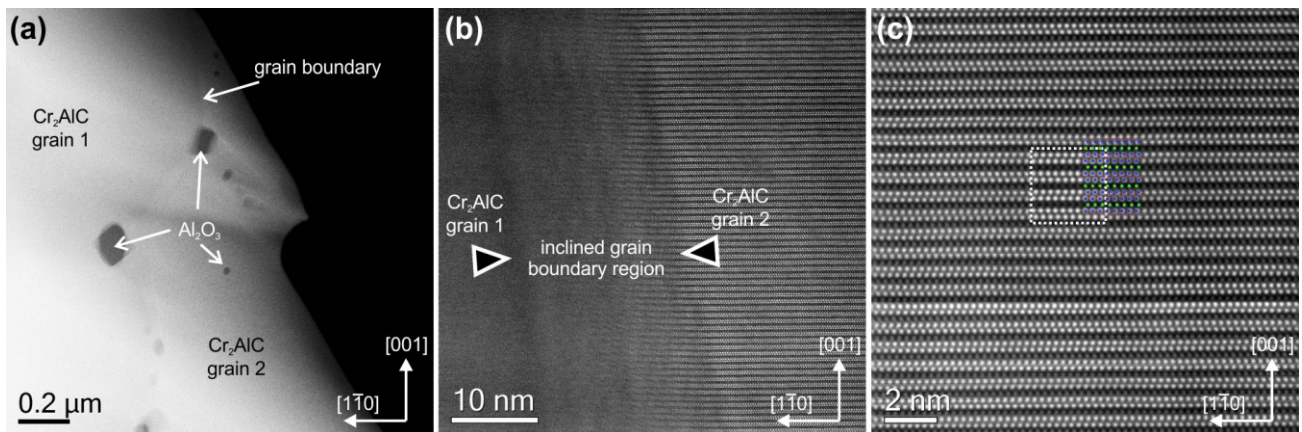


Abbildung 5.26: STEM-HAADF Bilder von zwei Cr_2AlC Körnern und Al_2O_3 Ausscheidungen. (a) STEM-HAADF Bild mit geringerer Vergrößerung. Atomar aufgelöstes STEM-HAADF Bild von der Grenzfläche zwischen Korn 1 und Korn 2 (b) Der Inset in (c) zeigt ein simuliertes STEM-HAADF Bild von Cr_2AlC orientiert in die $[11-20]$ -Zonenachse. Ein Atommodell (rot: Kohlenstoff; grün: Aluminium; blau: Chrom) ist überlagert.

Abbildung 5.26 (a) zeigt ein STEM-HAADF-Bild von zwei Cr_2AlC -Kristalliten mit geringer Vergrößerung (heller Kontrast) und mehrere Al_2O_3 Ausscheidungen (dunkler Kontrast). Die Probe war so orientiert, dass das Cr_2AlC -Kristallit (Grain 2) entlang der $[11-20]$ Zonenachse orientiert ist und dass die c -Achse von Cr_2AlC nach oben zeigt. Größere Al_2O_3 -Ausscheidungen, mit einem Durchmesser von etwa 150 nm, werden vorzugsweise an der Korngrenze gefunden, während kleinere (Durchmesser etwa 30 nm)

innerhalb des Cr_2AlC -Kristallits gefunden werden. Diese Ausscheidungen beugen inkohärent oder bestenfalls teilweise kohärent in Bezug auf die Cr_2AlC -Matrix (Abbildung 5.27(c) und (d)). Das Auftreten dieser Al_2O_3 -Ausscheidungen kann mit Hilfe von Ellingham-Diagrammen erklärt werden, d.h. wenn Sauerstoff während des Sinterprozesses vorhanden ist, reagiert dieser mit Aluminium zu Aluminiumoxid aufgrund der geringeren Freien Gibbs Energie von Aluminiumoxid gegenüber Chromoxid zu Aluminiumoxid [3]. Die Korngrenze zwischen den Cr_2AlC -Kristalliten 1 und 2 ist in Abbildung 5.26 angedeutet. Die einzelnen Körner sind einkristallin, wie aus Abbildung 5.26 (c) sowie aus Abbildung 5.27 (f) ersichtlich ist. Das experimentelle Bild in $[11\text{-}20]$ -Zonenachsenorientierung lässt sich mit einem simulierten STEM-HAADF-Bild in Übereinstimmung bringen. In dieser Region und Orientierung wurden weder Versetzungen noch Stapelfehler beobachtet. Jedoch konnten Versetzungen in anderen Bereichen der Probe beobachtet werden (Abbildung 5.27 (e)).

Abbildung 5.28 zeigt ein STEM-HAADF-Bild, in welchem der für die EELS-Analyse verwendete Bereich durch ein weißes Rechteck gekennzeichnet ist. Das gelbe Quadrat wurde für die Driftkorrektur verwendet. Abbildung 5.28 (b) bis (d) sind die Elementverteilungsbilder, die aus der EELS-Analyse extrahiert wurden. Der Untergrund, wurde für Al-L_{2,3}, Cr-L_{2,3} bzw. O-K korrigiert. Abbildung 5.28 (e) ist eine RGB-Bild, das aus den einzelnen Verteilungsbildern erzeugt wurde, indem Al-L_{2,3}, Cr-L_{2,3} und O-K die Farben rot, grün und blau zugeordnet wurden. Die Ausscheidung kann so als Aluminiumoxid identifiziert werden. Ferner wurde ein EELS-Spektrum aus der EELS-Analyse im Zentrum der Ausscheidung extrahiert und quantifiziert, um die Zusammensetzung des Partikels zu erhalten. Es wurden $34,51 \pm 4,91$ at-% Aluminium und $65,49 \pm 0,00$ at-% Sauerstoff gefunden. Dies entspricht im Rahmen des Fehler Al_2O_3 (Al: 40 at-%, O: 60 at-%). EDX-Linienprofile über einzelne Al_2O_3 Ausscheidungen an den Cr_2AlC Korngrenzen (Abbildung 5.29), zeigen eine Erhöhung des Al-Gehaltes und eine Abnahme des Cr-Gehalts, dies stimmt mit den EELS-Daten überein. Das O-K-Signal war aufgrund einer Überlappung mit der Cr-L-Kante nicht zugänglich. Das C-K-Signal war sowohl in der EDX als auch in der EELS aufgrund von Kohlenstoffverunreinigungen trotz sorgfältiger Probenvorbereitung und Datenerfassung verzerrt.

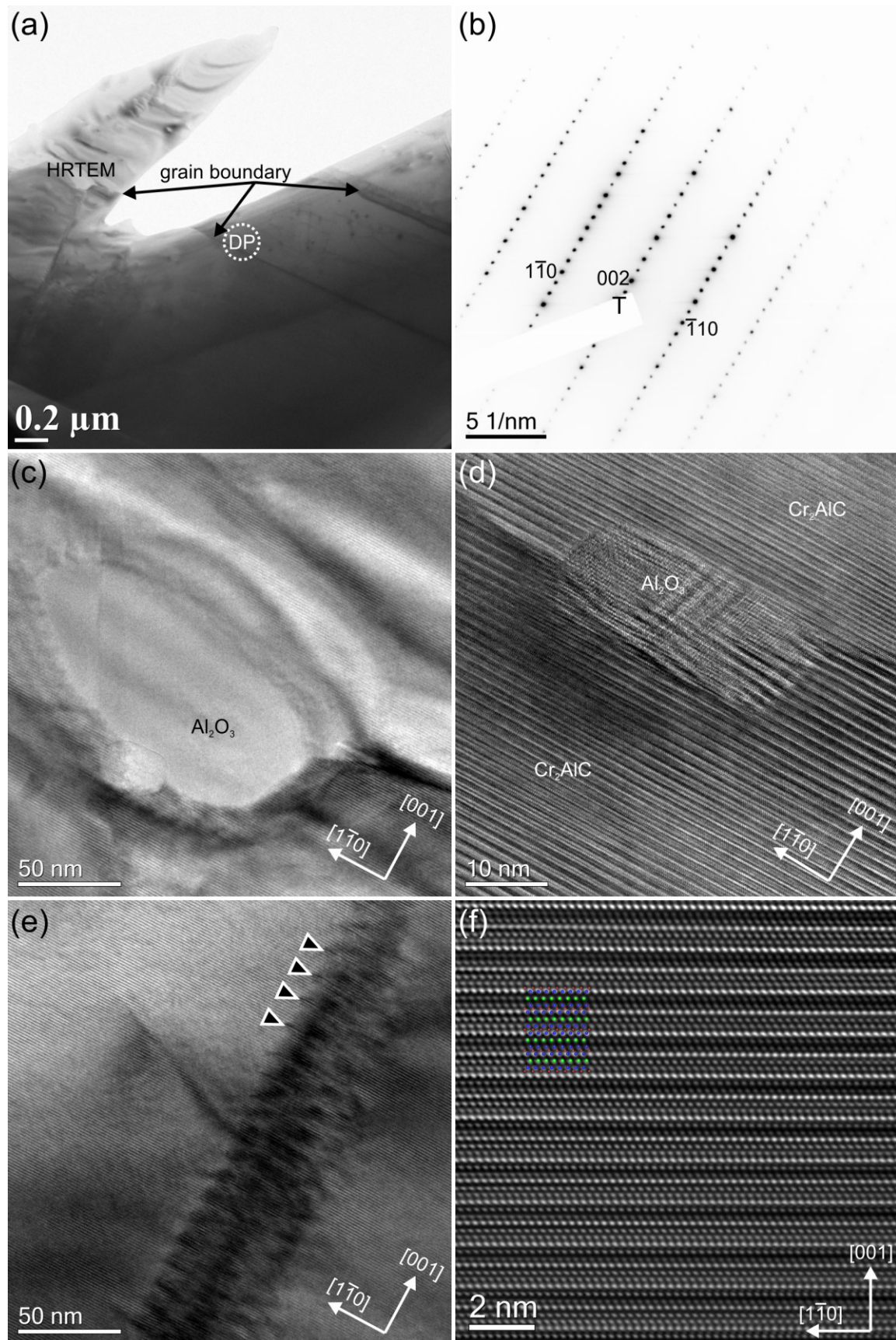


Abbildung 5.27: (a) Hellfeld-TEM-Bild. (b) Beugungsbild des in (a) ausgewählten Bereichs. (c) Hellfeld-TEM-Bild einer Al_2O_3 Ausscheidung an der Grenzfläche in hoher Auflösung. (d) Hochaufgelöstes Phasenkontrast Bild einer Al_2O_3 -Ausscheidung an der Grenzfläche, (e) mehrere Korngrenzenversetzungen mit ihren entsprechenden Dehnungsfeldern (einige exemplarisch durch die Dreiecke markiert) und (f) hochaufgelöste Cr_2AlC -Matrix, mit überlagertem Atommodell.

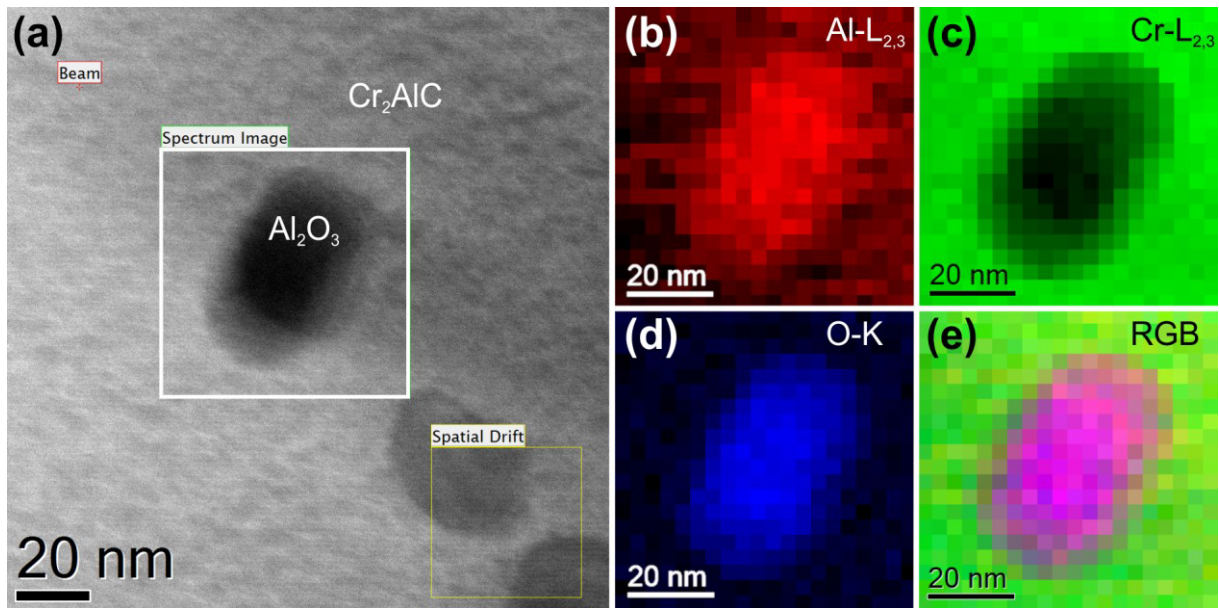


Abbildung 5.28: STEM-HAADF-Bild und EELS-Mapping einer Al_2O_3 -Ausscheidung. (a) STEM-HAADF-Bild in dem der Bereich des EELS-Mappings durch einen Kasten gekennzeichnet ist. Element-Verteilung für Al-L_{2,3} (b), Cr-L_{2,3} (c), and O-K (d). (e) RGB-Bild (rot: Al-L_{2,3}, grün: Cr-L_{2,3}, blau: O-K).

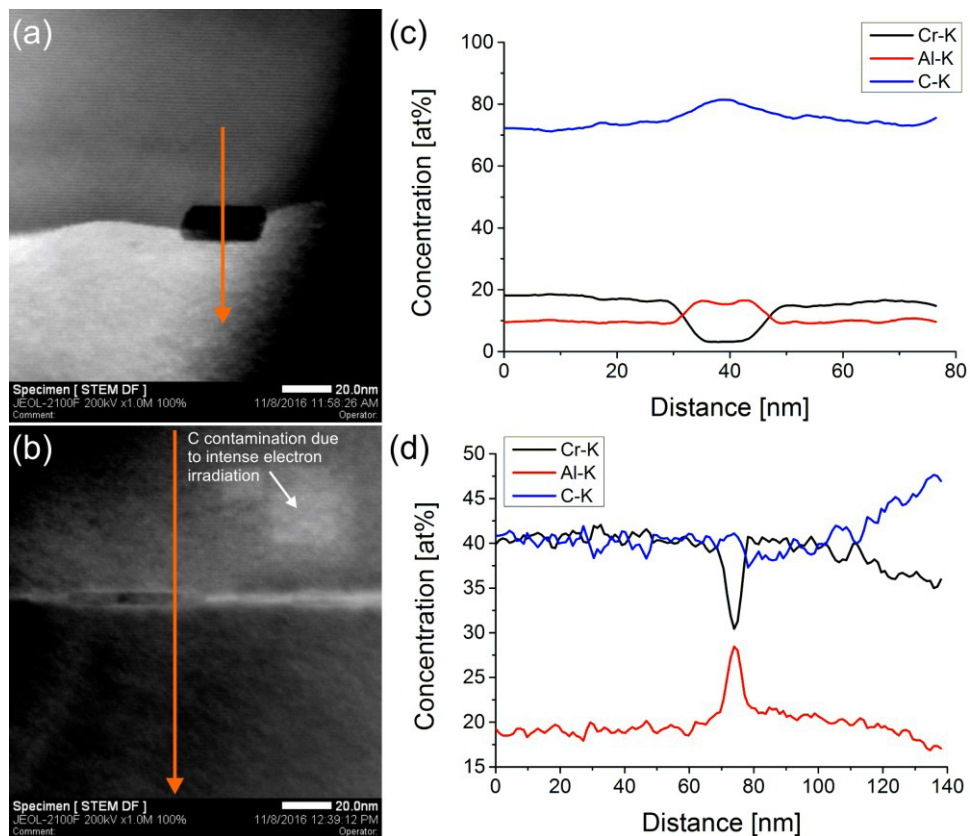


Abbildung 5.29: (a) und (b) STEM-ADF-Bilder einer Al_2O_3 Ausscheidung an einer Korngrenze. (c) und (d) Linienprofile, die über energiedispersive Röntgenanalyse entlang des orangenen Pfeils in (a) bzw. (b) gewonnen wurden.

Des Weiteren wurden in situ-TEM-Untersuchungen an einer Probe unter Temperaturbehandlung durchgeführt. Abbildung 5.30 zeigt Beugungsbilder eines Cr_2AlC Kristalls, welcher entlang der [210] Zonenachse orientiert ist und bei Raumtemperatur, 50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C und 100 °C untersucht wurde. Der sternförmige Kontrast sind sogenannte Kikuchi-Linien, die durch die Mehrfachstreuung der Elektronen entstehen. In Abbildung 5.31 ist das Linienprofil entlang [001] bei 40 °C und bei 100 °C dargestellt. Es können keine zusätzlichen Reflexe oder fehlende Reflexen beobachtet werden.

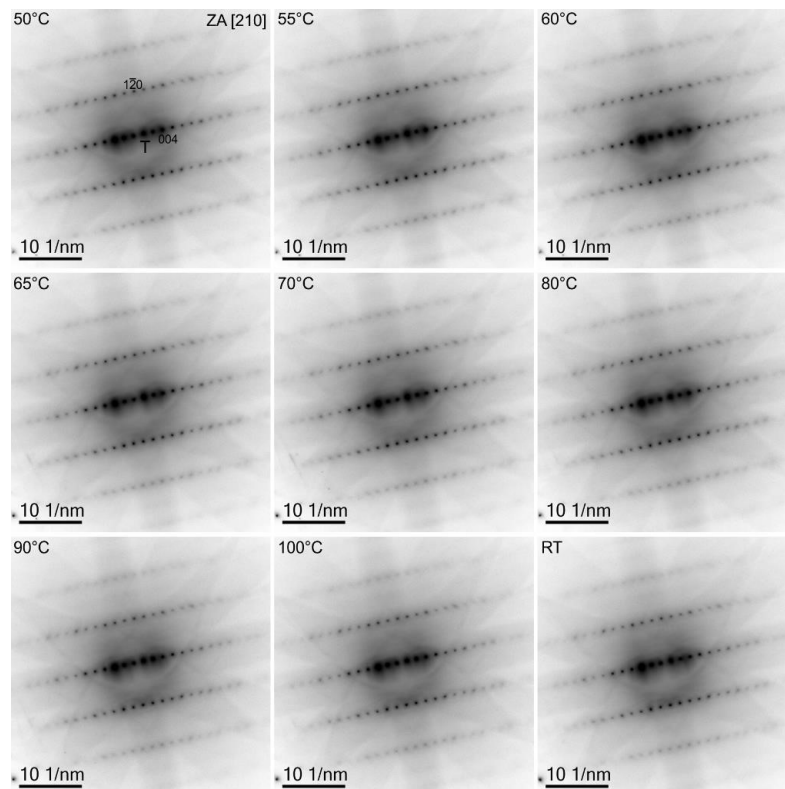


Abbildung 5.30: Beugungsbilder eines Cr_2AlC -Kristallits, welcher entlang der [210]-Zonenachse orientiert ist (verschiedene Temperaturen).

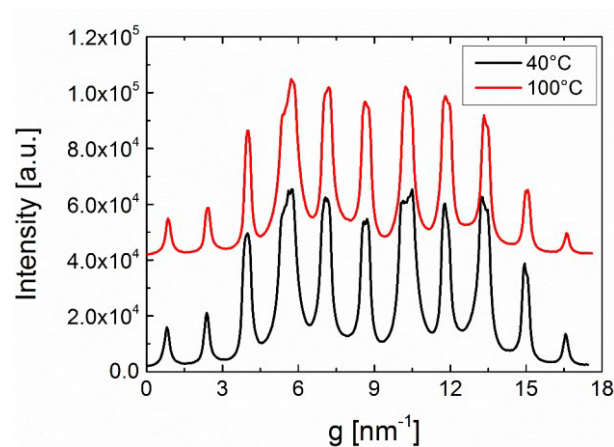


Abbildung 5.31: Linienprofil entlang [001].

Abbildung 5.32 zeigt Beugungsbilder eines Cr_2AlC Kristalls, welcher entlang der $[110]$ Zonenachse orientiert ist, sowie die zugehörigen Linienprofile entlang $[001]$ bei Raumtemperatur, 150°C , 250°C und 50°C . Auch entlang dieser Orientierung können keine zusätzlichen oder fehlenden Reflexe beobachtet werden. Das Aufspalten der Reflexe im Linienprofil ist höchstwahrscheinlich nur ein Artefakt.

Die TEM-Untersuchungen lassen keine Aussage über eine strukturelle Phasenumwandlung zu.

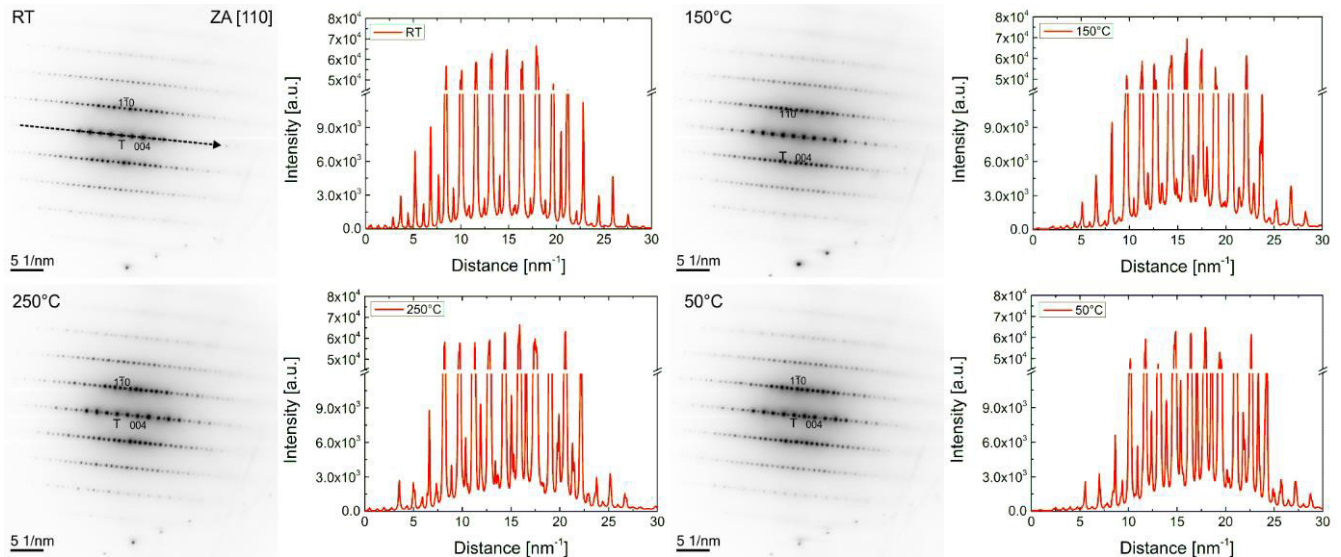


Abbildung 5.32: Beugungsbilder eines Cr_2AlC -Kristalls, welcher entlang der $[110]$ -Zonenachse orientiert ist (verschiedene Temperaturen), und zugehörige Linienprofile entlang $[001]$.

5.2.2.8 Magnetische Charakterisierung mittels Superconducting Quantum Interference Device und Vibrating Sample Magnetometer

Die magnetischen Eigenschaften wurden temperaturabhängig mittels eines SQUID-Magnetometers (Quantum Design 5XL MPMS) gemessen. Ein Stück der verdichteten Probe wurde hierzu in einer Polypropylenkapsel ohne angelegtes Magnetfeld auf 5 K abgekühlt. Es wurde ein Magnetfeld von 20 Oe angelegt, und von 2 K bis 400 K eine ZFC-Magnetisierung als Funktion der Temperatur gemessen. Die FC-Magnetisierung als Funktion der Temperatur wurde zwischen 400 K und 2 K aufgezeichnet. Zusätzlich wurde die Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes zwischen -90 kOe und 90 kOe bei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung des Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS DynaCool), das mit einem VSM ausgestattet war, gemessen. Die Hystereseschleife wurde durch Messen der Magnetisierung von 0 kOe bis 90 kOe bis -90 kOe bis 90 kOe aufgezeichnet.

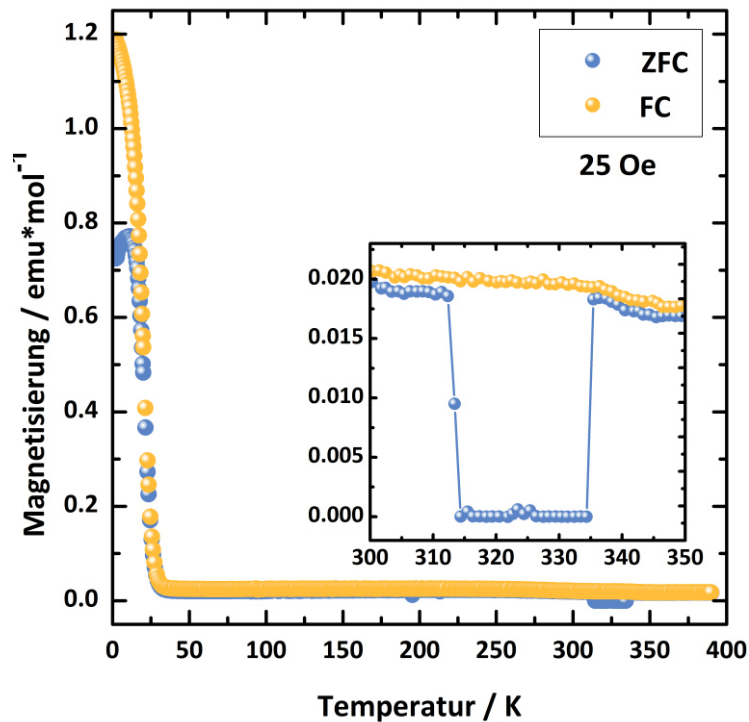


Abbildung 5.33: Temperaturabhängige Messung der Magnetisierung bei einem angelegten Feld von 25 Oe.

Abbildung 5.33 zeigt die Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen deutet sich ein magnetischer Phasenübergang an. Dieser ist durch den Unterschied in der ZFC- und FC-Kurve unterhalb von 40 K zu erkennen. Allerdings ist die Magnetisierung auch bei 2 K noch sehr klein ($0,005 \mu_B/\text{Cr}$ bei $H = 9 \text{ T}$). Dieses Verhalten ist charakteristisch für ferrimagnetische oder antiferromagnetische Materialien mit leicht verkanteten Spins. In einem Temperaturbereich zwischen 40 K und 400 K weist die Magnetisierung einen irregulären Temperaturverlauf auf. Auf den ersten Blick erscheint dieser Bereich paramagnetisch. Allerdings steigt die Magnetisierung zwischen 40 K und 200 K leicht an und fällt oberhalb 200 K wieder ab. Dies ist nicht im Einklang mit dem Curie-Gesetz. Oberhalb 335 K ist ein deutlicher, reproduzierbarer Knick im Kurvenverlauf zu erkennen. Dieser Knick in der Magnetisierung lässt einen Phasenübergang vermuten, der struktureller Natur ist. Dieser Phasenübergang muss in weiteren Arbeiten näher untersucht werden.

Die Magnetisierung als Funktion des Feldes ist in Abbildung 5.34 exemplarisch für 2 K und 300 K dargestellt. Bei 70 K, 300 K und 390 K zeigt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen Magnetisierung und angelegtem Feld. Dies ist im Einklang mit dem Verhalten von Paramagneten bei hoher Temperatur. Bei 2 K scheint die Magnetisierung in der Summe von zwei Teilen bestimmt zu sein. Der erste Teil nimmt bei kleiner Feldstärke rasch linear mit dem Feld zu. Bei $H = 1000 \text{ Oe}$ tritt Sättigung auf. Im zweiten Teil bei einem Feld größer 1000 Oe setzt sich ein linearer Verlauf mit geringerer Steigung bis zu $H = 9 \text{ T}$ fort. Der schnell gesättigte Teil könnte von einer ferromagnetischen Verunreinigung mit einer Curie-

Temperatur zwischen 2 K und 70 K stammen. Allerdings zeigen alle Messungen eine nahezu vernachlässigbare Hysterese, dies ist für ferromagnetische Materialien nicht üblich. Aber auch der ungesättigte Anteil zeigt nicht das erwartete Verhalten, da auch völlig unkorrelierte Spins bei niedrigen Temperaturen eine nicht-lineare Abhängigkeit zwischen Magnetisierung und Feld aufweisen sollten, wenn man durch hohe Magnetfelder dem gesättigten Zustand nahe kommt.

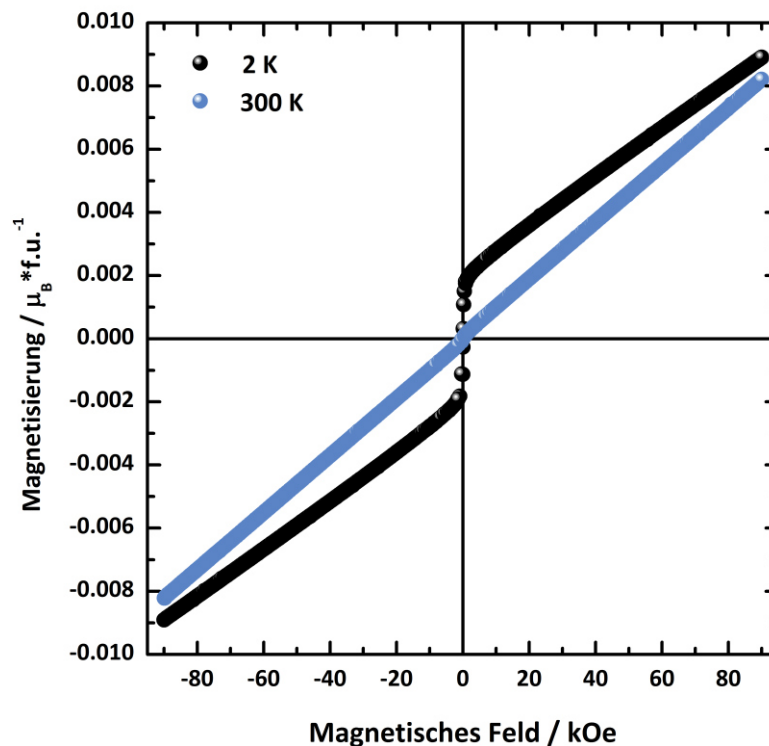


Abbildung 5.34: Feldabhängige Messung der Magnetisierung bei 2 K und 300 K.

Das magnetische Verhalten von Cr_2AlC ist demnach komplexer, als bisherige bereits publizierte Arbeiten an dieser Verbindung erwarten ließen. Mit den hier beschriebenen Messungen war es nicht möglich das interessante Verhalten von Cr_2AlC vollständig zu beschreiben. Selbst bei sehr hohen Feldern (9 T) erwies sich die Volumenmagnetisierung um ein Vielfaches kleiner als das mittels DFT-Rechnungen vorhergesagte ferromagnetische Moment. Ein antiferromagnetischer Grundzustand, möglicherweise mit leicht verkanteten Spins, so dass ein kleines Nettomoment vorliegt, würde die meisten Beobachtungen an Cr_2AlC beschreiben. Allerdings konnten in vorherigen Arbeiten, beispielsweise von Jaouen *et al.*^[117] keine magnetischen Reflexe in den Neutronendaten identifiziert werden. Der Magnetismus dieser MAX-Phase bedarf zur vollständigen Beschreibung noch weiterer detaillierter Untersuchungen.

5.2.2.9 Schlussfolgerung

Erstmals konnte Cr_2AlC aus Cr_2Al und C mittels suszeptorgestütztem Mikrowellen-Heizen und anschließendem Spark-Plasma-Sintern dargestellt werden. Synchrotronpulverdiffraktometrie und EPMA-Analysen zeigen, dass Cr_5Al_8 in kleinen Mengen als Nebenphase entstanden ist. Die magnetischen Messungen zeigen, dass das magnetische Verhalten von Cr_2AlC unerwartet komplex ist. Die Beobachtungen sind zum größten Teil im Einklang mit einem antiferromagnetischen Grundzustand. Es bedarf allerdings noch weiterer Untersuchungen, um den komplexen Magnetismus dieser Verbindung zu verstehen. Magnetische Messungen bei verschiedenen Temperaturen, sowie DSC-Messungen zeigen eine reversible Phasenumwandlung bei $\sim 65^\circ\text{C}$. Das Synchrotronpulverdiffraktogramm bei Raumtemperatur zeigt darüber hinaus zwei zusätzliche Reflexe ($5,6^\circ 2\theta$ und $6,4^\circ 2\theta$) die bei Temperaturen oberhalb von 67°C verschwinden. TEM-Untersuchungen zeigen einkristallines Cr_2AlC mit Stapelfehlern an den Korngrenzen. Außerdem konnten Ausscheidungen von Al_2O_3 mit Durchmessern von wenigen Nanometern detektiert werden. In situ-TEM-Untersuchungen zwischen Raumtemperatur und 250°C zeigten keine zusätzlichen Reflexe oder das Verschwinden von Reflexen. Der beobachtete Phasenübergang kann bisher nicht erklärt werden und bedarf weitere Untersuchungen.

5.2.3 $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$

5.2.3.1 Synthese im Mikrowellen-Ofen mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern

5.2.3.1.1 Synthese von $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Al}$

Chrompulver (-325 mesh, >99,5 %, Sigma Aldrich), Manganpulver (>99,5 %, -325 mesh, Sigma Aldrich), Aluminiumpulver (>99,97 %, -325 mesh, ChemPur) und Graphitpulver (>99,9999 %, 2-15 micron, Carbone of America) wurden in der Glove-Box im Verhältnis $\text{Cr}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{C} = 2-2x:2x:1,3:1$ mit $x=0,05;0,1;0,15;0,2$ homogenisiert und zu Tabletten gepresst (5 t, 30 s). Die erhaltenen Tabletten wurden in Quarzglasampullen überführt. Das Reaktionsgemisch in der evakuierten Quarzglasampulle wurde für 20 min bei 1000 W im Mikrowellen-Ofen zur Reaktion gebracht. Als Suszeptormaterial diente Aktivkohle (7 g). Anschließend wurden die Reaktionsprodukte im Isolationshaus auf Raumtemperatur abgekühlt. Die hellgrauen Produkte wurden an Luft gründlich zu einem feinen Pulver verrieben.

5.2.3.1.2 Umsetzung von $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Al}$ mit Kohlenstoff

$(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Al}$ und Graphitpulver (>99,9999 %, 2-15 micron, Carbone of America) wurden im Verhältnis $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Al}:\text{C} = 1:1$ gründlich homogenisiert und zu einer Tablette gepresst (5 t, 30 s). Die erhaltene Tablette wurde in eine Quarzglasampulle überführt. Das Reaktionsgemisch in der evakuierten Quarzglasampulle wurde für 60 min bei 1000 W im Mikrowellen-Ofen zur Reaktion gebracht. Als Suszeptormaterial diente Aktivkohle (7 g). Anschließend wurde das Reaktionsprodukt im Isolationshaus auf Raumtemperatur abgekühlt. Das schwarze Produkt wurde zu einem feinen Pulver verrieben. Das weitere Vorgehen erfolgte wie in Kapitel 5.2.2.3 beschrieben.

5.2.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die erhaltenen Produkte der Umsetzungen von Chrom, Mangan und Aluminium (Kapitel 5.2.3.1.1) wurde röntgenpulverdiffraktometrisch ($\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung) untersucht. Hierzu wurden die Pulver auf Acetatfolie präpariert. Die erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 5.35 gezeigt. Cr_2Al konnte erfolgreich mit Mn dotiert werden. Es konnten keine Nebenphasen beobachtet werden. Durch den Einbau von Mn-Atomen auf der Cr-Lage werden die Reflexe zu größeren $2-\theta$ -Werten verschoben (sichtbar durch rote Linie). Die Auftragung des Volumens der Elementarzelle (Abbildung 5.36) zeigt eine kleiner werdende Zelle. Der Gitterparameter a bleibt nahezu konstant, der Gitterparameter c verkürzt sich mit steigendem Mn-Gehalt (Tabelle 5.21). Es wird Vegard'sches Verhalten beobachtet.

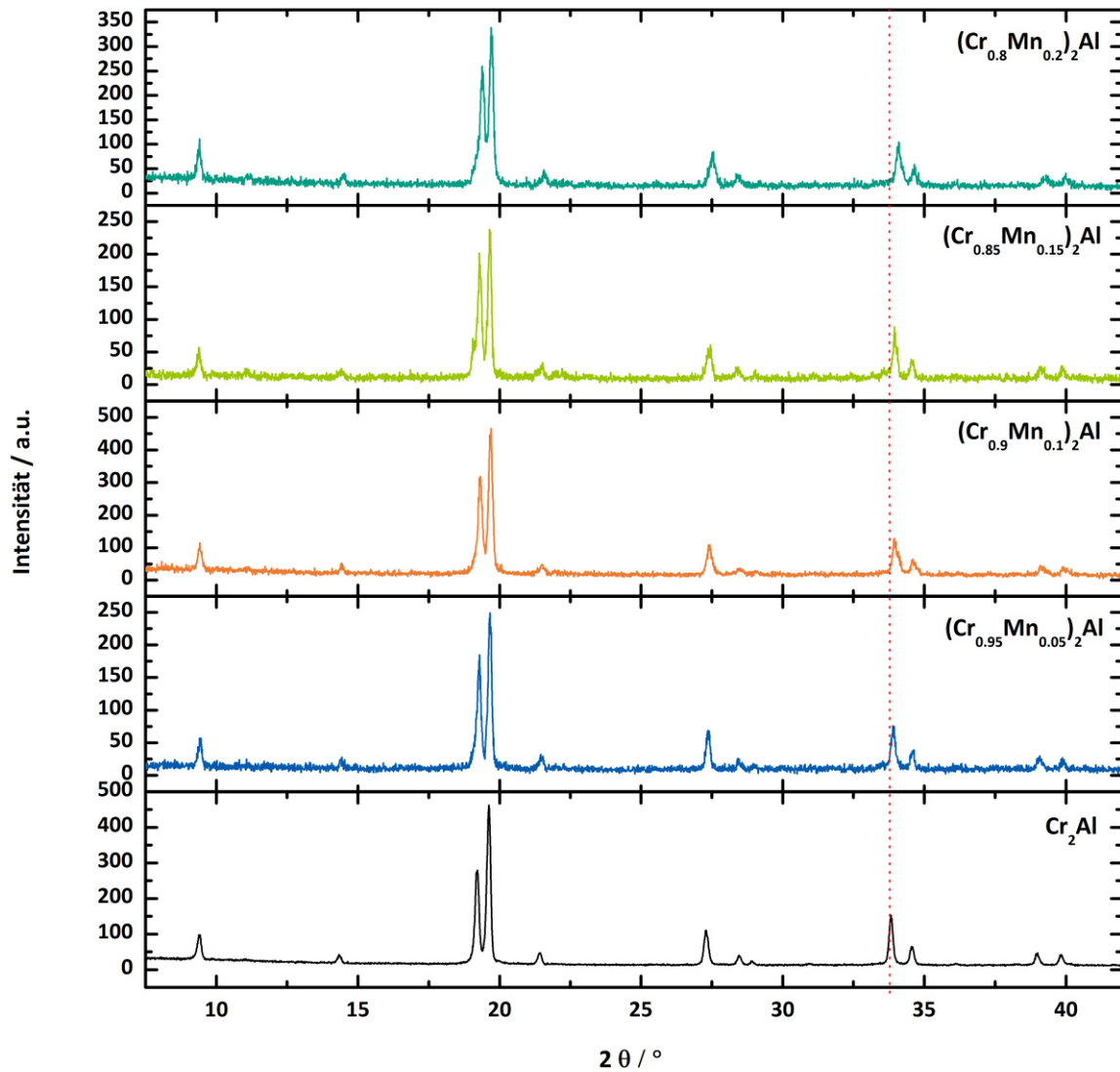


Abbildung 5.35: Röntgenpulverdiffraktogramme von $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Al}$.

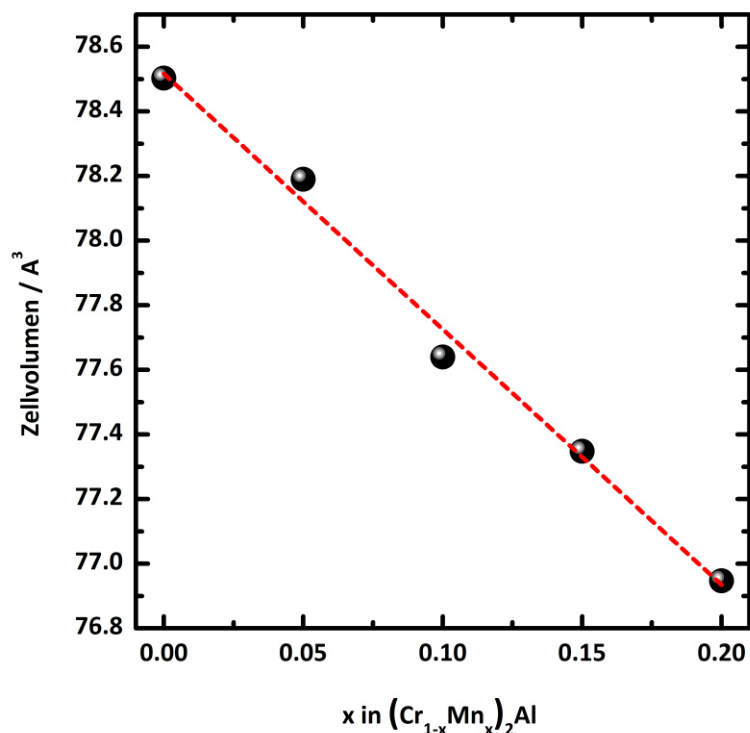


Abbildung 5.36: Zellvolumina in Abhängigkeit von der Mn-Konzentration in $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Al}$. Die Fehlerbalken sind kleiner als die Symbole.

Tabelle 5.21: Gitterparameter und Volumina der Elementarzelle von $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Al}$.

x	Gitterparameter a/nm	Gitterparameter c/nm	Zellvolumen/nm ³
0,05	0,3004(6)	0,8659(2)	0,07819(2)
0,1	0,2996(4)	0,8641(2)	0,07764(1)
0,15	0,2994(9)	0,8624(3)	0,07735(4)
0,2	0,2981(9)	0,8612(3)	0,07695(6)

Die Produkte der Umsetzung von $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Al}$ mit Kohlenstoff (Kapitel 5.2.3.1.2) wurden mittels Pulverdiffraktometrie (MoK α_1 -Strahlung und Synchrotron-Strahlung ($\lambda=0,414159 \text{ \AA}$)) charakterisiert. Die Reaktion von $(\text{Cr}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})_2\text{Al}$ führte nicht zur Bildung der gewünschten MAX-Phase. Die Rietveld-Anpassungen in Abbildung 5.37 zeigen, dass jedoch aus allen anderen eingesetzten $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Al}$ -Verbindungen MAX-Phasen erhalten wurden. Mit steigendem Mn-Gehalt nahm die Bildung von Nebenphasen (Cr_7C_3 und Cr_5Al_8) zu. Die Bildung des inversen Perowskits Mn_3AlC konnte, im Gegensatz zur Arbeit von Mockute *et al.*,^[120] nicht beobachtet werden. Die verfeinerten kristallographischen Daten sind in Tabelle 5.22 und Tabelle 5.23 zusammengefasst. Es wurde eine geringfügige Verkürzung des Gitterparameters a und eine Verlängerung des Gitterparameters c beobachtet. Hierbei handelt es sich aber um Abweichungen in der dritten Nachkommastelle. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Mockute

et al., die beschreiben, dass ein Einbau von Mn keinen Effekt auf die Gitterparameter habe.^[120] Dies konnte ebenfalls für dünne Schichten von $(\text{Cr}_{0,84}\text{Mn}_{0,16})_2\text{AlC}$ beobachtet werden.^[104] Die verfeinerten Besetzungsfaktoren lassen auf einen Einbau von Mn schließen. Da eine Aussage über den Einbau von Mn in Cr_2AlC über Beugungsmethoden nicht eindeutig möglich war, wurden an den Proben außerdem Elektronenstrahlmikroanalysen (EPMA) durchgeführt (siehe Kapitel 5.2.3.3).

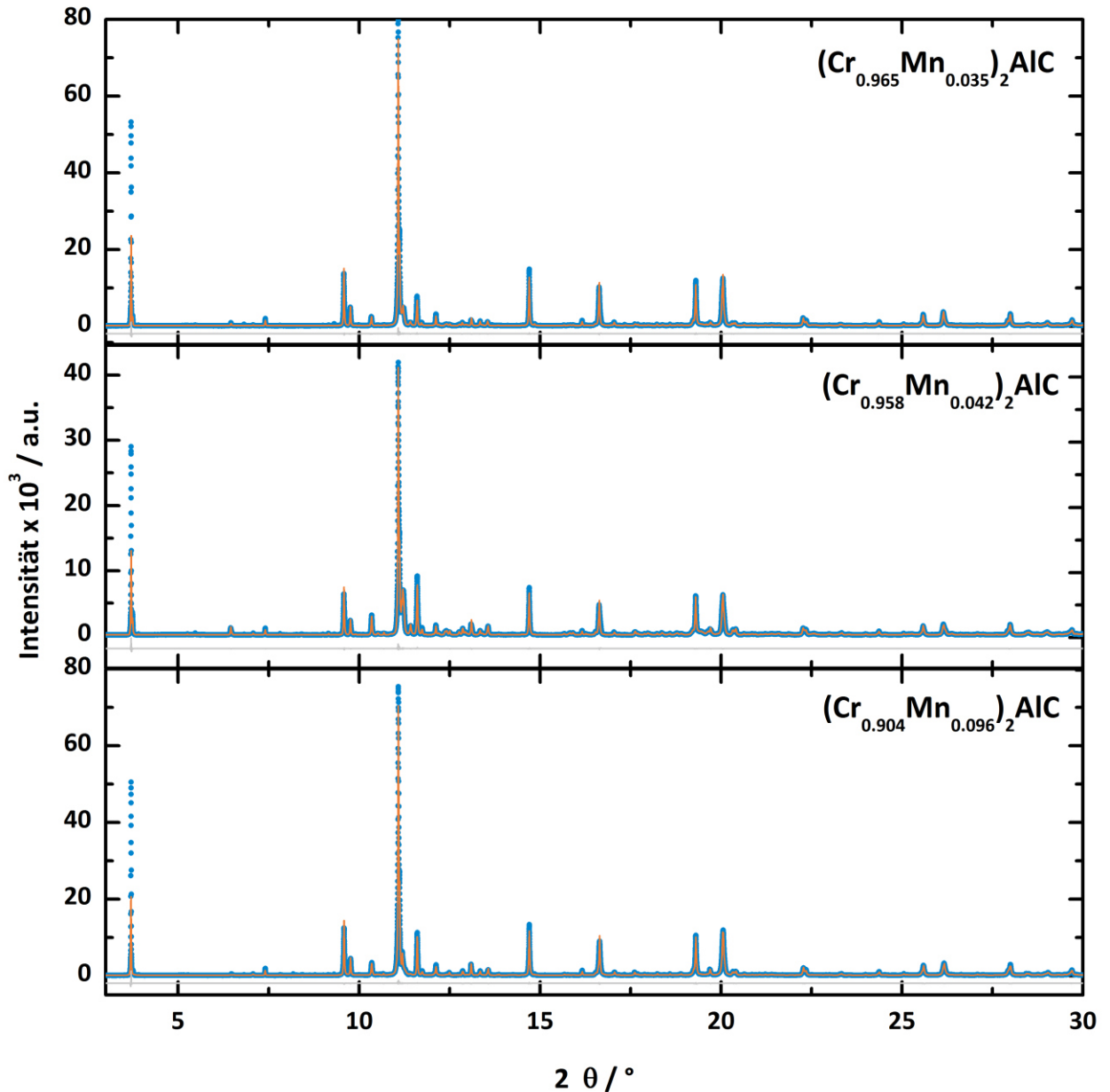


Abbildung 5.37: Rietveld-Anpassungen der Synchrotronpulverdiffraktionsdaten von $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ (blaue Punkte: Messung; orange: berechnet; grau: Differenzkurve). Die angegebenen Summenformeln zeigen die Zusammensetzung nach EPMA.

Tabelle 5.22: Gitter- und Messparameter von $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$.

	$(\text{Cr}_{0,965}\text{Mn}_{0,035})_2\text{AlC}$	$(\text{Cr}_{0,958}\text{Mn}_{0,042})_2\text{AlC}$	$(\text{Cr}_{0,904}\text{Mn}_{0,096})_2\text{AlC}$
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)		
Temperatur/K	295		
Wellenlänge/Å	0,4145159		
Gitterparameter a/nm	0,2862(2)	0,2862(2)	0,2861(2)
Gitterparameter c/nm	1,2817(1)	1,2821(2)	1,2821(1)
R_{exp}	3,97	4,56	3,93
R_{wp}	15,3	14,01	14,63
R_{p}	11,77	10,51	10,85
GOF	3,85	3,07	3,72

Tabelle 5.23: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$.

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
$(\text{Cr}_{0,965}\text{Mn}_{0,035})_2\text{AlC}$						
Cr	4f	1/3	2/3	0,0849(5)	0,96833(5)	0,5621(2)
Mn					0,03117(2)	
Al	2d	1/3	2/3	0,75	1	0,5261(5)
C	2a	0	0	0	1	0,2438(3)
$(\text{Cr}_{0,958}\text{Mn}_{0,042})_2\text{AlC}$						
Cr	4f	1/3	2/3	0,0847(9)	0,94571(5)	0,7294(2)
Mn					0,05429(5)	
Al	2d	1/3	2/3	0,75	1	0,6124(6)
C	2a	0	0	0	1	0,3926(4)
$(\text{Cr}_{0,904}\text{Mn}_{0,096})_2\text{AlC}$						
Cr	4f	1/3	2/3	0,0851(5)	0,8729(4)	0,7017(3)
Mn					0,1271(7)	
Al	2d	1/3	2/3	0,75	1	0,4192(5)
C	2a	0	0	0	1	0,2548(3)

5.2.3.3 Elektronenstrahlmikroanalyse

Um Aufschluss über die Homogenität der Proben und über die Menge von eingebautem Mn in Cr₂AlC zu erhalten, wurden Elektronenstrahlmikroanalysen durchgeführt. Der untersuchte Bereich hatte jeweils eine Größe von 500 μm x 500 μm. Die Abbildungen (Abbildung 5.38, Abbildung 5.39 und Abbildung 5.40) zeigen das Rasterelektronenbild, die Verteilungsbilder für Cr, Mn und Al, sowie ein generiertes farbiges Bild, welches die Zusammensetzung sichtbar macht. In allen drei Bildern sind die Farben grün (Matrix), hellgrün, pink und blau vertreten. Bei den grünen Bereichen handelt es sich um (Cr/Mn)₂AlC, die hellgrünen Bereiche stellen (Cr,Mn)₇C₃ dar, die pinken Bereiche (Cr,Mn)₅Al₈ und die blauen Bereiche sind poröse Bereiche. Die schwarzen Bereiche kommen durch Löcher bzw. Unebenheiten in der Probe zustande. Durch Punktmessungen in den einzelnen Bereichen konnte die genaue Zusammensetzung bestimmt werden. Es kann klar gezeigt werden, dass Mn in die Struktur von Cr₂AlC eingebaut wird. Außerdem steigt mit zunehmenden x in (Cr_{1-x}Mn_x)₂AlC auch der Gehalt an Mn in der MAX-Phase. Sichtbar ist in der Elektronenstrahlmikroanalyse auch, dass mit steigendem Mn-Gehalt der Anteil an Nebenphasen zunimmt. Die realen Werte für x in (Cr_{1-x}Mn_x)₂AlC sind 0,035; 0,042 und 0,096 anstatt 0,05; 0,1 und 0,15. Dies bedeutet, dass es mittels Mikrowellen-Heizen und Spark-Plasma-Sintern möglich ist maximal 5 at-% Mn in die Struktur von Cr₂AlC einzubauen. Dies sind 2 at-% mehr als bei Mockute *et al.*^[120] Die genaue Zusammensetzung aller Verbindungen ist in Tabelle 5.24 angegeben.

Tabelle 5.24 Zusammensetzung, bestimmt durch Punktmessungen in unterschiedlichen Bereichen.

theo. x in (Cr _{1-x} Mn _x) ₂ AlC	(Cr/Mn) ₂ AlC Matrix (grün)	(Cr,Mn) ₇ C ₃ Hellgrün	(Cr,Mn) ₅ Al ₈ Pink
0,05	(Cr _{0,965} Mn _{0,035}) ₂ Al _{1,034} C _{0,875}	Cr _{0,98} Mn _{0,01} C _{0,43}	Cr _{0,75} Mn _{0,25} Al _{1,24}
0,1	(Cr _{0,958} Mn _{0,042}) ₂ Al _{1,043} C _{0,849}	Cr _{0,98} Mn _{0,01} C _{0,42}	Cr _{0,74} Mn _{0,26} Al _{1,3}
0,15	(Cr _{0,904} Mn _{0,096}) ₂ Al _{1,034} C _{0,854}	Cr _{0,91} Mn _{0,07} C _{0,43}	Cr _{0,43} Mn _{0,57} Al _{0,81}

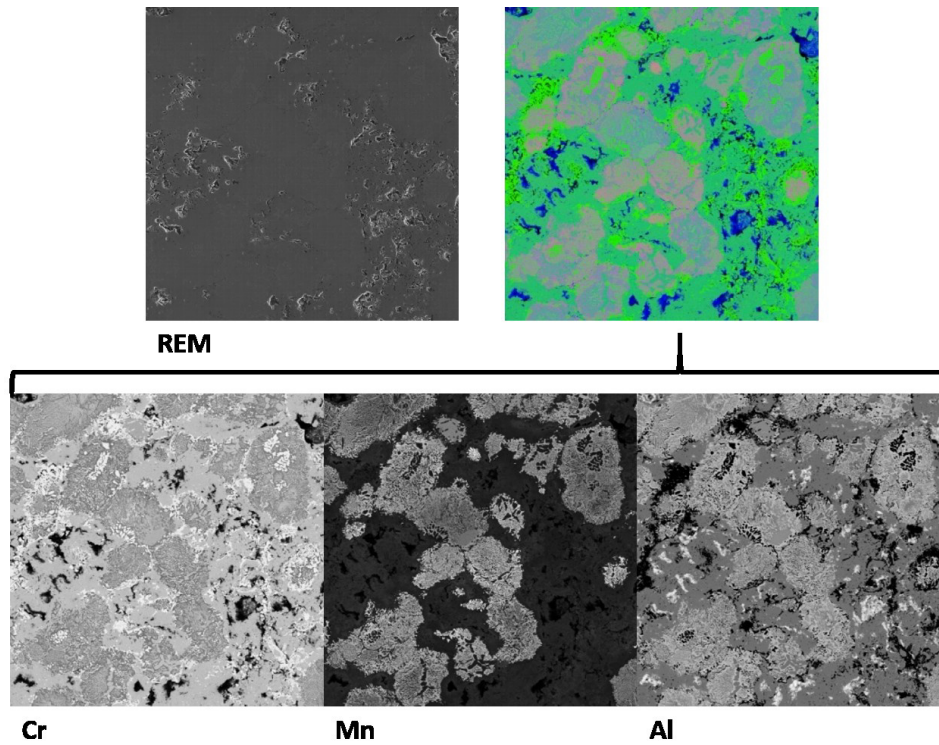


Abbildung 5.38: EPMA-Analyse von $(\text{Cr}_{0,965}\text{Mn}_{0,035})_2\text{AlC}$. Gezeigt ist außerdem das REM-Bild der Probe, sowie das Cr-, Mn- und Al-Verteilungsbild. Der untersuchte Bereich hatte eine Größe von $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$.

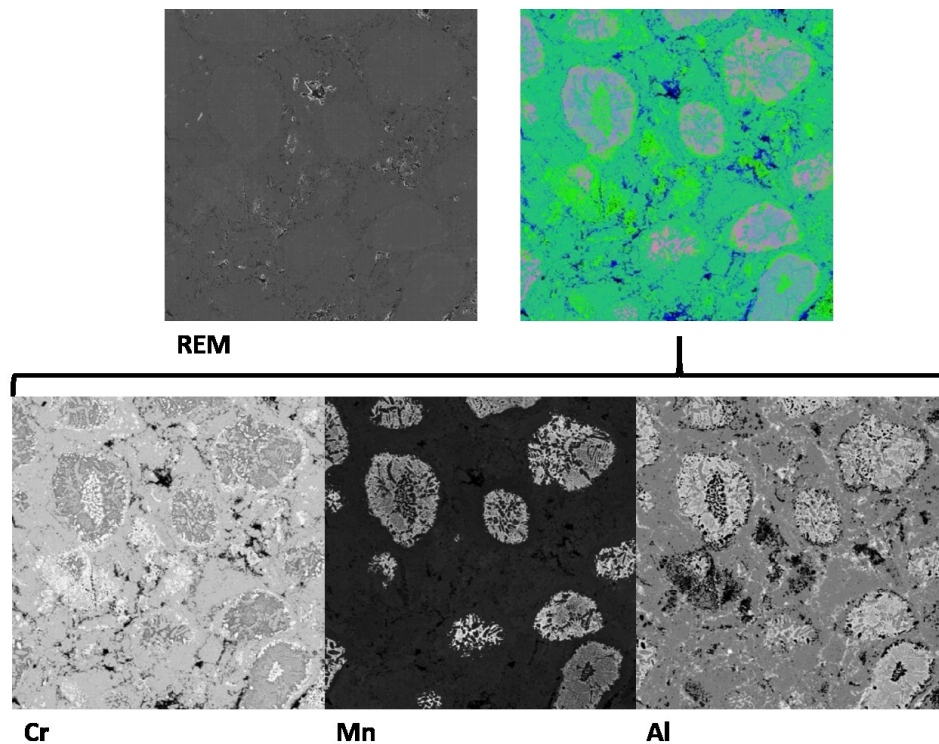


Abbildung 5.39: EPMA-Analyse von $(\text{Cr}_{0,958}\text{Mn}_{0,042})_2\text{AlC}$. Gezeigt ist außerdem das REM-Bild der Probe, sowie das Cr-, Mn- und Al-Verteilungsbild. Der untersuchte Bereich hatte eine Größe von $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$.

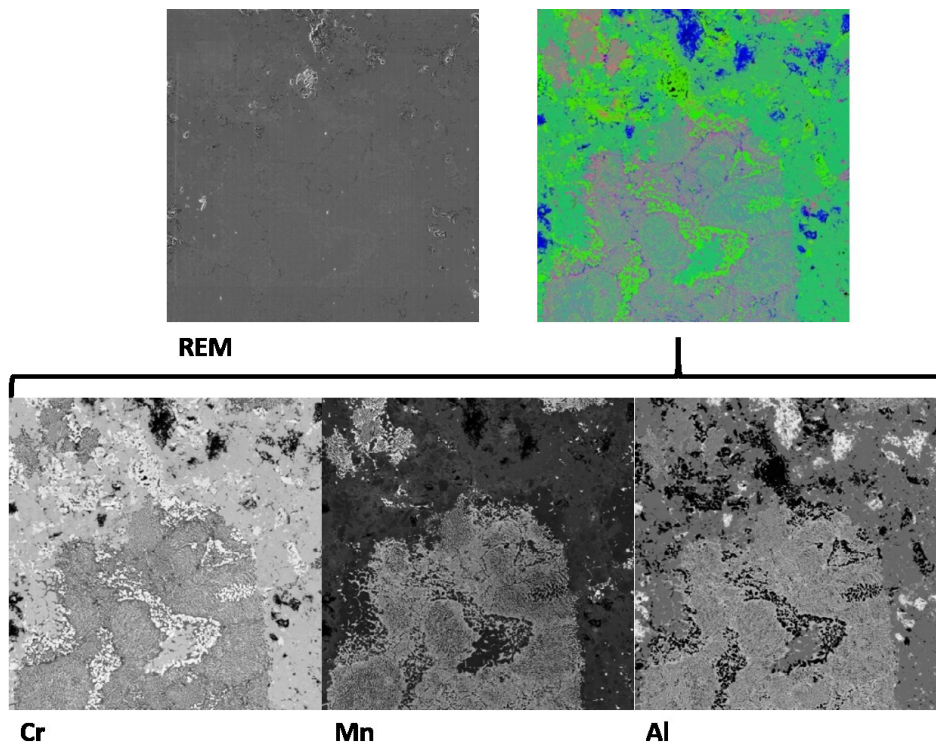


Abbildung 5.40: EPMA-Analyse von $(\text{Cr}_{0,904}\text{Mn}_{0,096})_2\text{AlC}$. Gezeigt ist außerdem das REM-Bild der Probe, sowie das Cr-, Mn- und Al-Verteilungsbild. Der untersuchte Bereich hatte eine Größe von $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$.

5.2.3.4 Magnetische Charakterisierung mittels Vibrating Sample Magnetometer

Die magnetischen Eigenschaften wurden temperaturabhängig und feldabhängig mittels eines Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS DynaCool), das mit einem VSM ausgestattet war, gemessen. Ein Stück der verdichteten Probe wurde in einer Polypropylenkapsel auf 5 K ohne angelegtes Magnetfeld abgekühlt. Es wurde ein Magnetfeld von 1000 Oe angelegt, und von 2 K bis 400 K eine ZFC-Magnetisierung als Funktion der Temperatur gemessen. Die FC-Magnetisierung als Funktion der Temperatur wurde von 400 K bis 2 K aufgezeichnet. Zusätzlich wurde die Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes zwischen -90 kOe und 90 kOe bei verschiedenen Temperaturen für jede Probe gemessen. Die Hystereseschleife wurde durch Messen der Magnetisierung bei einem Kehrfeld von 0 kOe bis 90 kOe bis -90 kOe bis 90 kOe aufgezeichnet.

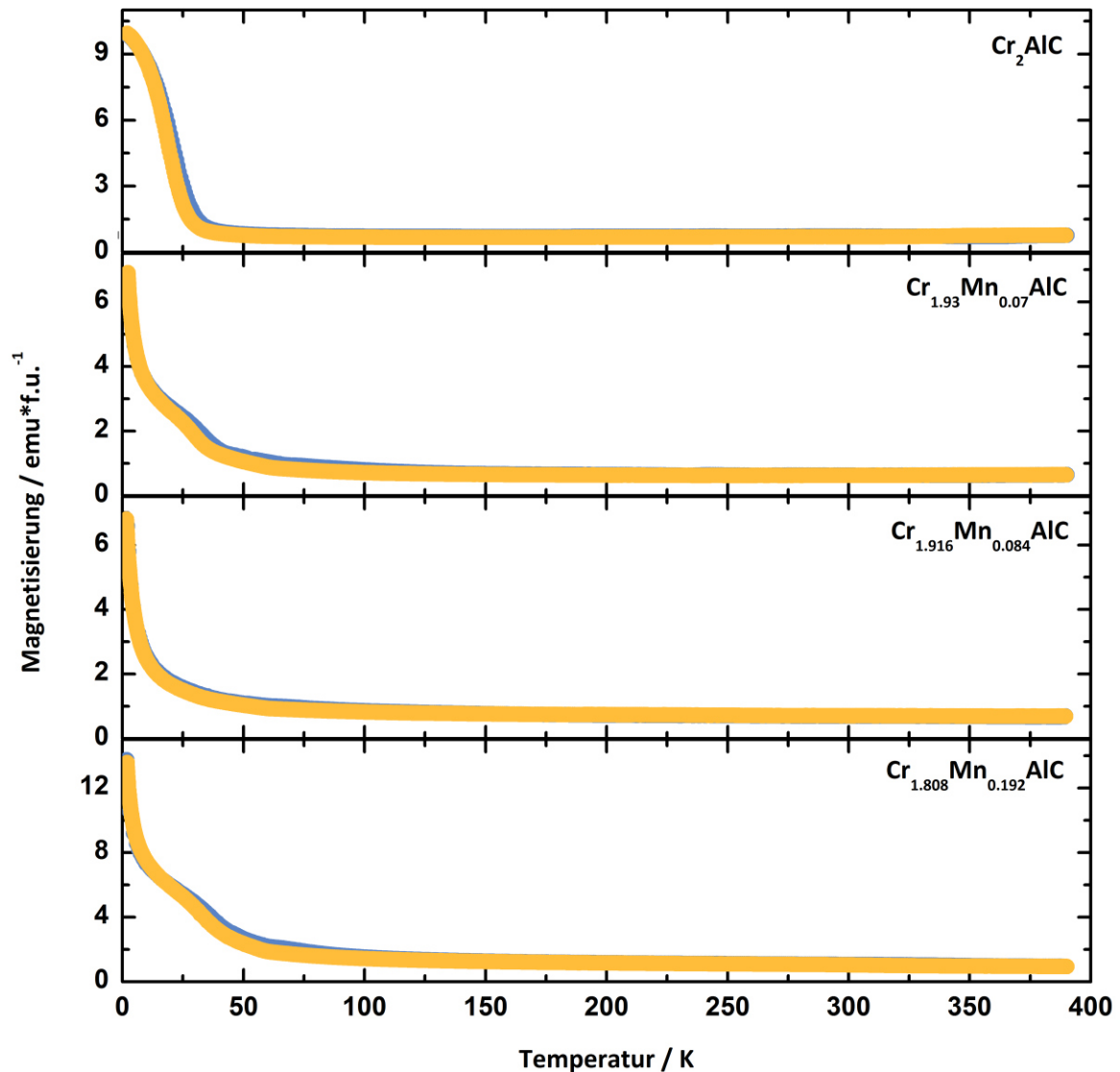


Abbildung 5.41: Temperaturabhängige Messungen der Magnetisierung für $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ bei einem angelegten Magnetfeld von 1000 Oe im Temperaturbereich zwischen 2 K und 390 K.

Abbildung 5.41 zeigt die Messungen von Cr_2AlC und drei Mn-dotierten Verbindungen. Die dotierten Verbindungen zeigen einen unterschiedlichen Kurvenverlauf, als Cr_2AlC . Es ist kein magnetischer Übergang um 40 K zu detektieren. Alle dotierten Verbindungen zeigen einen Knick in den Messungen. Dieser Knick um 25 K kann als antiferromagnetische Ordnungstemperatur interpretiert werden. Dies wird allerdings durch ein paramagnetisches Signal überlagert. Das paramagnetische Signal resultiert entweder von nicht kompensierten Spins an Defekten oder Korngrenzen oder von Verunreinigungen. Beide gekannten Erklärungen sind in Übereinstimmung mit den EPMA-Daten (siehe Kapitel 5.2.3.3). Die Messungen der Magnetisierung in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke sind in der Abbildung 5.42 und Abbildung 5.43 gezeigt. Bei einer Temperatur von 300 K ist eine lineare Abhängigkeit der Magnetisierung vom Feld erkennbar. Dies zeigt paramagnetisches Verhalten an. Mit steigendem Dotierungsgrad steigt auch die Magnetisierung. Bei einer Temperatur von 2 K zeigt sich eine

leichte Krümmung. Und die gemessenen Kurven ähneln Brillouin Funktionen. Dies ist typisch für paramagnetische bzw. antiferromagnetische Verbindungen. Dies bestätigt entweder den Einfluss von paramagnetischen Verunreinigungen oder einer antiferromagnetischen Ordnung mit nicht kompensierten Spins an Defekten und Korngrenzen. Eine Hysterese kann nicht beobachtet werden.

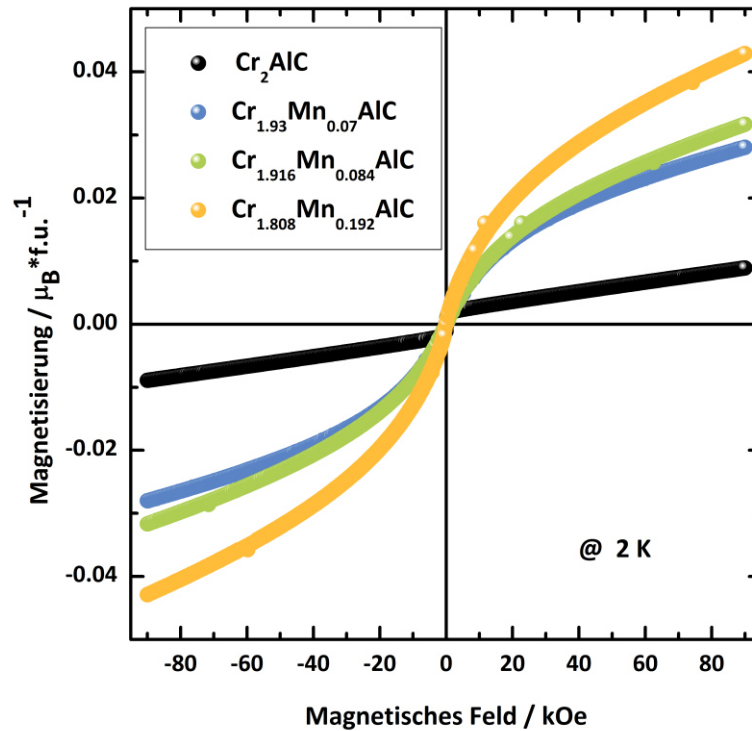


Abbildung 5.42: Feldabhängige Messungen der Magnetisierung bei 2 K.

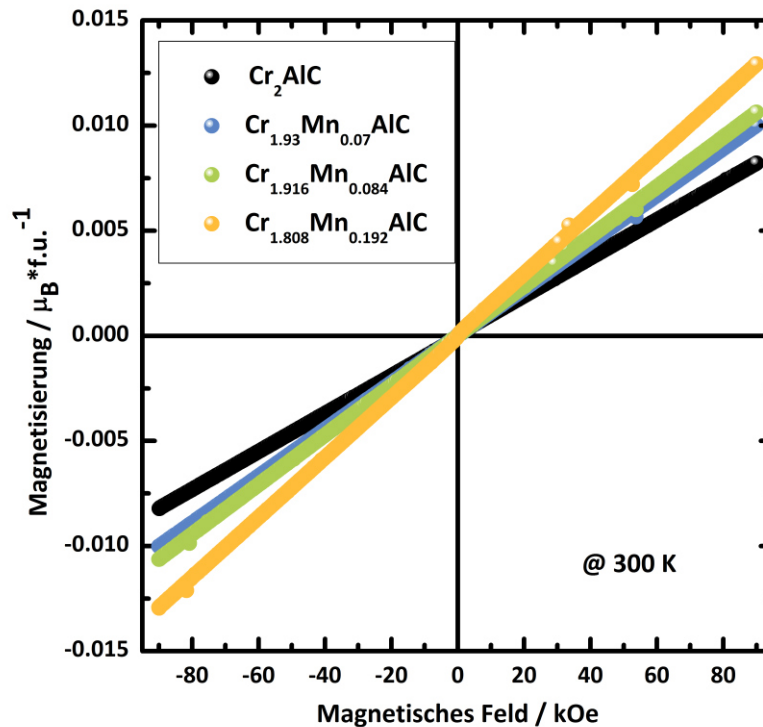


Abbildung 5.43: Feldabhängige Messung der Magnetisierung bei 300 K.

5.2.3.5 Schlussfolgerung

Erstmals konnte $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ aus $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Al}$ und C mittels suszeptorgestütztem Mikrowellen-Heizen und Spark-Plasma-Sintern dargestellt werden. Synchrotronpulverdiffraktometrie und EPMA-Analysen zeigten, dass mit zunehmenden Mn-Gehalt auch der Gehalt an Nebenphasen (Cr_7C_3 und Cr_5Al_8) zunimmt. Mittels EPMA-Analyse konnte gezeigt werden, dass 5 at-% Mn in die Struktur von Cr_2AlC eingebaut werden konnten. Dies sind 2 at-% mehr, als bisher durch klassische Synthesemethoden im Volumenmaterial realisiert werden konnte. Die Magnetische Messungen lassen sich größtenteils mit einer antiferromagnetischen Ordnung erklären. Mit zunehmendem Mn-Gehalt nimmt der paramagnetische Anteil zu. Verantwortlich hierfür können zum einen der zunehmende Anteil an Fremdphasen und zum anderen nicht kompensierte Spins an Defekten und Korngrenzen sein.

5.2.4 $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{AlC}$

5.2.4.1 Synthese im Mikrowellen-Ofen mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern

5.2.4.1.1 Synthese von $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}$

Chrompulver (>99,5 %, -325 mesh, Sigma Aldrich), Eisenpulver (>99,99 %, -325 mesh, ChemPur), Aluminiumpulver (>99,97 %, -325 mesh, ChemPur) und Graphitpulver (>99,9999 %, 2-15 micron, Carbone of America) wurden in der Glove-Box im Verhältnis $\text{Cr}:\text{Fe}:\text{Al}:\text{C} = 2-2x:2x:1,3:1$ ($x = 0,25; 0,05; 0,75; 0,1; 0,15; 0,2$) homogenisiert und zu Tabletten gepresst (5 t, 30s). Die erhaltenen Tabletten wurde in Quarzglasampullen überführt. Das Reaktionsgemisch in der evakuierten Quarzglasampulle wurde für 20 min bei 1000 W im Mikrowellen-Ofen zur Reaktion gebracht. Als Suszeptormaterial diente Aktivkohle (7 g). Anschließend wurde das Produkt im Isolationshaus auf Raumtemperatur abgekühlt. Das hellgraue Produkt wurde an Luft gründlich zu einem feinen Pulver verrieben.

5.2.4.1.2 Umsetzung von $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}$ mit Kohlenstoff

$(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Al}$ und Graphitpulver (>99,9999 %, 2-15 micron, Carbone of America) wurden im Verhältnis $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Al}:\text{C} = 1:1$ gründlich homogenisiert und zu einer Tablette gepresst (5 t, 30 s). Die erhaltene Tablette wurde in eine Quarzglasampulle überführt. Das Reaktionsgemisch in der evakuierten Quarzglasampulle wurde für 60 min bei 1000 W im Mikrowellen-Ofen zur Reaktion gebracht. Als Suszeptormaterial diente Aktivkohle (14 g). Anschließend wurde das Produkt im Isolationshaus auf Raumtemperatur abgekühlt. Das schwarze Produkt wurde zu einem feinen Pulver verrieben. Das weitere Vorgehen erfolgte wie in Kapitel 5.2.2.3 beschrieben.

5.2.4.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Produkte der Umsetzungen von Chrom, Eisen und Aluminium (Kapitel 5.2.4.1.1) wurde röntgenpulverdiffraktometrisch ($\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung) untersucht. Hierzu wurden die Pulver auf Acetatfolie präpariert. Cr_2Al konnte erfolgreich mit Fe dotiert werden. Es konnten keine Nebenphasen beobachtet werden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 5.44 gezeigt. Durch den Einbau von Fe-Atomen auf der Cr-Lage werden die Reflexe zu größeren $2-\theta$ -Werten verschoben (sichtbar durch rote Linie). Die Auftragung des Volumens der Elementarzelle (Abbildung 5.45) zeigt eine kleiner werdende Zelle. Der Gitterparameter a bleibt nahezu konstant, der Gitterparameter c verkürzt sich mit steigendem Fe-Gehalt (Tabelle 5.25). Es wird Vegard'sches Verhalten beobachtet.

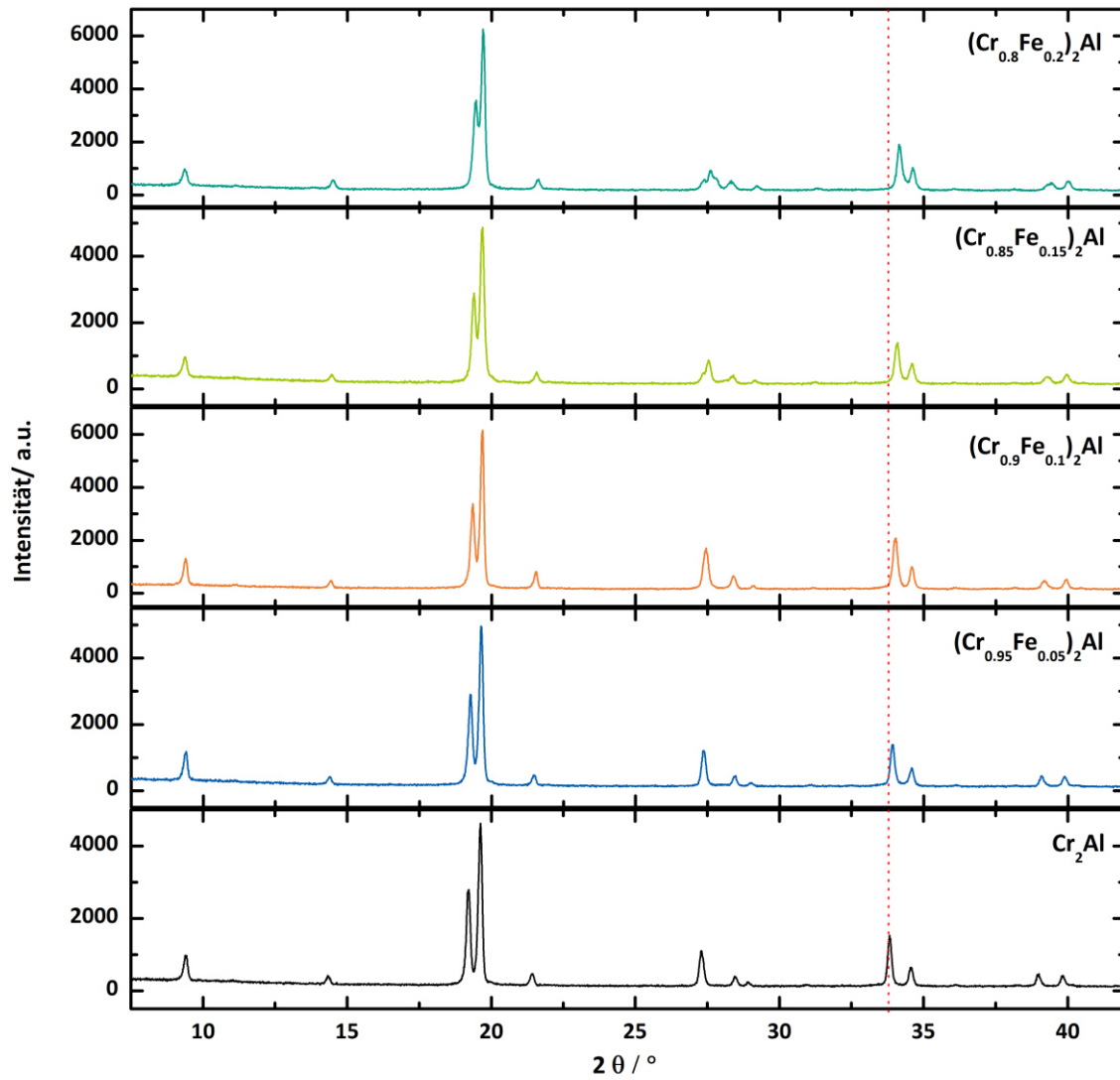


Abbildung 5.44: Röntgenpulverdiffraktogramme von $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}$.

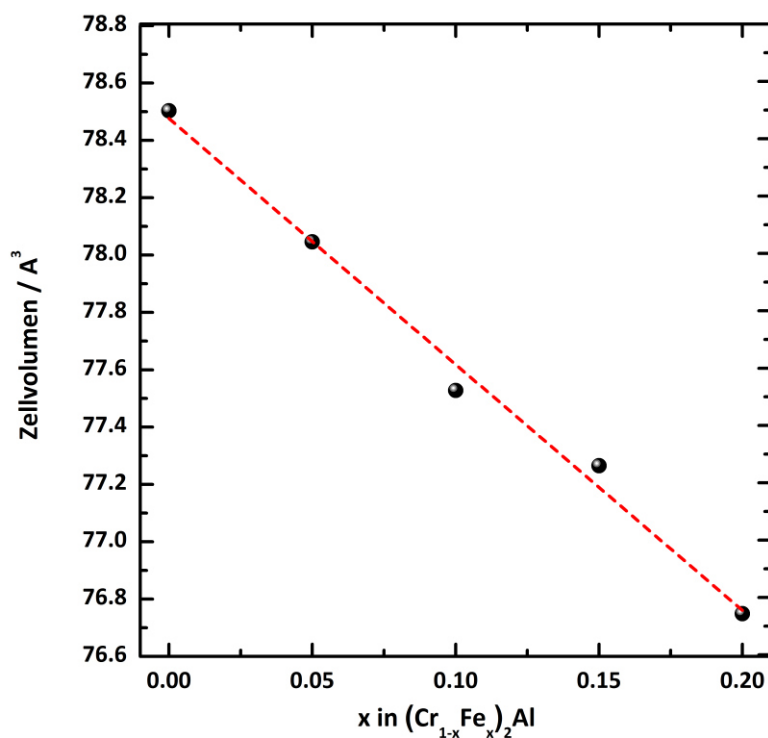


Abbildung 5.45: Volumina in Abhängigkeit der Fe-Konzentration in $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}$. Die Fehlerbalken sind kleiner als die Symbole.

Tabelle 5.25: Gitterparameter und Volumina der Elementarzelle von $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}$.

x	Gitterparameter a/nm	Gitterparameter c/nm	Zellvolumen/nm ³
0,05	0,3011 (6)	0,8664 (4)	0,07805
0,1	0,3000 (9)	0,8672 (5)	0,07752
0,15	0,2984 (1)	0,8673 (5)	0,07726
0,2	0,2973 (2)	0,8691 (6)	0,07674

Die Produkte der Umsetzung von $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}$ mit Graphit (Kapitel 5.2.4.1.2) wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie ($\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung und Synchrotron-Strahlung ($\lambda=0,414159$)) charakterisiert. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen in Abbildung 5.37 zeigen, dass für die eingesetzten $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}$ -Verbindungen mit $x = 0,025$; $0,05$ und $0,075$ die gewünschte MAX-Phase erhalten wurde. Mit steigendem Fe-Gehalt nimmt die Bildung von Nebenphasen (Cr_7C_3 und Cr_5Al_8) zu. Der Einsatz von $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}$ mit $x \geq 0,1$ führte dazu, dass die MAX-Phase nur noch in einer sehr geringen Menge im Produktgemisch vorlag. Für $x \geq 0,15$ konnte die Bildung der MAX-Phase nicht mehr beobachtet werden.

Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 5.26 und Tabelle 5.27 Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. zusammengefasst. Es kann nur eine geringe Verkürzung des Gitterparameters

a und eine geringe Verlängerung des Gitterparameters c beobachtet werden. Hierbei handelt es sich aber um Effekte der dritten Nachkommastelle. Da eine Aussage über den Einbau von Fe in Cr_2AlC mittels Synchrotrondaten nicht möglich ist, wurden an den Proben Elektronenstrahlmikroanalysen durchgeführt (siehe Kapitel 5.2.4.3).

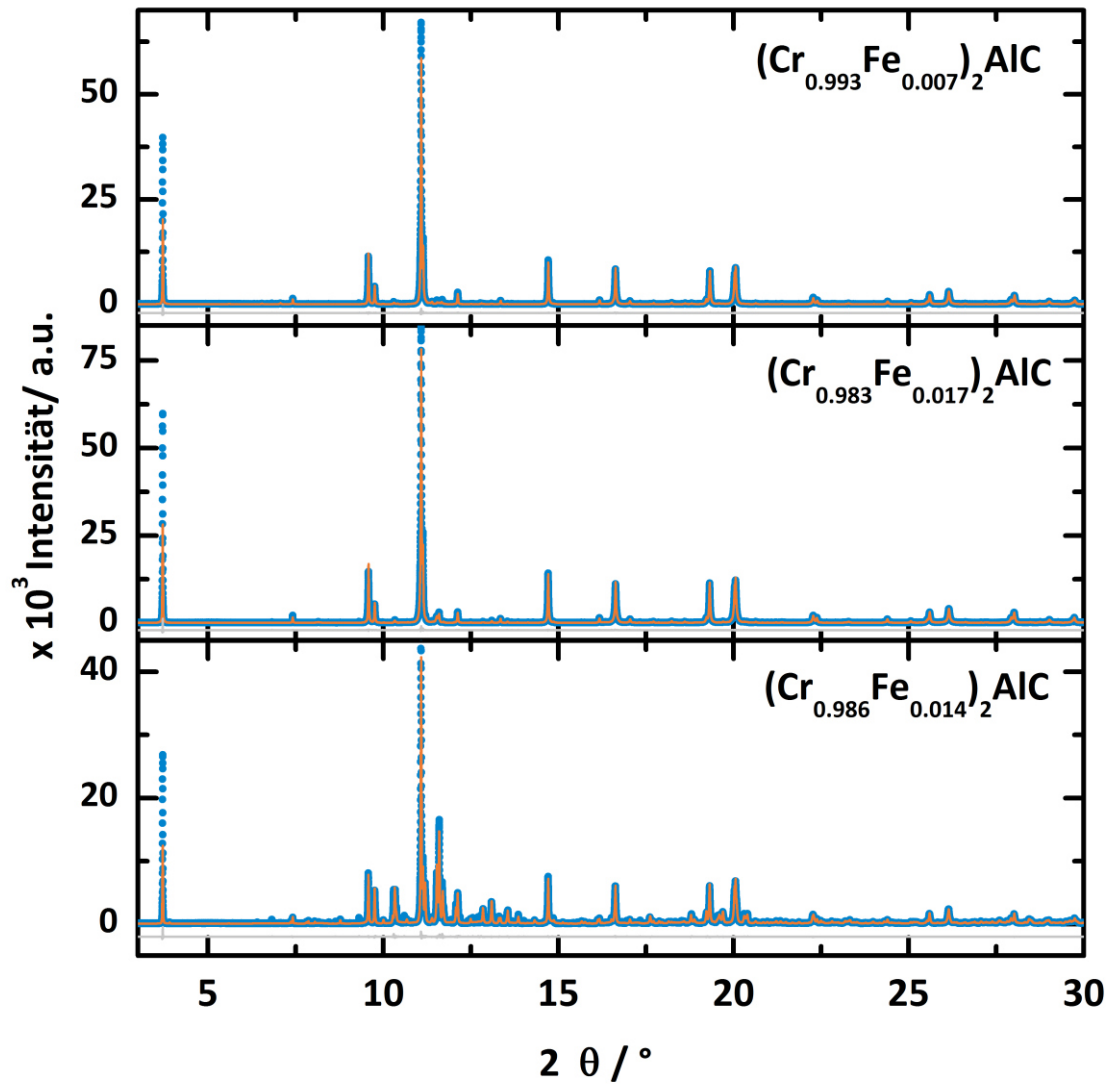


Abbildung 5.46: Rietveld-Anpassung der Synchrotronpulverdiffraktionsdaten von $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{AlC}$ (blaue Punkte: Messung; orange: berechnet; grau: Differenzkurve). Die Summenformeln geben die tatsächliche Zusammensetzung nach EPMA an.

Tabelle 5.26: Gitter- und Messparameter von $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{AlC}$.

	$(\text{Cr}_{0,993}\text{Fe}_{0,007})_2\text{AlC}$	$(\text{Cr}_{0,983}\text{Fe}_{0,017})_2\text{AlC}$	$(\text{Cr}_{0,986}\text{Fe}_{0,014})_2\text{AlC}$
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)		
Temperatur/K	295		
Wellenlänge/Å	0,4145159		
Gitterparameter a/nm	0,2863(1)	0,2863(2)	0,2864(4)
Gitterparameter c/nm	1,2797(6)	1,2804(7)	1,2802(3)
R_{exp}	4,71	3,96	4,06
R_{wp}	13,51	12,53	21,22
R_{p}	10,67	9,7	15,29
GOF	2,87	3,16	5,22

Tabelle 5.27: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{AlC}$.

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
$(\text{Cr}_{0,993}\text{Fe}_{0,007})_2\text{AlC}$						
Cr	4f	1/3	2/3	0,0849(5)	0,98475(7)	0,5723(8)
Fe					0,01525(2)	
Al	2d	1/3	2/3	0,75	1	0,3328(5)
C	2a	0	0	0	1	0,1623(2)
$(\text{Cr}_{0,983}\text{Fe}_{0,017})_2\text{AlC}$						
Cr	4f	1/3	2/3	0,0847(9)	0,95523(8)	0,6475(2)
Fe					0,04477(4)	
Al	2d	1/3	2/3	0,75	1	0,3455(3)
C	2a	0	0	0	1	0,6871(2)
$(\text{Cr}_{0,986}\text{Fe}_{0,014})_2\text{AlC}$						
Cr	4f	1/3	2/3	0,0851(5)	0,96368(2)	0,6866(3)
Fe					0,03632(7)	
Al	2d	1/3	2/3	0,75	1	0,2325(1)
C	2a	0	0	0	1	0,5791(7)

5.2.4.3 Elektronenstrahlmikroanalyse

Um Aufschluss über die Homogenität der Proben und über die Menge des eingebauten Fe in Cr_2AlC zu erhalten, wurde eine Elektronenstrahlmikroanalyse durchgeführt. Der untersuchte Bereich hatte eine Größe von $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$. Die Abbildungen (Abbildung 5.47, Abbildung 5.48 und Abbildung 5.49) zeigen das Rasterelektronenbild, die Elementverteilungsbilder von Cr, Fe und Al, sowie ein generiertes farbiges Bild, welches die Zusammensetzungen sichtbar macht. In allen drei Verbindungen sind die Farben rot (Matrix), schwarz, weiß und hellrot erkennbar. Bei den roten Bereichen handelt es sich um $(\text{Cr}/\text{Fe})_2\text{AlC}$, die schwarzen Bereiche stellen $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$ dar, die weißen Bereiche sind $(\text{Cr},\text{Fe})\text{Al}$ und die hellroten Bereiche sind eine binäre Al-C-Verbindung. Außerdem sind graue Bereiche erkennbar, hierbei handelt es sich um $(\text{Cr},\text{Fe})\text{C}$. Durch Punktmessungen in den einzelnen Bereichen konnten die genauen Zusammensetzungen bestimmt werden. Es kann klar gezeigt werden, dass Fe in die Struktur von Cr_2AlC eingebaut wird. Sichtbar ist in der Elektronenstrahlmikroanalyse auch, dass mit steigendem Fe-Gehalt die Gehalte an Nebenphasen zunehmen. Die realen Werte für x in $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{AlC}$ sind 0,007; 0,017 und 0,014 anstelle der erwarteten 0,025; 0,05 und 0,075. Dies bedeutet, dass es mittels Mikrowellen-Heizen und Spark-Plasma-Sintern möglich ist, 2 at-% Fe in die Struktur von Cr_2AlC einzubauen. Somit ist es erstmals gelungen, Fe in eine MAX-Phase einzubauen. Die genauen Zusammensetzungen aller Verbindungen sind in Tabelle 5.24 zusammengefasst.

Tabelle 5.28: Ermittelte Zusammensetzungen durch Punktmessungen in den unterschiedlichen Bereichen.

theo. x in $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{AlC}$	$(\text{Cr}/\text{Fe})_2\text{AlC}$ Matrix (rot)	$(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$ schwarz	$(\text{Cr},\text{Fe})\text{Al}$ weiß	Al-C Verbindung Hellrot
0,025	$(\text{Cr}_{0,993}\text{Fe}_{0,007})_2\text{Al}_{0,938}\text{C}_{1,177}$	$\text{Cr}_{0,99}\text{Fe}_{0,0003}\text{C}_{0,45}$	$\text{Cr}_{0,49}\text{Fe}_{0,51}\text{Al}_{1,19}$	$\text{Al}_{0,98}\text{C}_{1,4}$
0,05	$(\text{Cr}_{0,983}\text{Fe}_{0,017})_2\text{Al}_{0,936}\text{C}_{1,180}$	$\text{Cr}_{0,94}\text{Fe}_{0,04}\text{C}_{0,45}$	$\text{Cr}_{0,24}\text{Fe}_{0,76}\text{Al}_{0,87}$	$\text{Al}_{0,98}\text{C}_{1,4}$
0,075	$(\text{Cr}_{0,986}\text{Fe}_{0,014})_2\text{Al}_{0,932}\text{C}_{1,142}$	$\text{Cr}_{0,95}\text{Fe}_{0,003}\text{C}_{0,45}$	$\text{Cr}_{0,19}\text{Fe}_{0,82}\text{Al}_{0,86}$	$\text{Al}_{0,99}\text{C}_{3,88}$

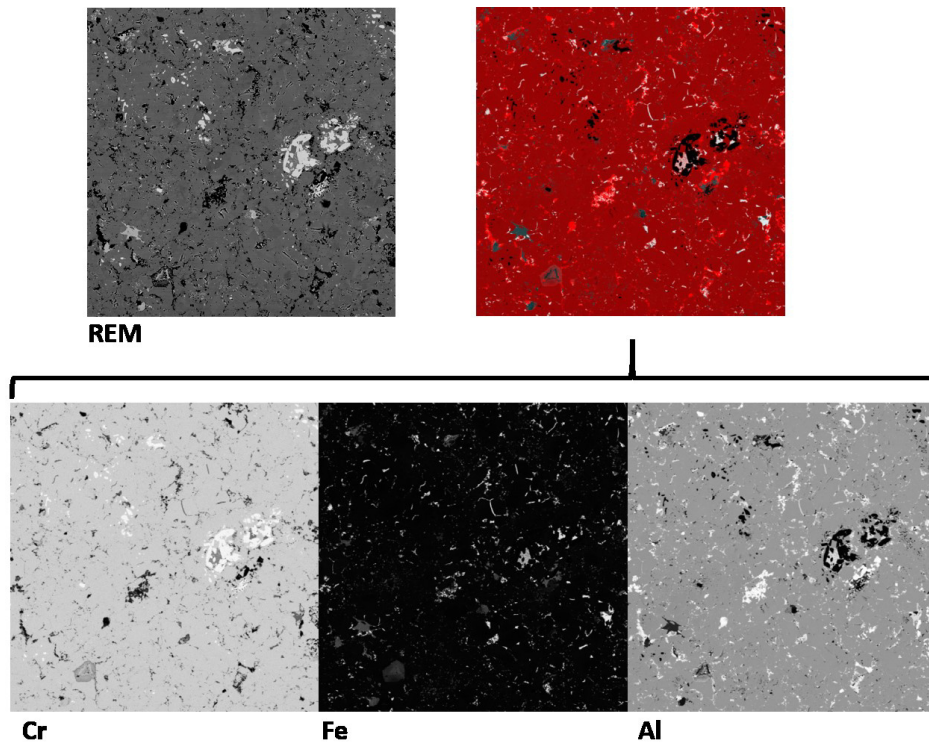


Abbildung 5.47: EPMA-Analyse von $(\text{Cr}_{0,993}\text{Fe}_{0,007})_2\text{AlC}$. Gezeigt ist außerdem das REM-Bild der Probe, sowie das Cr-, Fe- und Al-Verteilungsbild. Der untersuchte Bereich hatte eine Größe von $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$.

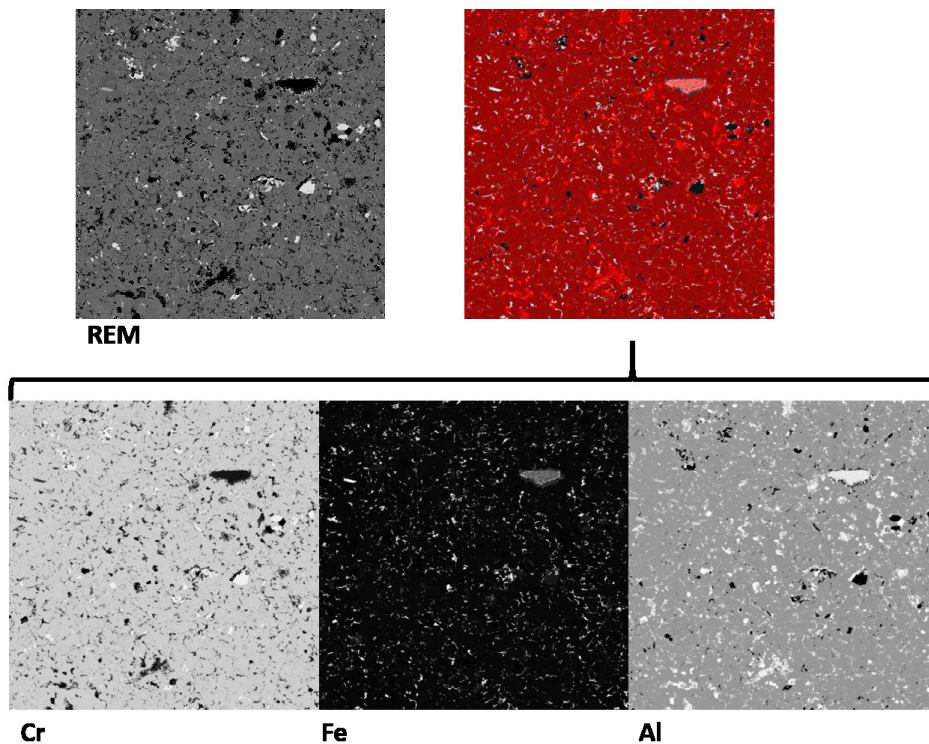


Abbildung 5.48: EPMA-Analyse von $(\text{Cr}_{0,983}\text{Fe}_{0,017})_2\text{AlC}$. Gezeigt ist außerdem das REM-Bild der Probe, sowie das Cr-, Fe- und Al-Verteilungsbild. Der untersuchte Bereich hatte eine Größe von $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$.

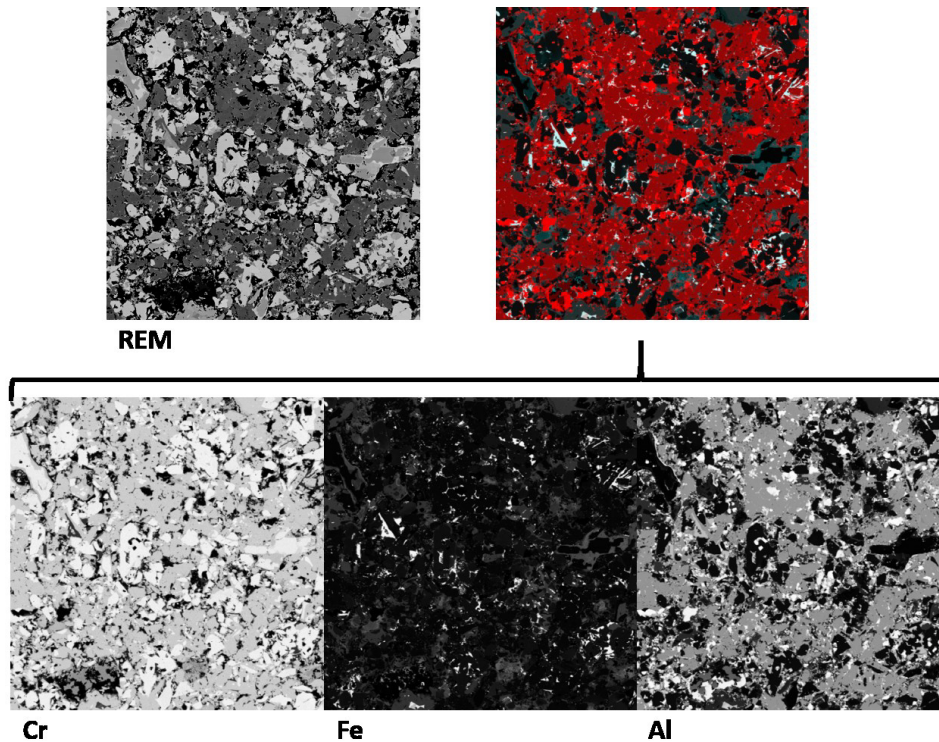


Abbildung 5.49: EPMA-Analyse von $(\text{Cr}_{0,986}\text{Fe}_{0,014})_2\text{AlC}$. Gezeigt ist außerdem das REM-Bild der Probe, sowie das Cr-, Fe- und Al-Verteilungsbild. Der untersuchte Bereich hatte eine Größe von $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$.

5.2.4.4 ^{57}Fe -Mößbauer Spektroskopie

Um die verschiedenen chemischen Zustände von Eisen innerhalb der Proben zu charakterisieren, wurde ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie durchgeführt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur im Transmissionsmodus unter Verwendung einer $100\ \text{mCi } ^{57}\text{Co} / \text{Rh}$ -Quelle durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit $\alpha\text{-Fe}$. Die Messungen wurden in einem Geschwindigkeitsbereich von $\pm 6\ \text{mm s}^{-1}$ durchgeführt, um auf magnetische Verunreinigungen zu prüfen. Alle Mößbauer-Spektren wurden als relative Absorption gegen die Doppler-Geschwindigkeit aufgetragen. Hierzu wurde die relative Absorption aus den ursprünglichen Daten unter Verwendung der folgenden Gleichung berechnet:

$$\text{Abs}(v_{\text{Doppler}}) = \frac{\text{Trans}_{\text{max}} - \text{Trans}(v_{\text{Doppler}})}{\text{Trans}_{\text{max}}} \cdot 100\%$$

In dieser Gleichung ist $\text{Trans}_{\text{max}}$ die maximale Hintergrundtransmission, die bei Dopplergeschwindigkeiten auftritt, in denen keine Absorption beobachtet wird, $\text{Trans}(v_{\text{Doppler}})$ ist die Übertragung bei einer spezifischen Dopplergeschwindigkeit und $\text{Abs}(v_{\text{Doppler}})$ ist die relative Absorption, die für jede Dopplergeschwindigkeit berechnet wird, in Prozent. Die Daten wurden mit der Recoil-

Software analysiert, wobei Lorentz-Formen für alle Eisenstellen angenommen wurden. Die Zuordnung der Eisenspezies erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten.

Die Mößbauer-Spektren der eisenhaltigen Proben sind in Abbildung 5.50 gezeigt. Die Spektren konnten mit drei Singulettis angepasst werden. Dies zeigt superparamagnetisches Verhalten aller Eisenspezies bei Raumtemperatur an. Da drei Eisenspezies beobachtet werden können, ist Eisen nicht homogen in nur einer einzigen Phase in den Proben verteilt, sondern in verschiedenen Modifikationen. Dies ist in Übereinstimmung mit den EPMA-Daten. Die Mößbauer-Parameter sind in Abbildung 5.50.

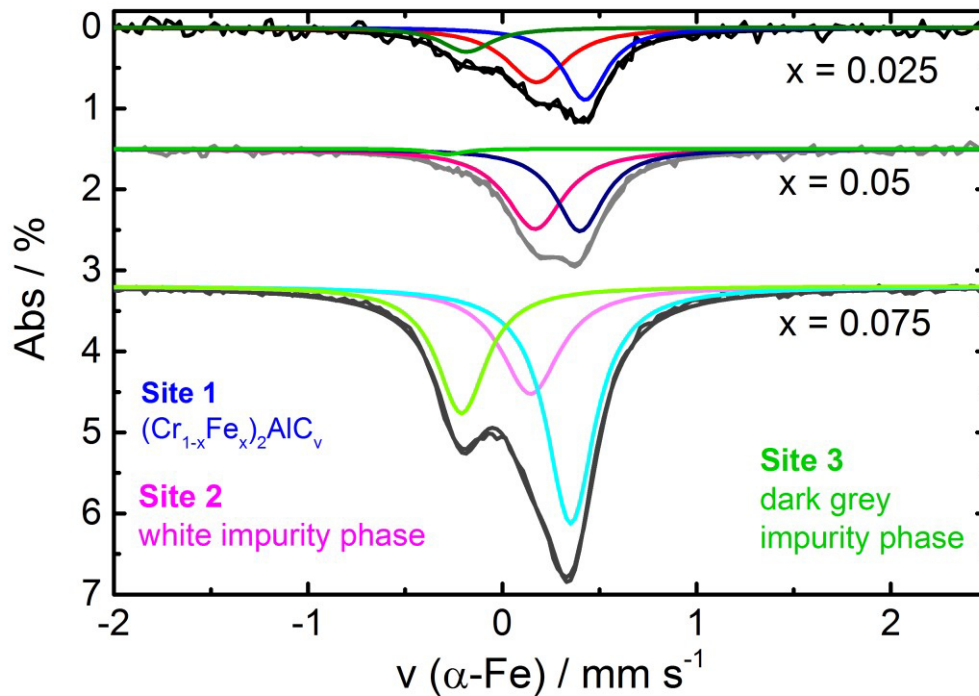


Abbildung 5.50: ^{57}Fe Mößbauer Spektren der eisenhaltigen MAX-Phasen $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{AlC}$ mit den nominal angegebenen Werten für x .

Tabelle 5.29: Isomerverschiebung δ_{iso} , Halbwertsbreite und relative Absorptionsbereiche für die verschiedenen Mößbauer aktiven Zentren.

	Site1	Site2	Site3
$\delta_{\text{iso}} / \text{mm s}^{-1}$	0,39 (0,04)	0,16 (0,02)	-0,23 (0,12)
Halbwertsbreite / mm s^{-1}	0,15 (0,04)	0,19 (0,09)	0,15 (0,07)
Area / %			
x = 0,025	41 (20)	43 (32)	16 (11)
x = 0,05	45 (12)	53 (15)	2,0 (5,1)
x = 0,075	47 (4)	27 (6)	26 (2)
Zuordnung (EPMA-Daten)	MAX-Phase	weiße Bereiche	dunkelgraue Bereiche

Es sind keine Daten über MAX-Phasen, die mittels Fe-Mößbauer-Spektroskopie untersucht wurden bekannt. Im Allgemeinen wird in der Literatur für Dotierungen von Fe-57 in verschiedenen Metallwitten diskutiert, dass die Isomerverschiebung um $0,16 \text{ mm s}^{-1}$ zunimmt, wenn vom Fe-Gitter zum Cr-Gitter gegangen wird.^[131] Stearns beobachtete eine Erhöhung der Isomerverschiebung in Eisen-Aluminium Legierungen mit steigender Anzahl von Al-Nachbarn.^[132] Für metallisches α -Eisen und Fe_3C wurden Isomerverschiebungen von $\delta_{\text{iso}} = 0.0 \text{ mm s}^{-1}$ bzw. $\delta_{\text{iso}} = 0.19 \text{ mm s}^{-1}$ beobachtet.^[133] Mit diesem Wissen wird der MAX-Phase (nominales Verhältnis $\text{Me}_{2,5}\text{C}$, rote Phase in EPMA-Bildern) Site1 ($\delta_{\text{iso}} = 0,39 \text{ mm s}^{-1}$) zugeordnet, während die Site2 ($\delta_{\text{iso}} = 0.16 \text{ mm s}^{-1}$) eine metallreiche Verunreinigung (nominales Verhältnis $\text{Me}_{7,1}\text{C}$, weiße Phase in EPMA-Bildern) ist.

Die Zuordnung von Site3 hingegen ist deutlich schwieriger. Vergleicht man diese in den Mößbauer-Spektren, so ist der Fehler für einen nominellen Eisengehalt von $x = 0,025$ groß, während bei $x = 0,05$ der Absorptionsbereich kleiner ist als der Fehler. Nur für $x = 0,075$ wird eine deutliche und stark ausgeprägte Absorptionslinie beobachtet. Der einzige Bereich, der mittels EPMA beobachtet wurde, in welchem ein solches Intensitätsverhältnis auftritt, ist der dunkelgraue Bereich (nominales Verhältnis $\text{Me}_{1,2}\text{C}$). Für das Verhältnis von Metall zu Kohlenstoff würde jedoch eine Erhöhung der Isomerverschiebung im Vergleich zu den beiden anderen Hauptphasen erwartet werden. Um eine zuverlässigere Zuordnung durchführen zu können, müssten noch mehr Proben vermessen werden.

5.2.4.5 Magnetische Charakterisierung mittels Vibrating Sample Magnetometer

Die magnetischen Eigenschaften wurden temperaturabhängig und feldabhängig mittels eines Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS DynaCool), das mit einem VSM ausgestattet war, gemessen. Ein Stück der verdichteten Probe wurde in einer Polypropylenkapsel auf 5 K ohne angelegtes Magnetfeld abgekühlt. Es wurde ein Magnetfeld von 1000 Oe angelegt, und von 2 K bis 400 K eine ZFC-Magnetisierung als Funktion der Temperatur gemessen. Die FC-Magnetisierung als Funktion der Temperatur wurde von 400 K bis 2 K aufgezeichnet. Zusätzlich wurde die Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes zwischen -90 kOe und 90 kOe bei verschiedenen Temperaturen für jede Probe gemessen. Die Hystereseschleife wurde durch Messen der Magnetisierung bei einem Kehrfeld von 0 kOe bis 90 kOe bis -90 kOe bis 90 kOe aufgezeichnet.

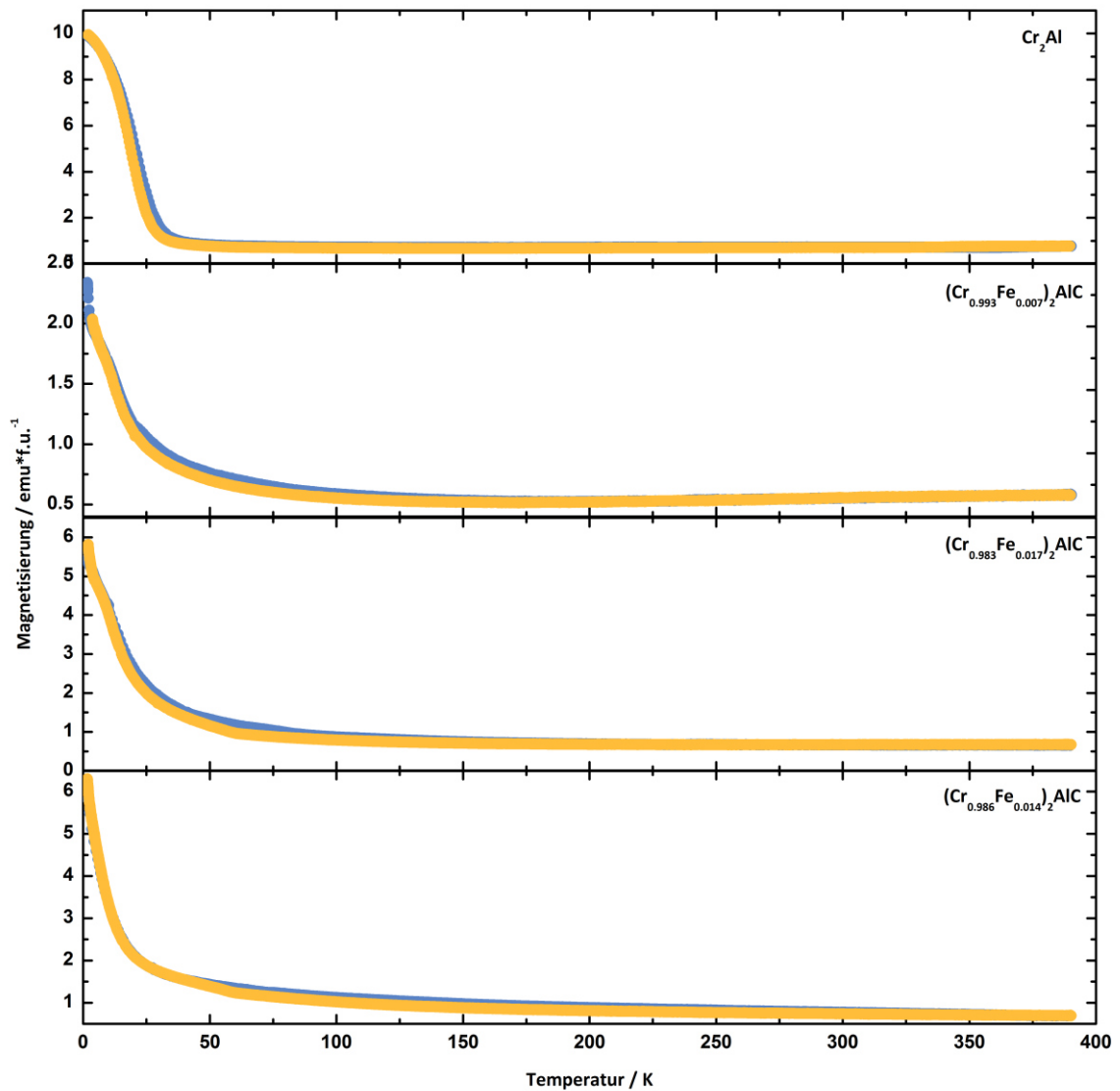


Abbildung 5.51: Messungen der Magnetsierungen in Abhängigkeit der Temperatur für $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{AlC}$ bei einem angelegten Magnetfeld von 1000 Oe im Temperaturbereich zwischen 2 K und 390 K.

Abbildung 5.51 zeigt den temperaturabhängigen Magnetismus von Cr_2AlC und den drei Fe-dotierten Verbindungen. $(\text{Cr}_{0,975}\text{Fe}_{0,025})_2\text{AlC}$ und $(\text{Cr}_{0,95}\text{Fe}_{0,05})_2\text{AlC}$ zeigen wie die Mn-Dotierten Verbindungen einen Knick um 10 K in der Kurve. Dieser Knick kann wie zuvor auch einer antiferromagnetischen Ordnungstemperatur zugeordnet werden. Diese ist durch ein paramagnetisches Signal überlagert. Für $(\text{Cr}_{0,925}\text{Fe}_{0,075})_2\text{AlC}$ beobachtet man ein leicht verändertes Verhalten. Der Magnetismus dieser Verbindung wird vermutlich durch die detektierten Nebenphasen bestimmt.

Die Messungen der Magnetisierung in Abhängigkeit des Feldes sind in der Abbildung 5.52 und Abbildung 5.53 gezeigt. Bei einer Temperatur von 300 K ist eine lineare Abhängigkeit der Magnetisierung von der magnetischen Feldstärke für $(\text{Cr}_{0,975}\text{Fe}_{0,025})_2\text{AlC}$ und $(\text{Cr}_{0,95}\text{Fe}_{0,05})_2\text{AlC}$ erkennbar. Dies zeigt paramagnetisches Verhalten an. Mit steigendem Dotierungsgrad steigt auch die Magnetisierung. Für $(\text{Cr}_{0,925}\text{Fe}_{0,075})_2\text{AlC}$ kann keine Magnetisierung gemessen werden aufgrund der Nebenphasen. Bei einer

Temperatur von 2 K zeigt sich eine leichte Krümmung. Dies ist typisch für paramagnetische bzw. antiferromagnetische Verbindungen. Eine Hysterese kann nicht beobachtet werden.

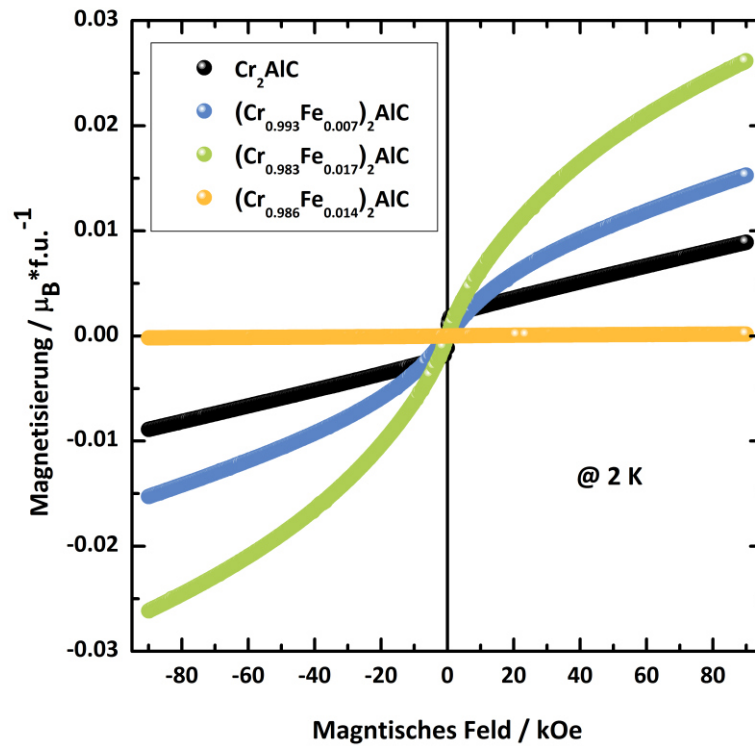


Abbildung 5.52: Feldabhängige Messungen der Magnetsierung bei 2 K.

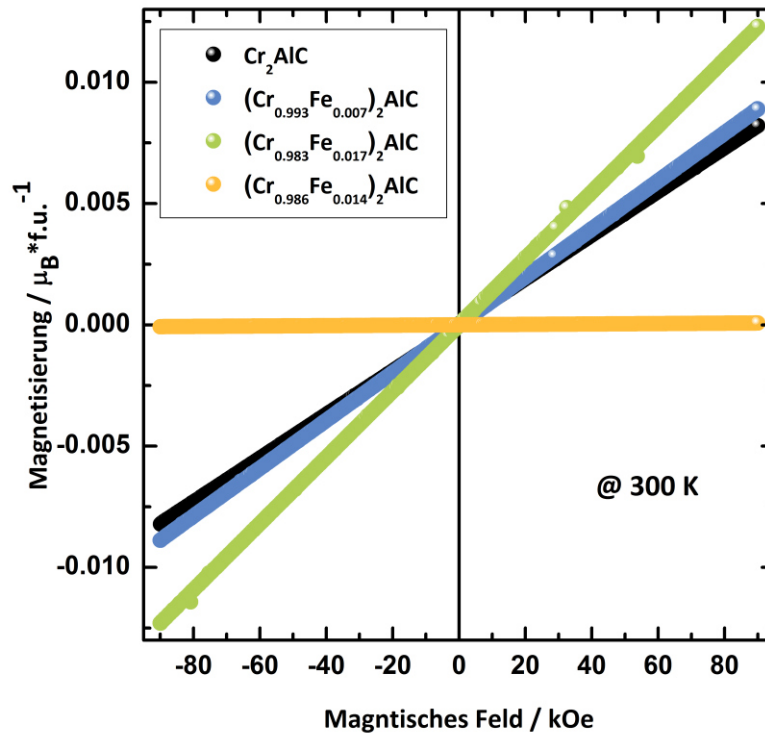


Abbildung 5.53: Feldabhängige Messungen der Magnetsierungen bei 300 K.

5.2.4.6 Schlussfolgerung

$(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{AlC}$ konnte aus $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}$ und C mittels suszeptorgestütztem Mikrowellen-Heizen und Spark-Plasma-Sintern dargestellt werden. Hierbei handelt es sich um die erste erfolgreiche Fe-Dotierung von Cr_2AlC . Synchrotronpulverdiffraktometrie und EPMA-Analysen zeigten, dass mit zunehmenden Fe-Gehalt auch die Nebenphasen (Cr_7C_3 und Cr_5Al_8) auftreten. Mittels EPMA-Analyse konnte gezeigt werden, dass 2 at-% Fe in die Struktur von Cr_2AlC eingebaut werden konnten. Erstmals wurde im Rahmen dieser Arbeit ^{57}Fe -Mößbauer Spektroskopie an MAX-Phasen durchgeführt. Diese Messungen bestätigen ebenfalls den Einbau von Fe in der Struktur von Cr_2AlC .

Die Magnetische Messungen lassen sich größtenteils mit einer antiferromagnetischen Ordnung erklären. Mit zunehmendem Fe-Gehalt nimmt der paramagnetische Anteil zu. Verantwortlich hierfür können wie in den Mn-Dotierten Proben auch, zum einem der zunehmende Anteil an Fremdphasen und zum anderen nicht kompensierte Spins an Defekten und Korngrenzen sein.

5.2.5 Dotierungsversuche von Cr₂AlC mit Silicium und Bor

5.2.5.1 Syntheseversuche von Cr₂Al_{1-x}Si_xC mittels Spark-Plasma-Sintern

In Anlehnung an die Arbeiten von Yu *et al.*^[125] wurden Chrompulver (>99,5 %, -325 mesh, Sigma Aldrich), Aluminiumpulver (>99,97 %, -325 mesh, ChemPur), Siliciumpulver (>99,5 %, -325 mesh, Sigma Aldrich) und Graphitpulver (>99,9999 %, 2-15 micron, Carbone of America) in der SPS-Anlage zur Reaktion gebracht. Hierzu wurden in der Glove-Box die entsprechenden Pulver im Verhältnis Cr:Al:Si:C = 2:1,25:0,05:1 gründlich homogenisiert und in die vorbereitete Matrize überführt. Die Umsetzung in der SPS-Anlage erfolgte nach den in Tabelle 5.30 angegebenen Bedingungen. Die Proben wurden ohne Druck auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen Presslinge mussten anschließend mit Hilfe einer Diamantschleifplatte gründlich poliert werden, um die Graphitfolie auf der Oberfläche zu entfernen.

Tabelle 5.30: Reaktionsbedingungen in der SPS-Anlage.

	Heizrate	Druck	Temperatur	Haltezeit
Ansatz 1	55°C/min	30 MPa	1000 °C	30 min
Ansatz 2	55°C/min	30 MPa, wenn T = 572 °C p = 100 MPa	1000 °C	60 min
Ansatz 3	55°C/min	30 MPa	1200 °C	30 min
Ansatz 4	55°C/min	30 MPa, wenn T=572 °C p = 100 MPa	1200 °C	60 min
Ansatz 5	55°C/min	30 MPa	1300 °C	30 min

5.2.5.2 Syntheseversuche von Cr₂Al_{1-x}Si_xC im Mikrowellen-Ofen

5.2.5.2.1 Umsetzung von Cr, Al und Si

In der Glove-Box wurden Chrompulver, Aluminiumpulver und Siliciumpulver im Verhältnis Cr:Al:Si = 2:1,25:0,05 gründlich homogenisiert und zu einer Tablette gepresst (5 t, 30s). Die erhaltene Tablette wurde in eine Quarzglasampulle überführt. Das Reaktionsgemisch in der evakuierten Quarzglasampulle wurde 20 min bei 1000 W im Mikrowellen-Ofen zur Reaktion gebracht. Als Suszeptormaterial dienten 7 g Aktivkohle. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch im Isolationshaus auf Raumtemperatur abgekühlt. Das hellgraue Produkt wurde an Luft gründlich zu einem feinen Pulver verrieben.

Das erhaltene Produkt wurde mit Graphitpulver umgesetzt. Hierzu wurde das Produkt und das Graphitpulver im Verhältnis 1:1 homogenisiert und zu einer Tablette gepresst (5 t, 30 s). Die erhaltene Tablette wurde in eine Quarzglasampulle überführt. Das Reaktionsgemisch in der evakuierten Quarzglasampulle wurde 60 min bei 1000 W im Mikrowellen-Ofen zur Reaktion gebracht. Als

Suszeptormaterial dienten 7 g Aktivkohle. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch im Isolationshaus auf Raumtemperatur abgekühlt. Das schwarze Produkt wurde an Luft gründlich zu einem feinen Pulver verrieben.

5.2.5.2 Umsetzung von Cr, Al, Si und C

Für Syntheseversuche von $\text{Cr}_2\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$ aus den Elementen wurden die entsprechenden Elementpulver im Verhältnis $\text{Cr}:\text{Al}:\text{Si}:\text{C} = 2:1,3-x:x:1$ ($x=0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25$) in der Glove-Box homogenisiert und zu einer Tablette gepresst (5 t, 30 s). Die erhaltene Tablette wurde in eine Quarzglasampulle überführt. Das Reaktionsgemisch in der evakuierten Quarzglasampulle wurde 60 min bei 1000 W im Mikrowellen-Ofen zur Reaktion gebracht. Als Suszeptormaterial diente Aktivkohle (7 g). Anschließend wurde das Produkt im Isolationshaus auf Raumtemperatur abgekühlt. Das schwarze Produkt wurde an Luft gründlich zu einem feinen Pulver verrieben.

5.2.5.3 Syntheseversuche von $\text{Cr}_2\text{AlC}_{1-x}\text{B}_x$ im Mikrowellen-Ofen

5.2.5.3.1 Umsetzung von Cr_2Al mit B

Cr_2Al wurde mit Borpulver Verhältnis $\text{Cr}_2\text{Al}:\text{B} = 1:1$ homogenisiert und zu einer Tablette gepresst (5 t, 30 s). Die erhaltene Tablette wurde in eine Quarzglasampulle überführt. Das Reaktionsgemisch in der evakuierten Quarzglasampulle wurde 60 min bei 1000 W im Mikrowellen-Ofen zur Reaktion gebracht. Als Suszeptormaterial diente Aktivkohle (7 g). Anschließend wurde das Produkt im Isolationshaus auf Raumtemperatur abgekühlt. Das schwarze Produkt wurde an Luft gründlich zu einem feinen Pulver verrieben.

5.2.5.3.2 Umsetzung von Cr, Al, C und B

Für Syntheseversuche von $\text{Cr}_2\text{AlC}_{1-x}\text{B}_x$ aus den Elementen wurden die entsprechenden Elementpulver im Verhältnis $\text{Cr}:\text{Al}:\text{C}:\text{B} = 2:1,3:1-x:x$ ($x=0,05; 0,1$) in der Glove-Box homogenisiert und zu einer Tablette gepresst (5 t, 30 s). Die erhaltene Tablette wurde in eine Quarzglasampulle überführt. Das Reaktionsgemisch in der evakuierten Quarzglasampulle wurde 60 min bei 1000 W im Mikrowellen-Ofen zur Reaktion gebracht. Als Suszeptormaterial diente Aktivkohle (7 g). Anschließend wurde das Reaktionsgemisch im Isolationshaus auf Raumtemperatur abgekühlt. Das schwarze Produkt wurde an Luft gründlich zu einem feinen Pulver verrieben.

5.2.5.4 Charakterisierung der Produkte der Dotierungsversuche mit Silicium mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

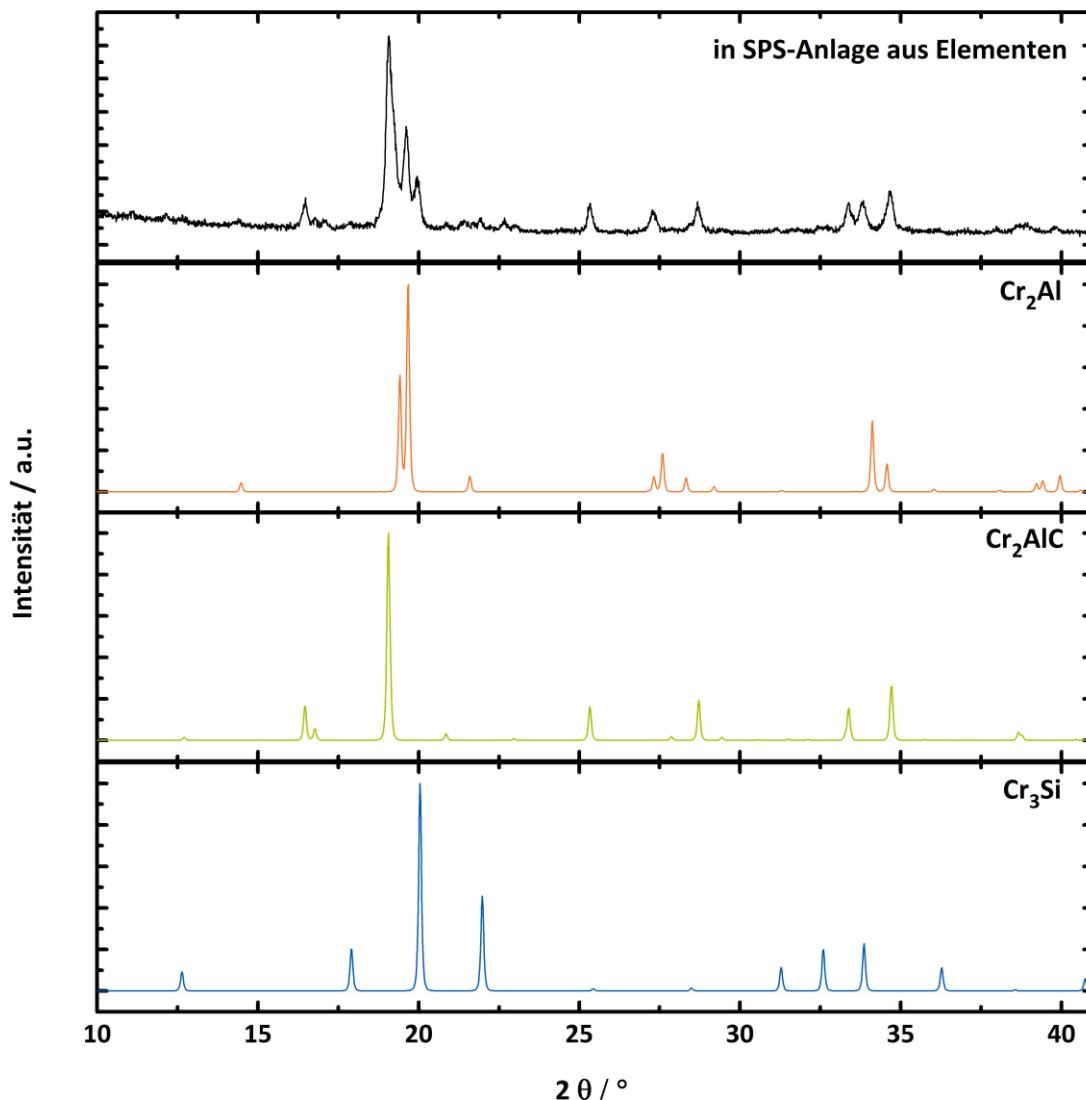


Abbildung 5.54: Röntgenpulverdiffraktogramm eines Produktes einer Umsetzung der Elemente in der SPS-Anlage. Neben Cr₂AlC liegen auch Cr₃Si und Cr₂Al vor. Die Literaturdaten der einzelnen Verbindungen sind auch angegeben (orange: Cr₂Al^[92]; grün: Cr₂AlC^[29]; blau: Cr₃Si^[134]).

Die Produkte aller in Tabelle 5.30 aufgeführten Ansätze wurden nach der Synthese in der SPS-Anlage röntgenographisch untersucht. In Abbildung 5.54 ist exemplarisch ein Röntgenpulverdiffraktogramm gezeigt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt, dass Cr₂AlC als Hauptprodukt erhalten wird. Daneben liegen immer Cr₂Al und Cr₃Si vor. Darüber hinaus sind noch weitere Reflexe geringerer Intensität zu erkennen, welche keiner Verbindung zugeordnet werden konnten. Das Röntgenpulverdiffraktogramm liefert keinen Hinweis dafür, dass es zu einer erfolgreichen Dotierung mit Si gekommen ist. Wird die Reaktion bei Temperaturen > 1200 °C durchgeführt, schmilzt das gesamte Reaktionsgemisch und eine Synthese in der SPS-Anlage ist nicht mehr möglich. Da in der SPS-Anlage keine erfolgreiche Synthese

möglich war, wurde die Synthese im Mikrowellen-Ofen versucht. Hierzu wurde zunächst versucht, die Verbindung Cr_2Al mit 5 % Si zu dotieren. Abbildung 5.55 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm einer Umsetzung von Chrom, Aluminium und Silicium. Es ist zu erkennen, dass es zur Bildung von Cr_2Al kommt, allerdings liegt auch hier Cr_3Si als zweite Phase vor. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen war es nicht möglich, Cr_2Al mit Si zu dotieren. Trotzdem wurde das erhaltene Gemisch von Cr_2Al und Cr_3Si mit Kohlenstoff umgesetzt. Dabei bildet sich Cr_2AlC , und Cr_3Si liegt weiterhin als zweite Phase vor (Abbildung 5.56).

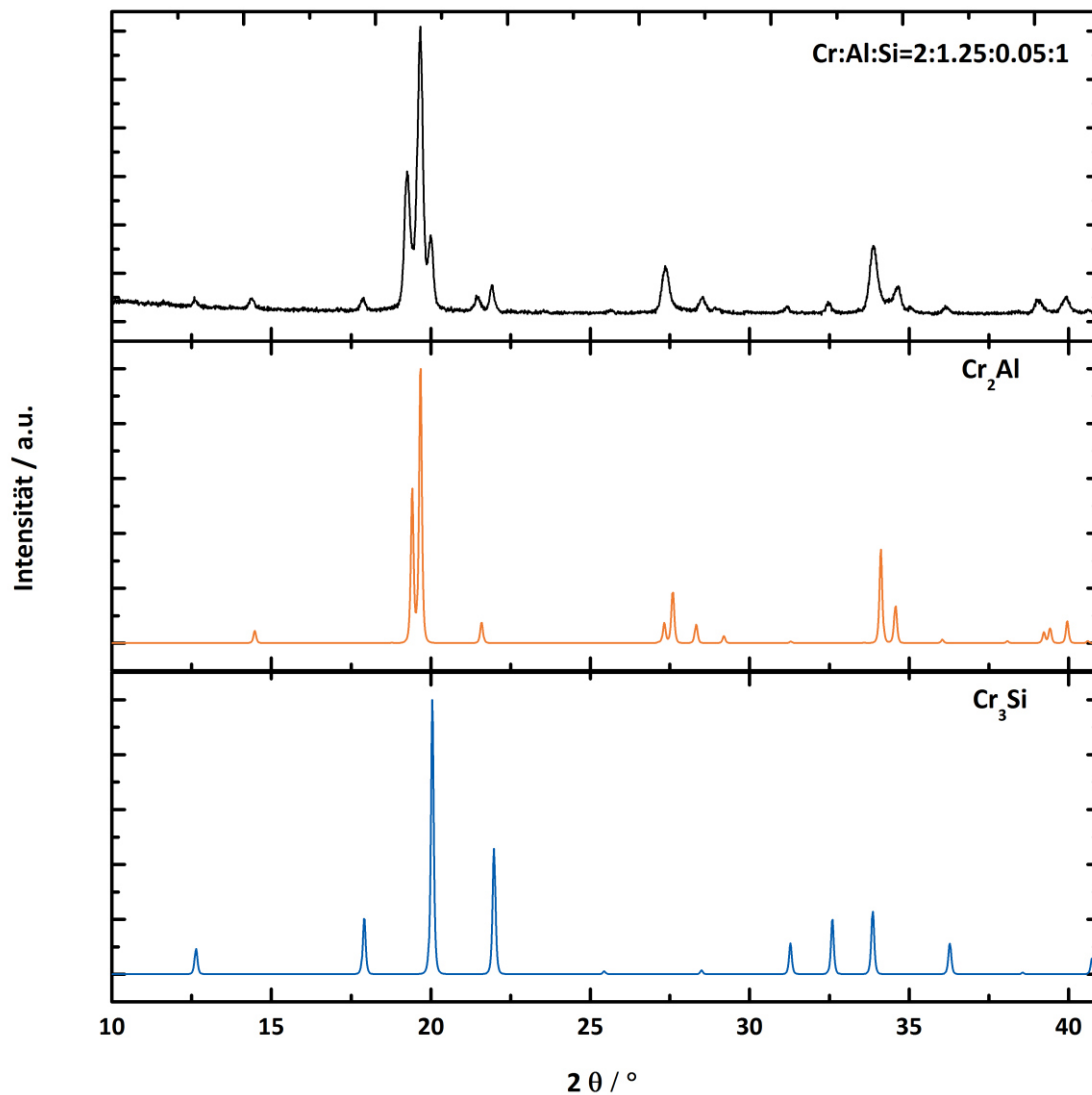


Abbildung 5.55: Röntgenpulverdiffraktogramm eines Produktes der Umsetzung von Chrom, Aluminium und Silicium. Es bildet sich Cr_2Al und Cr_3Si . Die Literaturdaten der einzelnen Verbindungen sind darunter angegeben (orange: Cr_2Al ^[92]; blau: Cr_3Si ^[134]).

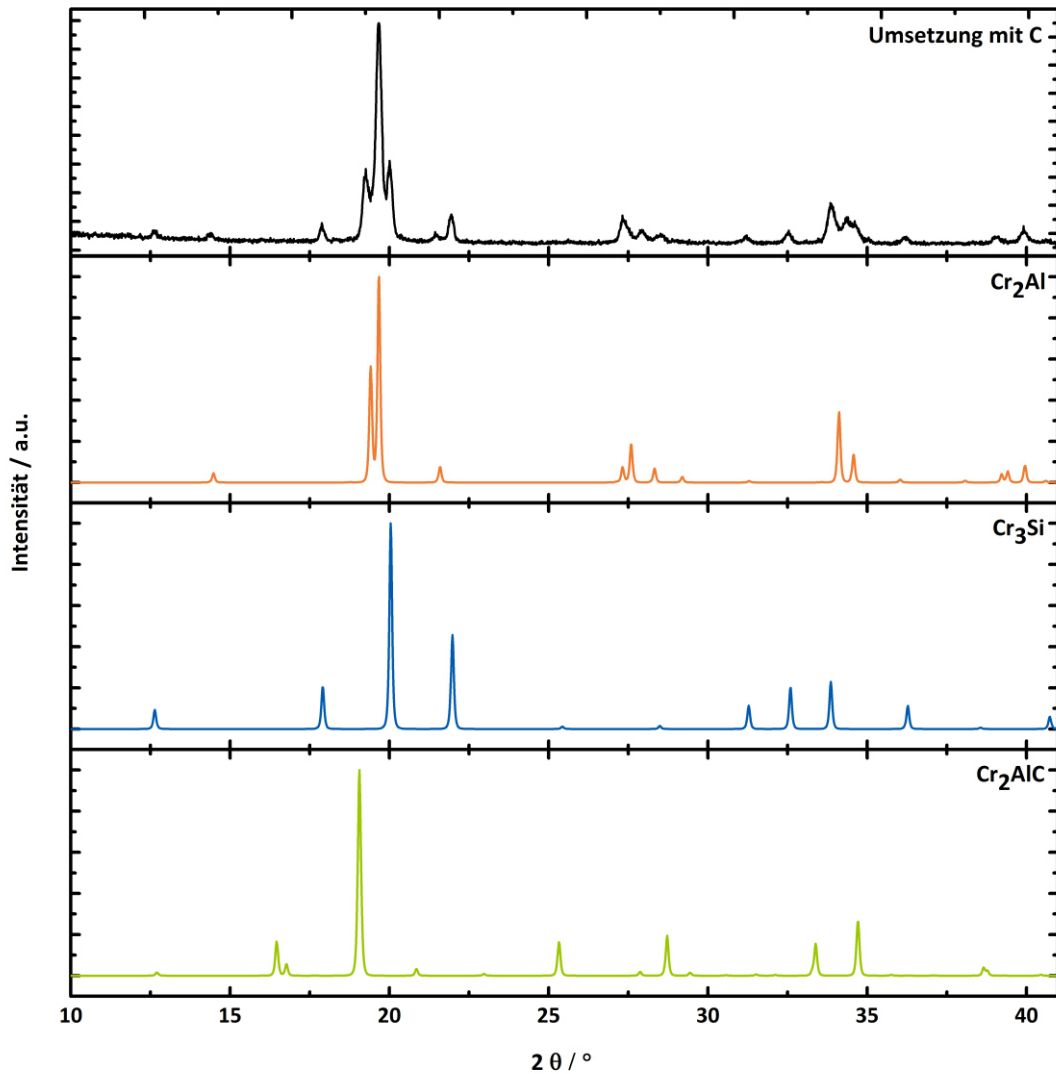


Abbildung 5.56: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produktes der Umsetzung von Cr_2Al und Cr_3Si mit Kohlenstoff. Die Literaturdaten der einzelnen Verbindungen sind darunter angegeben (orange: Cr_2Al ^[92]; grün: Cr_2AlC ^[29]; blau: Cr_3Si ^[134]).

Abbildung 5.57 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der Syntheseveruche von $\text{Cr}_2\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$ im Mikrowellen-Ofen aus den Elementen. Es ist deutlich zu erkennen, dass Cr_2AlC immer als Hauptprodukt gebildet wird. Allerdings ist schon bei der geringsten Dotierungsmenge außerdem der intensivste Reflex von $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}$ zu erkennen. Mit steigendem Si-Gehalt im Reaktionsgemisch werden die Reflexe von $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}$ intensiver.

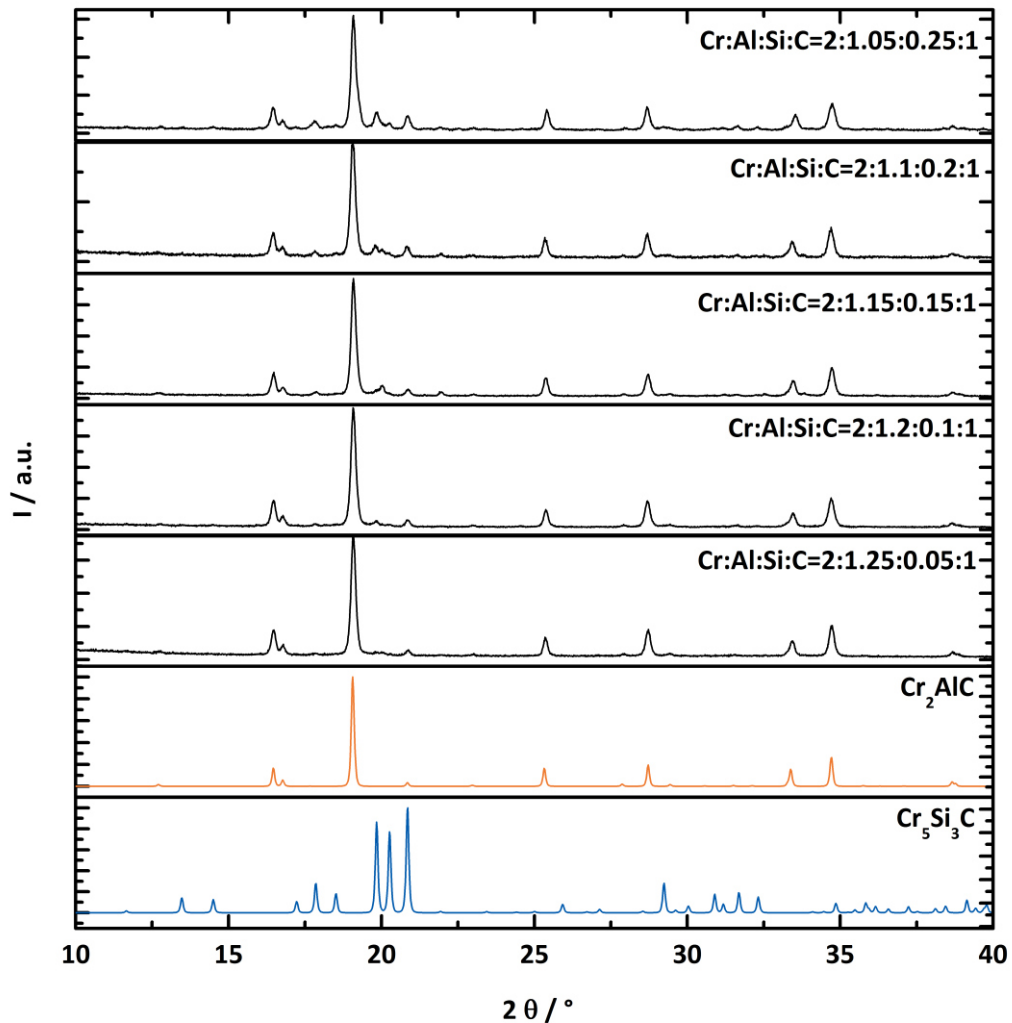


Abbildung 5.57: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte der Umsetzungen von Chrom, Aluminium, Silicium und Kohlenstoff. Mit steigendem Anteil von Silicium nimmt die Menge an Cr₅Si₃C zu. Die Literaturdaten der einzelnen Verbindungen sind darunter angegeben (orange: Cr₂AlC^[29]; blau: Cr₅Si₃C^[135]).

5.2.5.5 Charakterisierung der Produkte der Dotierungsversuche mit Bor mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Produkte der versuchten Umsetzungen zu Cr₂AlC_{1-x}B_x wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Das Röntgenpulverdiffraktogramm einer Umsetzung von Cr₂Al mit B ist in Abbildung 5.58 dargestellt. Es kommt zur Bildung von CrB und mehrerer binärer Cr-Al-Verbindungen. Es ist kein Reflexmuster einer MAX-Phase erkennbar.

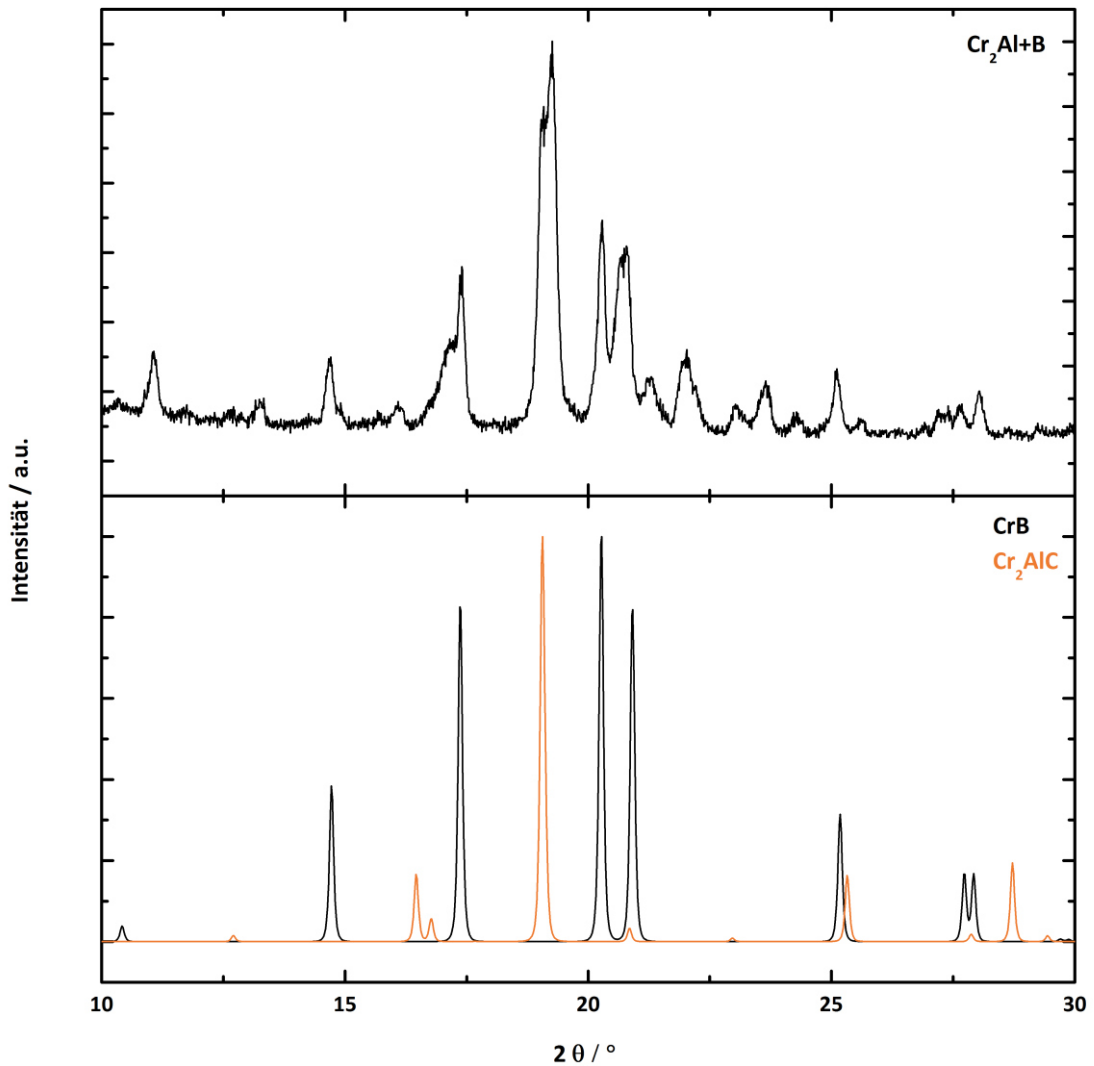


Abbildung 5.58: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produktes der Umsetzung von Cr₂Al mit Bor. Es kommt zur Bildung von CrB und binären Cr-Al-Verbindungen. Die Literaturdaten von CrB^[136] (schwarz) und von Cr₂AlC^[29] (orange) sind unten gezeigt.

Abbildung 5.59 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte der Umsetzungen aus den Elementen im Mikrowellen-Ofen. Bereits bei einem Zusatz von 5 at-% Bor zum Reaktionsgemisch sind neben den Reflexen von Cr₂AlC auch Reflexe von CrB zu erkennen. Diese werden mit steigendem Boranteil intensiver. Es ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht möglich, Cr₂AlC mit B zu dotieren. Der Grund hierfür ist, dass das binäre CrB thermodynamisch stabiler ist.

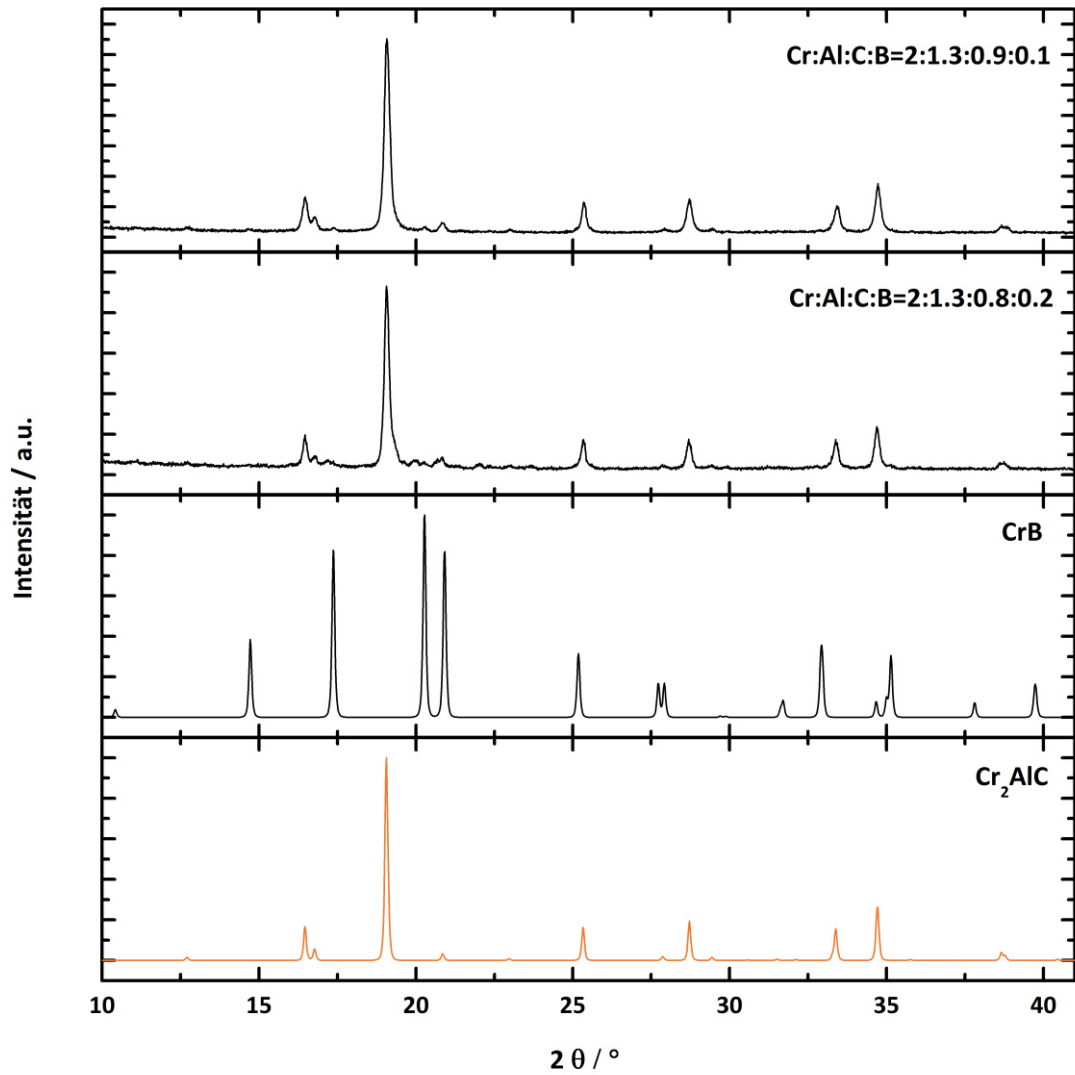


Abbildung 5.59: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte der Umsetzungsversuche von Chrom, Aluminium, Kohlenstoff und Bor. Mit steigendem Anteil an Bor nimmt die Menge an CrB neben Cr_2AlC zu. Die Literaturdaten von $\text{CrB}^{[136]}$ (schwarz) und die von $\text{Cr}_2\text{AlC}^{[29]}$ (orange) sind ebenfalls gezeigt.

5.2.6 V₂AlC

5.2.6.1 Synthese aus den Elementen im Mikrowellen-Ofen mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern

Vanadiumpulver (>99,5 %, -325 mesh, Sigma Aldrich), Aluminiumpulver (>99,97 %, -325 mesh, ChemPur) und Graphitpulver (>99,9999 %, 2-15 micron, Carbone of America) wurden in der Glove-Box im Verhältnis V:Al:C = 2:1,3:0,9 gründlich homogenisiert und zu einer Tablette gepresst (5 t, 30 s). Die erhaltene Tablette wurde in eine Quarzglasampulle überführt. Das Reaktionsgemisch in der evakuierten Quarzglasampulle wurde 30 min bei 1000 W im Mikrowellen-Ofen zur Reaktion gebracht. Als Suszeptormaterial diente Aktivkohle (7 g). Anschließend wurde das Produkt im Isolationshaus auf Raumtemperatur abgekühlt. Das schwarze Produkt wurde an Luft gründlich zu einem feinen Pulver verrieben. Um die strukturelle Ordnung zu erhöhen und definierte kompakte Probenstücke für weitere Messungen zu erhalten, wurde das Pulver in der SPS-Anlage verdichtet. Der Pressprozess wurde bei Raumtemperatur und einem Druck von 30 MPa gestartet. Bei einer Temperatur von 572 °C wurde der Druck auf 100 MPa erhöht und die Endtemperatur von 1000 °C 15 min gehalten. Die Heizrate betrug 55 °C/min. Die Probe wurde ohne Druck auf Raumtemperatur abgekühlt. Der erhaltene Pressling musste anschließend mit Hilfe einer Diamantschleifplatte gründlich poliert werden, um die Graphitfolie auf der Oberfläche zu entfernen. Der polierte Pressling wurde in mehrere Teile zerbrochen und zum Teil zu einem schwarzen Pulver verrieben.

5.2.6.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die erhaltenen Produkte wurden nach der Reaktion der Elemente im Mikrowellen-Ofen und nach dem Verdichten in der SPS-Anlage röntgendiffraktometrisch untersucht. Das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung nach dem SPS-Prozess ist in Abbildung 5.60 gezeigt. Alle Reflexe können mit dem Strukturmodell von V₂AlC beschrieben werden. Es ist phasenreines V₂AlC entstanden. Die Gitterparameter (Tabelle 5.31) sind in guter Übereinstimmung mit den publizierten Werten von Jeitschko *et al.*^[29] In Tabelle 5.31 und Tabelle 5.32 sind die Gütewerte, sowie die verfeinerten Atomlagen und Auslenkungsparameter zusammengefasst. Für die Auslenkungsparameter wurden Werte nahe eins erhalten und diese deshalb auf eins gesetzt und festgehalten.

Phasenreines V₂AlC kann nur erhalten werden, wenn Vanadium, Aluminium und Kohlenstoff im Verhältnis 2:1,3:0,9 eingesetzt werden. Wird hingegen ein Verhältnis von V:Al:C=2:1,3:1 gewählt, so wird V₄AlC₃ als zweite Phase erhalten. Ein Senken des Aluminium-Anteils führt zu nicht umgesetztem Kohlenstoff im Produkt. Wird der Aluminium-Anteil hingegen erhöht, so werden mehrere V-Al-Verbindungen erhalten.

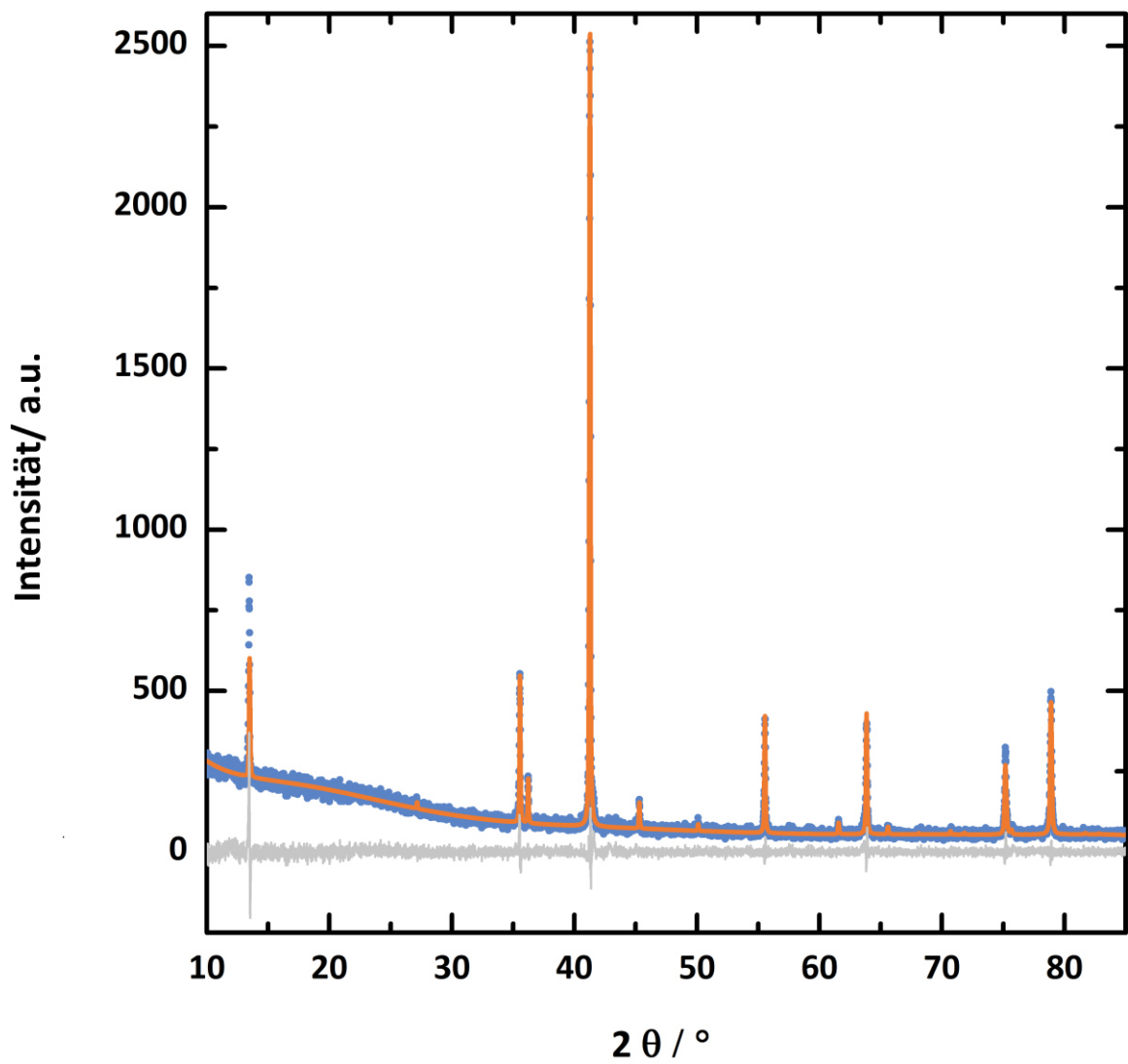


Abbildung 5.60: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von V_2AlC (blaue Punkte: Messung; orange: berechnet; grau: Differenzkurve).

Tabelle 5.31: Gitter- und Messparameter von V_2AlC , sowie Literaturdaten^[29].

	V_2AlC	V_2AlC ^[29]
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)	
Temperatur/K	298 ± 2	-
Wellenlänge/Å	1,54060	-
Gitterparameter a/nm	0,2914(3)	0,291
Gitterparameter c/nm	1,3132(3)	1,31
R_{exp}	9,51	-
R_{wp}	10,08	-
R_p	7,37	-
GOF	1,06	-

Tabelle 5.32: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von V_2AlC .

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
V	$4f$	0,33334	0,66667	0,09224 (3)	1	0,4668(8)
Al	$2d$	0,33334	0,66667	0,749 (2)	1	0,1135(2)
C	$2a$	0	0	0	1	0,9977(5)

5.2.6.3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zeigt die charakteristische Schicht-Morphologie von V_2AlC (Abbildung 5.61). Auf einer polierten Oberfläche eines SPS-Presslings wurden EDX-Punktmessungen und Bereichsmessungen durchgeführt. Diese ergaben ein Vanadium-zu-Aluminium Verhältnis von 2:1. Das EDX-Mapping (Abbildung 5.62) zeigt mehrere kleine Bereiche, in denen nur Kohlenstoff (beige Bereiche) vorliegt. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesen Kohlenstoffbereichen um Reste der Graphitfolie handelt, die beim Sinterprozess in der SPS-Anlage eingesetzt wird. Außerdem können aluminiumreiche Bereiche erkannt werden (blaue Bereiche), sowie einzelne Bereiche, die Silicium enthalten (gelbe Bereiche). Auffällig ist, dass sich Silicium um Aluminium anreichert. Das beobachtete Silicium stammt vermutlich aus der verwendeten Quarzglasampulle. Bei den rot/lila-markierten Bereichen handelt es sich um V_2AlC .

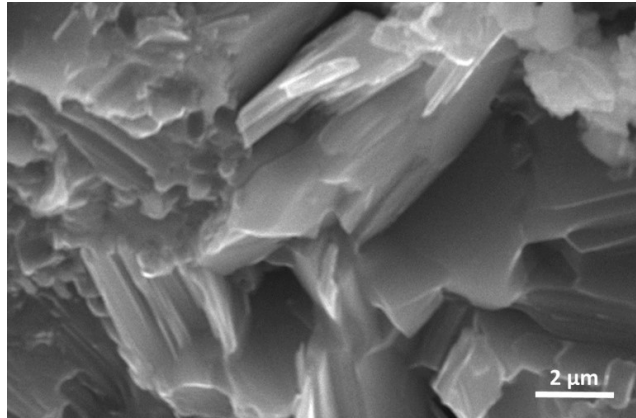


Abbildung 5.61: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von V_2AlC .

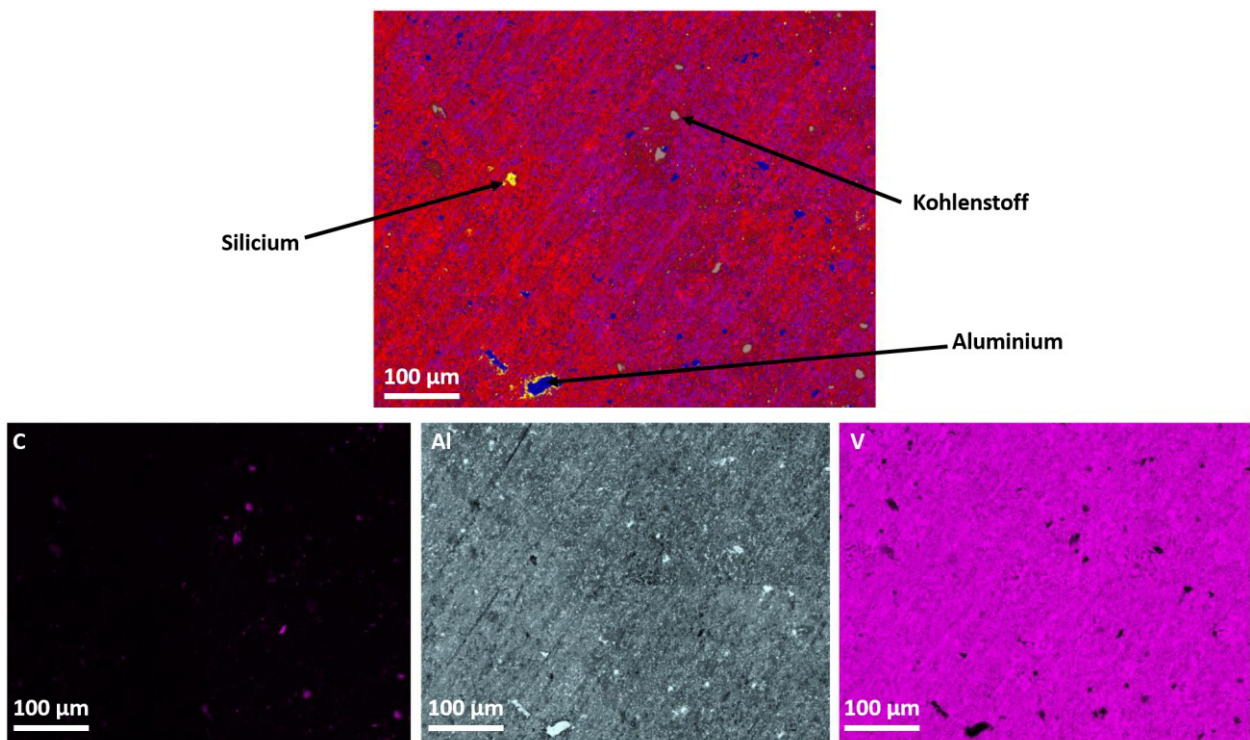


Abbildung 5.62: EDX-Mapping von V_2AlC .

5.2.6.4 Magnetische Messungen

Erstmals wurden magnetische Messungen an V_2AlC durchgeführt. Die temperaturabhängigen und feldabhängigen magnetischen Eigenschaften wurden mittels eines Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS DynaCool), das mit einem VSM ausgestattet war, gemessen. Das pulverförmige Probenmaterial wurde hierzu in einer Polypropylenkapsel gepresst und auf 2 K ohne angelegtes Magnetfeld abgekühlt. Dann wurde ein Magnetfeld von 1 T angelegt, und eine ZFC - Magnetisierung von 2 K bis 390 K als Funktion der Temperatur gemessen. Die FC-Magnetisierung als

Funktion der Temperatur wurde von 390 K bis 2 K aufgezeichnet. Zusätzlich wurde die Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes zwischen -9 T und 9 T bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Hystereseschleifen wurde durch Messen der Magnetisierung bei einem Kehrfeld von 0 T bis 9 T bis -9 T bis 9 T aufgezeichnet.

Abbildung 5.63 zeigt die temperaturabhängige Messung von V_2AlC . Der Verlauf der Kurve lässt darauf schließen, dass das vorliegende Material paramagnetisch ist. Allerdings ist zu beachten, dass die erhaltene Kurve entlang der y-Achse verschoben ist. Dies lässt eine kurzreichweitige magnetische Ordnung im Material vermuten. Des Weiteren ist zwischen 50 K und 250 K ein deutlicher Unterschied zwischen ZFC- und FC-Kurve zu erkennen. Für ein paramagnetisches Material sind diese Beobachtungen nicht typisch. Um abschließend klären zu können, ob dieser Kurvenverlauf durch V_2AlC verursacht wird oder ob kleinere Verunreinigungen dieses Verhalten bewirken, müssen weitere Messungen durchgeführt werden.

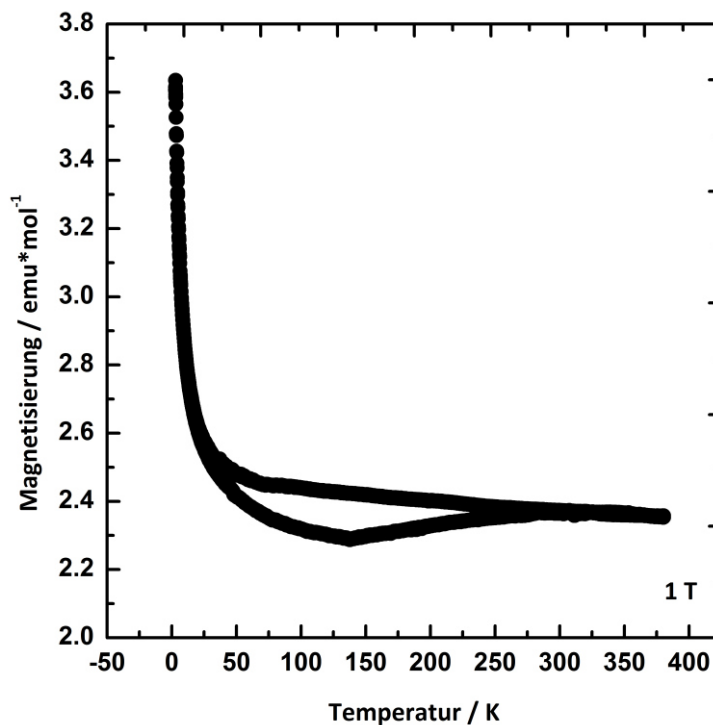


Abbildung 5.63: Messungen der Magnetisierungen in Abhängigkeit von der Temperatur für V_2AlC bei einem angelegten Magnetfeld von 1 T im Temperaturbereich zwischen 2 K und 390 K.

Neben den temperaturabhängigen Messungen wurden feldabhängige Messungen bei 2,5 K, 5 K, 10 K, 30 K, 50 K, 100 K, 200 K und 300 K durchgeführt (Abbildung 5.64). Diese zeigen das typische Verhalten eines paramagnetischen Materials. Bei hohen Temperaturen ist die lineare Abhängigkeit vom Feld zu erkennen, bei tiefen Temperaturen eine leichte Krümmung im Kurvenverlauf. Abbildung 5.65 zeigt einen Ausschnitt der feldabhängigen Messungen bei 2,5 K, 5 K, 10 K und 30 K zwischen -20 mT und 20 mT.

Hier ist ein geringes Koerzitivfeld zu erkennen. Dieses weist wiederum auf eine kurzreichweitige Wechselwirkung hin.

Das magnetische Verhalten von V_2AlC kann mit den durchgeführten Messungen nicht vollständig verstanden werden. Um den Magnetismus zu verstehen müssen weitere Messungen durchgeführt werden. Allerdings wird es nicht möglich sein, das magnetische Verhalten von V_2AlC ausschließlich durch Magnetometrie beschreiben zu können. In zukünftigen Arbeiten könnten beispielsweise XMCD-Messungen an der V-Kante durchgeführt werden, um den magnetischen Zustand von V in der Verbindung klären zu können. Darüber hinaus könnten Neutronenstreuexperimente helfen das magnetische Verhalten vollständig aufzuklären.

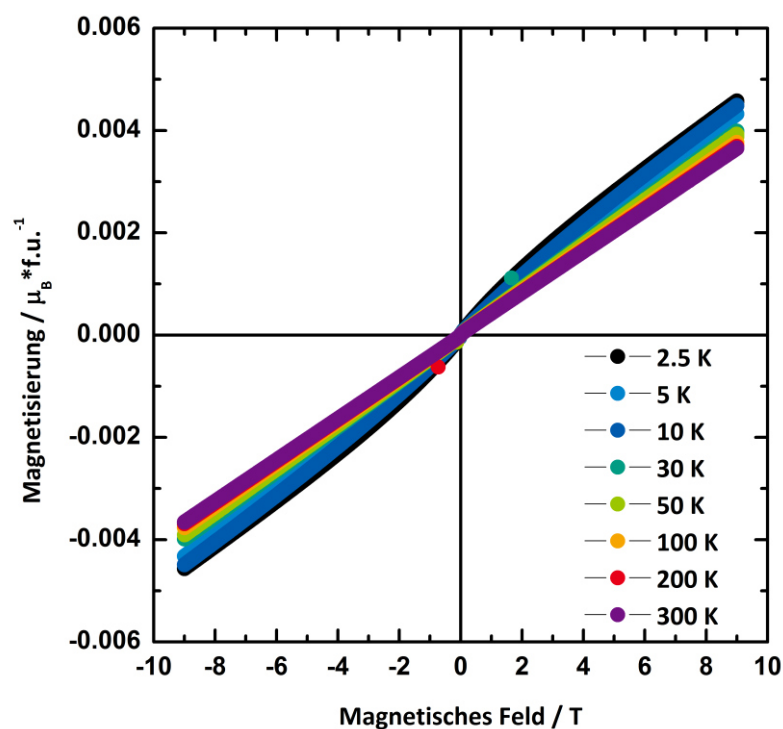


Abbildung 5.64 Messung der Magnetisierung in Abhängigkeit der Feldstärke bei unterschiedlichen Temperaturen.

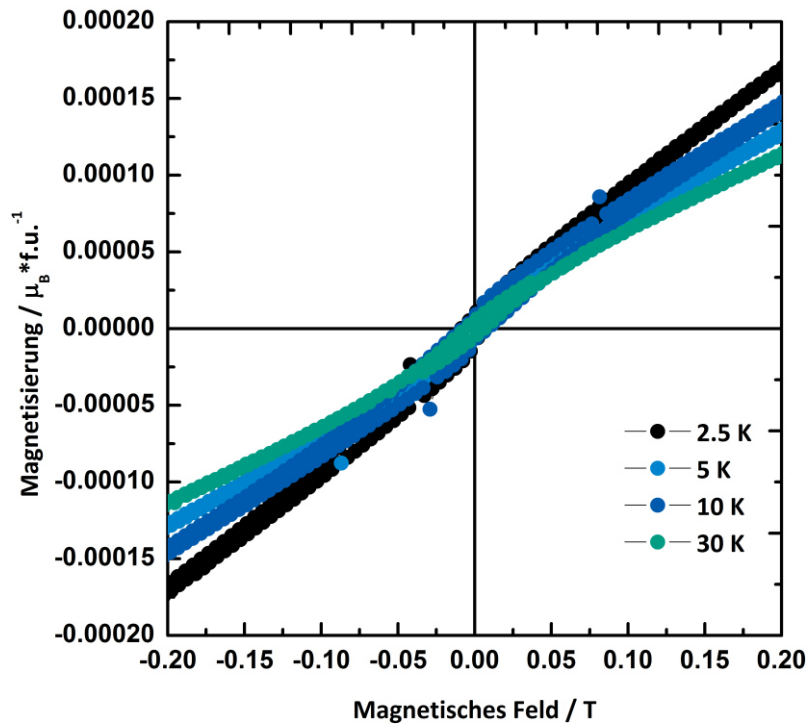


Abbildung 5.65: Ausschnitt aus den feldabhängigen Messungen von V₂AlC bei 2,5 K, 5 K, 10 K und 30 K. Es ist zu erkennen, dass es bei niedrigen Temperaturen zu einer leichten Öffnung der Hysterese kommt.

5.2.6.5 Schlussfolgerung

Erstmals konnte phasenreines V₂AlC energieeffizient und zeitsparend durch Mikrowellen-Heizen und anschließendem Spark-Plasma-Sintern dargestellt werden. EDX-Mappings zeigten, dass es sich um eine weitestgehend homogene Verbindung handelt, die lediglich kleiner Bereiche an Aluminium an der Oberfläche aufweist. Erstmals wurden V₂AlC magnetisch charakterisiert. Die ersten Ergebnisse zeigen, dass es sich um ein paramagnetisches Material handelt. Allerdings lassen die Messungen Rückschlüsse auf kurzreichweitige Wechselwirkungen zu. Dies muss mit weiteren Messungen genauer untersucht werden.

5.2.7 $(V_{1-x}Mn_x)_2AlC$

5.2.7.1 Synthese aus den Elementen im Mikrowellen-Ofen mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern

Vanadiumpulver (>99,5 %, -325 mesh, Sigma Aldrich), Manganpulver (>99,5 %, -325 mesh, Sigma Aldrich), Aluminiumpulver (>99,97 %, -325 mesh, ChemPur) und Graphitpulver (>99,9999 %, 2-15 micron, Carbone of America) wurden in der Glove-Box im Verhältnis V:Mn:Al:C = 2-2x:2x:1,3:0,9 (x = 0,05; 0,1; 0,15) gründlich homogenisiert. Das weitere Vorgehen erfolgte wie in Kapitel 5.2.6.1 beschrieben.

5.2.7.2 Röntgenographische Charakterisierung

Alle Produkte wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der erhaltenen Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 5.66 dargestellt. Die Gitter- und Messparameter aller Verfeinerungen sind in Tabelle 5.33 zusammengefasst. Die verfeinerten Atompositionen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter der einzelnen Verbindungen sind in Tabelle 5.34 gezeigt.

Tabelle 5.33: Gitterparameter und Gütwerte der Rietveld-Verfeinerungen.

	$(V_{0,95}Mn_{0,05})_2AlC$	$(V_{0,9}Mn_{0,1})_2AlC$	$(V_{0,85}Mn_{0,15})_2AlC$
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)		
Temperatur/K	298 ± 2		
Wellenlänge/Å	1,54060		
Gitterparameter a/nm	0,2913(5)	0,2910(5)	0,2923(8)
Gitterparameter c/nm	1,3136(4)	1,3118(4)	1,3128(6)
R_{exp}	9,27	8,12	7,9
R_{wp}	9,18	8,86	7,32
R_p	7,03	6,57	5,74
GOF	0,99	1,09	0,93

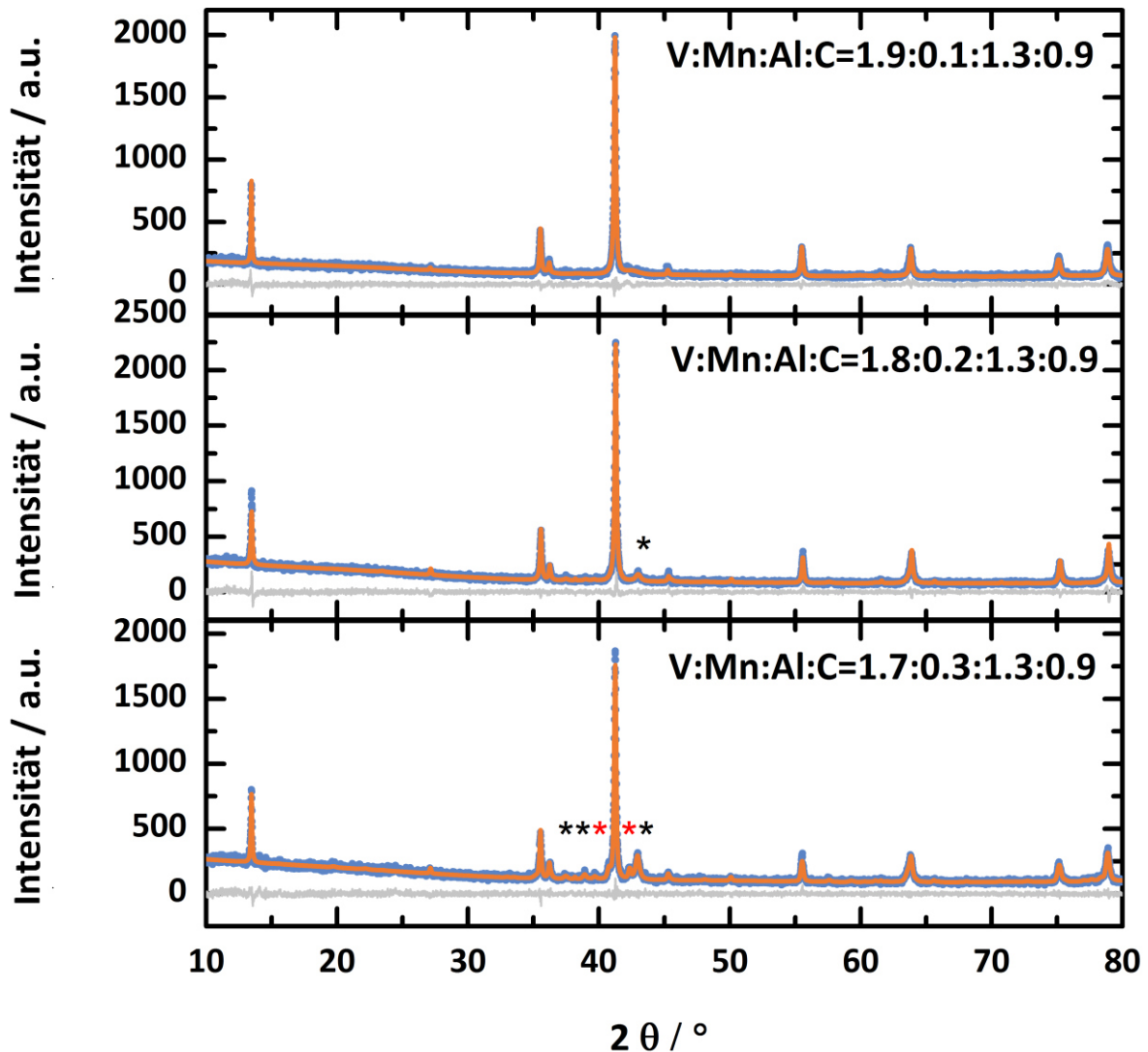


Abbildung 5.66: Rietveld-Anpassung von $(V_{1-x}Mn_x)_2AlC$ mit $x = 0,05; 0,1$ und $0,15$ (blaue Punkte: Messung; orange: berechnet; grau: Differenzkurve). Schwarze Sterne kennzeichnen V_4AlC_3 ; rote Sterne V_6C_5 .

Die Rietveld-Verfeinerung der Struktur von $(V_{0,95}Mn_{0,05})_2AlC$ zeigte, dass sich alle Reflexe mit dem Strukturmodell von V_2AlC beschreiben lassen. Die Gitterparameter sind in guter Übereinstimmung mit denen für V_2AlC . Somit kann aus den Gitterparametern kein Rückschluss auf den erfolgreichen Einbau von Mn in die Struktur geschlossen werden. Die verfeinerten Besetzungsfaktoren sind in guter Übereinstimmung mit den Einwaagen. Dies spricht für einen Einbau von Mn in die Struktur. In den Pulverdiffraktogrammen von $(V_{0,9}Mn_{0,1})_2AlC$ ist ein zusätzlicher Reflex erkennbar (gekennzeichnet mit einem schwarzen Stern (*)). Dieser Reflex lässt sich mit dem Strukturmodell von V_4AlC_3 beschreiben. Die verfeinerten Gitterparameter sind auch hier in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Die Besetzungsfaktoren sprechen wieder für einen Einbau von Mn in die Struktur. $(V_{0,85}Mn_{0,15})_2AlC$ lässt sich ebenfalls mit dem Strukturmodell von V_2AlC beschreiben, allerdings werden die Reflexe von V_4AlC_3 intensiver und es sind Reflexe einer dritten Phase zu identifizieren. Bei dieser Phase handelt es sich um

V₆C₅ (gekennzeichnet mit einem roten Stern (*)). Die verfeinerten Gitterparameter lassen auch bei höheren Anteil von Mn, keinen Rückschluss auf den erfolgreichen Einbau zu. Auch hier stimmen die verfeinerten Besetzungsfaktoren sehr gut mit den Einwaagen überein.

Tabelle 5.34: Atomlagen und Besetzungsfaktoren von (V_{0,95}Mn_{0,05})₂AlC.

Atom	Wyckoff-Lage	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
(V_{0,95}Mn_{0,05})₂AlC						
V	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,08489(2)	0,96(2)	0,5101(8)
Mn					0,04(1)	
Al	2 <i>d</i>	1/3	2/3	0,75	1	0,7639(3)
C	2 <i>a</i>	0	0	0	1	0,9997(5)
(V_{0,9}Mn_{0,1})₂AlC						
Cr	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,08437(2)	0,8992(2)	0,8817(9)
Mn					0,0992 (2)	
Al	2 <i>d</i>	1/3	2/3	0,75	1	0,9423(3)
C	2 <i>a</i>	0	0	0	1	0,9274(6)
(V_{0,85}Mn_{0,15})₂AlC						
Cr	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,08407(3)	0,85 (5)	0,7007(7)
Mn					0,15 (9)	
Al	2 <i>d</i>	1/3	2/3	0,75	1	0,8215(4)
C	2 <i>a</i>	0	0	0	1	0,7999(1)

5.2.7.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Um nachzuweisen, ob Mn in die Struktur von V₂AlC eingebaut wurde, wurden EDX-Punktmessungen und EDX-Mappings (20 kV Anregungsenergie) an (V_{0,9}Mn_{0,1})₂AlC durchgeführt. Sowohl die Vorderseite als auch die Rückseite des SPS-verdichteten Presslings wurde untersucht. Der jeweils betrachtete Bereich hatte eine Größe von 0,42 x 0,55 mm. Vorder- und Rückseite zeigten keine signifikanten Unterschiede. Wie auch bei V₂AlC können aluminiumreiche Bereiche erkannt werden (blaue Bereiche). Auch Silicium ist erkennbar (gelb). Dieses reichert sich auch wiederum bevorzugt um die aluminiumreichen Bereiche an. Außerdem scheint sich auch Mn in diesen Bereichen anzureichern. Punktmessungen und Bereichsmessungen der Matrix (rot) ergeben auf der Vorderseite eine Summenformel von

$(V_{0,95}Mn_{0,049})_2Al_{1,14}C_{1,18}$ und auf der Rückseite von $(V_{0,94}Mn_{0,056})_2Al_{1,09}C_{0,98}$. Das EDX-Mapping an beiden Seiten des Presslings zeigt, dass es zu einem erfolgreichen Einbau von Mn gekommen ist. Es konnte die Hälfte des eingesetzten Mn in die Struktur eingebaut werden ($\sim 2,5$ at-%, statt 5 at-%).

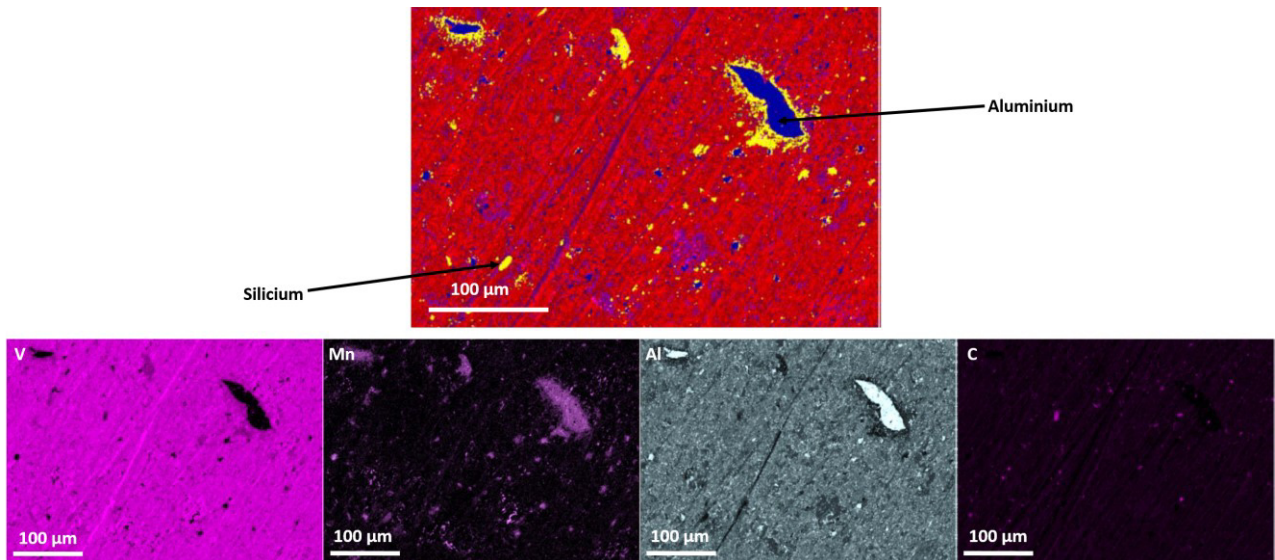


Abbildung 5.67: EDX-Mapping der Vorderseite des Presslings von $(V_{0,9}Mn_{0,1})_2AlC$. Aus der Matrix (rot) ergibt sich eine Summenformel von $(V_{0,95}Mn_{0,049})_2Al_{1,14}C_{1,18}$.

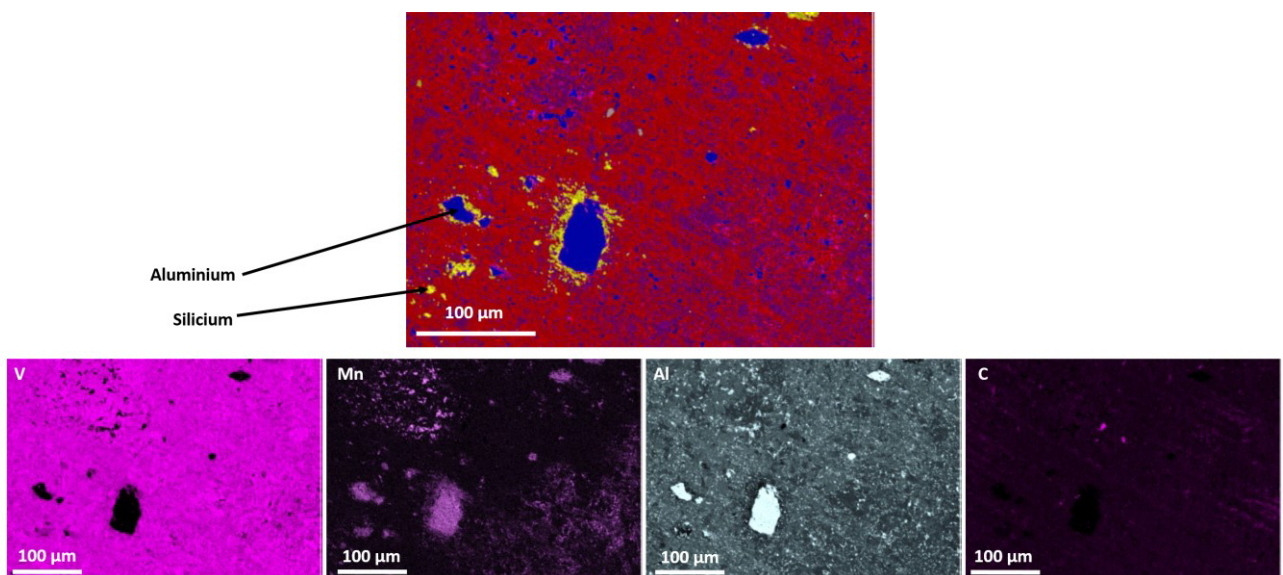


Abbildung 5.68: EDX-Mapping der Rückseite des Presslings von $(V_{0,9}Mn_{0,1})_2AlC$. Aus der Matrix (rot) ergibt sich eine Summenformel von $(V_{0,94}Mn_{0,056})_2Al_{1,09}C_{0,98}$.

5.2.7.4 Magnetische Messungen

Erstmal wurden magnetische Messungen an Mn-dotiertem V_2AlC durchgeführt. Die magnetischen Eigenschaften wurden temperaturabhängig und feldabhängig mittels eines Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS DynaCool), das mit einem VSM ausgestattet war, gemessen. Das pulverförmige Probenmaterial wurde hierzu in eine Polypropylenkapsel gepresst und auf 2 K ohne angelegtes Magnetfeld abgekühlt. Es wurde ein Magnetfeld von 1 T für $x = 0,05$ und 0,1 bzw. 0,002 T für $x = 0,15$ angelegt, und von 2 K bis 390 K eine ZFC-Magnetisierung als Funktion der Temperatur gemessen. Die FC-Magnetisierung als Funktion der Temperatur wurde von 390 K bis 2 K aufgezeichnet. Für $x = 0,15$ für zusätzlich eine FW-Kurve aufgenommen. Zusätzlich wurde die Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes zwischen -9 T und 9 T bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Hystereseschleifen wurde durch Messen der Magnetisierung bei einem Kehrfeld von 0 T bis 9 T bis -9 T bis 9 T aufgezeichnet.

Abbildung 5.69 zeigt die temperaturabhängigen Messungen der undotierten Verbindung im Vergleich zu drei Proben mit Mn-Dotierungen. Für $(V_{1,95}Mn_{0,05})_2AlC$ ist ein paramagnetischer Verlauf klar zu erkennen, die Aufspaltung zwischen ZFC- und FC-Kurve ist gering, aber immer noch sichtbar. Wird der Mn-Gehalt weiter erhöht, so kommt es zu weiteren Veränderungen des Kurvenverlaufs. Für $(V_{1,9}Mn_{0,1})_2AlC$ zeigt sich, dass die Aufspaltung zwischen ZFC- und FC-Kurve deutlicher ausgeprägt ist. Bei einer Temperatur von 300 K deutet sich ein magnetischer Übergang an. Das Material ist bei tiefen Temperaturen entweder superparamagnetisch oder schwach ferromagnetisch und oberhalb 300 K paramagnetisch. Für $(V_{1,85}Mn_{0,15})_2AlC$ wurde temperaturabhängige nicht nur eine ZFC- und FC-Kurve gemessen, sondern zusätzlich eine FW-Kurve. Das bedeutet, dass die Probe im Feld aufgewärmt wurde. Eine deutliche Aufspaltung zwischen den Kurven ist sichtbar. Sie kann auf kurzreichweitige magnetische Ordnungszustände im Material zurückgeführt werden. Diese werden mit zunehmendem Mn-Gehalt größer werden.

Die feldabhängigen Messungen sind in Abbildung 5.70 dargestellt. Die feldabhängigen Messungen der Magnetisierung bei unterschiedlichen Temperaturen stehen im Einklang mit den temperaturabhängigen Messungen. Für $(V_{1,95}Mn_{0,05})_2AlC$ besteht oberhalb $T = 30$ K ein linearer Zusammenhang zwischen Magnetisierung und Feld. Dies spricht für Paramagnetismus. Unterhalb von 50 K zeigen die Kurven eine leichte Krümmung, dies ist ebenfalls typisch für paramagnetische Materialien. Allerdings zeigen auch diese Kurven eine geringe Koerzitivkraft, welche ausgeprägter ist, als bei V_2AlC . Die Verbindung zeigt somit eine kleine ferromagnetische Antwort. Daraus lässt sich folgern, dass es in $(V_{1,95}Mn_{0,05})_2AlC$ kurzreichweitige magnetische Ordnungszustände gibt. Vermutlich kommt es zur Bildung von FM-Schichten, die sich wie kleine Cluster zwischen nichtmagnetischen Schichten befinden. Die feldabhängigen Messungen für $(V_{1,9}Mn_{0,1})_2AlC$ zeigen, dass im gesamten untersuchten Temperaturbereich eine geringe Koerzitivkraft sichtbar ist, welche mit steigender Temperatur kleiner

wird. Für $(V_{1,85}Mn_{0,15})_2AlC$ wird die Koerzitivkraft größer. Bei einer Temperatur von 300 K beträgt diese rund 50 mT. Dies bedeutet, dass mit zunehmenden Mn-Gehalt, die magnetische Ordnung wächst. Allerdings ist auch zu beachten, dass mit zunehmendem Mn-Gehalt der Anteil an Fremdphasen im Material zunimmt. Allerdings ist V_6C_5 nicht magnetisch, so dass nicht davon ausgegangen werden kann, dass es einen Einfluss auf die Messung hat.

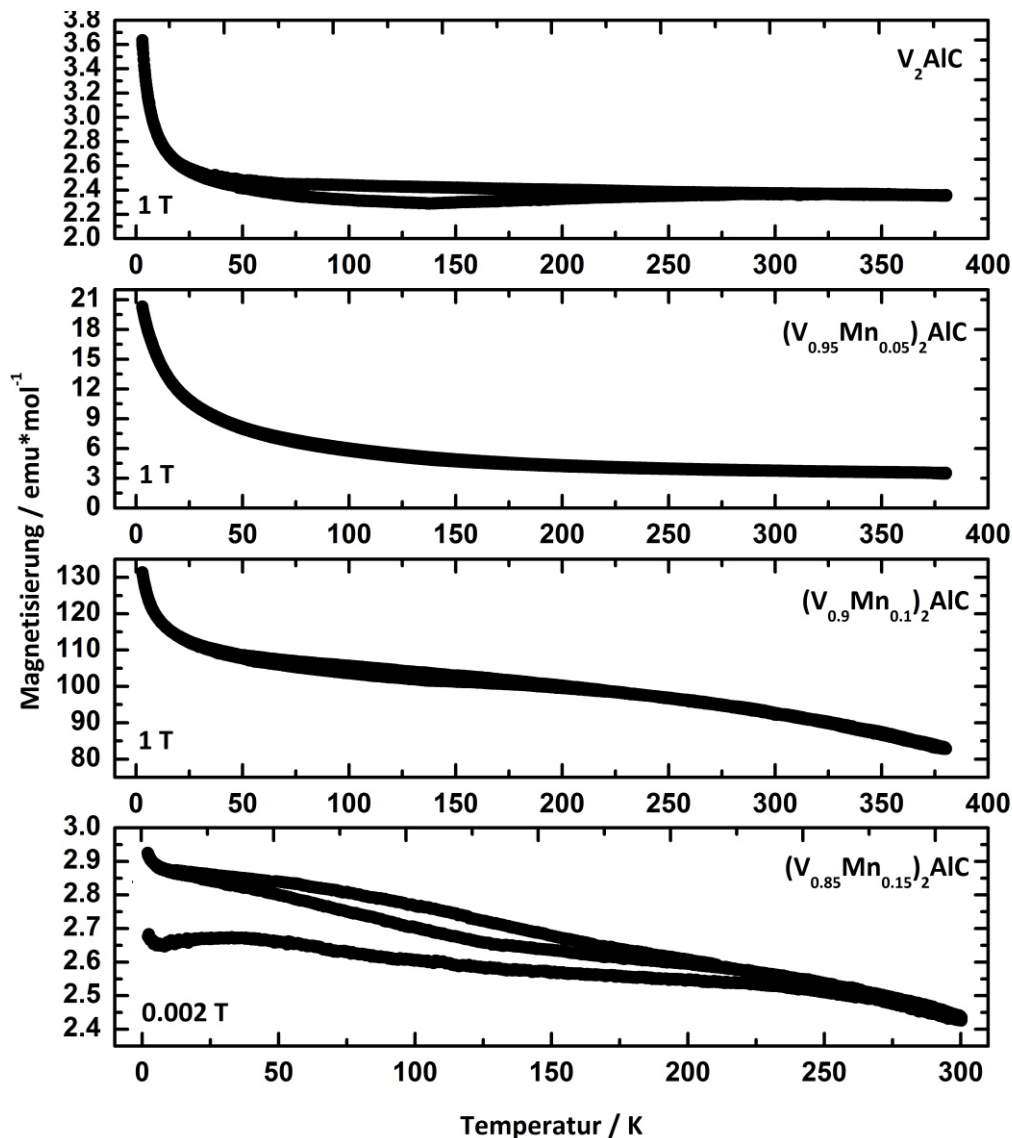


Abbildung 5.69: Messungen der Magnetisierungen in Abhängigkeit der Temperatur für V_2AlC , $(V_{1,95}Mn_{0,05})_2AlC$ und $(V_{1,9}Mn_{0,1})_2AlC$ bei einem angelegten Magnetfeld von 1 T, sowie für $(V_{1,85}Mn_{0,15})_2AlC$ bei einem angelegten Magnetfeld von 0,002 T im Temperaturbereich zwischen 2 K und 390 K.

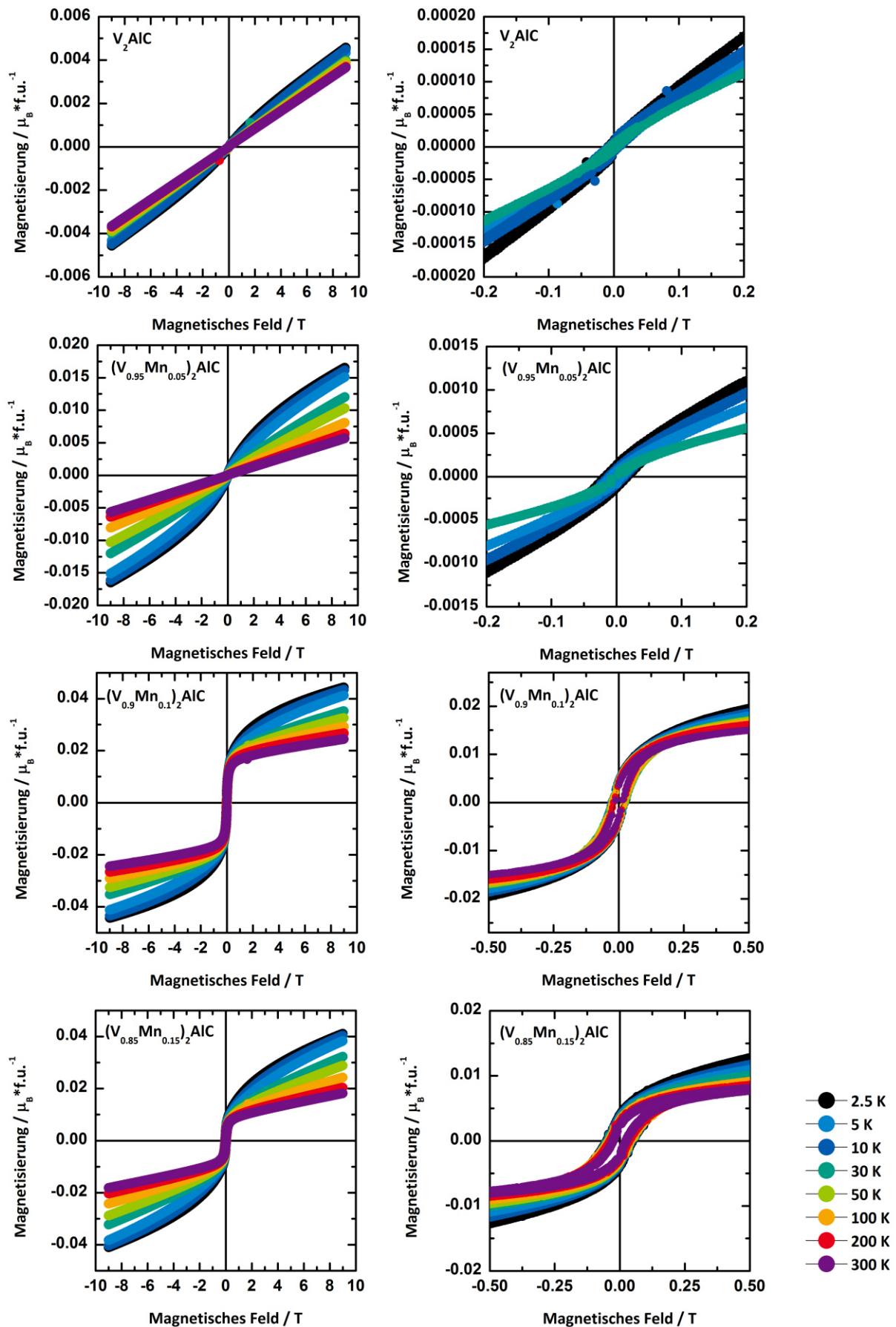


Abbildung 5.70: Messungen der Magnetisierung von $(V_{1-x}Mn_x)_2AlC$ für $x=0;0,05;0,1$ und $0,15$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld.

5.2.7.5 Schlussfolgerung

Durch suszeptorgestütztes Mikrowellen-Heizen und anschließendem Spark-Plasma-Sintern konnte erstmals Mn-dotiertes V_2AlC dargestellt werden. Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigten, dass es mit steigendem Mn-Gehalt Nebenphasen gebildet werden (V_6C_5 und V_4AlC_3). EDX-Analysen zeigten, dass bei einer Einwaage von 5 at-% Mn nur die Hälfte des Dotierungselementes Mn in V_2AlC eingebaut wird. Erste magnetische Messungen lieferten vielversprechenden Ergebnisse, die zeigen, dass mit Zunahme des Mn-Gehaltes in V_2AlC die magnetische Ordnung im Material zunimmt. Es kommt vermutlich zur Bildung von ferromagnetischen Schichten zwischen den nichtmagnetischen Schichten. Für den höchsten gewählten Dotierungsgrad konnte auch bei 300 K ein Koerzitivfeld von 50 mT bestimmt werden.

5.2.8 $(V_{1-x}Fe_x)_2AlC$

5.2.8.1 Synthese aus den Elementen im Mikrowellen-Ofen mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern

Vanadiumpulver (>99,5 %, -325 mesh, Sigma Aldrich), Eisenpulver (>99,99%, -325 mesh, ChemPur), Aluminiumpulver (>99,97 %, -325 mesh, ChemPur) und Graphitpulver (>99,9999 %, 2-15 micron, Carbone of America) wurden in der Glove-Box im Verhältnis V:Fe:Al:C = 2-2x:2x:1,3:0,9 (x = 0,05; 0,1; 0,15) gründlich homogenisiert. Das weitere Vorgehen erfolgte wie in Kapitel 5.2.6.1 beschrieben.

5.2.8.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die beiden Produkte wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Struktur sind in Abbildung 5.71 dargestellt. Die verfeinerten Gitter- und Messparameter sind in Tabelle 5.35 zusammengefasst. Die verfeinerten Atompositionen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter für die verschiedenen Verbindungen sind in Tabelle 5.36 gezeigt.

Die Rietveld-Verfeinerung der Struktur von $(V_{0,95}Fe_{0,05})_2AlC$ zeigt, dass sich nicht alle Reflexe mit dem Strukturmodell von V_2AlC beschreiben lassen. Die Gitterparameter sind in guter Übereinstimmung mit denen für V_2AlC . Somit kann aus den Gitterparametern kein Rückschluss auf den erfolgreichen Einbau von etwas Fe in die Struktur geschlossen werden. Die verfeinerten Besetzungsfaktoren lassen allerdings vermuten, dass wenn Fe eingebaut wurde, dies nur in sehr geringen Mengen erfolgt ist. Zwischen $42,5^\circ$ und 45° ist ein sehr breiter Reflex erkennbar. Hierbei könnte es sich um Fe oder Fe_xC_y handeln. Aufgrund der geringen Intensität ist eine genaue Zuordnung nicht möglich. Die Rietveld-Verfeinerung der Struktur von $(V_{0,9}Fe_{0,1})_2AlC$ zeigt, dass ebenfalls nicht alle Reflexe mit dem Strukturmodell von V_2AlC beschrieben werden können. Zwischen $42,5^\circ$ und 45° sind deutlich mehrere Reflexe erkennbar. Diese können keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden. Die verfeinerten Gitterparameter sind auch hier in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten von V_2AlC . Die Besetzungsfaktoren zeigen auch hier, dass der Wert für Eisen sehr gering ist.

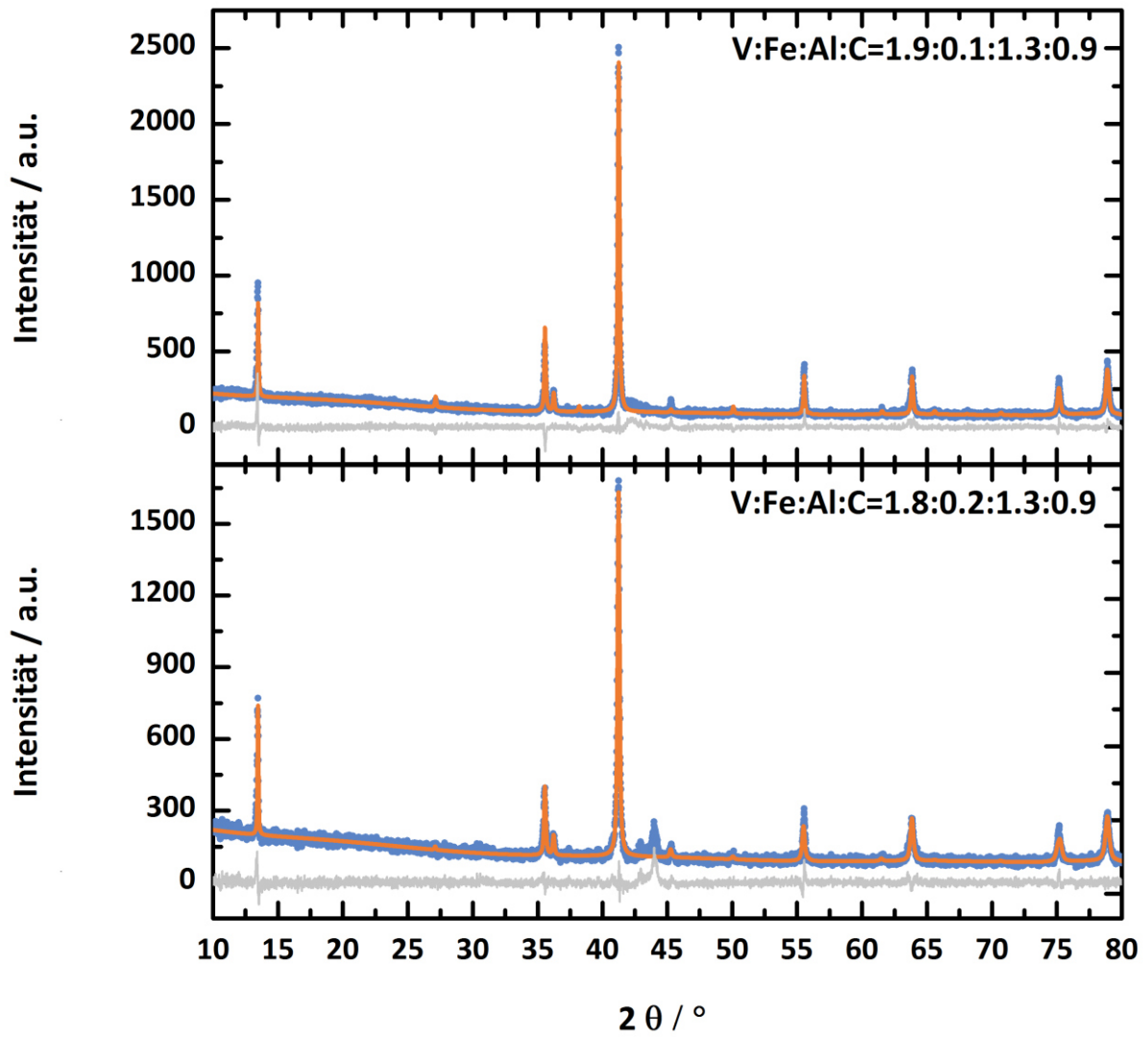


Abbildung 5.71: Rietveld-Anpassung von $(V_{1-x}Fe_x)_2AlC$ mit $x = 0,05$ und $0,1$ (blaue Punkte: Messung; orange: berechnet; grau: Differenzkurve).

Tabelle 5.35: Gitter- und Messparameter von $(V_{1-x}Fe_x)_2AlC$.

	$(V_{0,95}Fe_{0,05})_2AlC$	$(V_{0,9}Fe_{0,1})_2AlC$
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)	
Temperatur/K	298 ± 2	
Wellenlänge/Å	1,54060	
Gitterparameter a/nm	0,2913(5)	0,2914(8)
Gitterparameter c/nm	1,3136(4)	1,3139(7)
R_{exp}	8,52	8,46
R_{wp}	7,23	9,98
R_p	9,94	7,1
GOF	1,17	1,18

Tabelle 5.36 Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von $(V_{1-x}Fe_x)_2AlC$.

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
$(V_{0,95}Fe_{0,05})_2AlC$						
V	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,08333(3)	0,9850(4)	0,5306(8)
Fe					0,0150(1)	
Al	2 <i>d</i>	1/3	2/3	0,75	1	0,7412(2)
C	2 <i>a</i>	0	0	0	1	0,9977(6)
$(V_{0,9}Fe_{0,1})_2AlC$						
V	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,08560(4)	0,9802(4)	0,5014(1)
Fe					0,0198(8)	
Al	2 <i>d</i>	1/3	2/3	0,75	1	1,3612(2)
C	2 <i>a</i>	0	0	0	1	1,7421(5)

5.2.8.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Um zu überprüfen, ob Fe in die Struktur von V_2AlC eingebaut wurde, wurden EDX-Punktmessungen und EDX-Mappings (Anregungsspannung: 20 kV und 5 kV) für $(V_{0,9}Fe_{0,1})_2AlC$ durchgeführt. Der betrachtete Bereich hatte jeweils eine Größe von 0,42 mm x 0,55 mm.

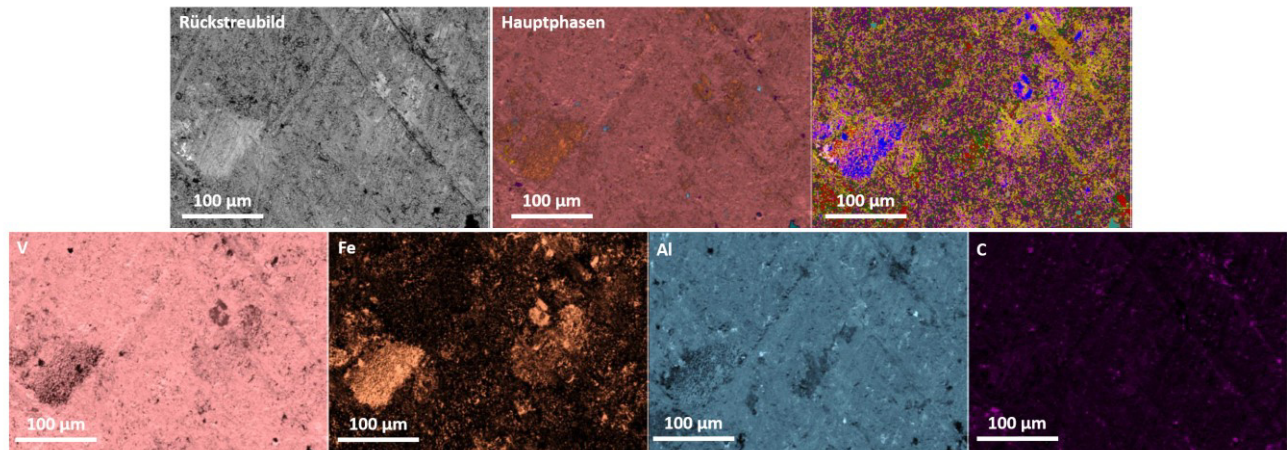


Abbildung 5.72: EDX-Mapping bei einer Anregungsspannung von 20 kV.

Das EDX-Mapping bei einer Anregungsspannung von 20 kV zeigt, dass die vorliegende Probe nicht so homogen ist, wie die vergleichbare Mn-Probe. Das Phasenmapping zeigt viele verschiedene Phasen auf, die alle nur sehr kleine Bereiche haben. Größere Bereiche mit einer gleichen Zusammensetzung besitzen alle einen hohen Fe-Gehalt. Betrachtet man nur die Hauptphasen, so wird auch hier die unterschiedliche Zusammensetzung deutlich. Ob es sich hierbei wirklich um reale Phasen handelt, ist schwer zu beurteilen. Es können kleine Bereiche von Phasen sein, die eng zusammenliegen (auch in der dritten Dimension) und eine Zusammensetzung vorspielen, z.B. eine V-Al-C Phase mit Fe-Al dicht daneben. Auf den Elementverteilungsbildern sind die Bereiche mit hohem Fe-Konzentration gut zu erkennen. Auch das Al-Mapping zeigt deutliche Bereiche höherer Konzentration. Ob eine Dotierung stattgefunden hat, ist anhand dieses Mappings schwer zu beurteilen.

Um möglichst nur Informationen über den obersten Bereich des Presslings zu erhalten, wurde ein Mapping mit 5 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt. Die Elementverteilungsbilder stützen eher die Annahme, dass Fe nicht eingebaut wurde. Das Fe-Verteilungsbild zeigt immer hohe Konzentrationen an Stellen an, an denen das V-Verteilungsbild wenig bis gar keinen Gehalt zeigt. Bereiche mit hohem Al- und Fe- Gehalt (pink/violett) und V/Al Bereiche (gelb) sind sichtbar. Anhand des Mappings ist es nicht ausgeschlossen, dass es in sehr kleinen Bereichen zu einer Dotierung mit Fe in V_2AlC gekommen ist, aber auffällig ist das inverse V -und Fe- Verteilungsbild.

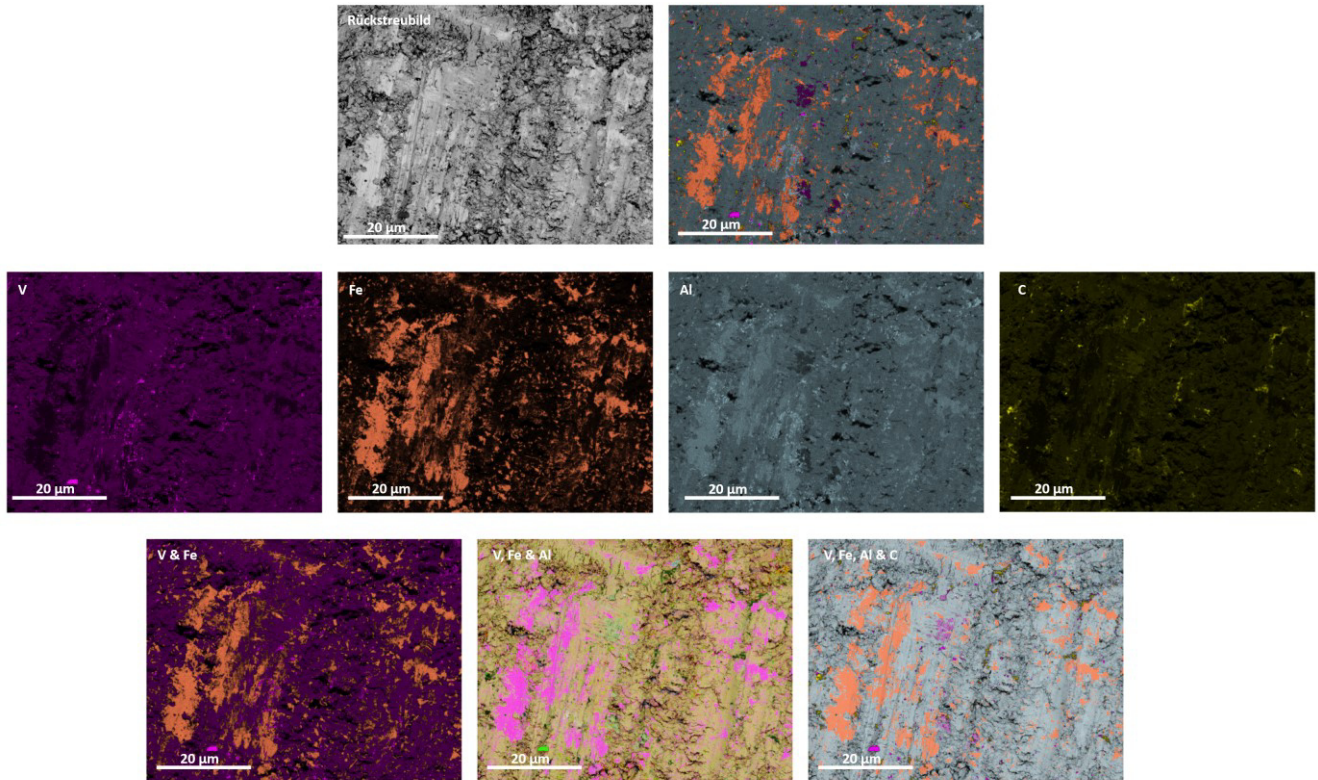


Abbildung 5.73: EDX-Mapping bei einer Anregungsspannung von 5 kV.

5.2.8.4 Magnetische Messungen

An den erhaltenen Proben wurden, obwohl der Einbau von Fe in die Struktur nicht nachweisbar war magnetische Messungen durchgeführt. Die magnetischen Eigenschaften wurden temperaturabhängig und feldabhängig mittels eines Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS DynaCool), das mit einem VSM ausgestattet war, gemessen. Das pulverförmiges Probenmaterial wurde in eine Polypropylenkapsel gepresst ohne angelegtes Magnetfeld auf 2 K abgekühlt. Dann wurde ein Magnetfeld von 0,002 T angelegt, und eine ZFC -Magnetisierung als Funktion der Temperatur von 2 K bis 390 K gemessen. Die FC-Magnetisierung als Funktion der Temperatur wurde von 390 K bis 2 K aufgezeichnet. Zusätzlich wurde die Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes zwischen -9 T und 9 T bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Hystereseschleifen wurde durch Messen der Magnetisierung bei einem Kehrfeld von 0 T bis 9 T bis -9 T bis 9 T aufgezeichnet.

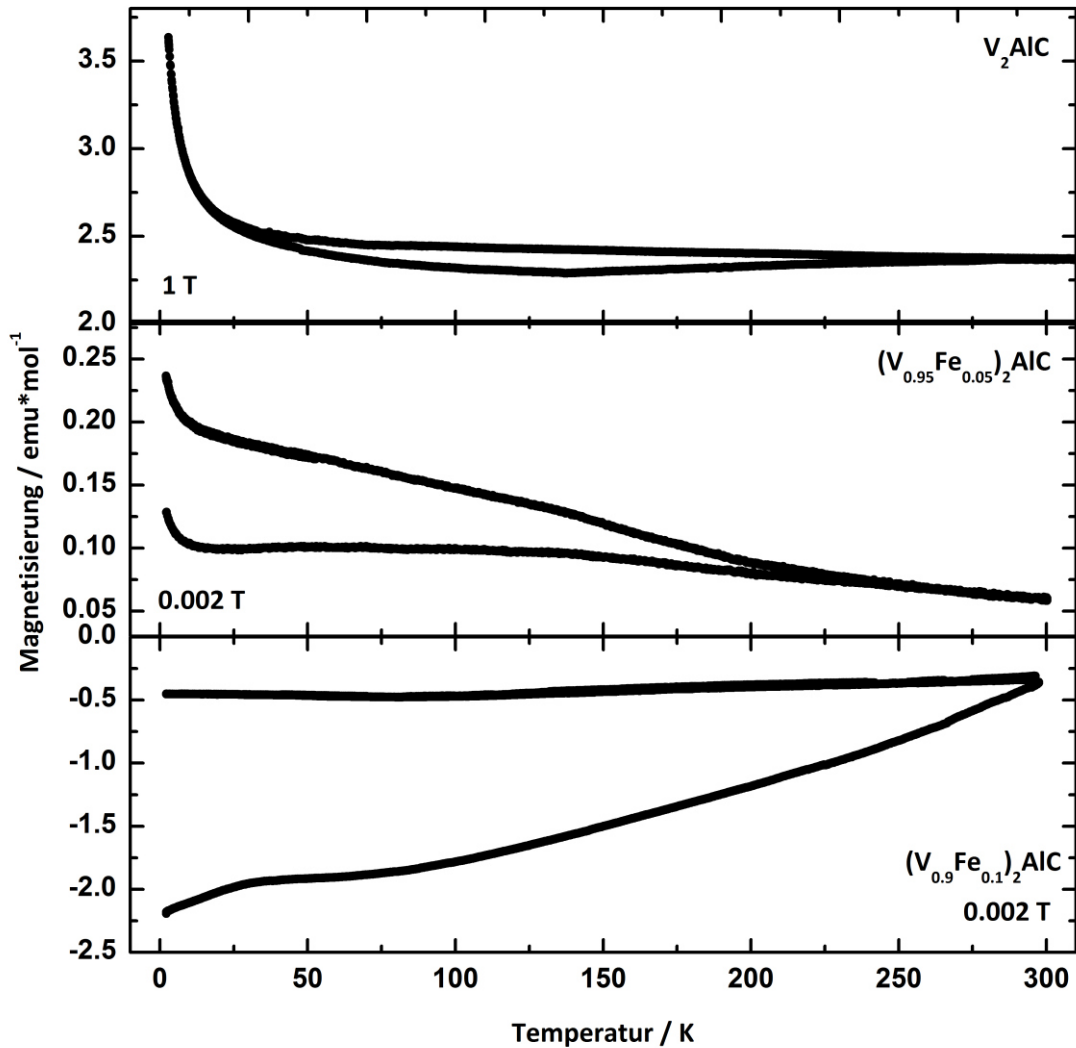


Abbildung 5.74: Messungen der Magnetisierungen in Abhängigkeit der Temperatur von V_2AlC bei einem angelegten Magnetfeld von 1 T, und von $(V_{1,95}Fe_{0,05})_2AlC$ und $(V_{1,9}Fe_{0,1})_2AlC$, bei einem angelegten Magnetfeld von 0,002 T im Temperaturbereich zwischen 2 K und 390 K.

In Abbildung 5.74 sind die Magnetisierungskurven der temperaturabhängigen Messungen für V_2AlC und für die beiden Fe-dotierten Proben dargestellt. Es zeigt sich, dass der Zusatz von Fe eine deutliche Veränderung des magnetischen Verhaltens bewirkt. Für $(V_{1,95}Fe_{0,05})_2AlC$ lässt sich aus der Messung auf eine kurzreichweitige ferromagnetische Wechselwirkung schließen. Für $(V_{1,9}Fe_{0,1})_2AlC$ zeigt sich, dass es bis zu einer Temperatur von 300 K nicht zu einer Sättigung kommt. Abbildung 5.75 zeigt die Ergebnisse der entsprechenden feldabhängigen Messungen der Magnetisierung. $(V_{1,95}Fe_{0,05})_2AlC$ zeigt sich hier paramagnetisch. Es könnte sich allerdings auch um eine antiferromagnetische Ordnung handeln, die sich leicht polarisieren lässt. $(V_{1,9}Fe_{0,1})_2AlC$ zeigt bei niedrigen Temperaturen eine leichte Öffnung der Hysterese.

Mit Hilfe der magnetischen Daten kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei der Nebenphase um reines Eisen handelt, da die magnetischen Messungen die ferromagnetischen Eigenschaften des Eisens nicht widerspiegeln.

5.2.8.5 Schlussfolgerung

Mittels suszeptorgestütztem Mikrowellen-Heizen und anschließendem Spark-Plasma-Sintern wurde erstmals versucht, V_2AlC mit Fe zu dotieren. Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigen neben den Reflexen der gewünschten MAX-Phase, Reflexe einer weiteren Phase (vermutlich eine binäre Fe-C-Verbindung). EDX-Untersuchen an den betrachteten Verbindungen zeigen ein auffälliges inverses V- und Fe-Verteilungsbild. Dies bedeutet, dass es entweder zu gar keinem Einbau von Fe gekommen ist, oder dieses eventuell nur in einzelne Körner eingebaut wurde. Die Hypothese, dass zwischen die Schichten der MAX-Phase Fe-Cluster intercaliert werden liefert ebenfalls einen Erklärungsansatz für die Beobachtungen. Trotzdem wurden die Verbindungen magnetisch charakterisiert. Es zeigt sich ein anderes Verhalten der Fe-enthaltenden Proben, als für undotiertes V_2AlC . Auf Grund der magnetischen Messungen kann ausgeschlossen werden, dass in der Verbindung freies Eisen vorliegt. Eine Dotierung von V_2AlC mit Fe wäre durchaus interessant, konnte aber nicht zweifelsfrei erreicht werden.

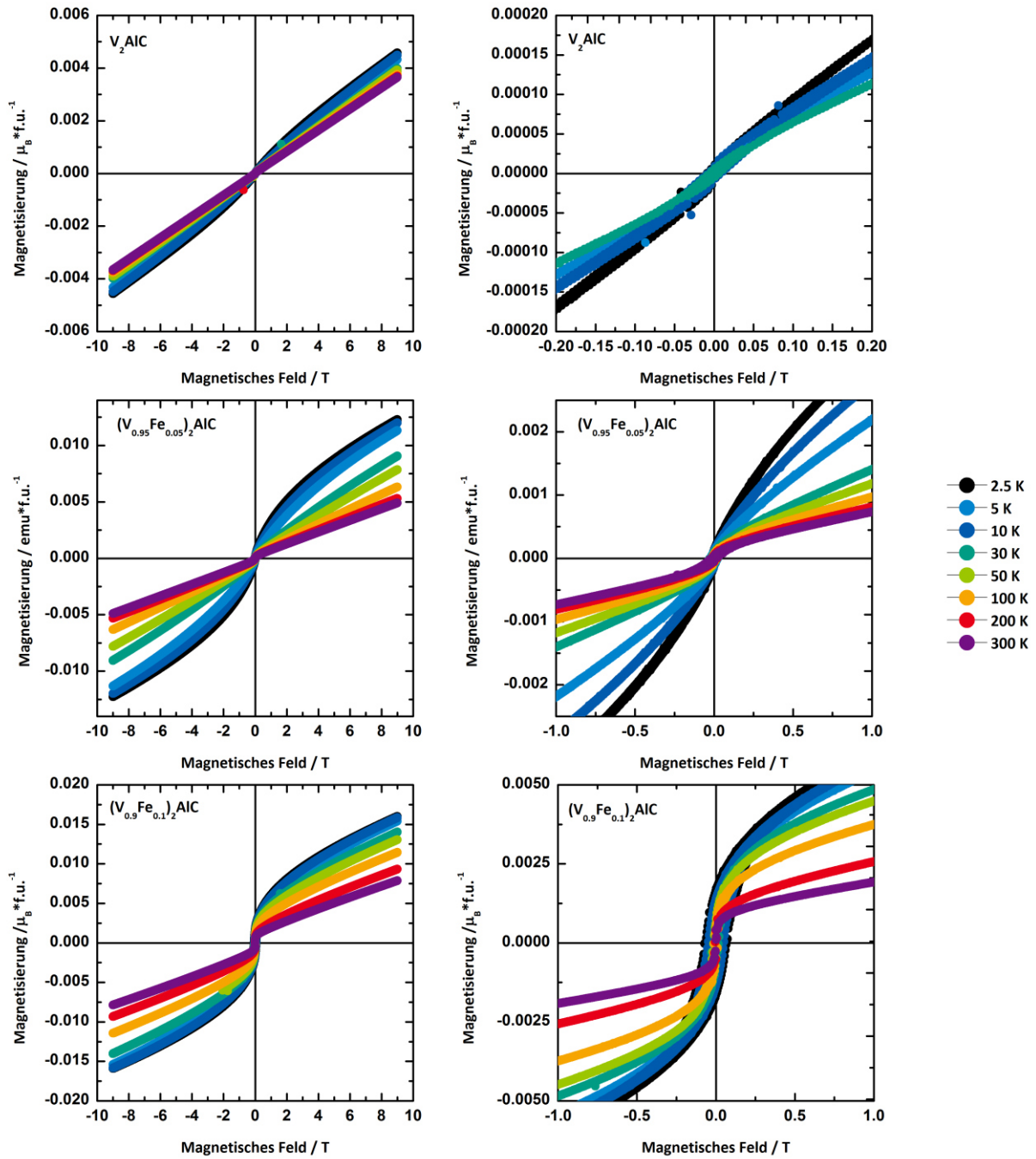


Abbildung 5.75: Feldabhängige Messungen der Magnetisierung von $(V_{1-x}Fe_x)_2AlC$ für $x = 0; 0,05$ und $0,1$.

5.2.9 V_4AlC_3

5.2.9.1 Synthese von V_4AlC_3 aus den Elementen mittels Spark-Plasma-Sintern

Vanadiumpulver (>99,5 %, -325 mesh, Sigma Aldrich), Aluminiumpulver (>99,97 %, -325 mesh, ChemPur) und Graphitpulver (>99,9999 %, 2-15 micron, Carbone of America) wurden in der Glove-Box im Verhältnis von V:Al:C = 4:5,2:3 gründlich homogenisiert und in eine vorbereitete Matrize überführt. Der Pressprozess in der SPS-Anlage wurde bei Raumtemperatur und einem Druck von 30 MPa gestartet. Bei einer Temperatur von 1000 °C wurde der Druck auf 100 MPa erhöht und die Endtemperatur von 1350 °C wurde 30 min gehalten. Die Heizrate betrug 55 °C/min. Die Probe wurde ohne Druck auf Raumtemperatur abgekühlt. Der erhaltene Pressling musste anschließend mit Hilfe einer Diamantschleifplatte gründlich poliert werden, um die Graphitfolie auf der Oberfläche zu entfernen. Der polierte Pressling wurde zu einem schwarzen Pulver verrieben.

5.2.9.2 Synthese von V_4AlC_3 durch Umsetzung von V_2AlC mit VC mittels Spark-Plasma-Sintern

5.2.9.2.1 Synthese von VC

In der Glove-Box wurden Vanadiumpulver und Graphitpulver im Verhältnis V:C=1:1 gründlich homogenisiert und zu einer Tablette gepresst (5 t, 1 min). Diese wurde in eine Quarzglasampulle überführt. Das Reaktionsgemisch in der evakuierten Quarzglasampulle wurde 20 min bei 1000 W im Mikrowellen-Ofen zur Reaktion gebracht. Als Suszeptormaterial diente Aktivkohle (7 g). Anschließend wurde das Produkt im Isolationshaus auf Raumtemperatur abgekühlt. Das schwarze Produkt wurde an Luft gründlich zu einem feinen Pulver verrieben.

5.2.9.2.2 Umsetzung von V_2AlC mit VC

V_2AlC (siehe Kapitel 5.2.6.1) und VC wurden in der SPS-Anlage zur Reaktion gebracht. Hierzu wurden die entsprechenden Pulver im Verhältnis $V_2AlC:VC = 1:2$ gründlich homogenisiert und in die vorbereitete Matrize überführt. Die Umsetzung in der SPS-Anlage erfolgte unter den in Tabelle 5.37 angegebenen Bedingungen. Die erhaltenen Presslinge mussten anschließend mit Hilfe einer Diamantschleifplatte gründlich poliert werden, um die Graphitfolie auf der Oberfläche zu entfernen. Der polierte Pressling wurde zu einem schwarzen Pulver verrieben.

Tabelle 5.37: Reaktionsbedingungen in der SPS-Anlage.

	Heizrate	Druck	Temperatur	Haltezeit
Ansatz 1	55°C/min	30 MPa, wenn T = 1000 °C p = 100 MPa	1200 °C	60 min
Ansatz 2	55°C/min	30 MPa, wenn T = 1000 °C p = 100 MPa	1300 °C	60 min
Ansatz 3	55°C/min	30 MPa, wenn T = 1000 °C p = 100 MPa	1400 °C	60 min
Ansatz 4	55 °C/min	30 MPa, wenn T = 1000 °C p = 100 MPa	1400 °C	90 min
Ansatz 5	55 °C/min	30 MPa, wenn T = 1000 °C p = 100 MPa	1400 °C	120 min
Ansatz 6	55 °C/min	30 MPa, wenn T = 1000 °C p = 100 MPa	1500 °C	60 min
Ansatz 7	55 °C/min	30 MPa, wenn T = 1000 °C p = 100 MPa	1500 °C	90 min
Ansatz 8	55 °C/min	30 MPa, wenn T = 1000 °C p = 100 MPa	1500 °C	120 min
Ansatz 9	55 °C/min	30 MPa, wenn T = 1000 °C p = 100 MPa	1600 °C	60 min
Ansatz 10	55 °C/min	30 MPa, wenn T = 1000 °C p = 100 MPa	1700 °C	60 min

5.2.9.3 Synthese von V_4AlC_3 aus den Elementen im Mikrowellen-Ofen mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern

Die Elementpulver wurden im Verhältnis V:Al:C = 4:5,2:3 in der Glove-Box homogenisiert und zu einer Tablette gepresst (5 t, 30 s). Die erhaltene Tablette wurde in eine Quarzglasampulle überführt. Das Reaktionsgemisch wurde in der evakuierten Quarzglasampulle für 30 min (MW-30) bzw. 60 min (MW-60) bei 1000 W im Mikrowellen-Ofen zur Reaktion gebracht. Als Suszeptormaterial dienten 7 g Aktivkohle. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch im Isolationshaus auf Raumtemperatur abgekühlt. Das schwarze Produkt wurde an Luft gründlich zu einem feinen Pulver verrieben. Das erhaltene Pulver MW-60 wurde in der SPS-Anlage verdichtet, um die Kristallinität zu erhöhen. Der Pressprozess wurde bei Raumtemperatur und einem Druck von 30 MPa gestartet. Bei einer Temperatur von 1000 °C wurde der Druck auf 100 MPa erhöht. Die Endtemperatur von 1350 °C wurde für 30 min gehalten. Die Heizrate betrug 55 °C/min. Die Probe wurde ohne Druck auf Raumtemperatur abgekühlt. Der erhaltene Pressling musste anschließend mit Hilfe einer Diamantschleifplatte gründlich poliert werden, um die Graphitfolie auf der Oberfläche zu entfernen. Der polierte Pressling wurde zu einem schwarzen Pulver verrieben (MW-60-SPS).

5.2.9.4 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung

Das Produkt der Umsetzung der Elemente im Verhältnis V:Al:C=4:5,2:3 in der SPS-Anlage wurde röntgendiffraktometrisch ($\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung) charakterisiert (Abbildung 5.76). Unter den gewählten Bedingungen konnte zwar V_4AlC_3 erhalten werden, allerdings nicht als Hauptprodukt. Die Umsetzung lieferte überwiegend VC. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit der Arbeit von Hu *et al.*^[94] Außerdem konnte der intensivste Reflex von V_2AlC identifiziert werden.

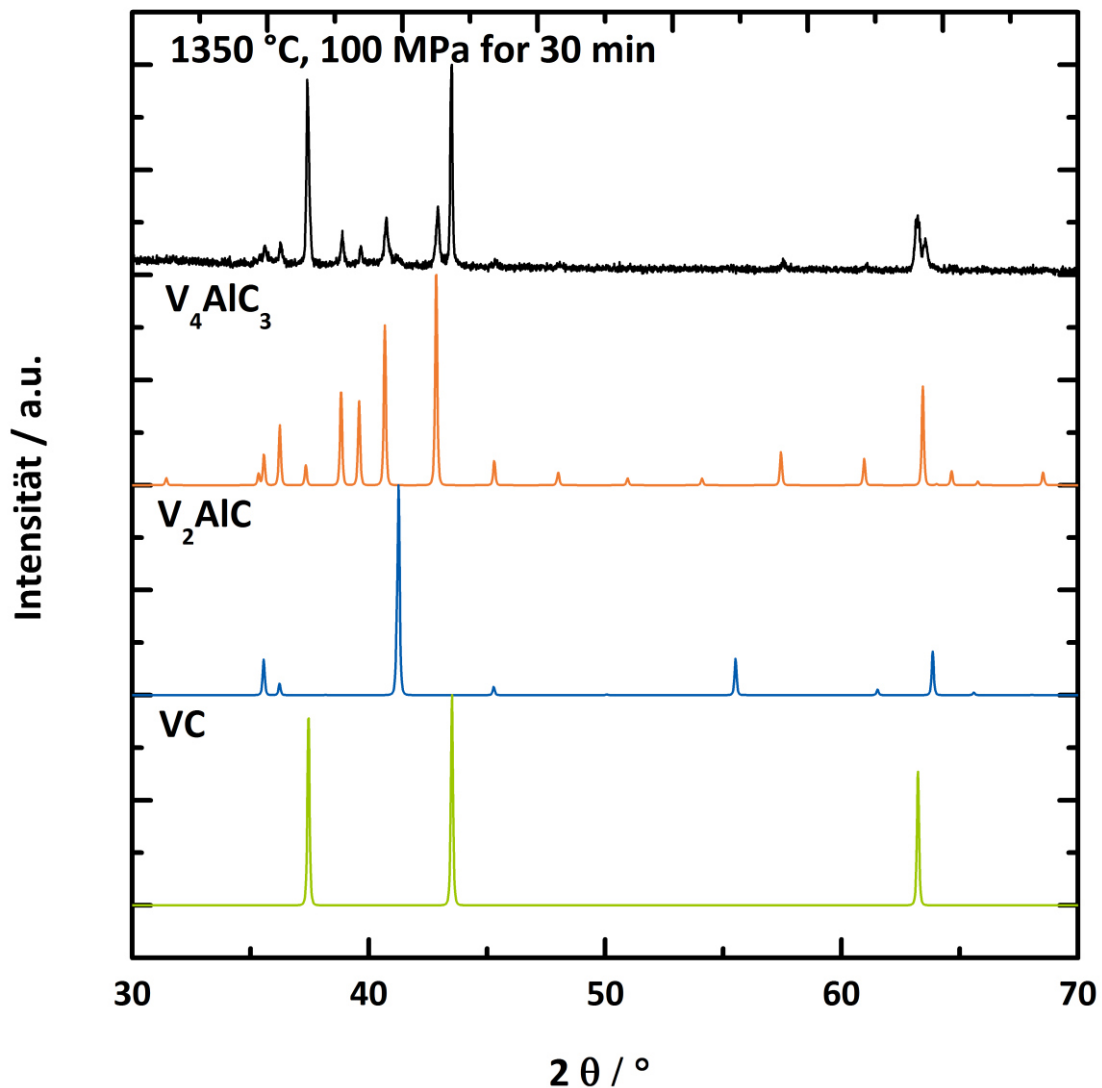


Abbildung 5.76: Röntgenpulverdiffraktogramm einer Umsetzung der Elemente in der SPS-Anlage bei 1350 °C und 100 MPa für 30 min (Produkt: schwarz; V_4AlC_3 ^[93]: orange; V_2AlC ^[29]: blau; VC^[137]: grün)

In Anlehnung an die Arbeit von Hu *et al.* zur Synthese von Nb_4AlC_3 aus Nb_2AlC und 2 NbC^[138] wurde versucht, V_4AlC_3 durch Reaktion von V_2AlC und 2 VC unter den in Tabelle 5.37 angegebenen Bedingungen zu synthetisieren. Alle erhaltenen Produkte wurden röntgendiffraktometrisch ($\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung) untersucht. Abbildung 5.77 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme nach einer

Reaktionszeit von 60 min und 100 MPa bei Haltetemperaturen von 1200 °C bis 1700 °C. Bei einer Reaktionstemperatur von 1200 °C konnte im Diffraktogramm des Produktes nur der intensivste Reflex von V_4AlC_3 als kleine Spitze neben den Reflexen von V_2AlC und VC identifiziert werden. Bei 1300 °C ist dies ähnlich, wenn auch die Intensität der Reflexe von VC abnimmt. Das Produkt einer Reaktion bei 1400 °C zeigte Reflexe von V_4AlC_3 , V_2AlC und VC. Allerdings sind die V_4AlC_3 Reflexe von nur geringer Intensität.

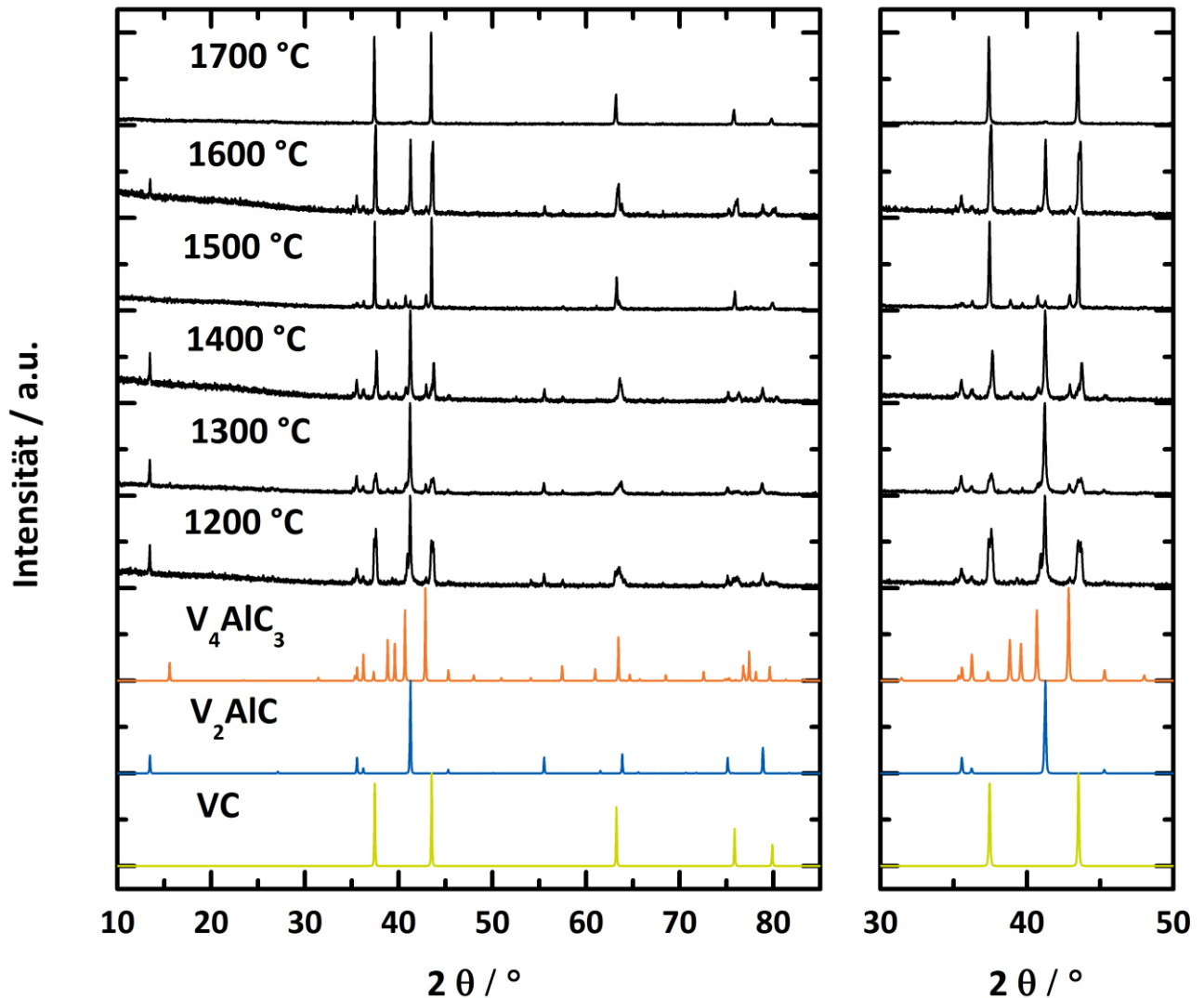


Abbildung 5.77: Röntgenpulverdiffraktogramme der Umsetzungen von V_2AlC und VC synthetisiert bei 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C, 1600 °C und 1700 °C. Der rechte Teil der Abbildung zeigt den Bereich der intensivsten Reflexe. (Produkte: schwarz; V_4AlC_3 ^[93]: orange; V_2AlC ^[29]: blau; VC^[137]: grün)

Nach einer Haltetemperatur von 1500 °C lagen nur noch VC vor. Erhöhte man die Temperatur weiter auf 1600 °C, so konnten neben VC-Reflexen auch V_2AlC -Reflexe identifiziert werden, die Reflexe von V_4AlC_3 waren jedoch kaum noch erkennbar. Wurde die Temperatur auf 1700°C erhöht, lag im Produkt noch VC vor. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurden die Umsetzungen mit längeren Reaktionsdauern

bei 1400 °C (90 min und 120 min) und bei 1500 °C (30 min und 120 min) durchgeführt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 5.78 und Abbildung 5.79 dargestellt. Bei 1400 °C zeigte sich, dass mit zunehmender Reaktionszeit, der Anteil an V_4AlC_3 erhöht werden konnte und nach 120 min kein V_2AlC mehr vorlag. Allerdings wiesen alle Röntgenpulverdiffraktogramme immer noch deutliche Reflexe von VC auf. Bei einer Temperatur von 1500 °C bewirkte eine Verringerung der Reaktionszeit auf 30 min, dass neben VC und V_4AlC_3 auch V_2AlC vorlag. Erhöhte man die Reaktionszeit auf 120 min, so verringerte sich der Anteil an VC, allerdings erhöhte sich der Anteil an V_2AlC .

Die Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, V_4AlC_3 aus V_2AlC und VC darzustellen. Allerdings musste die Reaktionstemperatur sehr hoch gewählt werden. Bei dieser hohen Temperatur beginnt sich V_2AlC zu VC zu zersetzen. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, phasenreines V_4AlC_3 auf diesem Wege zu erhalten.

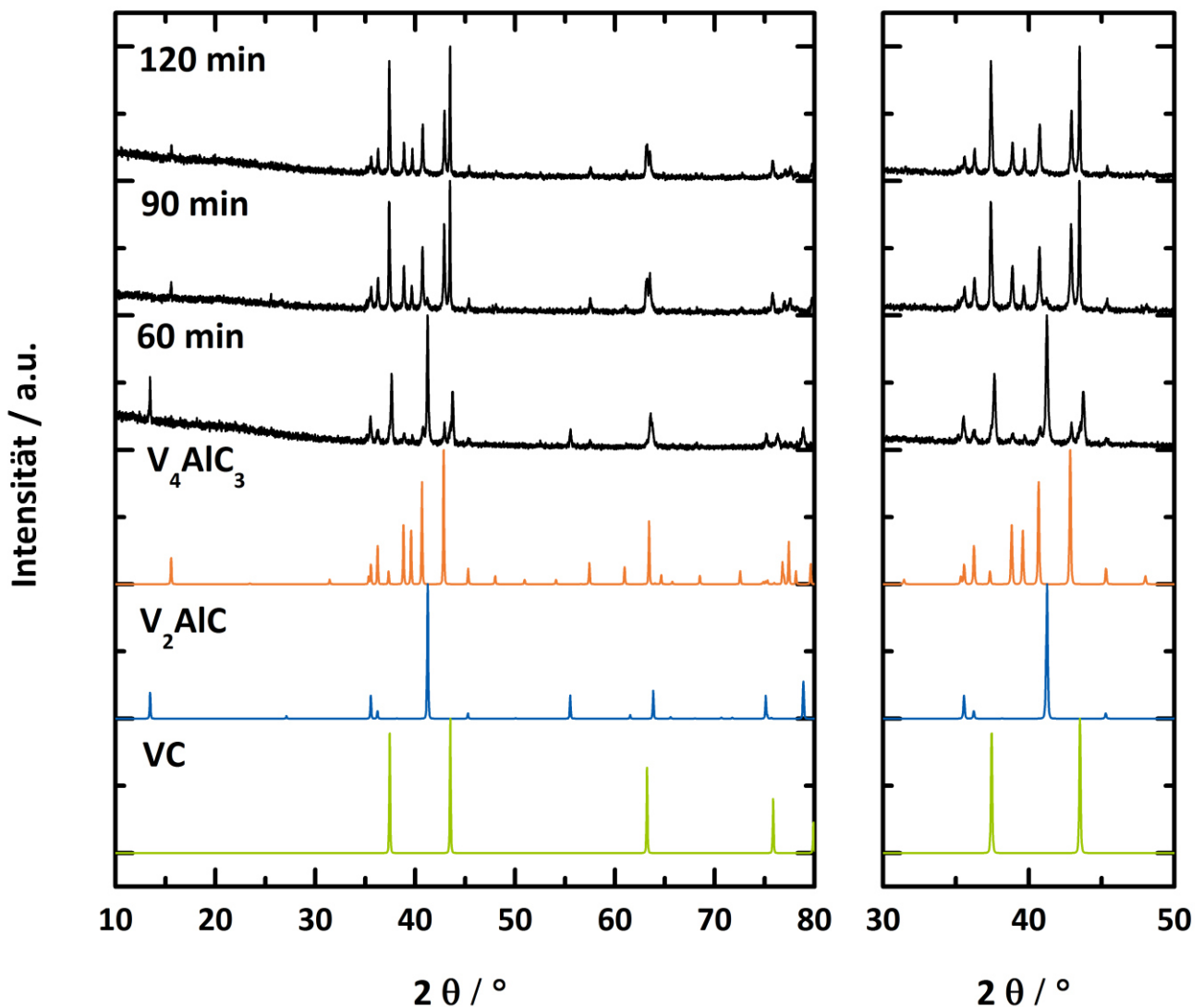


Abbildung 5.78: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte bei 1400 °C mit einer Reaktionszeit von 60 min, 90 min und 120 min. (Produkte: schwarz; V_4AlC_3 ^[93]: orange; V_2AlC ^[29]: blau; VC^[137]: grün).

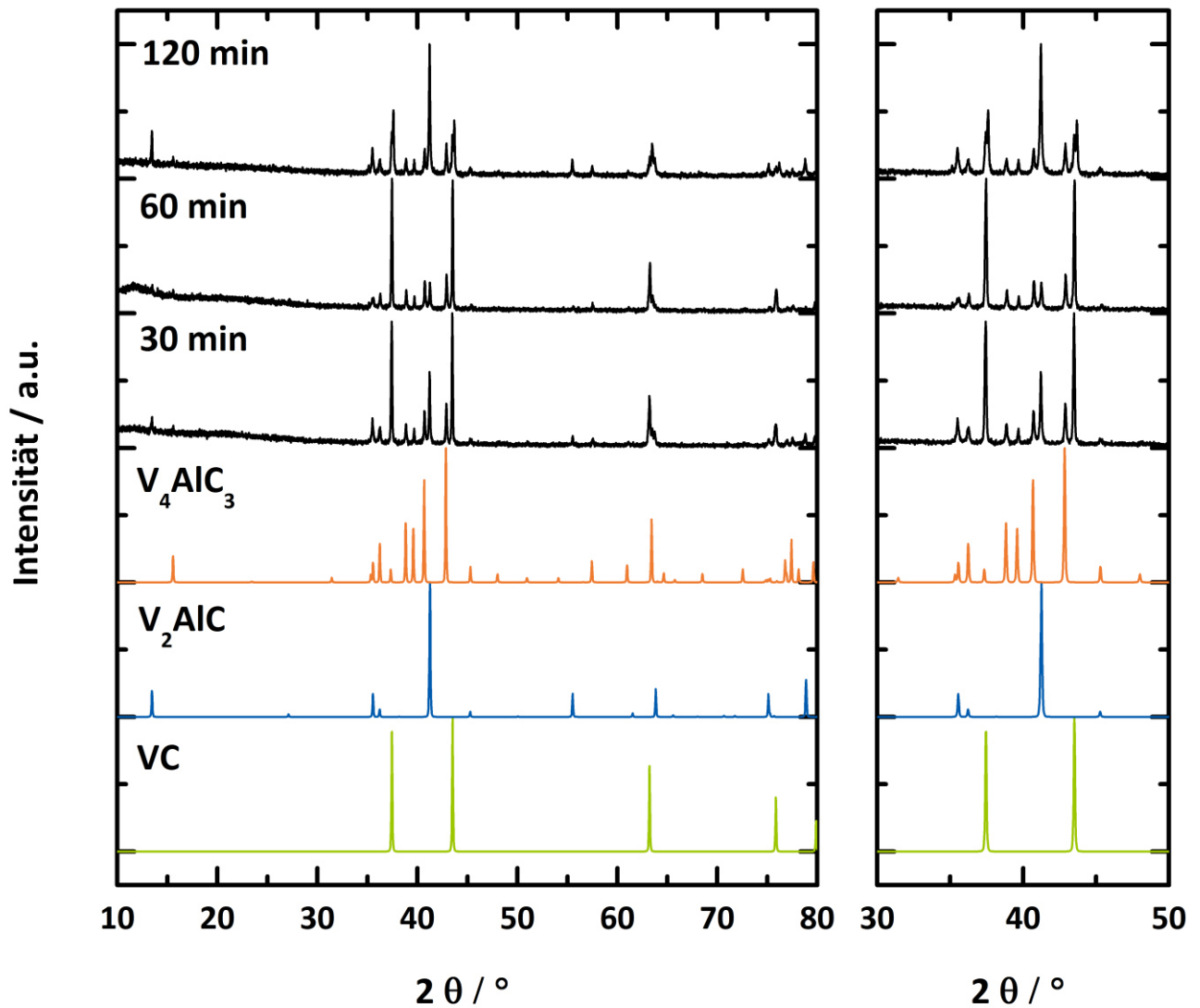


Abbildung 5.79: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte bei 1500 °C mit einer Reaktionszeit von 30 min, 60 min und 120min. (Produkte: schwarz; V_4AlC_3 ^[93]: orange; V_2AlC ^[29]: blau; VC^[137]: grün).

Auch die Produkte, die mittels Mikrowellen-Heizen und mit und ohne Spark-Plasma-Sintern erhalten wurden, wurden röntgenographisch (MoK α_1 -Strahlung) charakterisiert. Die Röntgenpulverdiffraktogramme und LeBail- Profilanpassungen der Materialien MW-30, MW-60 und MW-60-SPS sind in Abbildung 5.80 gezeigt.

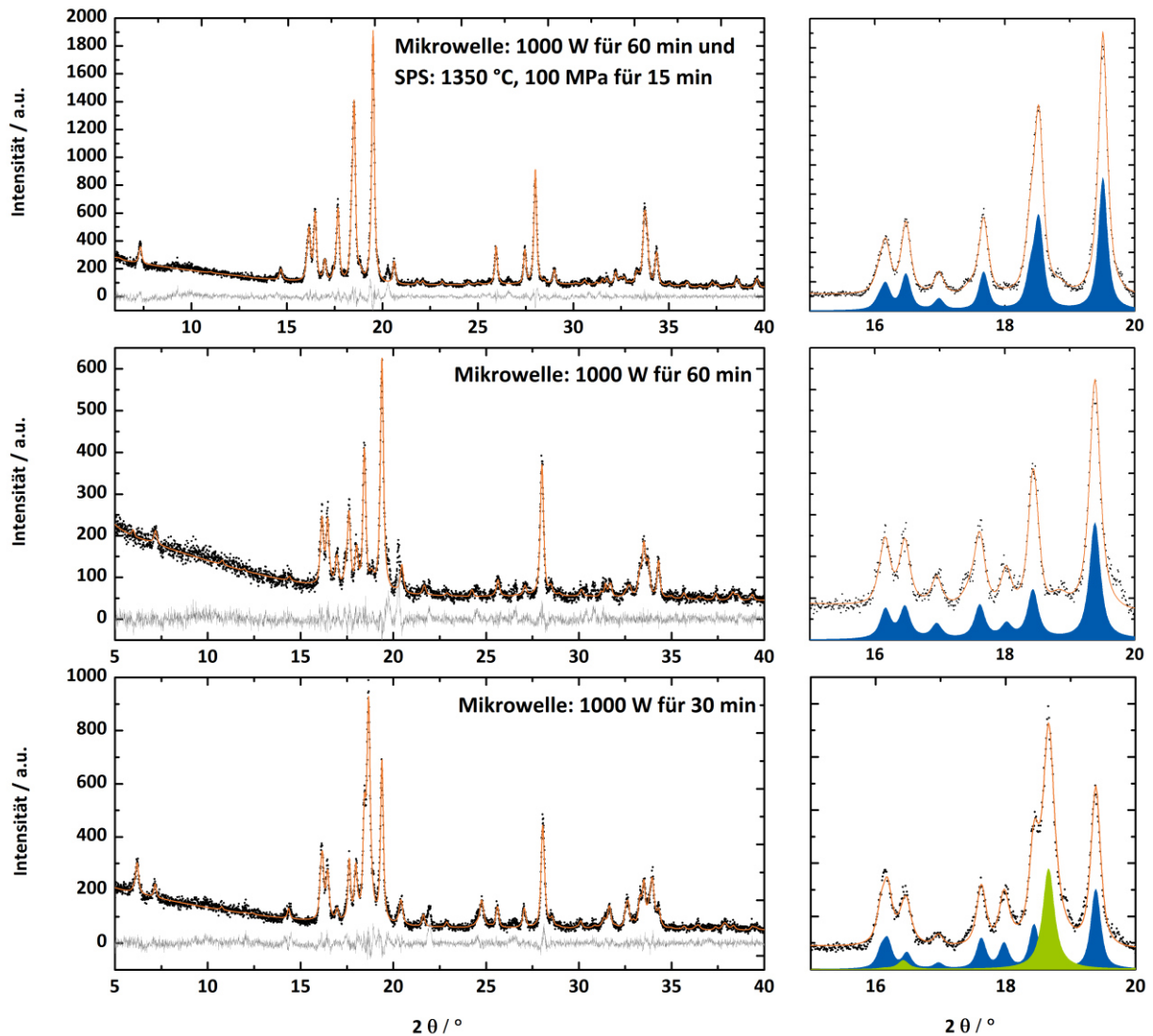


Abbildung 5.80: LeBail-Profilanpassungen der Röntgenpulverdiffraktionsdaten für MW-30, MW-60 und MW-60-SPS (schwarze Punkte: Messung; orange: berechnet; grau: Differenzkurve) Der rechte Teil der Abbildung zeigt vergrößert den Bereich der intensivsten Reflexe für V_4AlC_3 (blau) und V_2AlC (grün).

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von MW-30 zeigt, dass V_4AlC_3 bereits nach 30 min neben V_2AlC vorliegt. Das Produkt MW-60 weist einen hohen Untergrund auf. Allerdings ist trotzdem zu erkennen, dass fast phasenreines V_4AlC_3 vorliegt. Von V_2AlC kann nur noch der intensivste Reflex identifiziert werden. Die Gitterparameter stimmen gut mit Literaturdaten überein. Um die Kristallinität der Probe zu erhöhen, wurde diese mittels Spark-Plasma-Sintern verdichtet. Nach dem SPS-Prozess zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm eine deutliche Verbesserung der Kristallinität. Auffällig im Vergleich zum Diffraktogramm MW-60 ist, dass die beiden Reflexe bei $18,02^\circ$ und $18,3^\circ$ nun zusammenfallen. Der Gitterparameter c hat sich nach dem SPS-Prozess von $2,2642\text{nm}$ auf $2,2189\text{nm}$ verkürzt. Trotzdem lässt sich die Struktur noch immer in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ anpassen. Die Gitterparameter und Gütewerte sind in Tabelle 5.38 zusammengefasst.

Tabelle 5.38: Verfeinerte Gitterparameter, R-Werte und GOF für MW-30, MW-60 und MW-60-SPS. Die Literaturdaten der Einkristalle^[93] und des Volumenmaterials^[94] sind ebenfalls angegeben.

	Gitterparameter/nm	R _{exp}	R _{wp}	R _p	GOF
MW-30	a=0,2926(5) c=2,2711(1)	8,99	11,51	8,64	1,04
MW-60	a=0,2931(5) c=2,2642(1)	9,71	11,34	8,27	1,17
MW-60-SPS	a=0,2931(3) c=2,2189(1)	7,45	9,31	6,96	1,07
V ₄ AlC _{3-x} Einkristalle ^[93]	a=0,29303(4) c=2,2745(5)	-	-	-	-
V ₄ AlC ₃ Volumenmaterial ^[94]	a=0,2931 c=2,27192	-	-	-	-

5.2.9.5 Theoretische Betrachtung mittels Dichtefunktionaltheorie

Um das Verkürzen des Gitterparameters c besser verstehen zu können, wurde die Energie als Funktion des Gitterparameters c berechnet. Hierzu wurden DFT-Rechnungen basierend auf der „projector augmented-wave method“ (PAW) im VASP-Code durchgeführt. Die Pseudopotentiale wurden erhalten, indem das Austauschkorrelationspotential nach Perdew, Burke und Ernzerhof angepasst wurde.^[139] Die Gesamtenergien wurden in einem k-Netz von 35x35x4 erhalten.

Abbildung 5.81 zeigt die berechneten Gesamtenergien in Abhängigkeit vom Gitterparameter c . Für Werte zwischen 2,26 nm und 2,27 nm ist ein Minimum in der Gesamtenergie ersichtlich. Der Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Gitterparameter c nach der Synthese im Mikrowellen-Ofen. Es kann kein weiteres Minimum bei kleineren Gitterparametern gefunden werden.

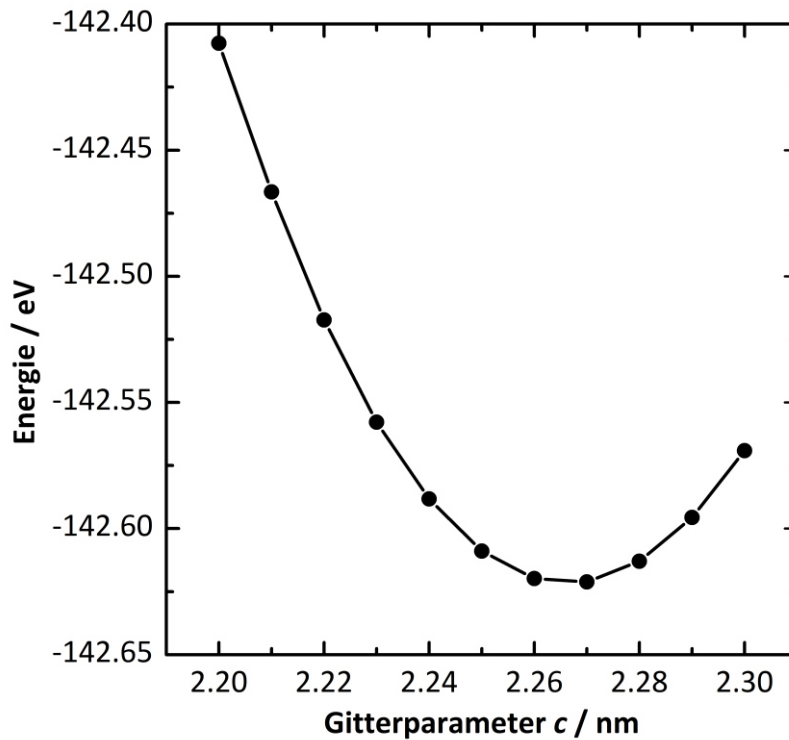


Abbildung 5.81: Berechnete Gesamtenergien für verschiedene Gitterparameter c . Es zeigt sich ein deutliches Minimum bei 2,265 nm.

5.2.9.6 Untersuchung des Bildungsmechanismus von V_4AlC_3 mittels DSC und Hochtemperaturröntgenpulverdiffraktometrie

Um den Bildungsmechanismus von V_4AlC_3 aufzuklären, wurden DSC-Messungen gemacht. Hierzu wurden 26 mg einer Pulvermischung aus Vanadium, Aluminium und Kohlenstoff im Verhältnis von V:Al:C=4:5,2:3 in einem Korund-Tiegel unter Argon-Atmosphäre (50 mL/min) in einem Kalorimeter erhitzt. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 10 °C/min auf 1250 °C geheizt. Des Weiteren wurde ein Pulvergemisch gleicher Zusammensetzung mittels in situ-Röntgenpulverdiffraktometrie zwischen Raumtemperatur und 850 °C untersucht.

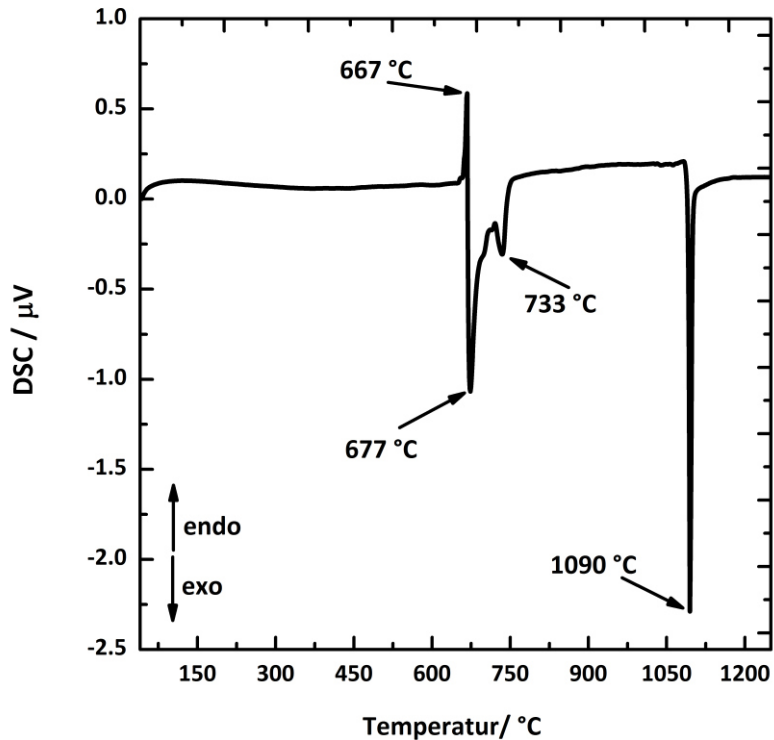


Abbildung 5.82: DSC-Messung einer Mischung aus Vanadium-, Aluminium- und Graphitpulver (V:Al:C = 4:5.2:3) mit einer Heizrate von 10 °C/min.

Die DSC-Messung ist in Abbildung 5.82 dargestellt. Der erste endotherme Peak bei ~ 667 °C zeigt das Schmelzen von Aluminium. Unmittelbar im Anschluss reagiert Al mit V und bildet VAl_3 (exothermer Peak bei ~ 677 °C) und V_5Al_8 (exothermer Peak bei ~ 733 °C). Die Bildung dieser beiden binären V-Al-Verbindungen ist auch in den in situ-Röntgenpulverdaten zu sehen. Exemplarisch sind in Abbildung 5.83 das Röntgenpulverdiffraktogramm bei Raumtemperatur, 700 °C und 800 °C gezeigt. Neben VAl_3 und V_5Al_8 liegt auch elementares V vor.

Der endotherme Peak bei ~ 1090 °C zeigt die Bildung von V_2AlC . V_2AlC ist auch das Hauptprodukt im Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstandes, der nach dem DSC-Experiment untersucht wurde (Abbildung 5.84). Daneben liegt noch VAl_3 (mit einem Stern markiert) vor.

Die Untersuchungen zeigen, dass es bis zu einer Temperatur von 1250 °C nicht zur Bildung von V_4AlC_3 kommt. Dies ist in Übereinstimmung mit der Arbeit von Hallstedt, der Phasendiagramme im System V-Al-C berechnet hat. Hiernach tritt bei 1273 K (~ 1000 °C) nur die 211-Phase auf. Erst im Phasendiagramm bei 1773 K (~ 1500 °C) soll neben der 211-Phase auch die 413-Phase vorliegen.^[96] Auch in experimentellen Arbeiten^[93, 94] wurden von Bildungstemperaturen um 1500 °C berichtet. Eine solch hohe Temperaturen, die zur Bildung von V_4AlC_3 benötigt wird, kann beim Suszeptor unterstützten Mikrowellen-Heizen erreicht werden. Das als Suszeptor eingesetzte Graphitgranulat erreicht innerhalb weniger Minuten eine Temperatur um 1200 °C.^[34] Die effektive Reaktionstemperatur wird durch den Heizeffekt des Graphits innerhalb des Reaktionsgemisches erhöht. Durch die Kombination aus externem und internem Heizen wird die notwendige hohe Reaktionstemperatur gewährleistet.

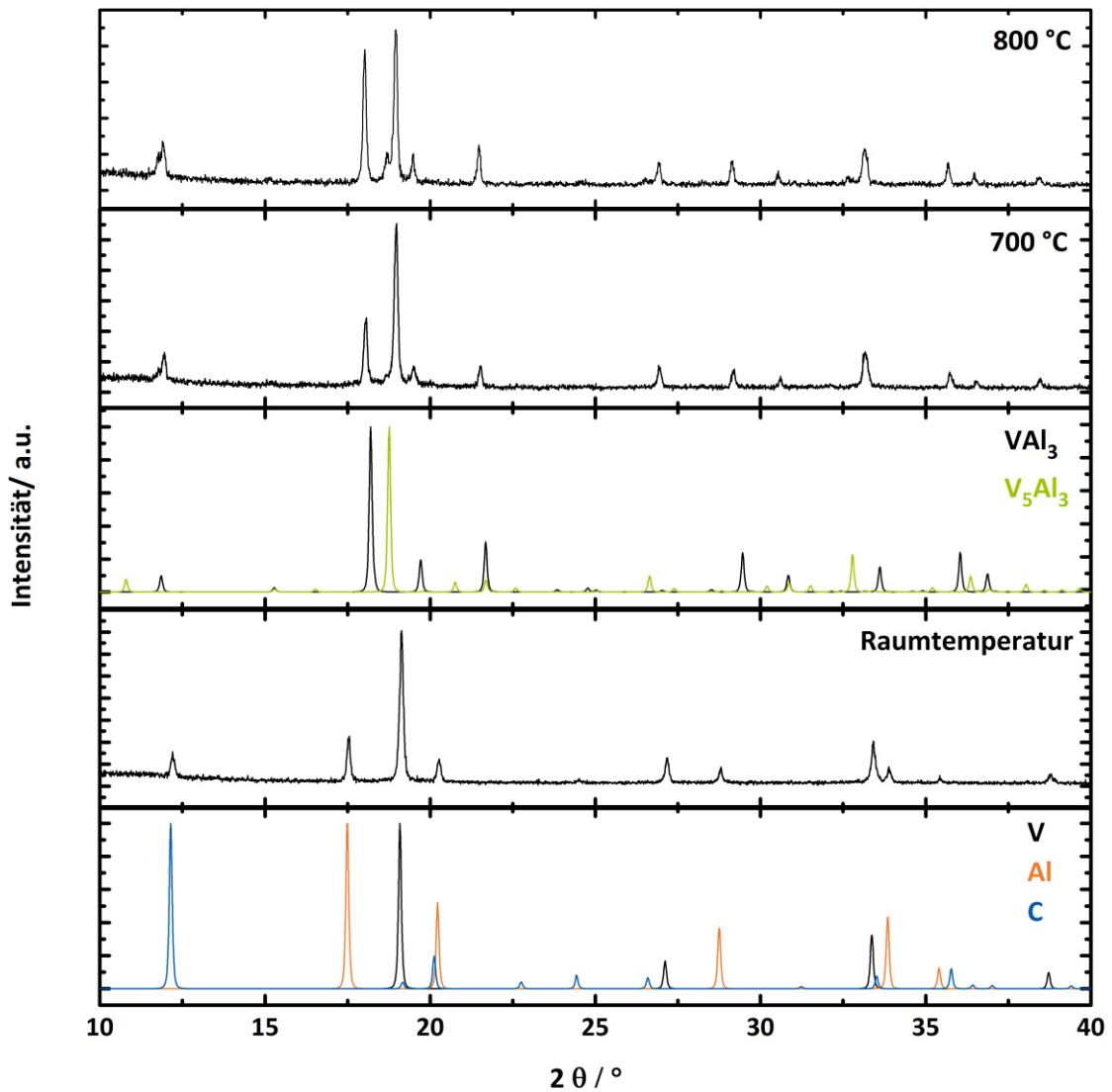


Abbildung 5.83: Röntgenpulverdiffrakogramme, aufgenommen während des Erhitzens eines Gemisches aus Vanadium-, Aluminium- und Graphitpulver (V:Al:C=4:5,2:3). Gezeigt sind die Messungen bei Raumtemperatur, sowie die Literaturdaten von V, Al und C (schwarz: $V^{[140]}$; orange: $Al^{[141]}$; blau: $C^{[142]}$) und die Messungen bei 700 °C und 800 °C, sowie die Literaturdaten von VAl_3 und V_5Al_3 (schwarz: $VAl_3^{[92]}$; grün: $V_5Al_3^{[143]}$).

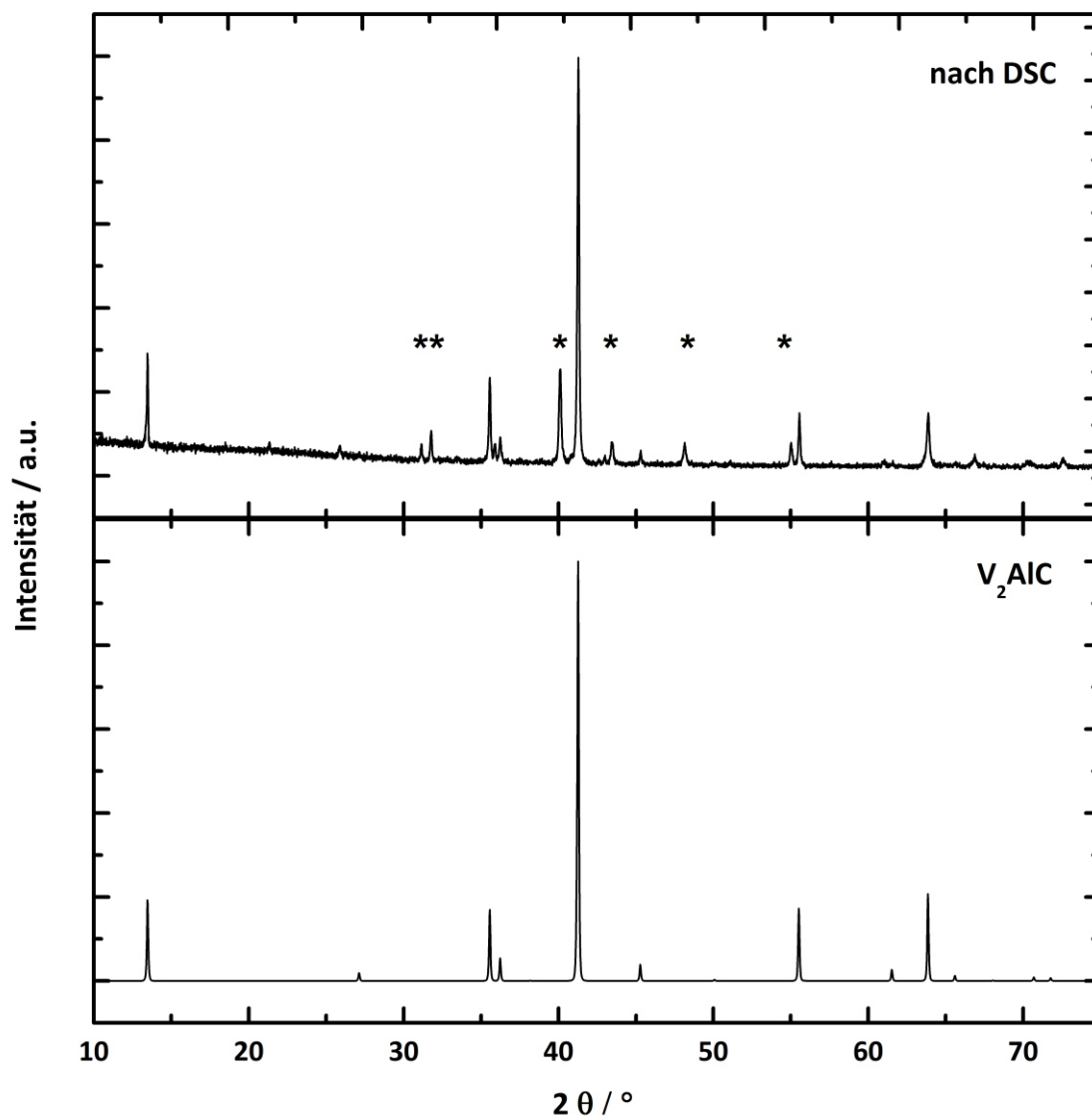


Abbildung 5.84: Oben: Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstandes nach der DSC-Messung, mit Sternen sind Reflexe von VAI_3 gekennzeichnet (unten: V_2AlC als Referenz^[29]).

5.2.9.7 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und energiedispersive Röntgenspektroskopie

In Abbildung 5.85 ist die REM-Aufnahme der V_4AlC_3 -Probe MW-60-SPS gezeigt. Die für MAX-Phasen typischen Schichten sind klar zu erkennen. An dieser Probe wurden EDX-Punktmessungen (an sieben Punkten) sowie eine EDX-Bereichsmessung durchgeführt. Bei allen Messungen konnte ein V-zu-Al-Verhältnis von 3,95:1 bestimmt werden.

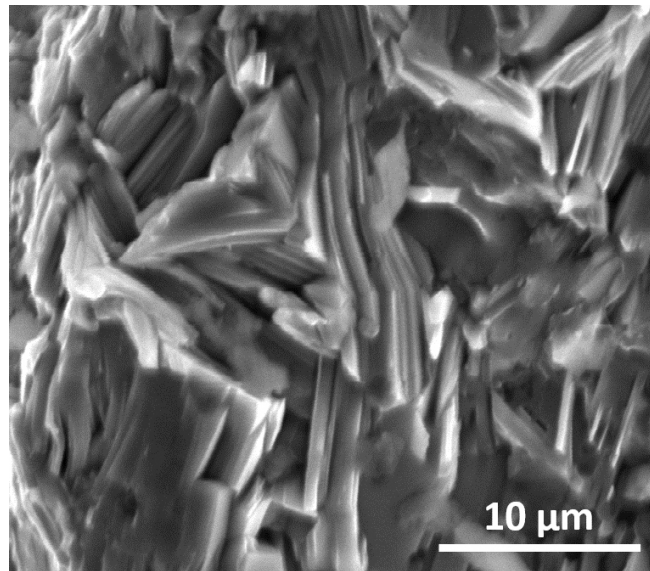


Abbildung 5.85: REM-Aufnahme von V_4AlC_3 . Die typische Schichtstruktur der MAX-Phasen ist deutlich zu erkennen.

5.2.9.8 Schlussfolgerung

Mittels Mikrowellen-Heizens konnte die 413-MAX-Phase V_4AlC_3 erstmals fast phasenrein als Volumenmaterial dargestellt werden. Hierbei konnte der große Vorteil, die einzigartige Kombination des sich stark erwärmenden Suszeptormaterials Graphit zusammen mit dem Heizeffekt des im Reaktionsgemisch befindlichen Graphits, ausgenutzt werden. Die Folge war, dass die zur Bildung von V_4AlC_3 nötige, hohe Reaktionstemperatur erzeugt werden konnte, ohne dass das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wurde und sich stabilere Phasen bilden. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten^[94] konnte V_4AlC_3 nahezu phasenrein synthetisiert werden. Mit in situ- Röntgenpulverdiffraktion und DSC-Messungen konnte gezeigt werden, dass V_2AlC sich vor V_4AlC_3 bildet. Interessanterweise kommt es zu einer signifikanten Verkürzung des Gitterparameters c , nachdem die Verbindung in der SPS-Anlage verdichtet wurde. Die Verkürzung der c -Achse ist energetisch nicht begünstigt, der angelegte Druck (100 MPa) reicht normalerweise nicht aus, um eine solch signifikante Kürzung der c -Achse hervorzurufen. Denkbar könnte sein, dass Kohlenstoffdefizitäres V_4AlC_3 mittels Mikrowellen-Heizen hergestellt wurde. Die verfeinerten Gitterparameter sind in guter Übereinstimmung mit denen von Einkristallen, die Kohlenstoff-Leerstellen aufwiesen. Solche Defekte in der Struktur könnten verantwortlich dafür sein, dass weniger Energie aufgewandt werden muss, um den Gitterparameter c zu

verkürzen. Es ist nicht anzunehmen, dass es während des SPS-Prozesses zu einem Verlust an Kohlenstoff in der Struktur kam.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Synthese von V_4AlC_3 aus V_2AlC und VC möglich ist. Allerdings sind hierbei so hohe Temperaturen erforderlich, dass das Produkt sich wieder zersetzt.

5.2.10 Ti₂AlC und (Ti_{1-x}Mn_x)₂AlC

5.2.10.1 Synthese aus den Element im Mikrowellen-Ofen mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern

Titanpulver (>99,5 %, -325 mesh, ChemPur), Manganpulver (>99,5 %, -325 mesh, Sigma Aldrich), Aluminiumpulver (>99,97 %, -325 mesh, ChemPur) und Graphitpulver (>99,9999 %, 2-15 micron, Carbone of America) wurden in der Glove-Box im Verhältnis Ti:Mn:Al:C = 2-2x:2x:1.3:1 (x = 0,05;0,1;0,15) gründlich homogenisiert und zu Tabletten gepresst (5 t, 30 s). Die erhaltenen Tabletten wurde in Quarzglasampullen überführt. Das Reaktionsgemisch in der evakuierten Quarzglasampulle wurde 30 min bei 1000 W im Mikrowellen-Ofen zur Reaktion gebracht. Als Suszeptormaterial diente Aktivkohle (7 g). Anschließend wurde das Produkt im Isolationshaus auf Raumtemperatur abgekühlt. Das schwarze Produkt wurde an Luft gründlich zu einem feinen Pulver verrieben. Um die strukturelle Ordnung zu erhöhen, wurde das Pulver in der SPS-Anlage verdichtet. Der Pressprozess wurde bei Raumtemperatur und einem Druck von 30 MPa gestartet. Bei einer Temperatur von 573 °C wurde der Druck auf 100 MPa erhöht und die Zieltemperatur von 1000 °C für 15 min gehalten. Die Heizrate betrug 55°C/min. Die Probe wurde ohne Druck auf Raumtemperatur abgekühlt. Der erhaltene Pressling musste anschließend mit Hilfe einer Diamantschleifplatte gründlich poliert werden, um die Graphitfolie auf der Oberfläche zu entfernen.

5.2.10.2 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung

Alle Produkte wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (MoK_{α1}-Strahlung) charakterisiert (Abbildung 5.86). Die LeBail-Profilanpassung zeigt, dass das erhaltene Produkt aus Ti₂AlC und Ti₃AlC₂ besteht. Die Gitterparameter und Gütewerte sind in Tabelle 5.39 zusammengefasst. Die Gitterparameter beider Verbindungen ähneln den Literaturwerten. Auch durch Variation der Zusammensetzung (unterschiedliche Al- und/oder C-Einwaagen) und Reaktionsdauern konnte kein phasenreines Ti₂AlC erhalten werden. Alle erwähnten Änderungen führten zu einem größeren Anteil von Ti₃AlC₂ im Produkt. Dies spricht dafür, dass Ti₃AlC₂ thermodynamisch stabiler ist als Ti₂AlC.

Tabelle 5.39: Gitterparameter und Gütewerte, sowie die Literaturdaten für Ti₂AlC und Ti₃AlC₂.^[29]

	Gitterparameter/nm (diese Arbeit)	Gitterparameter/nm (Literatur) ^[29]	R _{exp}	R _{wp}	R _p	GOF
Ti ₂ AlC	a=0,30595 (3) c=1,36362 (2)	a=0,304 c=1,36	7,56	8,48	6,19	1,12
Ti ₃ AlC ₂	a=0,30677 (1) c=1,85150 (3)	a=0,3073 c=1,8581				

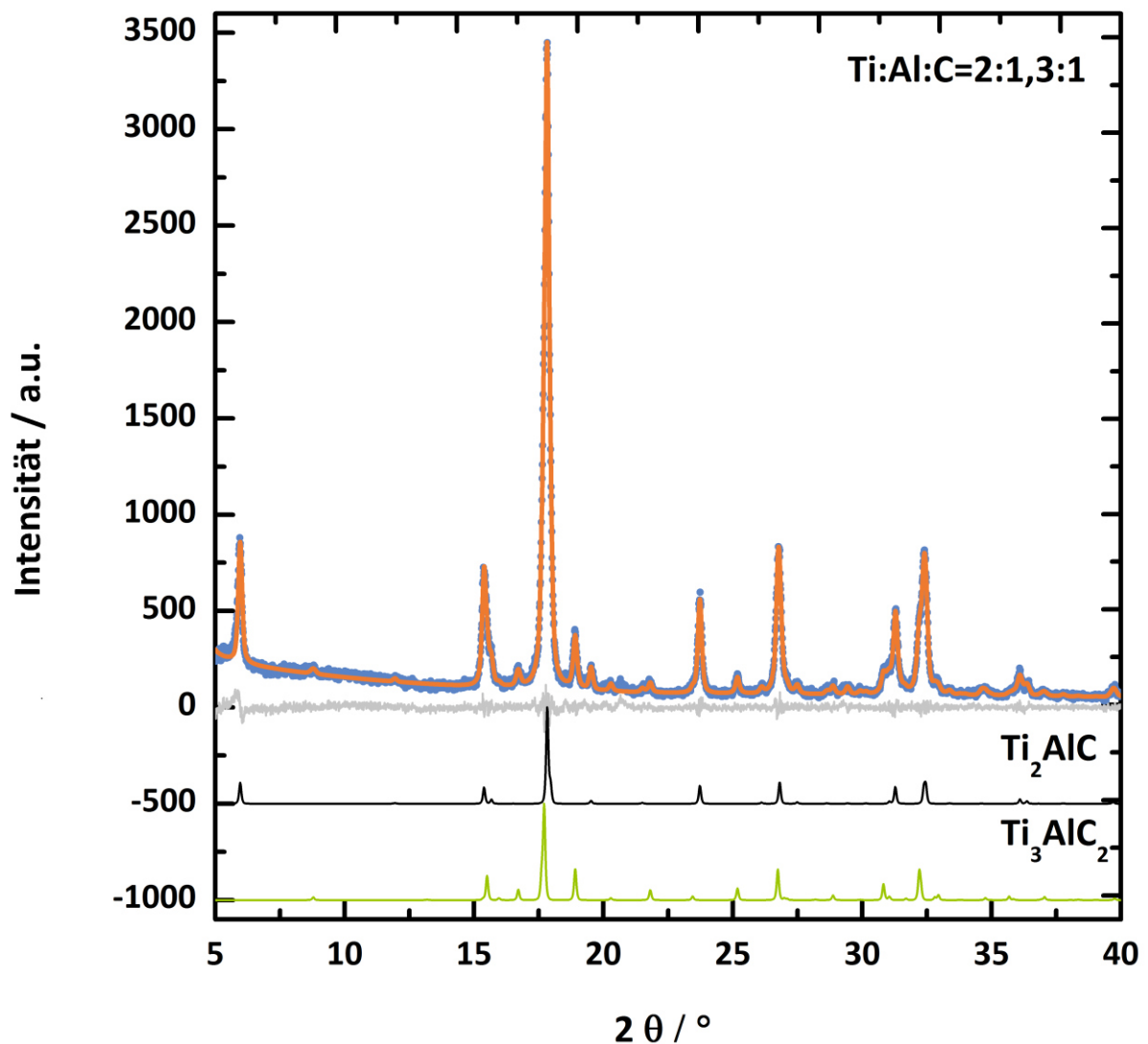


Abbildung 5.86: LeBail-Profilanpassung des Ti₂AlC und Ti₃AlC₂ enthaltenen Produktes (blau: Messung; orange: berechnete Kurve; grau: Differenzkurve), sowie die Literaturdaten von Ti₂AlC^[29] (schwarz) und Ti₃AlC₂^[144] (grün).

Alle Produkte der Dotierungsreihe mit Mangan wurden ebenfalls röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. Die LeBail-Profilanpassungen der drei Diffraktogramme sind in Abbildung 5.87 gezeigt. Bei dem Verhältnis von Ti:Mn:Al:C=1,9:0,1;1,3:1 wird ein Produktgemisch aus Ti₂AlC und Ti₃AlC₂ erhalten. Die Reflexe von Ti₃AlC₂ weisen eine höhere Intensität auf als bei der Umsetzung ohne Mn. Das Diffraktogramm zeigt einen Fremdreﬂex ($\sim 21,2^\circ 2\theta$). Dieser passt weder zu Ti₂AlC und Ti₃AlC₂ noch zu einem der Edukte oder einer anderen bekannten Verbindung. Erhöht man den Mn-Anteil weiter, so können die Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm auf Basis des Strukturmodells von Ti₃AlC₂ angepasst werden. Der Zusatz von Mn begünstigt also die Bildung der 312-Phase im System Ti-Al-C.

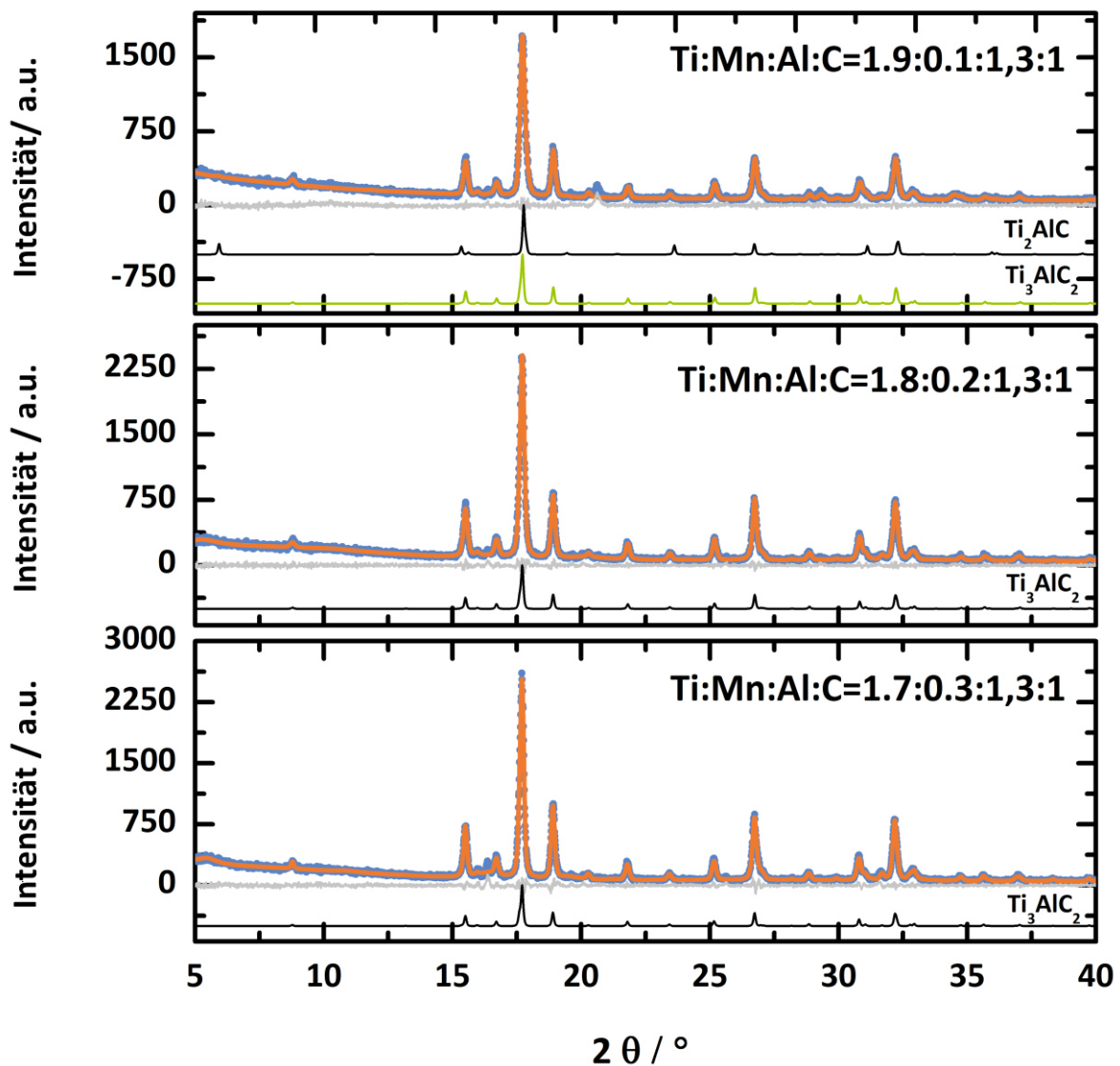


Abbildung 5.87: LeBail-Profilanpassung der Mn-dotierten Verbindungen (blau: Messung; orange: berechnet; grau: Differenzkurve), sowie Literaturdaten von Ti_2AlC (grün) und Ti_3AlC_2 ^[29] (schwarz).

In Tabelle 5.40 werden die Gitterparameter und Güterwerte zusammengefasst. Vergleicht man die Gitterparameter mit den Literaturwerten (siehe Tabelle 5.39), können keine Rückschlüsse gezogen werden, ob es tatsächlich zu einem Einbau von Mn in die Struktur der MAX-Phase gekommen ist.

Eine gezielte Synthese von phasenreinem Ti_3AlC_2 und eine Dotierung mit Mn waren nicht möglich. Alle Ansätze lieferten ein Produktgemisch aus Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC und intermetallischen Ti-Al-Verbindungen. Bei einem Zusatz von Mn kommt es zur Bildung von Mn_3AlC .

Tabelle 5.40: Gitterparameter und Güterwerte, der Mn-dotierten Verbindungen.

x	Verbindung	Gitterparameter/nm	R _{exp}	R _{wp}	R _p	GOF
0,05	(Ti/Mn) ₂ AlC	a=0,3068(2) c=1,3713(4)	8,39	9,69	6,70	1,15
	(Ti/Mn) ₃ AlC ₂	a=0,3066(1) c=1,8515(2)				
0,1	(Ti/Mn) ₃ AlC ₂	a=0,3067(3) c=1,8524(1)	8,09	8,47	6,34	1,05
0,2	(Ti/Mn) ₃ AlC ₂	a=0,3068(1) c=1,8543(2)	7,97	9,12	6,69	1,14

5.2.10.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen stellenweise die für MAX-Phasen typische Schichtstruktur auf. Allerdings sind auf den Bildern deutlich auch Bereiche zu sehen, die nicht aus solchen Schichten bestehen. EDX-Messungen an diesen Stellen lassen den Schluss zu, dass es sich hierbei um TiC handelt. Auffällig ist, dass im Röntgenpulverdiffraktogramm keine Reflexe von TiC zu identifizieren waren. Die EDX-Messungen an den Schichten ergaben ein Ti:Al-Verhältnis von 2,1:1 bzw. 2,9:1,1. Es handelt sich also um Ti₂AlC und Ti₃AlC₂-Kristallite mit schichtartigem Habitus.

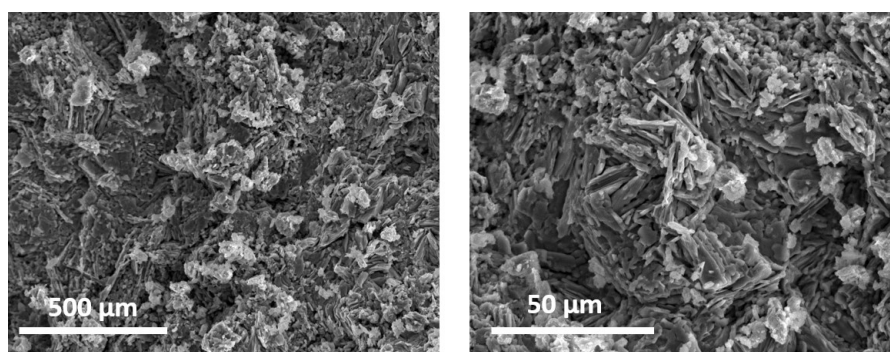


Abbildung 5.88: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ti₂AlC.

Um nachzuweisen, ob Mn in Ti₂AlC eingebaut wurde, und um nähere Informationen über die einzelnen Phasen zu erhalten, wurden EDX-Phasenmappings an den Proben mit einem Mn-Gehalt von x = 0,05; 0,1; 0,15 angefertigt. Diese sind zusammen mit den Elementverteilungsbildern in Abbildung 5.89, Abbildung 5.90 und Abbildung 5.91 gezeigt. Die einzelnen Phasen sind unterschiedlich gefärbt.

Die Phasenmappings an allen drei Proben machen deutlich, dass es sich nicht um einphasige Proben handelt.

Für einen eingesetzten Mn-Gehalt von $x = 0,05$ zeigt das Phasenmapping (Abbildung 5.89) vier Phasen im Produkt. Die gelben Bereiche können der 211-Phase zugeordnet werden. Die genaue Zusammensetzung ist $(\text{Ti}_{0,973}\text{Mn}_{0,026})_2\text{Al}_{1,19}\text{C}$. Die blauen Bereiche gehören zu der 312-Phase, deren Zusammensetzung sich zu $(\text{Ti}_{0,987}\text{Mn}_{0,012})_3\text{Al}_{1,1}\text{C}_2$ ergibt. Die roten Bereiche können TiC und die grünen Bereiche einer Ti-Al-Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ti}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Al}_{1,04}$ zugeordnet werden. Eine EDX-Messung über den gesamten Bereich ergibt eine Zusammensetzung von $(\text{Ti}_{0,97}\text{Mn}_{0,03})_2\text{AlC}$.

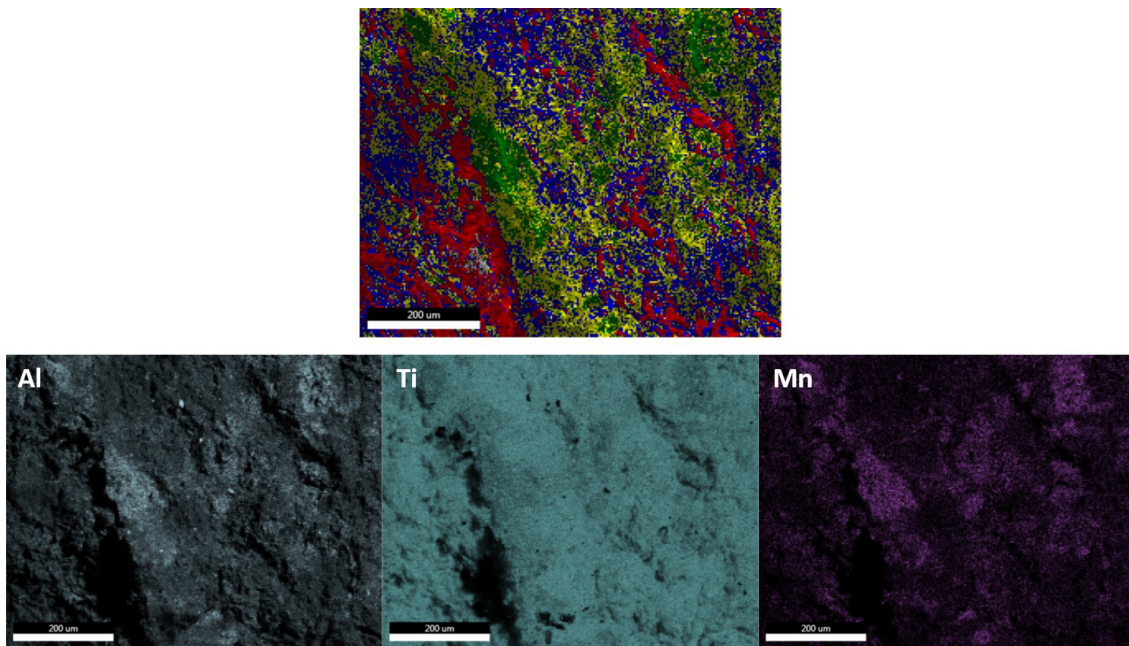


Abbildung 5.89: Phasenmapping und Al-, Ti-, Mn-Verteilungsbilder eines Presslings mit einer Mn-Einwaage von $x = 0,05$.

Für $x = 0,10$ zeigt das Phasenmapping (Abbildung 5.90) drei Phasen. Der blaue Bereich kann ebenfalls der 312-Phase zugeordnet werden. Die genaue Zusammensetzung ist $(\text{Ti}_{0,987}\text{Mn}_{0,012})_3\text{Al}_{1,1}\text{C}_2$. Die roten Bereiche können TiC und die gelben Bereiche einer Ti-Al-Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ti}_{0,703}\text{Mn}_{0,297}\text{Al}_{1,9}$ zugeordnet werden. Eine EDX-Messung über den gesamten Bereich ergibt eine Zusammensetzung von $(\text{Ti}_{0,984}\text{Mn}_{0,016})_3\text{AlC}_2$.

Für einen eingesetzten Mn-Gehalt von $x = 0,15$ zeigt das Phasenmapping (Abbildung 5.91) vier Phasen. Die gelben Bereiche können der 312-Phase zugeordnet werden. Die genaue Zusammensetzung ist $(\text{Ti}_{1,00589}\text{Mn}_{0,0058})_3\text{Al}_{1,087}\text{C}_2$. Die grünen Bereiche gehören zu der 211-Phase, deren Zusammensetzung sich zu $(\text{Ti}_{0,992}\text{Mn}_{0,0078})_2\text{Al}_{0,96}\text{C}$ ergibt. Die roten Bereiche können TiC und die blauen Bereiche einer Ti-Al-Verbindung deren Verhältnis $\text{Ti}:\text{Al}=4:1$ ist. Eine EDX-Messung über den gesamten Bereich ergibt eine Zusammensetzung von $(\text{Ti}_{0,99}\text{Mn}_{0,01})_3\text{Al}_{1,09}\text{C}_2$.

Die EDX-Analysen konnten zeigen, dass es zum Einbau von Mn in der Struktur von Ti_2AlC und auch von Ti_3AlC_2 gekommen ist. Der höchste Mn-Gehalt in der 211-Phase konnte in $(Ti_{0,973}Mn_{0,026})_2Al_{1,19}C$ erreicht werden, in der 312-Phase konnte dieser in $(Ti_{0,987}Mn_{0,012})_3Al_{1,1}C_2$ erreicht werden.

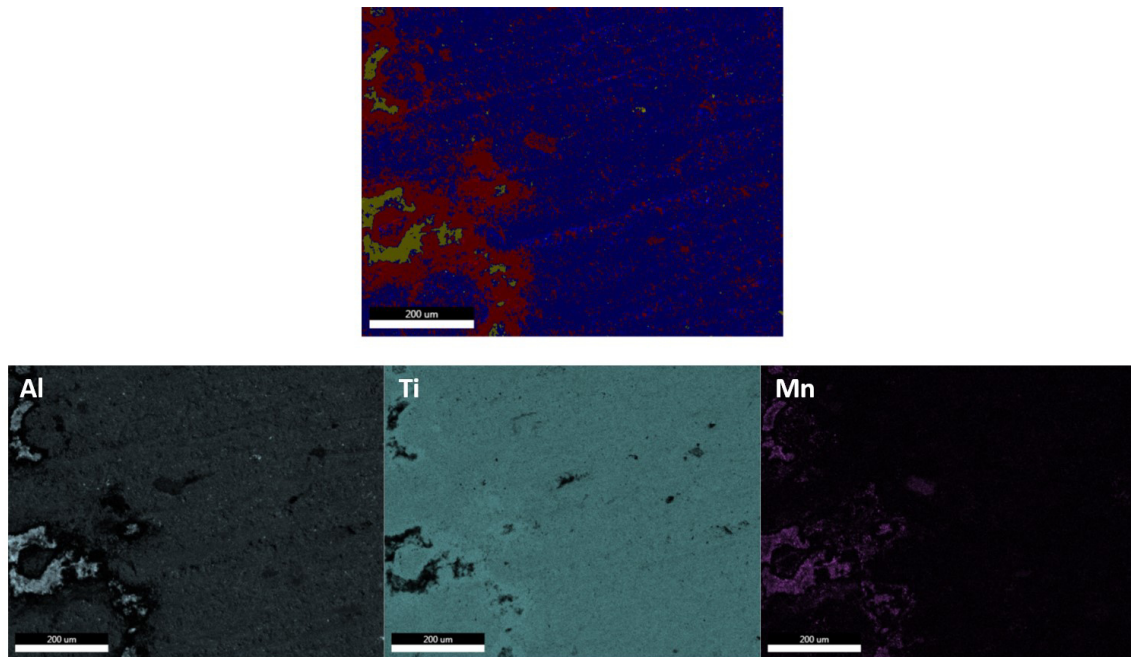


Abbildung 5.90: Phasenmapping und Al-, Ti-, Mn-Verteilungsbilder eines Presslings mit einer Mn-Einwaage von $x = 0,1$.

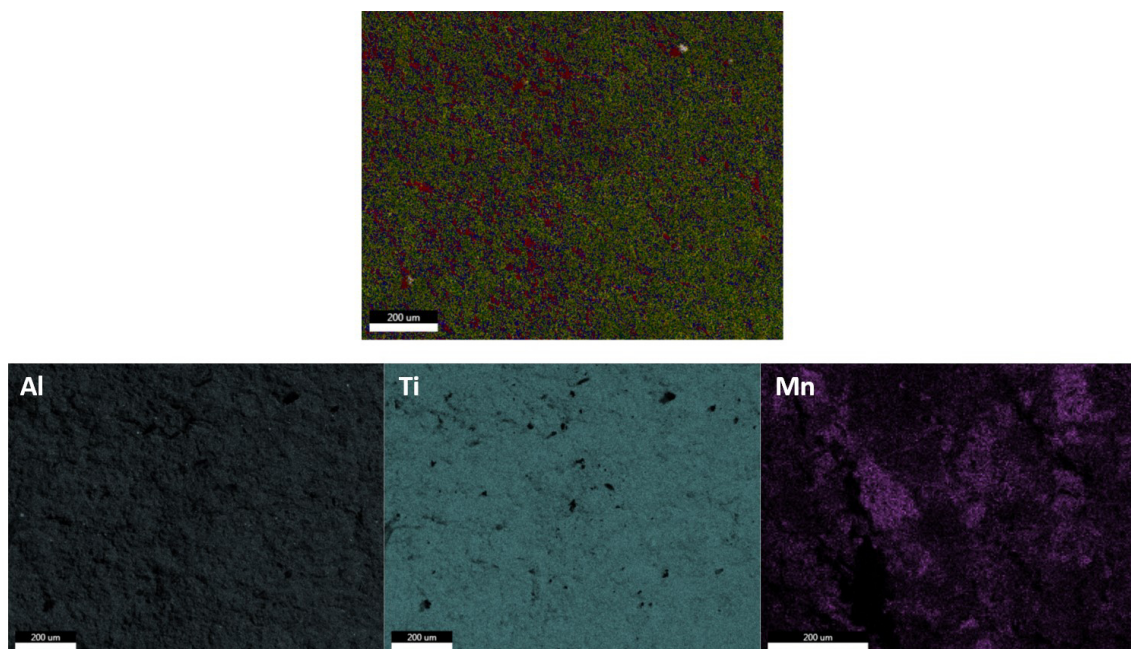


Abbildung 5.91: Phasenmapping und Al-, Ti-, Mn-Verteilungsbilder eines Presslings mit einer Mn-Einwaage von $x = 0,15$.

5.2.10.4 Schlussfolgerungen

Die Synthese von Ti_2AlC durch Mikrowellen-Heizen gestaltet sich ähnlich schwierig wie durch die konventionellen Methoden. Es kommt ebenfalls zur Bildung der 312-Phase Ti_3AlC_2 . Versuche Ti_2AlC mit Mn zu dotieren zeigten, dass sich zunächst ein Gemisch aus Ti_2AlC und Ti_3AlC_2 bildet. Reines Mn oder Mn-basierte Verbindungen konnten nicht beobachtet werden. Deshalb ist davon auszugehen, dass die beiden MAX-Phasen mit Mn dotiert werden konnten. EDX-Phasenmappings konnten dies bestätigen. Der höchste Mn-Gehalt in der 211-Phase konnte in $(Ti_{0,973}Mn_{0,026})_2Al_{1,19}C$ erreicht werden, in der 312-Phase konnte dieser in $(Ti_{0,987}Mn_{0,012})_3Al_{1,1}C_2$ erreicht werden. Dies ist das erste Mal, das Ti_2AlC und Ti_3AlC_2 mit Mn-dotiert werden konnten. Wird der Mn-Gehalt erhöht, kommt es nicht mehr zur Bildung von Ti_2AlC . Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen nur noch Reflexe von Ti_3AlC_2 . Gezielte Synthesen von Ti_3AlC_2 lieferten immer ein Phasengemisch aus Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , TiC und mehreren Ti-Al-Verbindungen. Versuche Ti_3AlC_2 durch den Zusatz von Mn zu stabilisieren, führte zusätzlich zum Entstehen von Mn_3AlC .

5.3 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation konnten auf dem Gebiet der ternären Laves-Phasen erstmals phasenreines $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$, $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ und mehrere Verbindungen der Mischkristallreihe $\text{Ti}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Si}$ erfolgreich im Lichtbogenofen mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern synthetisiert und mit Hilfe von Synchrotronpulverdiffraktometrie charakterisiert werden. Die Besetzungsfaktoren zeigen, dass es zu einer statistischen Mischbesetzung von Eisen, Cobalt und Silicium kommt. Erstmals konnten die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen bestimmt werden. $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ ist ferromagnetisch mit einer Curie-Temperatur von 300 K. $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ ist antiferromagnetisch mit einer Néel-Temperatur von 250 K. Die Mischkristallreihe zeigt mit zunehmendem Fe-Gehalt einen Übergang von antiferromagnetischem Verhalten zu ferromagnetischen Verhalten. Bemerkenswert ist, dass für $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_3\text{Si}$ das magnetische Moment auf nahezu null fällt, es für $\text{Ti}_2(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_3\text{Si}$ wieder ansteigt und sich dann mit steigendem Dotierungsgrad der Verbindung wieder verringert. Neutronenbeugungsexperimente an $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ und $\text{Ti}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Si}$ für $0,9 \geq x \geq 0,6$ zeigten keine Reflexe, die für eine magnetische Überstruktur sprechen würden.

Darüber hinaus konnten außerdem $\text{Ti}_2\text{Mn}_3\text{Si}$, $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$, $\text{Ti}_2\text{Co}_3\text{Si}$ und $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ erstmals mit einer zeit- und energieeffizienten Methode dargestellt werden. Alle Verbindungen wurden innerhalb von zehn Minuten mittels Mikrowellen-Heizen nahezu phasenrein synthetisiert. Die Verbindungen wurden mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Nur für $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ wurde eine zweite Phase (Ni_3Ti) identifiziert. Magnetische Untersuchungen zeigten, dass alle Verbindungen mit Ausnahme des ferromagnetischen $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ nichtmagnetisch sind. Die Curie-Temperatur von im Mikrowellen-Ofen synthetisiertem $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ liegt bei 200 K. Sie ist somit 100 K niedriger als die von $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$, das im Lichtbogenofen mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern synthetisiert wurde. Das magnetische Verhalten von im Mikrowellen-Ofen synthetisiertem $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ ist in guter Übereinstimmung mit der Stoner-Theorie. Theoretische Untersuchungen konnten die experimentellen Ergebnisse bestätigen. In nachfolgenden Arbeiten sollte $\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ in Abhängigkeit der unterschiedlichen Synthesemethoden ausführlich genauer betrachtet werden, damit die unterschiedlichen Curie-Temperaturen erklärt werden können.

Neben den Laves-Phasen stand die Synthese und Charakterisierung aluminiumbasierter MAX-Phasen im Fokus dieser Arbeit. Hierbei kam das suszeptorgestützte Mikrowellen-Heizen in Kombination mit Spark-Plasma-Sintern zum Einsatz. Erstmals konnte so Cr_2AlC aus Cr_2Al und C dargestellt werden. Synchrotronpulverdiffraktometrie und EPMA-Analysen zeigen, dass kleinen Mengen Cr_5Al_8 als Nebenphase entstanden sind. Die Magnetische Messungen sind größtenteils mit antiferromagnetischem Verhalten im Einklang. Temperaturabhängige magnetische Messungen, sowie DSC-Messungen zeigen eine reversible Phasenumwandlung bei $\sim 65^\circ\text{C}$. Das Synchrotronpulverdiffraktogramm bei Raumtemperatur weist darüber hinaus zwei nicht erklärbare Reflexe auf ($5,6^\circ$ und $6,4^\circ$), die bei Temperatur oberhalb von 67°C verschwinden. TEM-Untersuchungen zeigen einkristallines Cr_2AlC mit

Vversetzungen an den Korngrenzen. Außerdem konnten wenige Nanometer große Ausscheidungen von Al_2O_3 detektiert werden. In situ-TEM-Untersuchungen zwischen RT und $250\text{ }^\circ\text{C}$ zeigten keine zusätzlichen Reflexe oder das Verschwinden von Reflexen. Die beobachtete Phasenumwandlung kann bisher nicht erklärt werden und bedarf weitere Untersuchungen. Die magnetische Struktur sollte in Zukunft mittels Neutronenbeugung charakterisiert werden.

Erstmals konnten auch $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ bzw. $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{AlC}$ aus $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Al}$ bzw. $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}$ und C dargestellt werden. Fe-Dotierung wurden zuvor in Cr_2AlC nicht beschrieben. Synchrotronpulverdiffraktometrie und EPMA-Analysen zeigten, dass mit zunehmenden Mn- bzw. Fe-Gehalt auch die Anteile der Nebenphasen (Cr_7C_3 und Cr_5Al_8) zunehmen. Mittels EPMA-Analyse konnte gezeigt werden, dass 5 at-% Mn bzw. 2 at-% Fe in Cr_2AlC eingebaut werden konnten. Erstmals wurden im Rahmen dieser Arbeit ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie an MAX-Phasen durchgeführt. Diese Messungen bestätigen ebenfalls den Einbau von Fe in der Struktur von Cr_2AlC . Die magnetischen Messungen weisen auf eine antiferromagnetische Ordnung hin. Mit zunehmendem Mn bzw. Fe-Gehalt nimmt der paramagnetische Anteil zu. Verantwortlich hierfür können zum einem der zunehmende Anteil an Fremdphasen und zum anderen nicht kompensierte Spins an Defekten und Korngrenzen sein. In zukünftigen Arbeiten sollte versucht werden eine größere Menge an Cr durch Mn oder Fe zu ersetzen. Außerdem sollte die magnetische Struktur genauer untersucht werden, beispielsweise durch Neutronenbeugung, um ein noch besseres Verständnis für den Magnetismus in MAX-Phasen zu erhalten und diesen möglicherweise gezielt einzustellen.

Ebenfalls wurde erstmals phasenreines V_2AlC energieeffizient und zeitsparend durch Mikrowellen-Heizen und anschließendes Spark-Plasma-Sintern dargestellt. EDX-Mappings zeigten lediglich kleine Bereiche mit Aluminium an der Oberfläche. V_2AlC wurde erstmals bezüglich der magnetischen Eigenschaften charakterisiert. Erste Ergebnisse zeigen, dass es sich um eine weitgehend paramagnetische Verbindung handelt. Allerdings lassen die Messungen Rückschlüsse auf zusätzliche kurzreichweitige Wechselwirkungen zu, dies muss in weiteren Messungen genauer untersucht werden. V_2AlC konnte zudem erstmals mit Mn dotiert werden. Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigten allerdings, dass es mit steigendem Mn-Gehalt auch zu einer Zunahme der Anteile an Nebenphasen (V_6C_5 und V_4AlC_3) kommt. EDX-Analysen zeigten, dass bei einer Einwaage von 5 at-% Mn die Hälfte des Mangans in V_2AlC eingebaut wird. Die durchgeführten magnetischen Messungen lieferten vielversprechende Ergebnisse. Mit Zunahme des Mn-Gehaltes in V_2AlC steigt die magnetische Ordnung im Material. Es kommt vermutlich zur Bildung von ferromagnetischen Schichten zwischen den nichtmagnetischen Schichten. Für den höchsten gewählten Dotierungsgrad konnte bei 300 K ein Koerzitivfeld von 50 mT bestimmt werden. Es wurde auch versucht V_2AlC mit Fe zu dotieren. Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigen neben den Reflexen der gewünschten MAX-Phase, Reflexe einer weiteren Phase, die nicht bestimmt werden konnte. EDX-Untersuchen an den betrachteten Verbindungen zeigen ein auffälliges inverses V- und Fe-Verteilungsbild. Die magnetische

Charakterisierung zeigt ein anderes Verhalten als V_2AlC . Auf Grund der magnetischen Messungen kann ausgeschlossen werden, dass in der Verbindung freies Eisen vorliegt. Vermutlich wurden Fe-Cluster zwischen die Schichten der MAX-Phase intercaliert. Eine mögliche Dotierung von V_2AlC mit Fe wäre durchaus sehr interessant, muss aber in zukünftigen Arbeiten näher untersucht werden. Um den Magnetismus in V_2AlC und den Einfluss der Dotierung besser verstehen zu können, sollten in zukünftigen Arbeiten u.a. XMCD-Messungen an der V-Kante sowie Neutronenstreuexperimente durchgeführt werden, um Aufschluss über das magnetische Moment von V in der Struktur zu bekommen.

Mittels der nichtkonventionellen Festkörpersynthesemethode des Mikrowellen-Heizens konnte die 413-MAX-Phase V_4AlC_3 dargestellt werden. Hierbei konnte ein großer Vorteil genutzt werden: die Kombination des sich stark erwärmenden Suszeptormaterials Graphit zusammen mit dem Heizeffekt des im Reaktionsgemisch befindlichen Kohlenstoffes. Die Folge ist, dass die nötige hohe Reaktionstemperatur zur Bildung von V_4AlC_3 erzeugt werden kann, ohne dass das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird und sich stabilere Phasen bilden. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten^[94] konnte V_4AlC_3 nahezu phasenrein synthetisiert werden. In situ-Röntgenpulverdiffraktion und DSC-Messungen zeigen, dass V_2AlC sich vor V_4AlC_3 bildet.

Interessanterweise kommt es zu einer signifikanten Verkürzung des Gitterparameters c , nachdem die Verbindung in der SPS-Anlage gesintert wurde. Die Verkürzung der c -Achse ist energetisch nicht begünstigt, der angelegte Druck (100 MPa) reicht normalerweise nicht aus, um eine solch signifikante Kürzung der c -Achse hervorzurufen. Denkbare Ursache für diese Verkürzung könnte sein, dass kohlenstoffdefizitäres V_4AlC_3 mittels Mikrowellen-Heizen hergestellt wurde. Die Gitterparameter, der nicht gesinterten Probe sind in guter Übereinstimmung mit den an Einkristallen bestimmten Werten, die Kohlenstoff-Leerstellen aufwiesen. In weiteren Arbeiten sollte die Besetzung der Kohlenstofflagen untersucht werden, beispielsweise mittels Neutronenbeugung. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Synthese von V_4AlC_3 aus V_2AlC und VC möglich ist. Allerdings sind hierzu so hohe Temperaturen erforderlich, dass die Synthese in Konkurrenz zur Zersetzung steht.

Die Synthese von Ti_2AlC durch Mikrowellen-Heizen gestaltet sich ähnlich schwierig wie die in der Literatur beschriebene Synthese durch konventionellen Methoden. Bei der Synthese von Ti_2AlC kommt es ebenfalls zur Bildung der 312-Phase Ti_3AlC_2 . Versuche Ti_2AlC mit Mn zu dotieren zeigten, dass sich zunächst ein Gemisch aus Ti_2AlC und Ti_3AlC_2 bildet, Mn oder Mn-basierte Verbindungen konnten nicht beobachtet werden. EDX-Phasenmappings konnten bestätigen, dass Mn in Ti_2AlC und Ti_3AlC_2 eingebaut wird. Der höchste Mn-Gehalt in der 211-Phase konnte in $(Ti_{0,973}Mn_{0,026})_2Al_{1,19}C$ erreicht werden, in der 312-Phase konnte dieser in $(Ti_{0,987}Mn_{0,012})_3Al_{1,1}C_2$ erreicht werden. Dies ist das erste Mal, das Ti_2AlC und Ti_3AlC_2 mit Mn-dotiert werden konnten. In Zukunft sollte versucht werden die Synthese von Ti_2AlC und Ti_3AlC_2 zu optimieren, um phasenreine Proben darzustellen zu können. Gelingt dies, sollten die erhaltenen Proben magnetisch charakterisiert werden.

Anhand der dargestellten dotierten Verbindungen sowie der Verbindung V_4AlC_3 konnte gezeigt werden, dass feldaktivierte Synthesemethoden, insbesondere das suszeptorgestützte Mikrowellen-Heizen, eine sehr gute Syntheseroute darstellen, um neue Verbindungen zu erhalten, die durch konventionelle Methoden nur schwer oder bisweilen gar nicht zugänglich sind.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Nestler, in *Frankfurter Allgemeine Zeitung*, Nestler, Franz, Frankfurt am Main, **2015**.
- [2] S. Massari, M. Ruberti, *Resources Policy* **2013**, *38*, 36.
- [3] A. Jordens, Y. P. Cheng, K. E. Waters, *Minerals Engineering* **2013**, *41*, 97.
- [4] J. B. Milstein, *Solid State Chemistry: A Contemporary Overview* **1980**, 186, 291.
- [5] R. D. James, D. Kinderlehrer, *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties* **1993**, *68*, 237.
- [6] R. Grössinger, R. S. Turtelli, N. Mehmood, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2014**, *60*, 012002.
- [7] K. Ikeda, T. Nakamichi, T. Yamada, M. Yamamoto, *Journal of the Physical Society of Japan* **1974**, 611.
- [8] S. G. Sankar, W. Wallace, *AIP Conference Proceedings* **1976**, *29*, 334.
- [9] T. Nakamichi, *Journal of the Physical Society of Japan* **1968**, *25*, 1189.
- [10] X. L. Yan, X.-Q. Chen, A. Grytsiv, V. T. Witusiewicz, P. Rogl, R. Podloucky, G. Giester, *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, *429*, 10.
- [11] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 1851.
- [12] A. S. Ingason, A. Mockute, M. Dahlqvist, F. Magnus, S. Olafsson, U. B. Arnalds, B. Alling, I. A. Abrikosov, B. Hjorvarsson, P. O. Persson, J. Rosen, *Phys Rev Lett* **2013**, *110*, 195502.
- [13] S. Lin, P. Tong, B. S. Wang, Y. N. Huang, W. J. Lu, D. F. Shao, B. C. Zhao, W. H. Song, Y. P. Sun, *Journal of Applied Physics* **2013**, *113*, 053502.
- [14] A. S. Ingason, M. Dahlqvist, J. Rosen, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2016**, *28*, 433003.
- [15] C. M. Hamm, L. V. Diop, H. Zhang, O. Gutfleisch, C. S. Birkel, *Physica Status Solidi (c)* **2017**, *accepted*.
- [16] C. M. Hamm, D. Golden, E. Hildebrandt, J. Weischenberg, H. B. Zhang, L. Alff, C. S. Birkel, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 7430.
- [17] C. M. Hamm, C. S. Birkel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2016**, *642*, 1028.
- [18] C. M. Hamm, J. Bocarsly, G. Seward, U. Kramm, C. S. Birkel, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *submitted*.
- [19] R. Lauenstein, C. M. Hamm, C. S. Birkel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2016**, *642*, 1027.
- [20] C. M. Hamm, T. Schäfer, H. Zhang, C. S. Birkel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2016**, *642*, 1397.
- [21] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlag GmbH, Wiesbaden, **2006**.
- [22] D. Grüner, Dissertation thesis, Technische Universität Dresden (Dresden), **2006**.

- [23] H.-J. Meyer, in *Moderne Anorganische Chemie* (Ed.: E. Riedel), Walter de Gruyter GmbH und Co. KG, Berlin, **2007**, p. 169ff.
- [24] M. W. Barsoum, *Progress in Solid State Chemistry* **2000**, *28*, 201.
- [25] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, *American Scientist* **2001**, *89*, 334.
- [26] M. W. Barsoum, M. Radovic, *Annual Review of Materials Research* **2011**, *41*, 195.
- [27] H. Nowotny, *Progress in Solid State Chemistry* **1971**, *5*, 27.
- [28] M. Radovic, M. W. Barsoum, *American Ceramic Society Bulletin* **2013**, *92*, 20.
- [29] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1963**, *94*, 672.
- [30] S. M. Bradshaw, E. J. van Wyk, J. B. de Swardt, *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy* **1998**, *98*, 201.
- [31] D. E. Clark, W. H. Sutton, *Annual Review of Materials Science* **1996**, *26*, 299.
- [32] J. D. Katz, *Annual Review of Materials Science* **1992**, *22*, 153.
- [33] <http://media-2.web.britannica.com/eb-media/05/205-004-F27EDE44.jpg>, **27.01.2016**.
- [34] K. J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P. A. Ramakrishnan, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 882.
- [35] M. Oghbaei, O. Mirzaee, *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *494*, 175.
- [36] H. J. Kitchen, S. R. Vallance, J. L. Kennedy, N. Tapia-Ruiz, L. Carassiti, A. Harrison, A. G. Whittaker, T. D. Drysdale, S. W. Kingman, D. H. Gregory, *Chemical Reviews* **2013**, *114*, 1170.
- [37] A. G. Whittaker, D. M. P. Mingos, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1995**, 2073.
- [38] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, *Advanced Engineering Materials* **2014**, *16*, 830.
- [39] M. Tokita, *Nyn Seramikkasu* **1997**, *10*, 43.
- [40] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *Journal of Materials Science* **2006**, *41*, 763.
- [41] J. E. Garay, *Annual Review of Materials Research* **2010**, *40*, 445.
- [42] S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza, *Science and Technology of Advanced Materials* **2016**, *10*, 053001.
- [43] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2009**, *63*, 127.
- [44] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proceeding of the Royal Society* **1913**.
- [45] <http://neutrons.ornl.gov/nomad>, **24.04.2016**.
- [46] International Center for Diffraction Data PDF 2 Release 2001 Sets 1 bis 51 plus 70 bis 89, **2001**.
- [47] WinXPOW STOE Powder Diffraction System, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2001**.
- [48] Programm Topas 4.2 Brucker AXS, Karlsruhe, Germany, **2008**.
- [49] ICSD Inorganic Crystal Structure Database, Karlsruhe, **2016**.

-
- [50] B. H. Toby, *Powder Diffraction* **2006**, 21, 67.
- [51] R. A. Young, *Introduction to the Rietveld method*, " *The Rietveld Method*", Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [52] A. L. Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Materials Research Bulletin* **1988**, 23, 447.
- [53] S. Lichtert, J. Verbeeck, *Ultramicroscopy* **2013**, 125, 35.
- [54] C. T. Koch, Dissertation thesis, Arizona State University (Tempe), **2002**.
- [55] N. A. Spaladin, *Magnetic Materials*, Cambridge University Press, New York, **2011**.
- [56] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review* **1964**, 136, B864.
- [57] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review* **1965**, 140, A1133.
- [58] J. B. Friauf, *Physical Review* **1927**, 29, 34.
- [59] J. B. Friauf, *Journal of the American Chemical Society* **1927**, 49, 3107.
- [60] E. Ganglberger, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1965**, 96, 1658.
- [61] F. Laves, *Naturwissenschaften* **1939**, 5, 63.
- [62] J. D. Livingston, *physica status solidi (a)* **1992**, 131, 415.
- [63] T. Gao, N. Qi, Y. Zhang, T. Zhou, *Journal of Physics: Conference Series* **2014**, 568, 042006.
- [64] R. C. Mittal, S. K. Si, K. P. Gupta, *Journal of Less Common Metals* **1978**, 60, 75.
- [65] B. Y. Kotur, E. Gratz, E. Bauer, G. Hilscher, A. Kottar, H. Michor, C. Reichl, G. Wiesinger, A. S. Markosyan, *Journal of Alloys and Compounds* **1998**, 278, 49.
- [66] N. Krendelsberger, F. Weitzer, J. C. Schuster, F. Stein, *Intermetallics* **2013**, 38, 92.
- [67] Y. Xue, H. M. Wang, *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 464, 138.
- [68] V. Y. Markiv, E. I. Gladyshevskii, P. I. Kripyakevich, T. I. Fedoruk, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. (Inorganic Materials)* **1966**, 2, 1317.
- [69] X. Hu, G. Chen, I. Cinca, *Journal of Phase Equilibria* **2000**, 22, 114.
- [70] D. Michels, J. Timlin, T. Mihalisin, *Journal of Applied Physics* **1990**, 67, 5289.
- [71] H. H. Xu, Z. P. Jin, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **1998**, 8, 1.
- [72] V. Y. Markiv, *Russian Metallurgy* **1966**, 118.
- [73] X. Hu, G. Chen, C. Ion, K. Ni, *Journal of Phase Equilibria* **1999**, 20, 508.
- [74] J. P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B* **1992**, 45, 13244.
- [75] M. W. Barsoum, D. Brodtkin, T. El-Raghy, *Scripta Materialia* **1997**, 36, 535.
- [76] M. W. Barsoum, M. Ali, T. El-Raghy, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* **2000**, 31, 1857.
- [77] X. Wang, Y. Zhou, *Zeitschrift für Metallkunde* **2002**, 93, 66.
- [78] Y. Khoptiar, I. Gotman, E. Y. Gutmanas, *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, 88, 28.
- [79] Y. Bai, X. He, Y. Li, C. Zhu, S. Zhang, *Journal of Materials Research* **2011**, 24, 2528.

-
- [80] M. Łopaciński, J. Puszynski, J. Lis, *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84*, 3051.
- [81] W. B. Zhou, B. C. Mei, J. Q. Zhu, X. L. Hong, *Materials Letters* **2005**, *59*, 131.
- [82] C. Hu, L. He, M. Liu, X. Wang, J. Wang, M. Li, Y. Bao, Y. Zhou, *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, *91*, 4029.
- [83] L.-O. Xiao, S.-B. Li, G. Song, W. G. Sloof, *Journal of the European Ceramic Society* **2011**, *31*, 1497.
- [84] Z. J. Lin, M. S. Li, J. Y. Wang, Y. C. Zhou, *Acta Materialia* **2007**, *55*, 6182.
- [85] W. Tian, K. Vanmeensel, P. Wang, G. Zhang, Y. Li, J. Vleugels, O. Van der Biest, *Materials Letters* **2007**, *61*, 4442.
- [86] W.-B. Tian, P.-L. Wang, Y.-M. Kan, G.-J. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *461*, L5.
- [87] G. Ying, X. He, M. Li, W. Han, F. He, S. Du, *Materials Science and Engineering: A* **2011**, *528*, 2635.
- [88] W. Tian, P. Wang, G. Zhang, Y. Kan, Y. Li, D. Yan, *Scripta Materialia* **2006**, *54*, 841.
- [89] W.-B. Tian, P.-L. Wang, Y.-M. Kan, G.-J. Zhang, Y.-X. Li, D.-S. Yan, *Materials Science and Engineering: A* **2007**, *443*, 229.
- [90] X. Duan, L. Shen, D. Jia, Y. Zhou, S. van der Zwaag, W. G. Sloof, *Journal of the European Ceramic Society* **2015**, *35*, 1393.
- [91] M. Q. Xue, X. H. Zhang, H. Tang, C. S. Li, *Rsc Advances* **2014**, *4*, 39280.
- [92] J. C. Schuster, H. Nowotny, C. Vaccaro, *Journal of Solid State Chemistry* **1980**, *32*, 213.
- [93] J. Etzkorn, M. Ade, H. Hillebrecht, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 7646.
- [94] C. Hu, J. Zhang, J. Wang, F. Li, J. Wang, Y. Zhou, *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, *91*, 636.
- [95] M. Dahlgvist, B. Alling, J. Rosén, *Physical Review B* **2010**, *81*, 220102.
- [96] B. Hallstedt, *Calphad* **2013**, *41*, 156.
- [97] C. Li, B. Wang, Y. Li, R. Wang, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2009**, *42*, 065407.
- [98] J. M. Schneider, Z. Sun, R. Mertens, F. Uestel, R. Ahuja, *Solid State Communications* **2004**, *130*, 445.
- [99] M. Dahlgvist, B. Alling, I. A. Abrikosov, J. Rosen, *Physical Review B* **2011**, *84*, 220403.
- [100] Y. L. Du, Z. M. Sun, H. Hashimoto, M. W. Barsoum, *Journal of Applied Physics* **2011**, *109*, 063707.
- [101] M. Ramzan, S. Lebègue, R. Ahuja, *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **2011**, *5*, 122.
- [102] M. Dahlgvist, B. Alling, J. Rosén, *Journal of Applied Physics* **2013**, *113*, 216103.
- [103] W. Sun, W. Luo, R. Ahuja, *Journal of Materials Science* **2012**, *47*, 7615.

-
- [104] A. Mockute, M. Dahlgqvist, J. Emmerlich, L. Hultman, J. M. Schneider, P. O. Å. Persson, J. Rosen, *Physical Review B* **2013**, *87*, 094113.
- [105] M. Dahlgqvist, B. Alling, J. Rosen, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2015**, *27*, 095601.
- [106] M. Ramzan, S. Lebègue, R. Ahuja, *Solid State Communications* **2012**, *152*, 1147.
- [107] N. Li, C. C. Dharmawardhana, K. L. Yao, W. Y. Ching, *Solid State Communications* **2013**, *174*, 43.
- [108] M. Maurizio, M. Martin, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2013**, *25*, 035601.
- [109] Z. Liu, T. Waki, Y. Tabata, K. Yuge, H. Nakamura, I. Watanabe, *Physical Review B* **2013**, *88*.
- [110] Z. Liu, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura, *Physical Review B* **2014**, *89*, 054435.
- [111] A. Petruhins, A. S. Ingason, M. Dahlgqvist, A. Mockute, M. Junaid, J. Birch, J. Lu, L. Hultman, P. O. Å. Persson, J. Rosen, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **2013**, *7*, 971.
- [112] W. Luo, R. Ahuja, *J Phys Condens Matter* **2008**, *20*, 064217.
- [113] A. S. Ingason, A. Petruhins, M. Dahlgqvist, F. Magnus, A. Mockute, B. Alling, L. Hultman, I. A. Abrikosov, P. O. Å. Persson, J. Rosen, *Materials Research Letters* **2013**, *2*, 89.
- [114] A. Thore, M. Dahlgqvist, B. Alling, J. Rosén, *Journal of Applied Physics* **2014**, *116*, 103511.
- [115] M. Dahlgqvist, A. S. Ingason, B. Alling, F. Magnus, A. Thore, A. Petruhins, A. Mockute, U. B. Arnalds, M. Sahlberg, B. Hjörvarsson, I. A. Abrikosov, J. Rosen, *Physical Review B* **2016**, *93*.
- [116] A. S. Ingason, G. K. Pálsson, M. Dahlgqvist, J. Rosen, *Physical Review B* **2016**, *94*, 024416.
- [117] M. Jaouen, P. Chartier, T. Cabioch, V. Mauchamp, G. André, M. Viret, *Journal of the American Ceramic Society* **2013**, *96*, 3872.
- [118] A. Mockute, P. O. Å. Persson, F. Magnus, A. S. Ingason, S. Olafsson, L. Hultman, J. Rosen, *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **2014**, *8*, 420.
- [119] A. Mockute, P. O. Å. Persson, J. Lu, A. S. Ingason, F. Magnus, S. Olafsson, L. Hultman, J. Rosen, *Journal of Materials Science* **2014**, *49*, 7099.
- [120] A. Mockute, J. Lu, E. J. Moon, M. Yan, B. Anasori, S. J. May, M. W. Barsoum, J. Rosen, *Materials Research Letters* **2014**, *3*, 16.
- [121] Q. Z. Tao, C. F. Hu, S. Lin, H. B. Zhang, F. Z. Li, D. Qu, M. L. Wu, Y. P. Sun, Y. Sakka, M. W. Barsoum, *Materials Research Letters* **2014**, *2*, 192.
- [122] R. Salikhov, A. S. Semisalova, A. Petruhins, A. S. Ingason, J. Rosen, U. Wiedwald, M. Farle, *Materials Research Letters* **2015**, *3*, 156.
- [123] S. Lin, Y. Huang, L. Zu, X. Kan, J. Lin, W. Song, P. Tong, X. Zhu, Y. Sun, *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *680*, 452.
- [124] R. Lauenstein, V. Klippenstein, C. M. Hamm, C. S. Birkel, *unpublished*.
- [125] W. Yu, S. Li, W. G. Sloof, *Materials Science and Engineering: A* **2010**, *527*, 5997.
- [126] M. Ade, H. Hillebrecht, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 6122.
- [127] W. Jeitschko, *Acta Crystallographica Section B* **1969**, *25*, 163.

-
- [128] M. ElMassalami, D. d. S. Oliveira, H. Takeya, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2011**, 323, 2133.
- [129] X. Tan, P. Chai, C. M. Thompson, M. Shatruk, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 9553.
- [130] M. A. Rouault, P. Herpin, M. R. Fruchart, *Annales de Chimie* **1970**, 1970, 461.
- [131] S. M. Qaim, *Proceedings of the Physical Society of London* **1967**, 90, 1065.
- [132] M. B. Stearns, *Journal of Applied Physics* **1964**, 35, 1095.
- [133] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mößbauer spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd, London, **1971**.
- [134] H. Nowotny, R. Machenschalk, R. Kiefer, F. Benesovsky, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1954**, 85, 241.
- [135] P. W. Pellegrini, B. C. Giessen, J. M. Feldman, *Journal of The Electrochemical Society* **1972**, 119, 535.
- [136] A. J. Frueh, *Acta Crystallographica* **1951**, 4, 66.
- [137] P. Soni, G. Pagare, S. P. Sanyal, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2011**, 72, 810.
- [138] C. Hu, F. Li, L. He, M. Liu, J. Zhang, J. Wang, Y. Bao, J. Wang, Y. Zhou, *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, 91, 2258.
- [139] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **1996**, 77, 3865.
- [140] S. A. Bradfort, O. N. Carlson, *Transactions of the American Society of Metals* **1962**, 55, 169.
- [141] K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost, S. Cottenier, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2013**, 39, 1.
- [142] U. Hofman, D. Wilm, *Zeitschrift für Elektrochemie* **1936**, 42, 504.
- [143] J. K. Brandon, W. B. Pearson, P. W. Riley, C. Chieh, R. Stokhuyzen, *Acta Crystallographica* **1977**, 33, 1088.
- [144] Y. Chen, M. Chu, L. Wang, X. Bao, Y. Lin, J. Shen, *physica status solidi (a)* **2011**, 208, 1879.

Eidesstattliche Erklärung

Christin Hamm
Baumschulenweg 22
64846 Groß-Zimmern

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Groß-Zimmern, den 30. Januar 2017

Christin Hamm

Erklärung

Christin Hamm
Baumschulenweg 22
64846 Groß-Zimmern

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Groß-Zimmern, den 30. Januar 2017

Christin Hamm

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Christin Maria Hamm
Anschrift: Baumschulenweg 22
64846 Groß-Zimmern
Geburtsdatum: 17.12.1988
Geburtsort: Dieburg

Schul- und akademische Ausbildung

10/2013 – 12/2016 Promotion, Arbeitskreis: Prof. Barbara Albert
Technische Universität Darmstadt
05/2013 – 09/2013 Master-Thesis, Arbeitskreis: Prof. Barbara Albert
Technische Universität Darmstadt
10/2011 – 09/2013 Master-Studium
Technische Universität Darmstadt
07/2011 – 09/2011 Bachelor-Thesis, Arbeitskreis: Prof. Barbara Albert
Technische Universität Darmstadt
10/2008 – 09/2011 Bachelor-Studium
Technische Universität Darmstadt
08/2005 – 06/2008 Alfred-Delp-Schule, Dieburg

Tätigkeiten

10/2013 – heute Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Arbeitskreis: Prof. Barbara Albert
Technische Universität Darmstadt

Groß-Zimmern, den 30. Januar 2017

Christin Hamm