

Valenzeffekte in Lanthanoid-Dicarbidsystemen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Pascal Link
aus Bonn

Köln 2011

Berichtersteller:

Prof. Dr. Uwe Ruschewitz

Prof. Dr. Gerd Meyer

Tag der mündlichen Prüfung:

13.01.2011

Die experimentellen Untersuchungen für diese Arbeit wurden von Januar 2008 bis September 2010 unter Anleitung von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt.

Meiner Frau Caroline

– In Liebe –

Abkürzungsverzeichnis

a. u.	Arbitrary units (Willkürliche Einheiten)
BF	Besetzungsfaktor
EA	Erdalkalimetall
FWHM	Full width at half maximum (Halbwertsbreite)
HERFD	High energy resolution fluorescence detection
HT	Hochtemperatur
ICF	Inter configuration fluctuation
KZ	Koordinationszahl
Ln	Lanthanoidmetall
PFY	Partial fluorescence yield
RT	Raumtemperatur
TFY	Total fluorescence yield
TOF	Time-of-Flight (Flugzeitmethode)
TT	Tieftemperatur
XANES	X-ray absorption near edge structure
XAS	X-ray absorption spectroscopy

Kurzzusammenfassung

Durch die Bildung von Mischkristallen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Yb}_x\text{M}_{1-x}\text{C}_2$ (mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$; $0 < x < 1$) konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass die Yb-Valenz in Dicarbidssystemen durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst werden kann. So wurden beispielsweise strukturabhängige Valenzveränderungen beobachtet, welche auf der Heterotypie der dargestellten Mischkristallreihen beruhen. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung x wiesen die Mischkristallverbindungen unterschiedliche Kristallstrukturen auf. So konnte je nach System der tetragonale CaC_2 -Typ, der monokline ThC_2 -Typ, der monokline CaC_2 -III-Typ sowie der kubische CaC_2 -IV-Typ beobachtet werden. Der monokline ThC_2 -Typ, der für reines YbC_2 nicht existent ist, scheint dabei eine Stabilisierung des zweiwertigen Valenzzustandes des Yb-Ions hervorzurufen. Dagegen liegt im tetragonalen CaC_2 -Typ, in dem auch reines YbC_2 kristallisiert, eine leichte Bevorzugung des dreiwertigen Valenzzustandes vor. Neben strukturabhängigen Valenzwechseln ruft die Mischkristallbildung in einigen Fällen auch eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Yb-Valenz hervor. So konnte z. B. in der kubischen Verbindung $\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$ mit steigender Temperatur eine Abnahme der Valenz von 2,52 auf 2,0 nachgewiesen werden. Zuletzt konnten auch der Ionenradius sowie der Typ des M-Kations als valenzbeeinflussende Faktoren erkannt werden.

Europium-haltige Mischkristallreihen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Eu}_x\text{M}_{1-x}\text{C}_2$ (mit $\text{M} = \text{Sr}, \text{Yb}$; $0 < x < 1$) ließen sich ebenfalls darstellen. Auch hier zeigte sich, dass die Kristallstruktur der einzelnen Verbindungen eindeutig von der gewählten Zusammensetzung x abhängt. Eine Veränderung der Eu-Valenz konnte allerdings nicht beobachtet werden; alle synthetisierten Verbindungen weisen eine Oxidationsstufe von 2,0 auf. Der zweiwertige Zustand scheint daher für das Eu-Ion in Dicarbidssystemen besonders stabil zu sein.

Die XANES-spektroskopische Untersuchung von binärem YbC_2 , dessen Valenz bis heute nicht eindeutig bestimmt werden konnte, lieferte eine konstante Gemischtvalenz von 2,81, die sich auch durch Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur nicht merklich verändert.

Abstract

By synthesizing solid solutions of the general formula $\text{Yb}_x\text{M}_{1-x}\text{C}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$; $0 < x < 1$), it was shown that several factors influence the valence of the Yb ion in dicarbide systems. An interesting feature of these solid solutions are structure dependent valence changes that are based on the heterotypic formation of the respective solid solutions. The crystal structures of the synthesized compounds show a strong dependence on the composition x . Depending upon the respective solid solution system, the tetragonal CaC_2 type structure, the monoclinic ThC_2 type structure, the monoclinic CaC_2 -III type structure and the cubic CaC_2 -IV type structure were observed. The monoclinic ThC_2 type structure, which is not known for pure YbC_2 , seems to stabilize the divalent state of the Yb ion in the solid solutions. On the other hand, the tetragonal CaC_2 type structure, which appears as the room temperature structure of YbC_2 , shows a preference for the trivalent state. Besides structure dependent valence changes, the formation of solid solutions led to a temperature dependent valence behavior in some cases. In the cubic $\text{Yb}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{C}_2$ compound, an increase of temperature leads to a slow decrease of the Yb valence from 2.52 to 2.0. Finally, the ionic radius and the type of the M-cation were detected as further valence influencing factors.

Europium containing solid solutions of the general formula $\text{Eu}_x\text{M}_{1-x}\text{C}_2$ (with $\text{M} = \text{Sr}, \text{Yb}$; $0 < x < 1$) were also synthesized. Again the crystal structures of the compounds depend on the composition x . However, a change in Eu valence could not be detected. All synthesized compounds possess a valence of 2.0. As a consequence, the divalent state of Eu seems to be exceedingly stable in dicarbide systems.

The XANES spectroscopic investigation of binary YbC_2 , whose valence could not be determined clearly up to now, results in a constant mixed valence of 2.81. This value does not change markedly with the increase or decrease of temperature.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeine Einführung und Aufgabenstellung	1
1.2	Valenzeffekte der Elemente Eu und Yb	4
1.3	Carbide der Erdalkali- und Lanthanoidmetalle	9
1.3.1	Dicarbide der Zusammensetzung MC_2	9
1.3.2	Weitere Carbide der Lanthanoidmetalle	14
1.4	Gitterspannung in Dicarbidsystemen	19
2	Analytische Methoden	23
2.1	Strukturaufklärung	23
2.1.1	Labor-Pulverdiffraktometrie	23
2.1.2	Synchrotron-Pulverdiffraktometrie	24
2.1.3	Neutronen-Pulverdiffraktometrie	27
2.2	Valenzbestimmung	30
2.2.1	Röntgenspektroskopie im XANES-Bereich	30
2.2.2	Mößbauer-Spektroskopie	34
2.3	Physikalische Charakterisierung	35
2.3.1	Magnetische Suszeptibilität	35
2.3.2	Elektrischer Widerstand	36
2.3.3	Thermoanalyse (DSC / DTA)	36
3	Ergebnisüberblick und Diskussion	38
3.1	Valenzverhalten und Eigenschaften von YbC_2	38

3.2	Valenzmanipulation durch Mischkristallbildung	41
3.2.1	Strukturelle Charakteristika	44
3.2.2	Strukturinduzierte Valenzwechsel	47
3.2.3	Temperaturabhängiges Valenzverhalten	51
3.2.4	Valenzänderung durch Kationeneinfluss	53
3.2.5	Gitterspannung und Valenz	55
4	Ergebnisdetails und Diskussion	58
4.1	Valenzeffekte in YbC_2	58
4.1.1	Synthese und Kristallstruktur	58
4.1.2	Magnetismus und Widerstand	61
4.1.3	Temperaturabhängige Strukturanalyse	66
4.1.4	XANES-Spektroskopie	67
4.1.5	Resümee	74
4.2	Valenzmanipulation durch Mischkristallbildung	76
4.2.1	$\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$	76
4.2.2	$\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	116
4.2.3	$\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$	140
4.2.4	$\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	163
5	Zusammenfassung und Ausblick	185
6	Experimenteller Teil	189
6.1	Arbeitstechniken und Chemikalien	189
6.2	Synthesevorschriften	192
6.2.1	YbC_2	193
6.2.2	$\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$	194
6.2.3	$\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	195
6.2.4	$\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$	196
6.2.5	$\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	197
7	Literaturverzeichnis	198

A Rietveld-Verfeinerungen	205
A.1 YbC_2	205
A.2 $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$	209
A.3 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	248
A.4 $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$	271
A.5 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	301
B XANES-Spektren	329
B.1 YbC_2	329
B.2 $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$	332
B.3 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	339
B.4 $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$	348
C DSC- und DTA-Kurven	354
C.1 MC_2 mit $M = \text{Yb, Eu, Ca, Sr}$	354
C.2 $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$	356
C.3 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	360
C.4 $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$	362
C.5 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	364

1 Einleitung

1.1 Allgemeine Einführung und Aufgabenstellung

Die Carbide der Lanthanoid-Metalle sind seit den 1950er Jahren intensiv untersucht worden. Insbesondere die Dicarbide der Zusammensetzung LnC_2 (mit $\text{Ln} = \text{La-Lu}$) waren Gegenstand zahlreicher Publikationen. Sowohl ihre Struktur als auch ihre physikalischen Eigenschaften, wie z. B. Leitfähigkeit oder Magnetismus, wurden in zahlreichen Arbeiten beschrieben [1–6]. So kristallisieren die Verbindungen der Zusammensetzung LnC_2 im tetragonalen CaC_2 -Typ (eine Ausnahme bildet EuC_2 , welches im monoklinen ThC_2 -Typ kristallisiert [7]) und zeigen elektrisch leitendes Verhalten (nur EuC_2 ist ein elektrischer Halbleiter [7]) [3].

Erst verhältnismäßig spät untersucht wurden jedoch die Dicarbide der Elemente Eu und Yb, EuC_2 und YbC_2 . Während YbC_2 erstmals 1958 von *Spedding et al.* erwähnt wurde [1], gelang die Synthese des EuC_2 erst im Jahr 1964 durch *Eick et al.* [8]. Die Untersuchungen der Folgezeit führten außerdem nicht immer zu miteinander konsistenten Ergebnissen der verschiedenen Forschergruppen. So wurde zunächst auch EuC_2 von *Eick et al.* im CaC_2 -Typ beschrieben, *Flowers et al.* vermuteten dagegen eine niedersymmetrische Struktur, da sie ein deutlich komplexeres Pulverdiffraktogramm erhielten [9]. Erst 2007 konnten *Ruschewitz et al.* zeigen, dass EuC_2 in hochreiner Form im monoklinen ThC_2 -Typ vorliegt und sich damit von den übrigen LnC_2 unterscheidet [7, 10]. Die Struktur des YbC_2 war hingegen von Anfang an eindeutig, es kristallisiert im CaC_2 -Typ. Unterschiedliche Aussagen gab es dagegen über den Valenzzustand der Yb-Ionen in YbC_2 . *Atoji* erhielt aus der magnetischen Suszeptibilität eine konstante, temperaturunabhängige Gemischavalenz von etwa 2,8, wobei die Verbindung dem Curie-Weiss-Gesetz folgte [11, 12]. *Sales*

und Wohllleben konnten hingegen kein Curie-Weiss-Verhalten beobachten, sie beschrieben YbC_2 als valenzfluktuiierende Verbindung [13].

Die Arbeit von *Sales und Wohllleben* [13] blieb auch bis heute die einzige, die sich mit möglichen Valenzeffekten (siehe hierzu Abschnitt 1.2) in EuC_2 und YbC_2 beschäftigte. Dass solche Effekte durchaus denkbar sind, zeigen beispielsweise die Volumina der LnC_2 -Reihe (*Abbildung 1.1*). EuC_2 und YbC_2 folgen hier nicht dem üblichen Trend der Lanthanoidenkontraktion, sondern weisen ein erhöhtes Volumen auf. Bei EuC_2 ist dieser Effekt besonders stark ausgeprägt. Tatsächlich konnten *Ruschewitz et al.* durch magnetochemische Untersuchungen und ^{151}Eu -Mößbauerspektroskopie nachweisen, dass sich Eu hier in einem stabilen zweiwertigen Valenzzustand befindet [7]. Der deutlich kleinere Effekt des YbC_2 deutet hingegen an, dass Yb sich in einem gemischtvalenten Zustand befinden könnte. Ob dieser Zustand statischer oder dynamischer Natur ist, konnte jedoch bislang nicht zufriedenstellend geklärt werden [4, 11–13].

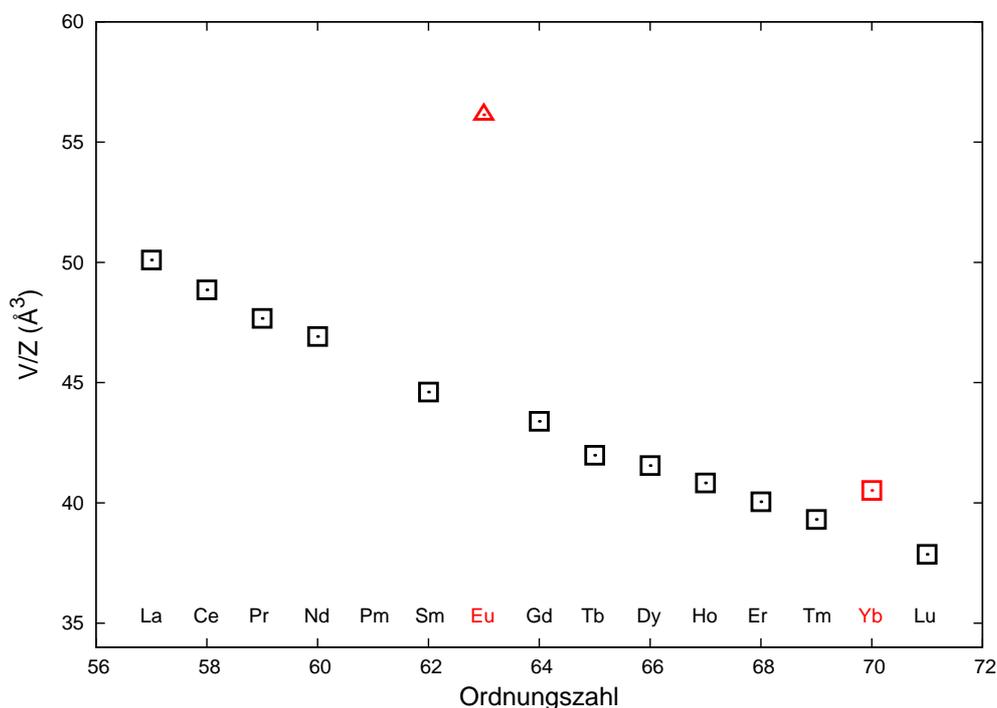


Abbildung 1.1: Normierte Volumina V/Z der Lanthanoid-Dicarbide LnC_2 (Daten aus [14]). Verbindungen mit quadratischem Symbol kristallisieren im CaC_2 -Typ, Verbindungen mit dreieckigem Symbol im ThC_2 -Typ.

Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, die Dicarbide des Eu und Yb auf mögliche Valenzeffekte hin zu untersuchen. Als verursachende Einflussgrößen kamen dabei die Temperatur sowie die chemische Umgebung der Lanthanoid-Kationen in Frage. Die Manipulation der chemischen Umgebung sollte durch Mischkristallbildung zwischen LnC_2 (mit $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$) und EAC_2 (mit $\text{EA} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) realisiert werden. Eine solche Mischkristallbildung schien wahrscheinlich, da beide Komponenten zum einen die gleiche Summenformel aufweisen (MC_2 mit $\text{M} = \text{Metall}$), zum anderen kristallisieren die Verbindungen in analogen Kristallstrukturen (bekannt sind CaC_2 -, ThC_2 - und CaC_2 -III-Typ sowie die kubische Hochtemperaturphase CaC_2 -IV) [11,15]. Die chemische Umgebung der Lanthanoid-Kationen in den resultierenden Verbindungen des Typs $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$ würde dabei einerseits direkt durch die Zusammensetzung x beeinflusst, andererseits könnte auch das Auftreten unterschiedlicher Strukturtypen im Falle einer heterotypen Mischkristallbildung eine Veränderung der chemischen Umgebung und damit eine Änderung des Valenzzustandes verursachen. Erstaunlicherweise wurden $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$ -Mischkristalle bisher kaum synthetisiert und untersucht. Lediglich *Hájek et al.* führten Untersuchungen im System $\text{Y}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ durch, wobei nur zwei unterschiedliche Zusammensetzungen gewählt wurden [16]. *Gulden* berichtete in seiner Doktorarbeit von wenigen Mischcarbiden des Lanthan mit geringem Ca- oder Sr-Gehalt. Auch hier wurden die Systeme aber nicht vollständig dargestellt und analysiert [17].

Im Gegensatz zu $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$ -Systemen waren Lanthanoid-Mischcarbide des Typs $\text{Ln}_x\text{Ln}'_{1-x}\text{C}_2$ bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [18–23]. Die Verbindung $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ wurde jedoch bislang nicht beschrieben. Sie sollte daher ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit dargestellt und charakterisiert werden. $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ lässt sich dabei als Ergänzung zur $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe betrachten, da EuC_2 eine große Ähnlichkeit zu den Erdalkalimetallcarbiden zeigt.

Der Nachweis von Valenzeffekten sollte durch die Anwendung vielfältiger analytischer Methoden erfolgen, welche entweder indirekte oder sogar direkte Aussagen über den Valenzzustand des Lanthanoidmetalls ermöglichen (siehe hierzu Abschnitt 2.2).

1.2 Valenzeffekte der Elemente Eu und Yb

Unter den Lanthanoiden sind die Elemente Europium und Ytterbium dafür bekannt, die stabilsten zweiwertigen Kationen zu bilden. Diese Stabilität ist in erster Linie auf die Valenzelektronenkonfiguration der beiden Elemente zurückzuführen. Eu^{2+} besitzt mit einer $[\text{Xe}]4f^7$ -Konfiguration eine halbgefüllte 4f-Schale; bei Yb^{2+} ist diese Schale hingegen durch die $[\text{Xe}]4f^{14}$ -Konfiguration vollbesetzt. Beide Kationen erhalten daher im zweiwertigen Zustand eine besondere Stabilisierung. Ihre 3. Ionisierungsenergien weisen dementsprechend Maxima innerhalb der Lanthanoid-Reihe auf [24].

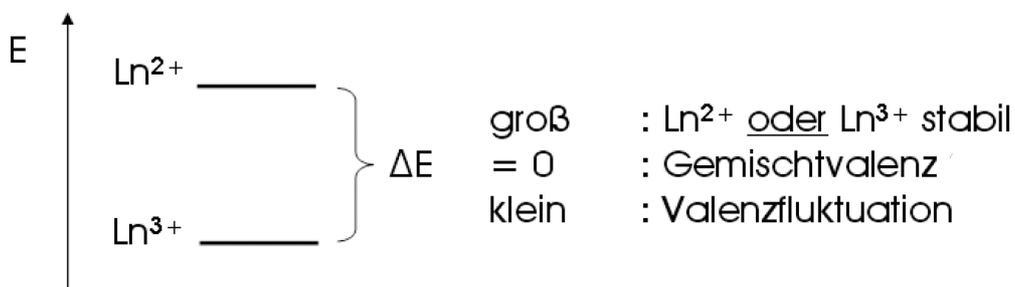


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Energie des zweiwertigen und des dreiwertigen Valenzzustandes. Der dreiwertige Zustand besitzt hier willkürlich die niedrigere Energie, auch der umgekehrte Fall ist möglich.

Da Eu und Yb demnach in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen auftreten können, lassen sich in zahlreichen ihrer Verbindungen **Valenzeffekte** beobachten. Ein Valenzeffekt liegt dann vor, wenn die Valenz des Ln-Kations durch eine äußere oder innere Einflussgröße eine sprunghafte oder kontinuierliche Änderung erfährt. Äußere Einflussgrößen sind vor allem Druck und Temperatur, während als innere Einflussgröße die chemische Umgebung der Kationen eine wichtige Rolle spielt [25].

Der Valenzzustand des Kations hängt im Wesentlichen von der Energiedifferenz ΔE zwischen zweiwertigem und dreiwertigem Zustand ab (*Abbildung 1.2*). Dabei kann, je nach System, der zweiwertige oder der dreiwertige Zustand energetisch niedriger liegen. ΔE wird in diesem Zusammenhang als negativ definiert, wenn der zweiwertige Zustand

die niedrigere Energie aufweist. Ist die Differenz ΔE groß, so wird nur der energetisch niedriger liegende Zustand populiert, das Kation ist dann stabil dreiwertig oder zweiwertig. Ist ΔE dagegen hinreichend klein (etwa $< 0,15$ eV), werden beide Zustände nach der Boltzmann-Statistik besetzt. Der mittlere Valenzzustand ist in diesem Fall abhängig von der Temperatur des Systems. Ein solches System wird daher auch als valenzfluktuierend bezeichnet, da es sich in einer dynamischen Überlagerung der beiden Valenzzustände befindet. Im Sonderfall $\Delta E = 0$ wird ebenfalls ein gemischtvalenter Zustand realisiert, der allerdings aufgrund der Entartung der Energieterme temperaturunabhängig ist. [13, 25–27]

Tabelle 1.1: Auswahl an literaturbekannten Verbindungen der Elemente Yb und Eu, die verschiedene Valenzeffekte zeigen.

Substanz	Jahr	Art des Valenzeffekts	Valenz bei SB ^a
EuO [28]	1972	Wechsel durch Druck	2,0
YbInAu ₂ [29]	1977	Valenzfluktuation	2,8
EuPtP [30]	1989	Valenzsprung durch Strukturänderung	2,16
YbCuGa [31]	1990	Valenzfluktuation	2,61
EuPd _{1-x} Ag _x P [32]	1997	Von x abhängige Valenz	—
EuNi ₂ Ge ₂ [33]	1997	Wechsel durch Druck	2,15
Yb ₂ Ni ₁₂ P ₇ [34]	1998	Valenzfluktuation	2,79
YbGa ₂ [35]	2001	Kontinuierlicher Wechsel durch Druck	2,0
Yb [36]	2004	Kontinuierlicher Wechsel durch Druck	2,1
YbS [37]	2004	Kontinuierlicher Wechsel durch Druck	2,3
YbAl ₃ [38]	2008	Kontinuierlicher Wechsel durch Druck	2,75
YbAu _x Ga _{2-x} [39]	2009	Von x abhängige Valenz	—
EuRuSn ₃ [40]	2010	Statische Gemischtvalenz einer Eu-Lage	2,25

^a SB: Standardbedingungen (T = 298 K, p = 1 bar)

Die Größenordnung von ΔE hängt entscheidend von den bereits erwähnten **Einflussgrößen** ab. Bei erhöhtem **Druck** beispielsweise wird der dreiwertige Zustand, aufgrund

der geringen Größe des Ln^{3+} -Kations, energetisch abgesenkt. Ein System, das sich bei Normaldruck im zweiwertigen Zustand befindet, kann daher unter hohem Druck einen Wechsel der Valenz in den dreiwertigen Zustand erfahren [25]. Die **Temperatur** hingegen führt, wie schon erwähnt, bei hinreichend kleinem ΔE zu einem valenzfluktuierenden Zustand. Von entscheidender Bedeutung ist außerdem die **chemische Umgebung** der Ln-Kationen, welche die energetische Lage der beiden Valenzzustände stark beeinflusst. Ein Wechsel der Kristallstruktur kann daher mit einer Änderung der Valenz einhergehen. Eine direkte Beeinflussung der chemischen Umgebung lässt sich dabei durch eine Mischbesetzung einer Atomlage der Elementarzelle realisieren [25]. Das Ausmaß der Mischbesetzung lässt sich synthetisch sehr genau steuern, so dass eine Änderung der Valenz von außen hervorgerufen werden kann. In der vorliegenden Arbeit sollte genau dieses Konzept zur Induzierung von Valenzeffekten in Mischkristallsystemen der Form $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$ (mit $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$ und $\text{EA} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) sowie in $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ verwendet werden.

Valenzeffekte in Lanthanoidverbindungen wurden vor allem in den 1970er und 1980er Jahren intensiv erforscht. Besonders die Festkörperphysik zeigte ein reges Interesse an diesen Verbindungen, da sie häufig interessante physikalische Eigenschaften wie Kondo- oder Schwer-Fermionen-Verhalten zeigen [41]. Oft können Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit oder des Magnetismus beobachtet werden. Auch heute ist die Forschung auf diesem Gebiet noch in vollem Gange, wobei die Suche nach neuen Substanzen im Vordergrund steht. Mittlerweile ist eine Vielzahl von Eu- und Yb-Verbindungen bekannt, die unterschiedlichste Valenzeffekte zeigen. Eine Auswahl zeigt *Tabelle 1.1*. Auffällig ist, dass überwiegend intermetallische Verbindungen des Eu bzw. Yb Valenzeffekte aufweisen. Nicht-intermetallische Verbindungen, die solche Effekte zeigen, sind nur wenige bekannt, so z. B. YbS , welches einen druckinduzierten Valenzwechsel von 2,3 bei Normaldruck hin zu 2,6 bei 380 kbar zeigt [37]. Die Untersuchung von Carbiden des Eu und Yb könnte daher diese kleine Gruppe von nicht-intermetallischen Verbindungen deutlich erweitern.

Valenzeffekte lassen sich mit unterschiedlichen Methoden, darunter auch die Messung der magnetischen Suszeptibilität χ_m , nachweisen. Ein Modell zur theoretischen Beschreibung der Suszeptibilität von valenzfluktuierenden Verbindungen lieferten *Sales und Wohllleben* in den 1970er Jahren [13, 26]. Dieses sogenannte **ICF-Modell** (Inter Configuration

Fluctuation) geht davon aus, dass zwei Effekte zu einer Abweichung vom, für Lanthanoid-
ionen sonst typischen, Curie-Weiss-Magnetismus führen können. Zum einen führt eine
hinreichend kleine Energiedifferenz ΔE zu einer statistischen Besetzung beider Valenz-
zustände, so dass die magnetischen Momente beider Zustände sowie deren Besetzungs-
faktor $v(T)$ in der Suszeptibilität berücksichtigt werden müssen. Zum anderen kann aber
auch eine Hybridisierung des Leitungsbandes mit den 4f-Niveaus des Lanthanoidkations
eine Valenzfluktuation hervorrufen. Dieser Effekt wird durch eine Korrektur der absolu-
ten Temperatur um die Größe T_{sf} berücksichtigt. Damit ergibt sich folgende korrigierte
Suszeptibilität: [13, 26]

$$\chi_m = \frac{N_A \mu_0 [\mu_n^2 v(T) + \mu_{n-1}^2 (1 - v(T))]}{3 k_B (T + T_{sf})} \quad (1.1)$$

$$\text{mit} \quad v(T) = \frac{2 J_n + 1}{(2 J_n + 1) + (2 J_{n-1} + 1) e^{\left(\frac{-\Delta E}{k_B (T + T_{sf})}\right)}} \quad (1.2)$$

Terme mit n stehen hierbei für den zweiwertigen, Terme mit n-1 für den dreiwertigen
Zustand. Durch Variation der Parameter ΔE und T_{sf} lassen sich experimentell erhaltene
Suszeptibilitäten von valenzfluktuierten Verbindungen sehr gut anpassen. Die mittlere,
temperaturabhängige Valenz der Verbindung ergibt sich dann zu $2 + v(T)$.

Betrachtet man im Speziellen die Elemente Yb und Eu, so ergeben sich durch Einsetzen
der jeweiligen Gesamtdrehimpulsquantenzahlen J deutlich vereinfachte Gleichungen, die
zur Anpassung verwendet werden können. Durch das diamagnetische Yb²⁺-Ion wird χ_m
für Yb besonders transparent, man erhält: [13, 26]

$$\chi_m = \frac{N_A \mu_0 (4,54 \mu_B)^2 v(T)}{3 k_B (T + T_{sf})} \quad (1.3)$$

$$\text{mit} \quad v(T) = \frac{8}{8 + e^{\left(\frac{-\Delta E}{k_B (T + T_{sf})}\right)}} \quad (1.4)$$

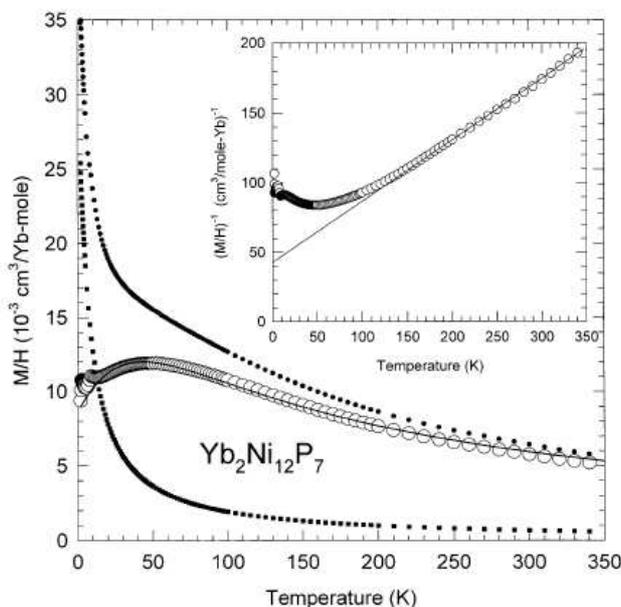


Abbildung 1.3: Magnetische Suszeptibilität von $\text{Yb}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ als Funktion der Temperatur. Offene Kreise beschreiben den Probenanteil nach Abzug einer 8 %-igen Yb_2O_3 -Verunreinigung (ausgefüllte Quadrate). Die durchgezogene Linie gibt die Anpassung nach dem ICF-Modell wieder. Im Inset belegt die inverse Suszeptibilität das Curie-Weiss-Verhalten der Verbindung für hohe Temperaturen. [34]

Für die Anwendung des ICF-Modells auf valenzfluktuiierende Yb-Systeme gibt es in der Literatur zahlreiche Beispiele. So konnten *Cho et al.* die Suszeptibilität von $\text{Yb}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ mit dem ICF-Modell beschreiben, wobei zusätzlich eine 8 %-ige Yb_2O_3 -Verunreinigung zur Beschreibung des Tieftemperaturbereichs angenommen wurde (*Abbildung 1.3*) [34]. Die Existenz dieser Verunreinigung konnte dabei durch Messung der spezifischen Wärme bestätigt werden. Dreiwertige Yb-Verunreinigungen im Bereich von 2–10 % sind in den meisten Veröffentlichungen zu finden [29, 31, 34, 35]. Selbst bei absolut inerten Arbeitsbedingungen ließ sich also eine geringe Kontamination dieser Verbindungen mit Sauerstoff anscheinend nicht verhindern.

Suszeptibilitätsdaten allein sollten allerdings nicht zum eindeutigen Nachweis eines valenzfluktuiierenden Zustands verwendet werden. Zur Bestätigung sind vor allem Methoden sinnvoll, die eine deutlich direktere Aussage über den Valenzzustand ermöglichen. Hier bieten sich in erster Linie Mößbauer- und XANES-Spektroskopie als „Valenz-Sonden“ an.

1.3 Carbide der Erdalkali- und Lanthanoidmetalle

1.3.1 Dicarbide der Zusammensetzung MC_2

Sowohl die Erdalkalimetalle als auch die Lanthanoidmetalle bilden Dicarbide der allgemeinen Zusammensetzung MC_2 (mit $M = \text{Metall}$). Beide Verbindungsklassen kristallisieren in analogen Kristallstrukturen, ihre physikalischen Eigenschaften sind jedoch grundlegend verschieden. Da in dieser Arbeit Mischkristallsysteme des Typs $Ln_xEA_{1-x}C_2$ dargestellt und charakterisiert werden sollten, ist es im Rahmen einer Einleitung sinnvoll, die binären Komponenten LnC_2 und EAC_2 zu vergleichen und dabei Gemeinsamkeiten und Unterschiede herauszustellen.

Die Dicarbide der Erdalkalimetalle wurden vor allem durch *Ruschewitz et al.* strukturell umfassend aufgeklärt [15, 42, 43]. Sie können gemäß der Formulierung $EA^{2+}C_2^{2-}$ als ionische Verbindungen beschrieben werden und zeigen dementsprechend elektrisch isolierendes Verhalten.

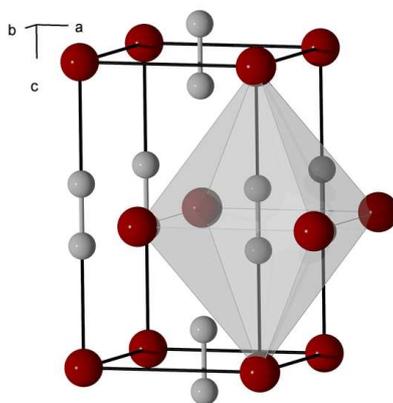


Abbildung 1.4: Elementarzelle des CaC_2 -Strukturtyps ($I4/m\ m\ m$, $Z = 2$). Die Metallkationen sind in rot, die Kohlenstoffatome in grau dargestellt. Die Koordinationsumgebung einer C_2 -Einheit ist grau hervorgehoben. Daten aus [15].

Die Carbide CaC_2 , SrC_2 und BaC_2 zeigen ein komplexes, temperaturabhängiges Phasenverhalten. In diesen Systemen sind vier unterschiedliche Kristallstrukturen bekannt, die ineinander umwandelbar sind und teilweise auch koexistieren können. So ist der CaC_2 -

Typ (*Abbildung 1.4*) die für SrC_2 und BaC_2 bei RT stabile Modifikation. Im Namensgeber CaC_2 dagegen ist diese Modifikation erst bei höheren Temperaturen stabil. Die Struktur lässt sich als Verzerrungsvariante des NaCl-Typs beschreiben, wobei die Anionen-Plätze mit den Schwerpunkten der C_2 -Hanteln besetzt werden. Die nicht-sphärische Symmetrie der Hanteln führt zu einer tetragonalen Verzerrung der Elementarzelle, die in der Raumgruppe $I4/m\ m\ m$ (Nr. 139) mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle beschrieben wird. Die C_2 -Hantel befindet sich in einem Oktaeder aus EA-Kationen (*Abbildung 1.4*), wobei die Längsachse der Hantel auf die Ecken des Oktaeders gerichtet ist. [15, 42, 43]

Die bei RT stabile Modifikation des CaC_2 ist dagegen der monokline **ThC₂-Typ**, der bei SrC_2 und BaC_2 die Tieftemperaturmodifikation darstellt (*Abbildung 1.5*). Die Struktur unterscheidet sich vom CaC_2 -Typ im Wesentlichen durch die Ausrichtung der C_2 -Hanteln innerhalb der EA_6 -Oktaeder. Im ThC₂-Typ zeigt die Längsachse der Hanteln nicht mehr genau auf die Ecken des Oktaeders, sondern ist um den Winkel α aus dieser Idealrichtung ausgelenkt. So findet man für CaC_2 bei RT eine Auslenkung um $\alpha = 12,8^\circ$, für SrC_2 um $\alpha = 20,2^\circ$. Diese Auslenkung führt zu einer Erniedrigung der Symmetrie, die Struktur wird daher in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle beschrieben. [15, 42, 43]

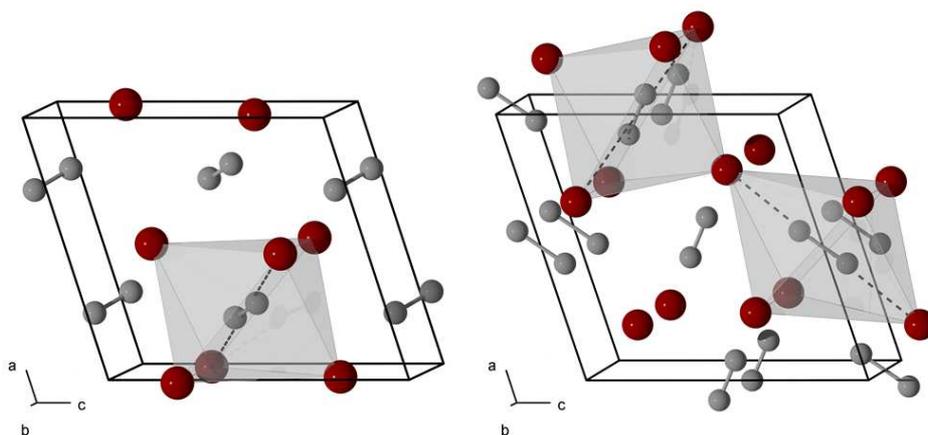


Abbildung 1.5: Elementarzelle des ThC₂-Strukturtyps ($C2/c$, $Z = 4$, links) sowie des CaC_2 -III-Strukturtyps ($C2/m$, $Z = 4$, rechts). Die Metallkationen sind in rot, die Kohlenstoffatome in grau dargestellt. Die Koordinationsumgebung kristallographisch unterschiedlicher C_2 -Einheiten ist grau hervorgehoben. Daten aus [15].

Nur für CaC_2 existiert eine dritte, als metastabil [15, 44] beschriebene Modifikation, die als **CaC₂-III-Typ** bezeichnet wird (*Abbildung 1.5*). Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist dem ThC_2 -Typ sehr ähnlich. Hier existieren zwei kristallographisch unterschiedliche C_2 -Hanteln, die außerdem unterschiedliche Winkel mit den Achsen der EA_6 -Oktaeder bilden. Während die erste Hantel bei RT nur um $\alpha = 4,7^\circ$ von der idealen Längsausrichtung abweicht, ist die Verkipfung der zweiten Hantel mit $\alpha = 39,9^\circ$ deutlich größer. [15, 44]

Alle drei Verbindungen gehen bei Temperaturen zwischen 520 K (BaC_2) und 770 K (CaC_2) in eine kubische Hochtemperaturphase mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) und 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle über, welche als **CaC₂-IV-Typ** bezeichnet wird (*Abbildung 1.6*). Die C_2 -Hanteln zeigen hier nicht mehr starr in eine Raumrichtung, sondern weisen eine dynamische Fehlordnung auf, welche eine sphärische Symmetrie um den Hantelschwerpunkt erzeugt. Bis heute konnte allerdings nicht abschließend geklärt werden, ob es sich bei dieser Fehlordnung um Sprungprozesse entlang ausgewählter Richtungen im EA_6 -Oktaeder oder um eine isotrope Rotation handelt. [15, 42, 43]

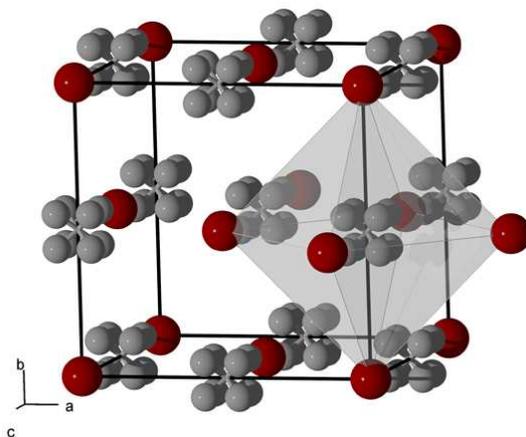


Abbildung 1.6: Elementarzelle des CaC_2 -IV-Strukturtyps ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$). Die Metallkationen sind in rot, die Kohlenstoffatome in grau dargestellt. Zur Beschreibung der durch Fehlordnung hervorgerufenen Kugelsymmetrie der C_2 -Hantel wurde die willkürlich gewählte Kohlenstofflage (32f, 0,441 0,441 0,441) nur zu $\frac{1}{4}$ besetzt. Die Koordinationsumgebung einer C_2 -Einheit ist grau hervorgehoben. Daten aus [15].

Während die Umwandlung in die kubische Hochtemperaturphase scharf, d. h. zeitlich sehr schnell, erfolgt, wandeln die übrigen Modifikationen scheinbar nur sehr langsam ineinander um. So lassen sich stets Koexistenzen verschiedener Phasen beobachten, beispielsweise besitzt CaC_2 bei RT Anteile der beiden monoklinen, aber auch der tetragonalen Modifikation. Die Umwandlung zwischen diesen Phasen scheint daher kinetisch gehemmt zu sein. Detaillierte Untersuchungen hierzu gibt es aber bislang nicht. [15, 44, 45]

MgC_2 kristallisiert in keinem der bisher erwähnten Strukturtypen. Der MgC_2 -Typ ähnelt in geringem Maße dem ThC_2 -Typ, da die C_2 -Hanteln alternierend angeordnet sind, die Symmetrie ist allerdings tetragonal ($P 4_2/m n m$ (Nr. 136), $Z = 2$). Charakteristisch für diese Struktur sind unendliche $\dots\text{-Mg-C}\equiv\text{C-Mg-}\dots$ Ketten. Die Abstände zu weiteren C_2 -Hanteln sind deutlich länger, weshalb hier lediglich schwache π -Wechselwirkungen diskutiert werden. [46]

Die Dicarbide der Lanthanoidmetalle wurden von unterschiedlichen Forschergruppen seit den 1950er Jahren intensiv untersucht. Früh fiel dabei auf, dass EuC_2 und YbC_2 einige Besonderheiten aufweisen, die sie von den übrigen Lanthanoid-Dicarbiden unterscheiden. Deshalb soll hier zunächst auf die einander stark ähnelnden **LnC_2** (mit $\text{Ln} = \text{La-Sm, Gd-Tm, Lu}$) eingegangen werden.

Bei RT kristallisieren diese Verbindungen im tetragonalen CaC_2 -Typ und zeigen sowohl bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen keine Phasenumwandlung in einen der monoklinen Strukturtypen [3, 11]. Die Umwandlung in die kubische Hochtemperaturphase findet dagegen statt, die Übergangstemperaturen sind allerdings, verglichen mit den Erdalkalimetallacetylenen EAC_2 , stark erhöht (1300–1800 K, *Abbildung 1.7*) [19]. Auch wenn sie den EAC_2 damit strukturell sehr ähnlich sind, besitzen die Lanthanoid-Dicarbide LnC_2 doch andere physikalischen Eigenschaften. So zeigen sie eine gute elektrische Leitfähigkeit [2, 6], die sich mit einer einfachen ionischen Formulierung gemäß $\text{Ln}^{2+}\text{C}_2^{2-}$ nicht erklären lässt. Eine solche Formulierung wäre zudem aus chemischer Sicht wenig sinnvoll, da die meisten Lanthanoidmetalle keine hinreichend stabilen zweiwertigen Kationen ausbilden können. Das Metall gibt daher ein weiteres Elektron ab, welches in der einfachen Formulierung $\text{Ln}^{3+}\text{C}_2^{2-}(\text{e}^-)$ als freies Leitungselektron angesehen werden kann. Eine Bandstrukturbetrachtung zeigt, dass sich das Elektron im aus Metall-d-Orbitalen

und π^* -Orbitalen der C_2 -Einheit gebildeten Leitungsband befindet [47]. Da dieses Band nur zum Teil besetzt ist, kann das Elektron zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Die Beteiligung der C_2 - π^* -Orbitale zeigt außerdem, dass die sonst übliche Bindungsordnung der C_2 -Einheit von 3 in LnC_2 -Carbiden reduziert sein muss, da Elektronendichte vom Metall in antibindene π^* -Orbitale übertragen wird. Tatsächlich weisen die Lanthanoid-Dicarbide mit 1,28–1,29 Å [11] deutlich größere C–C-Bindungslängen auf als die Erdalkalimetallacetylide (ca. 1,20 Å) [15, 42, 43].

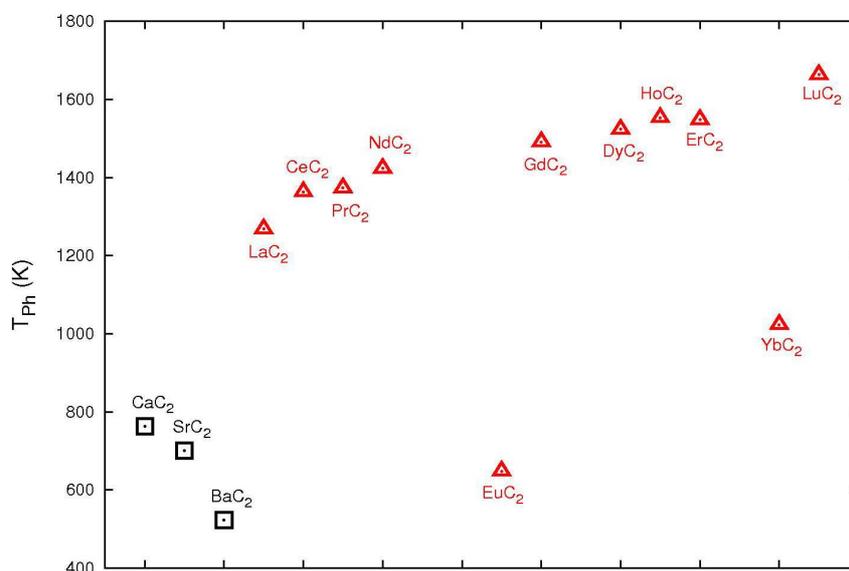


Abbildung 1.7: Vergleich der Übergangstemperaturen T_{Ph} in die kubische Hochtemperaturphase von EAC_2 (schwarze Quadrate) und LnC_2 (rote Dreiecke). Daten aus [7, 10, 15, 19].

EuC₂ wurde schon 1964 bei seiner ersten Erwähnung als Besonderheit in der LnC_2 -Reihe erkannt, da das Volumen seiner Elementarzelle deutlich größer ist als das der übrigen Verbindungen [8]. Zudem gab es strukturelle Unstimmigkeiten, da neben den Reflexen des CaC_2 -Typs stets weitere Reflexe auftauchten, die jedoch nicht interpretiert werden konnten [9]. Erst 2007 konnten *Ruschewitz et al.* durch die Synthese von hochreinem EuC_2 zeigen, dass die Verbindung bei RT nicht im tetragonalen CaC_2 -Typ, sondern im monoklinen ThC_2 -Typ vorliegt [7, 10]. Damit unterscheidet sie sich eklatant von den übrigen

Vertretern der LnC_2 -Reihe. Eine Umwandlung in die tetragonale Modifikation erfolgt erst bei 630 K, bei 648 K erfolgt schließlich die Umwandlung in die kubische Hochtemperaturmodifikation (*Abbildung 1.7*). Sowohl die Stabilität der ThC_2 -Struktur bei RT als auch die niedrige Umwandlungstemperatur von 648 K zeigen, dass EuC_2 den Erdalkalimetallacetylen deutlich ähnlicher ist als den übrigen Lanthanoid-Dicarbiden. Man kann daher schon intuitiv eine Zweiwertigkeit des Eu vermuten, welche tatsächlich durch Messung der magnetischen Suszeptibilität und des Mößbauer-Effekts bestätigt werden konnte. EuC_2 zeigt daher keine metallischen Eigenschaften, die Verbindung ist ein elektrischer Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 0,023 eV. [7]

Auch YbC_2 weist eine Volumen-Anomalie auf, allerdings ist diese weit weniger ausgeprägt als im EuC_2 [1,10,11]. Im Gegensatz zu EuC_2 kristallisiert es aber wie der Rest der Reihe im CaC_2 -Typ. Seine Umwandlungstemperatur in die kubische Hochtemperaturphase liegt mit 1023 K [10] zwischen typischen EAC_2 - und LnC_2 -Vertretern (*Abbildung 1.7*). Diese Befunde lassen auf eine Gemischtvalenz des Yb schließen, was auch durch mehrere Arbeiten verschiedener Autoren bestätigt werden konnte. Während jedoch sowohl *Vickery et al.* [3] als auch *Atoji* [11] von einer statischen Gemischtvalenz berichten, beschreiben *Sales und Wohleben* [13] YbC_2 als eine valenzfluktuiierende Verbindung. Die angegebenen RT-Valenzen der Autoren weichen allerdings nur leicht voneinander ab, sie liegen zwischen 2,7 und 2,83 [3,11,13]. Die Bestimmung des Oxidationszustandes erfolgte fast ausschließlich durch Messung der magnetischen Suszeptibilität, lediglich *Atoji* verwendete die paramagnetische Neutronenstreuung als zusätzliche Methode. Zudem ist der elektrische Widerstand der Verbindung bislang unbekannt. *Atoji* spricht zwar von einer metallisch leitenden Verbindung, führt allerdings keine Messergebnisse an [11].

1.3.2 Weitere Carbide der Lanthanoidmetalle

Neben den Dicarbiden sind für die Lanthanoidmetalle eine Reihe weiterer, binärer Carbide bekannt, die sich sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden. In den bis heute bekannten Verbindungen LnC_x reicht der Kohlenstoffgehalt x von $\frac{1}{3}$ in Ln_3C bis hin zu 6 in LnC_6 . Die noch kohlenstoffreicheren Fulleride der Lanthanoide können strenggenommen ebenfalls zu den binären Carbiden

gezählt werden, sie sollen hier allerdings nicht betrachtet werden. Alle Verbindungen können bei inerter Syntheseatmosphäre aus den Elementen dargestellt werden, wobei die Synthesebedingungen wie stöchiometrische Einwaage, Druck, Temperatur, Reaktionsdauer oder Abkühlrate das jeweilige Produkt bestimmen.

Die kohlenstoffarmen Verbindungen Ln_3C und Ln_2C zählen zu den metallischen Carbiden. Sie können als Einlagerungscarbide beschrieben werden, in denen Kohlenstoffatome in ein metallisches Gitter aus Ln-Atomen eingelagert sind. Ln_3C -Verbindungen kristallisieren kubisch im Fe_4N -Strukturtyp, wobei die Verbindungen eine gewisse Phasenbreite besitzen (Zusammensetzungen von Ln_5C_2 bis Ln_4C sind möglich). Die Struktur kann als kubisch dichteste Packung der Lanthanoidmetallatome beschrieben werden, in der etwa $\frac{1}{3}$ der Oktaederlücken mit Kohlenstoffatomen besetzt sind. Die Struktur von Ln_2C kann dagegen als hexagonal dichteste Packung von Ln-Atomen angesehen werden, in der die Hälfte der Oktaederlücken mit C-Atomen besetzt sind; die Verbindungen kristallisieren daher im CdI_2 -Strukturtyp. Für die leichten Lanthanoide La–Nd sind diese Verbindungen unbekannt. Die Elemente Sm–Lu bilden dagegen beide Verbindungen aus, nur für Sm, Eu, Tm und Lu wurde die Existenz von Ln_2C bislang nicht berichtet. [1]

Die Existenz der Verbindung Ln_4C_5 ist für die Elemente Gd–Ho belegt, jedoch nicht für die leichten und schweren Lanthanoide. Strukturell weisen diese Verbindungen eine große Ähnlichkeit zum weiter unten näher erläuterten Ln_4C_7 auf, sie kristallisieren jedoch in einem eigenen orthorhombischen Strukturtyp ($Pbam$ (Nr. 55), $Z = 2$). Die Struktur enthält sowohl C_2 -Einheiten als auch isolierte Kohlenstoffatome und kann daher als $(Ln^{3+})_4(C_2^{4-})_2C^{4-}$ beschrieben werden. Die Bindungsordnung der C_2 -Einheit beträgt damit 2, es liegt also eine C=C-Doppelbindung vor. Diese Annahme konnte experimentell durch den mittleren C–C-Abstand von 1,328 Å eindeutig bestätigt werden. [48]

Ein besonders interessantes Carbid stellt die Verbindung Ln_3C_4 dar. In der tetragonalen Kristallstruktur ($P4/mnc$ (Nr. 128), $Z = 10$) liegen sowohl isolierte Kohlenstoffatome als auch C_2 - und C_3 -Einheiten vor, wobei sowohl C- als auch C_2 -Einheiten oktaedrisch von Ln-Kationen koordiniert sind. Diese Ln_6C - bzw. Ln_6C_2 -Oktaeder sind über Kanten zu Schichten kondensiert, wobei eine Schicht nur isolierte Kohlenstoffatome, die andere dagegen C- und C_2 -Einheiten enthält (*Abbildung 1.8*). Die Schichten sind untereinander durch

weitere, aus den Schichten herausragende Ln_6C -Oktaeder über Ecken verknüpft, wobei einige dieser Oktaeder über Flächen, andere über Kanten mit ihrer Schicht verbunden sind. Die C_3^{4-} -Ionen befinden sich schließlich in den Hohlräumen zwischen den Schichten. Die metallische Leitfähigkeit der Verbindung lässt sich, ähnlich wie in den Lanthanoidmetall-Dicarbiden, in einem einfachen Bild durch überschüssige Leitungselektronen erklären. Der Inhalt einer Elementarzelle enthält daher mit $(\text{Yb}^{3+})_{30}(\text{C}_3^{4-})_8(\text{C}_2^{2-})_2(\text{C}^{4-})_{12}(\text{e}^-)_6$ sechs Elektronen, die weder in Ln–C-Bindungen noch in C–C-Bindungen lokalisiert sind. Bisher sind Ln_3C_4 -Verbindungen jedoch nur für die schweren Lanthanoide Ho–Lu bekannt. [49]

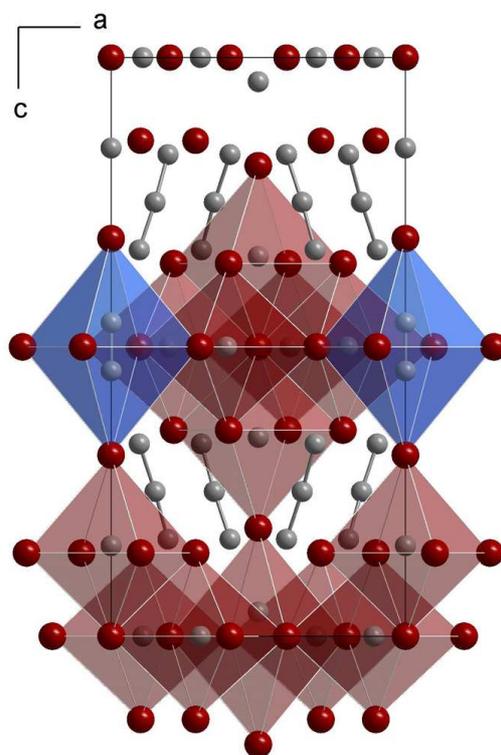


Abbildung 1.8: Elementarzelle von Ln_3C_4 in Blickrichtung $[010]$. Die Metallkationen sind in rot, die Kohlenstoffatome in grau dargestellt. Im mittleren und unteren Teil der Elementarzelle ist die Schichtstruktur durch farbige Hervorhebung der Ln_6C -Oktaeder (rot) sowie der Ln_6C_2 -Oktaeder (blau) verdeutlicht. Daten aus [49].

Das Sesquicarbide Ln_2C_3 ist, zumindest für die schweren Elemente Er–Lu, nur bei hohen Drücken und Temperaturen zugänglich [50]. Es ist jedoch für alle Elemente der Lanthanoidreihe bekannt. Ln_2C_3 kristallisiert im kubischen Pu_2C_3 -Strukturtyp und enthält aus-

schließlich C_2 -Einheiten. Auch diese Verbindung besitzt überschüssige Leitungselektronen, die sich in der einfachen Summelformel $(Ln^{3+})_4(C_2^{2-})_3(e^-)_6$ widerspiegeln und die metallische Leitfähigkeit der Verbindung ausmachen. In der Kristallstruktur zeigen die C_2 -Hanteln drei unterschiedliche räumliche Ausrichtungen, jede parallel zu einer der drei Kanten der Elementarzelle (*Abbildung 1.9*). Jede Hantel wird dabei verzerrt trigondodekaedrisch von 8 Ln-Kationen koordiniert. [1, 51]

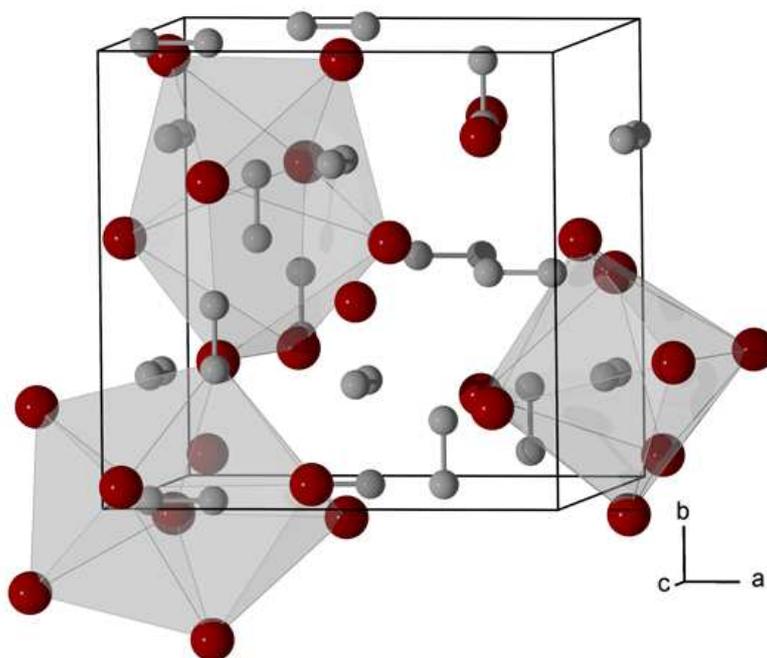


Abbildung 1.9: Elementarzelle des Sesquicarbids Ln_2C_3 . Die Metallkationen sind in rot, die Kohlenstoffatome in grau dargestellt. Die Koordinationspolyeder von drei C_2 -Hanteln sind in grau hervorgehoben, jede dieser drei Hanteln weist eine andere räumliche Ausrichtung auf. Daten aus [51].

Nah an der Dicarbid-Zusammensetzung liegt die Verbindung Ln_4C_7 , von der zwei unterschiedliche Modifikationen bekannt sind. Sowohl die α - [52] als auch die β -Form [53] enthalten isolierte C-Atome und C_3 -Einheiten, beide Modifikationen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit 4 (α -Form) bzw. 2 (β -Form) Formeleinheiten pro Elementarzelle. Sie bestehen aus Ln-C-Schichten, die aus verknüpften Ln_6C -Oktaedern und Ln_4 -Tetraedern aufgebaut sind. Diese Schichten werden durch C_3 -

Einheiten zur dreidimensionalen Kristallstruktur verbrückt. α - und β -Form unterscheiden sich dabei lediglich in der Stapelfolge von Oktaedern und Tetraedern innerhalb der Ln-C-Schichten (*Abbildung 1.10*). Die erweiterte Summenformel $(\text{Ln}^{3+})_8(\text{C}_3^{4-})_4(\text{C}^{4-})_2$ zeigt, dass diese Verbindung keine zusätzlichen Leitungselektronen aufweist, sie ist daher ein elektrischer Halbleiter. Bekannt ist Ln_4C_7 für die schweren Elemente Ho–Lu, wobei die Yb-Verbindung bislang noch nicht dargestellt werden konnte. Ho_4C_7 liegt bei tiefen Temperaturen in der α -Modifikation vor und geht bei hohen Temperaturen in die β -Form über. Für Er, Tm und Lu ist dagegen nur der β -Typ bekannt. [52, 53]

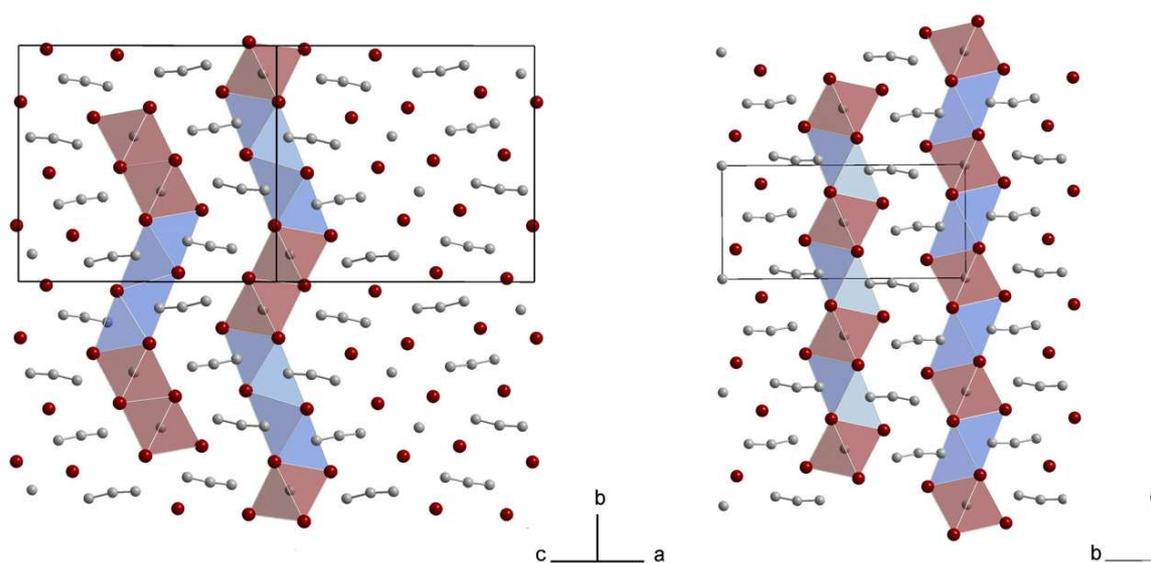


Abbildung 1.10: Vergleich von α - (links) und β - Ln_4C_7 (rechts). Die Metallkationen sind in rot, die Kohlenstoffatome in grau abgebildet. Ln_6C -Oktaeder sind rot, Ln_4C -Tetraeder blau hervorgehoben. Daten aus [52, 53].

Den höchsten Kohlenstoffgehalt besitzen die Intercalations-Verbindungen des Typs LnC_6 . Sie können als Einlagerungsverbindungen aufgefasst werden, in denen sich Ln-Atome zwischen den Schichten eines Graphitgitters befinden. Sie kristallisieren daher in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194) mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Darstellung erfolgt durch die Reaktion von Graphit mit Metaldampf, wobei bislang nur für die Elemente Ce, Pr, Sm, Eu und Yb von einer erfolgreichen Synthese berichtet wurde. [54, 55]

1.4 Gitterspannung in Dicarbidssystemen

Neben „klassischen Methoden“ wie Röntgen- oder Mößbauerspektroskopie, welche eine mehr oder weniger direkte Aussage über den Valenzzustand des Lanthanoidmetalls zulassen, bieten Dicarbidssysteme zusätzlich die Möglichkeit, durch eine **thermische Untersuchung** des Phasenübergangs in die kubische CaC_2 -IV-Struktur indirekte Informationen über den Valenzzustand zu erhalten. Daher sollen in diesem Abschnitt die thermodynamischen Grundlagen dieses Übergangs sowie die vorhandenen Möglichkeiten zur Valenzbestimmung erläutert werden.

Die kubische CaC_2 -IV-Phase tritt in Metaldicarbiden überwiegend bei hohen Temperaturen auf. Wie in Abschnitt 1.3 gezeigt, variieren die Übergangstemperaturen T_{Ph} von EAC_2 und LnC_2 aber deutlich, sie reichen von 523 K in BaC_2 [42] bis hin zu 1663 K in LuC_2 [19] (*Abbildung 1.7*). Diese Unterschiede sind nach *McColm et al.* auf unterschiedliche M–C-Bindungsstärken zurückzuführen, wobei sowohl ionische als auch kovalente Bindungsanteile eine Rolle spielen können [18].

Im CaC_2 -IV-Typ weisen die C_2 -Hanteln eine starke Fehlordnung auf. Sie sind nicht, wie in den übrigen Modifikationen, starr in eine Raumrichtung angeordnet, sondern führen entweder Sprungprozesse entlang ausgewählter Richtungen im EA_6 -Oktaeder aus oder rotieren isotrop um ihren Schwerpunkt [15]. Dieser Fehlordnung wirken jedoch attraktive Wechselwirkungen zwischen Metallkation und Kohlenstoff entgegen, die zu einer geordneten Ausrichtung der C_2 -Hanteln führen. Wird der Einfluss dieser Wechselwirkung durch Erniedrigung der Temperatur hinreichend groß, so kommt es zu einer Phasenumwandlung, wobei die kubische Modifikation in die tetragonale CaC_2 -Struktur oder in einen der monoklinen Strukturtypen übergeht. Diese Umwandlung wird als martensitisch beschrieben und verläuft diffusionslos über Keimbildung und Wachstum. Je größer die attraktiven M–C-Wechselwirkungen sind, desto stabiler wird aus thermodynamischer Sicht die geordnete Phase. Die kubische Modifikation ist dann erst bei sehr hohen Temperaturen existent, die Übergangstemperatur T_{Ph} entsprechend hoch. Sind die ordnenden Kräfte dagegen klein, so kann der Übergang bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen erfolgen. [18, 19]

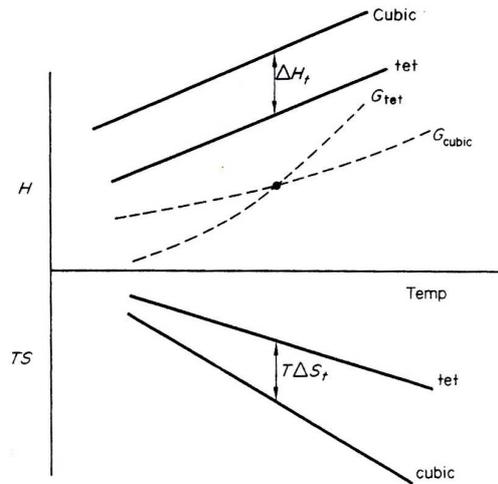


Abbildung 1.11: Freie Enthalpie von tetragonalem und kubischem MC_2 [19].

Mit Hilfe dieses Modells lassen sich die unterschiedlichen T_{Ph} von EAC_2 und LnC_2 sinnvoll erklären. In den Erdalkalimetall-Dicarbiden lässt sich die Bindungssituation durch ionische Coulomb-Wechselwirkungen hinreichend beschreiben. Die recht großen, zweifach positiv geladenen Kationen besitzen dabei eine verhältnismäßig kleine Ladungsdichte, die vom Ca zum Ba hin deutlich abnimmt. Die M–C-Bindungsstärke nimmt damit ebenfalls vom Ca zum Ba hin ab, was eine Absenkung der Übergangstemperatur zur Folge hat. Die Lanthanoidmetall-Kationen hingegen weisen durch ihre dreifach positive Ladung eine deutlich höhere Ladungsdichte auf. Zudem spielen in LnC_2 -Carbiden zusätzlich kovalente Wechselwirkungen eine Rolle, welche die Bindungsstärke weiter erhöhen. Die Umwandlungstemperaturen dieser Verbindungen liegen daher deutlich höher, da die tetragonale CaC_2 -Struktur durch die große M–C-Bindungsstärke stabilisiert wird. [18]

Noch deutlicher wird dieses Konzept durch die Betrachtung der freien Enthalpie G des Systems (*Abbildung 1.11*). Diese setzt sich nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung aus der Enthalpie H und dem Entropieterm TS zusammen. Zu einem Phasengleichgewicht kommt es, wenn die freien Enthalpien der beiden Modifikationen gleich groß sind ($\Delta G = 0$). Nimmt man an, dass der Entropieterm im Wesentlichen von der Kristallstruktur abhängt, so sollte er unabhängig vom Metallkation sein. Die Enthalpie hängt dagegen, wie oben beschrieben, entscheidend vom Metallkation ab. Damit bestimmt die Enthalpiedifferenz

ΔH zwischen den beiden Modifikationen den Schnittpunkt der freien Enthalpien und damit die Höhe der Umwandlungstemperatur T_{Ph} . [19]

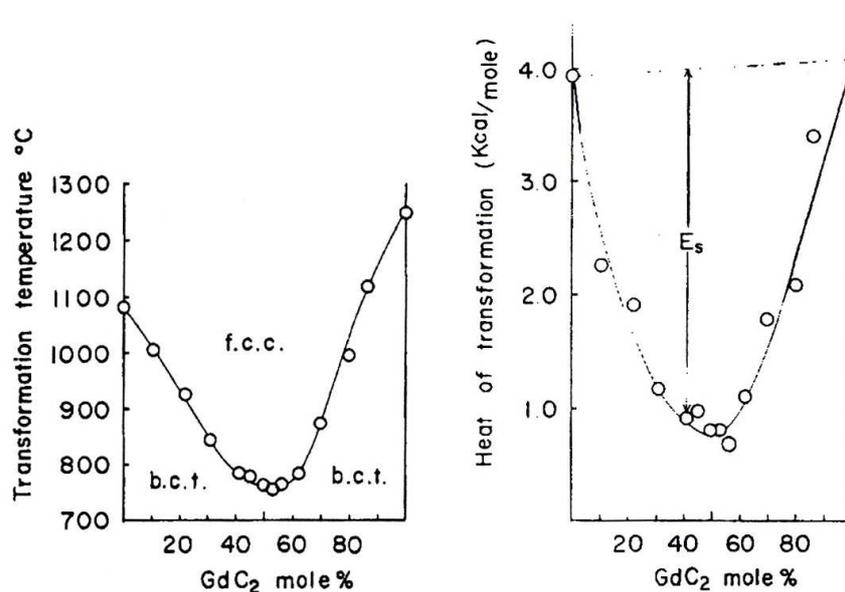


Abbildung 1.12: Übergangstemperaturen T_{Ph} und Übergangsenthalpien ΔH_{Ph} von $\text{La}_x\text{Gd}_{1-x}\text{C}_2$ [22].

McColm et al. und *Adachi et al.* konnten dieses Konzept auch auf Mischkristallverbindungen des Typs $\text{Ln}_x\text{Ln}'_{1-x}\text{C}_2$ übertragen [18–23]. Sie konnten zeigen, dass die Übergangstemperaturen T_{Ph} eines Mischkristallsystems nicht auf einer Geraden zwischen den beiden Randgliedern liegen. Vielmehr kommt es durch die Mischbesetzung der Kationenlage zu einer deutlichen Erniedrigung von T_{Ph} , wobei das Minimum meist bei $x \approx 0,5$ liegt. Die Phasenübergangsenthalpie ΔH_{Ph} zeigt einen ähnlichen Verlauf, der ebenfalls durch ein lokales Minimum gekennzeichnet ist (*Abbildung 1.12*).

Zur Erklärung dieses Verhaltens lässt sich erneut die M–C-Bindungsstärke heranziehen. Da beide Kationen i.A. unterschiedlich stark mit dem Anion wechselwirken (unterschiedliche Ladungsdichte, unterschiedliche kovalente Bindungsanteile), ist eine konzertierte Ausrichtung der C₂-Einheit in der Mischkristallverbindung deutlich erschwert. Dieser Effekt führt zu einer Absenkung von T_{Ph} und sollte bei einer Zusammensetzung von $x = 0,5$ maximal werden, da in diesem Fall keines der beiden Kationen einen überwiegenden Ein-

fluss hat. Außerdem sollte er um so größer sein, je stärker sich die beiden Kationen in Größe und Ladung unterscheiden. [19]

Thermodynamisch lässt sich dieses Phänomen durch die Einführung einer Gitterspannungsenergie E_S beschreiben, welche als Differenz von beobachteter und theoretischer Übergangsenthalpie ΔH_{Ph} definiert ist. Es gilt: [19, 20]

$$E_S = \Delta H_{obs} - \Delta H_{theo} \quad (1.5)$$

$$\text{mit} \quad \Delta H_{theo} = \chi \Delta H_{MC_2} + (1 - \chi) \Delta H_{M'C_2} \quad (1.6)$$

Die Spannung im Gitter wird demnach durch die Besetzung einer Metalllage mit zwei unterschiedlichen Kationen erzeugt. Sie ist umso kleiner, je ähnlicher sich die Kationen sind. Unterscheiden sich diese jedoch stark in Ladung oder Ionenradius, so resultiert eine große Gitterspannung E_S . *McColm et al.* konnten zudem zeigen, dass E_S direkt mit der Erniedrigung der Übergangstemperatur T_{Ph} korreliert ist: [19]

$$E_S = \Delta S \cdot \Delta T_{Ph} \quad (1.7)$$

$$\text{mit} \quad \Delta T_{Ph} = T_{obs} - T_{MC_2} \quad (1.8)$$

MC_2 bezeichnet dabei immer das Dicarbid mit dem geringeren Radius. Bei hinreichend großer Spannungsenergie lässt sich daher in einigen Systemen sogar eine Stabilisierung der CaC_2 -IV-Struktur bei RT beobachten [18, 20–22].

Die vorangegangenen Ausführungen deuten bereits an, dass der Valenzzustand des Lanthanoidmetalls in $Ln_xEA_{1-x}C_2$ -Mischkristallverbindungen einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Übergangstemperaturen und Spannungsenergien haben muss. Ln^{2+} und Ln^{3+} unterscheiden sich deutlich in ihren Ladungsdichten und Ionenradien, wobei das Ln^{2+} -Ion den Erdalkalimetallkationen i. A. ähnlicher ist als das Ln^{3+} -Ion. Ein plötzlicher Wechsel der Valenz sollte sich deshalb in T_{Ph} und E_S bemerkbar machen.

2 Analytische Methoden

Zur Charakterisierung der dargestellten Verbindungen wurden unterschiedliche analytische Methoden verwendet, welche sich in drei Bereiche gliedern lassen. Die **strukturelle Aufklärung** erfolgte im Wesentlichen über pulverdiffraktometrische Verfahren, da keine Einkristalle erhalten werden konnten. XANES- und Mößbauer-Spektroskopie wurden hingegen zur **Bestimmung der Oxidationsstufe** der Lanthanoidkationen verwendet. Die allgemeine **physikalische Charakterisierung** der Verbindungen erfolgte schließlich durch die Messung von Magnetisierung und Widerstand. Außerdem wurde die Thermische Analyse zur physikalischen Charakterisierung von Phasenübergängen verwendet.

2.1 Strukturaufklärung

2.1.1 Labor-Pulverdiffraktometrie

Die qualitative Phasenanalyse der dargestellten Substanzen erfolgte zunächst anhand von Messungen eines Labordiffraktometers (G670, Firma Huber) mit Image-Plate-Detektor und Ge-Monochromator, welches in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gerd Meyer zur Verfügung stand. Als Kathodenmaterial der Röntgenröhre wurde ausschließlich Molybdän verwendet, wobei die Mo- $K_{\alpha 1}$ -Linie ($\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$) zur Messung eingesetzt wurde. Die Verwendung von Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) schied aufgrund von zu starker Absorption und Fluoreszenz durch die Lanthanoidmetalle aus. Die Substanzen wurden zur Messung in Glaskapillaren aus Lindemannglas mit einem Durchmesser von 0,3 mm gefüllt (Firma W. Müller). Die Messzeit betrug i. A. 1 Stunde, die Qualität der erhaltenen Diffraktogramme war jedoch aufgrund der großen Halbwertsbreite der Reflexe und

der schlechten Zählstatistik häufig nicht zufriedenstellend. Eine Indizierung der Produkt-Reflexe gelang daher in vielen Fällen nicht.

2.1.2 Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Die Indizierung unbekannter Diffraktogramme sowie eine anschließende Strukturlösung und/oder Rietveldverfeinerung erfolgte daher i. A. aus Messdaten, die mit Synchrotronstrahlung erhalten werden konnten. Die Messungen fanden dabei an verschiedenen Großforschungseinrichtungen statt, welche Synchrotronstrahlung für Forschungszwecke zur Verfügung stellen (siehe unten). Neben einer hohen Strahlungsintensität, welche sehr kurze Messzeiten ermöglicht, bieten Synchrotronquellen vor allem durch ihre Ausstattung an Detektoren und Probenumgebungen große Vorteile gegenüber der Labordiffraktometrie. So sind häufig Detektoren verfügbar, die hochaufgelöste Pulverdiffraktogramme in einer verhältnismäßig kurzen Messzeit registrieren können. Des Weiteren werden in vielen Fällen Probenumgebungen wie Kapillaröfen oder Kryostaten angeboten, mit denen sich temperaturabhängige *in-situ*-Beugungsexperimente in akzeptabler Zeit durchführen lassen. Auch für diese Messungen kamen Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0,3 mm zum Einsatz, wobei für Messungen bei Temperaturen oberhalb von 673 K Quarzglas (Firma W. Müller) verwendet wurde.

HASYLAB am Deutschen Elektronensynchrotron (DESY)

Die Beamline B2 des HASYLAB in Hamburg wurde für eine Reihe von Hochtemperatur- und Raumtemperaturmessungen verwendet. Von Vorteil sind hier vor allem die vorhandenen Detektorsysteme, welche hochaufgelöste Diffraktogramme liefern. Für schnelle Messungen steht ein eindimensionaler, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI [56,57]) zur Verfügung, der eine hervorragende Winkelauflösung ($\text{FWHM} \approx 0,05^\circ$) besitzt. Eine noch höhere Auflösung kann durch die Verwendung eines NaI-Szintillationszählers erreicht werden, wobei in diesem Fall eine Messzeit von 12-24 h in Kauf genommen werden muss. Zudem konnten an der Beamline B2 Hochtemperaturmessungen in einem Kapillarofen (Typ 0.65.3, Firma Stoe & Cie) durchgeführt werden. Die Temperaturerhöhung

erfolgt hier über ein Heizelement aus Graphit, welches von einem Stickstoff-Strom umspült wird. Mit diesem Aufbau lassen sich Temperaturen von max. 1218 K erreichen. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Pt/Rh/Pt-Thermoelement, wobei die Temperatursteuerung von einem Prozessregler (Firma Eurotherm) übernommen wird. Durch die hohe Intensität der Synchrotronstrahlung ließ sich eine Hochtemperaturmessung mit 10 Messschritten in etwa 4 Stunden bewältigen.

DELTA Synchrotron

Die Dortmunder Elektronenspeicherring Testanlage (DELTA) der TU Dortmund bot ebenfalls die Möglichkeit, Pulverdiffraktion bei hohen Temperaturen durchzuführen. Hierzu steht an der Beamline BL 9 [58] ein an der TU Dortmund entwickelter Ofen (*Abbildung 2.1*) zur Verfügung, der sowohl für Flachpräparate als auch für Kapillaren geeignet ist und eine maximale Temperatur von 1073 K erreicht. Zur schnellen Registrierung der Messdaten fand ein zweidimensionaler MAR 345 Flächendetektor Verwendung, der eine mittlere Winkelauflösung liefert. Die erhaltenen Pulverringe wurden anschließend mit dem Programm FIT2D [59] integriert, um eindimensionale Pulverdiffraktogramme zu erhalten. Auch hier ließ sich eine komplette *in-situ*-Messreihe in etwa 4 Stunden abschließen. Für hochauflösende Messungen stand, wie auch am HASYLAB, ein NaI-Szintillationszähler zur Verfügung.

ANKA Synchrotron

Die PDIFF-Beamline des ANKA Synchrotron am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) diente ebenfalls der Durchführung von Hochtemperaturexperimenten. Der vorhandene Kapillarofen war bis zu einer Maximaltemperatur von 1073 K verwendbar, wobei ein INEL 90° linearer PSD-Detektor zur schnellen Datenregistrierung verwendet wurde. Der Detektor lieferte eine mittlere Auflösung und wies einen elektronischen Defekt auf, durch den zu jedem realen Reflex ein nicht existenter „Geisterreflex“ registriert wurde. Da die „Geisterreflexe“ jedoch stets einen konstanten Abstand von 0,24 ° zu ihrem realen Pendant aufwiesen und ihre Intensität stets 50 % der Intensität des Pendants betrug, konnten

sie von den realen Reflexen gut unterschieden werden. Auch am ANKA stand außerdem ein hochauflösender NaI-Szintillationszähler (*Abbildung 2.1*) zur Verfügung, der jedoch nicht in Verbindung mit dem Kapillarrofen genutzt werden konnte. Anstatt eines Analytorkristalls wurde zur Kollimation der Strahlung auf den Detektor ein Soller-Kollimator verwendet. Dadurch erhielt man zwar leichte Einbußen in der Winkelauflösung, die Messzeit ließ sich jedoch um den Faktor 4 verringern.

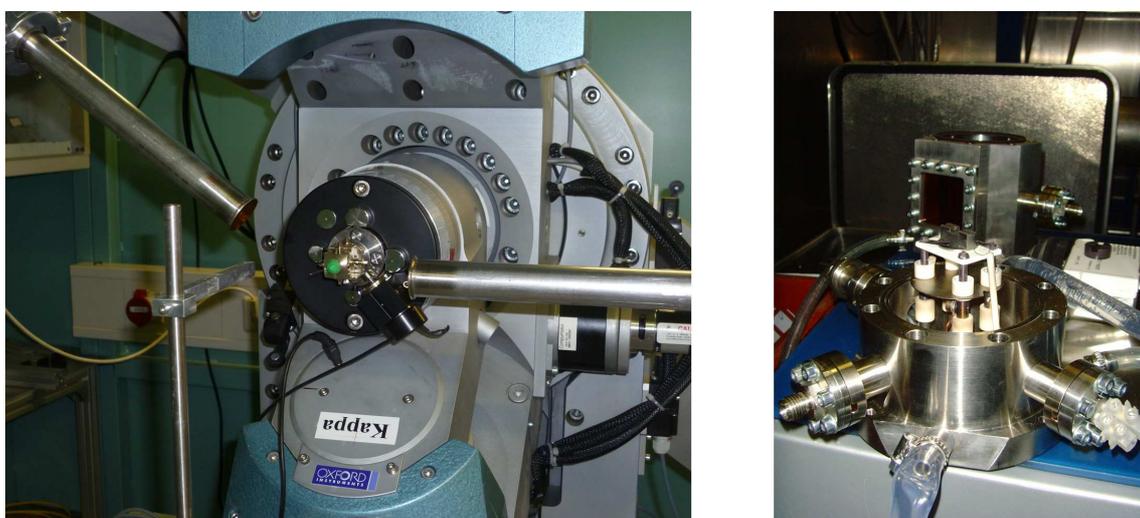


Abbildung 2.1: Hochauflösendes Pulverdiffraktometer (NaI-Szintillator) am ANKA Synchrotron (links), Hochtemperaturofen am DELTA Synchrotron (rechts).

Die an den verschiedenen Synchrotronstrahlungsquellen erhaltenen Pulverdiffraktogramme wurden zunächst mit dem Programmpaket *WinXPow* [60] bearbeitet und analysiert. Das Programm ermöglicht dabei einerseits eine qualitative Phasenanalyse, wobei die benötigten Kristallstrukturdaten der *ISCD-Datenbank* [14] sowie der *PDF-2-Datenbank* [61] entnommen wurden. Andererseits ließ sich die Indizierung der Beugungsreflexe mit Hilfe der Algorithmen TREOR, ITO und DICVOL durchführen.

Zur Verfeinerung von Strukturmodellen wurde die Rietveld-Methode verwendet, bei der nicht die Intensitäten der Beugungsreflexe, sondern die einzelnen Datenpunkte des Diffraktogramms als Anpassungsgrößen dienen. Die Anpassung erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Verfeinerung liefert dabei drei Residualwerte, welche

als Gütekriterien für die Verfeinerung anzusehen sind. Diese sind folgendermaßen definiert:

$$R_p = \frac{|\sum y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum y_i(\text{obs})} \quad wR_p = \sqrt{\frac{\sum w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum w_i [y_i(\text{obs})]^2}}$$

$$R_b = \frac{\sum |I_i(\text{obs}) - I_i(\text{calc})|}{\sum I_i(\text{obs})}$$

mit	$y_i(\text{obs})$:	Ordinate des gemessenen Datenpunktes an der Abszissenposition i
	$y_i(\text{calc})$:	Ordinate des berechneten Datenpunktes an der Abszissenposition i nach dem verwendeten Strukturmodell
	$w_i = 1/\sigma_i^2$:	Gewichtungsfaktor (σ_i : Standardabweichung)
	$I_i(\text{obs})$:	Intensität des Reflexes i aus dem gemessenen Diffraktogramm
	$I_i(\text{calc})$:	Berechnete Intensität des Reflexes i nach dem verwendeten Strukturmodell

R_p und wR_p beziehen sich auf die Anpassung des Diffraktogrammprofils, wobei in wR_p zusätzlich eine Wichtung enthalten ist. Der Wert R_b bezieht sich dagegen direkt auf die Anpassung der Reflexintensitäten der untersuchten Substanz. Zur Durchführung der Rietveld-Verfeinerungen wurde das Programm *GSAS* [62] verwendet, bei Daten mit variierender Schrittweite kam hingegen das Programm *JANA* [63] zum Einsatz.

Die graphische Darstellung von Kristallstrukturen wurde mit dem Programm *Diamond* [64] durchgeführt.

2.1.3 Neutronen-Pulverdiffraktometrie

Als komplementäre Methode zur Röntgen-Pulverdiffraktometrie wurde die Beugung von Neutronen am Atomkern genutzt. Die aus Neutronendiffraktogrammen erhaltenen In-

formationen stellen eine wertvolle Ergänzung zur Röntgenbeugung dar, da die Kern-Streuamplituden b , im Gegensatz zum Atomformfaktor f der Röntgenbeugung, nicht mit der Kernladung zunehmen. Vielmehr weisen die Streufaktoren aller Elemente des Periodensystems eine ähnliche Größenordnung auf, so dass sich auch leichte Elemente wie Kohlenstoff neben den schweren Lanthanoiden nachweisen lassen. Vor allem zur Lösung unbekannter Kristallstrukturen von Schwermetallcarbiden sowie zur verlässlichen Verfeinerung von C–C-Abständen in eben diesen ist die Neutronendiffraktometrie daher unverzichtbar. Ein großer Nachteil der Methode liegt jedoch in der großen Probenmenge, die aufgrund der schwachen Wechselwirkungen zwischen Neutronen und Kern benötigt wird. Während in Röntgenexperimenten wenige Milligramm an Substanz völlig ausreichend sind, bewegt sich die Probenmasse für Neutronenexperimente im Gramm-bereich. Damit sind die Messungen mit einem erheblichen experimentellen Aufwand verbunden. [65]

Auch Neutronenbeugungs-Untersuchungen können nur an Großforschungseinrichtungen durchgeführt werden, da entweder ein Neutronenreaktor oder aber eine Spallationsquelle zur Verfügung stehen muss.

ISIS Neutronen-Spallationsquelle

Die in dieser Arbeit verwendeten Neutronenbeugungsexperimente wurden an der POLARIS-Beamline [66] der Neutronen-Spallationsquelle ISIS des Rutherford Appleton Laboratory (RAL) in Didcot, UK durchgeführt. Die Erzeugung der Neutronenstrahlung erfolgt durch den Beschuss eines Wolfram-Targets mit hochenergetischen Protonen („Spallation“). Diese Art der Neutronenerzeugung bietet den Vorteil eines sehr hohen Neutronenflusses (Faktor 10 im Vergleich zu einem Neutronenreaktor) sowie die Möglichkeit, gepulste Strahlung zu verwenden. Somit lassen sich Pulverdiffraktogramme in akzeptabler Zeit (ca. 45 min für eine gut kristalline Substanz) aufnehmen, so dass auch temperaturabhängige Messungen möglich werden. Als Probenbehälter wurden Vanadium-Zylinder mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Wandstärke von 0,1 mm verwendet. Diese wurden im Handschuhkasten mit der Probensubstanz befüllt und anschließend mit Hilfe eines Indiumdrahts gasdicht verschraubt.

Das Detektorsystem der Beamline besteht aus 4 Detektorbänken, die in verschiedenen Winkeln zum einfallenden Strahl positioniert sind. ^3He -Gasdetektoren decken einen Winkelbereich von $28\text{--}42^\circ$ (A-Bank) sowie von $130\text{--}160^\circ$ (C-Bank) ab. Die Bereiche von $13\text{--}15^\circ$ (B-Bank) sowie von $83\text{--}97^\circ$ (E-Bank) werden von ZnS-Szintillatoren abgedeckt. Da somit alle Detektoren feste Positionen im Raum besitzen, erfolgt die Messung des Diffraktogramms nach der *Flugzeitmethode* (Time of flight, TOF). Die Detektoren sind dabei auflösungsfokussiert, so dass jede Detektorbank eine konstante Reflexauflösung besitzt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Auflösung abhängig vom Beugungswinkel, der Flugzeit sowie der Flugstrecke der Neutronen ist (*Gleichung 2.1* [67]). Die C-Bank weist aus diesem Grund die höchste Auflösung auf. Insgesamt liefert die POLARIS-Beamline jedoch Diffraktogramme mittlerer Auflösung. [67]



Abbildung 2.2: POLARIS Beamline an der Neutronenspallationsquelle ISIS: POLARIS „Messplatz“ (links), Einbringen des Kryostaten in den Messplatz (rechts).

Für temperaturabhängige Messungen steht eine Vielzahl verschiedener Hochtemperaturöfen ($473\text{--}2273\text{ K}$) zur Verfügung, tiefe Temperaturen sind durch die Verwendung von „Orange“-Kryostaten ($1,5\text{--}300\text{ K}$) zugänglich.

$$\frac{\Delta d}{d} = \sqrt{\Delta\theta^2 \cdot \cot^2 \theta + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2} \quad (2.1)$$

mit d : Netzebenenabstand
 θ : Beugungswinkel
 t : Neutronen-Flugzeit
 L : Neutronen-Flugstrecke

Die erhaltenen TOF-Daten wurden anschließend mit GSAS nach der Rietveld-Methode verfeinert. Dabei war es möglich, mehrere Detektorbänke gleichzeitig zu verfeinern. Im Großteil der Fälle wurden nur die A-, C- und E-Bank verwendet. Die Verwendung der B-Bank war hingegen i. A. nicht sinnvoll, da die untersuchten Substanzen für Netzebenenabstände $d > 4 \text{ \AA}$ keine Reflexe aufwiesen.

2.2 Valenzbestimmung

2.2.1 Röntgenspektroskopie im XANES-Bereich

Als Methode zur Bestimmung der Valenz von Lanthanoidionen eignet sich die XANES-Spektroskopie in besonderem Maße. Die Bestimmung der Valenz basiert dabei auf einem $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ Innerschalenübergang [68] des Lanthanoidions, der als scharfer Peak („white line“) an der Ln-L_{III}-Kante sichtbar ist (*Abbildung 2.3*). Die energetische Lage der white line ist dabei von der Valenz des Kations abhängig, da die unterschiedlichen Oxidationszustände eine unterschiedliche Abschirmung der Kernladung zur Folge haben. Zwei- und dreiwertiger Zustand unterscheiden sich dabei um etwa 7-10 eV, wobei der dreiwertige Zustand aufgrund der höheren effektiven Kernladung die höhere Übergangsenergie besitzt [68]. XANES-Spektren liefern jedoch stets das Bild eines gemittelten Valenzzustandes. Einzelne Atomlagen mit unterschiedlichen Oxidationsstufen lassen sich nicht explizit unterscheiden.

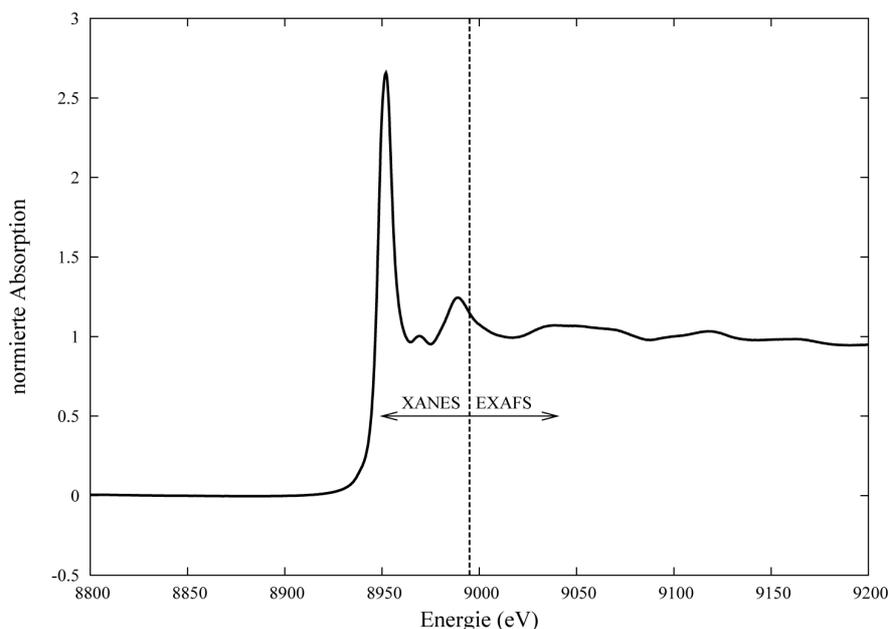


Abbildung 2.3: Röntgenabsorptionsspektrum von Yb_2O_3 an der Yb-L_{III} -Kante. Deutlich zu erkennen ist die scharfe „white line“ im XANES-Bereich.

Auch im Falle der Röntgenspektroskopie bietet sich die Verwendung von Synchrotronstrahlung an, da Laborgeräte im Normalfall eine deutlich schlechtere Auflösung und geringere Intensität aufweisen [69]. Zudem bieten Synchrotronstrahlungsquellen in vielen Fällen die Möglichkeit, XANES-Spektren bei hohen und tiefen Temperaturen aufzunehmen. Daher wurden an den im Folgenden vorgestellten Einrichtungen röntgenspektroskopische Messungen durchgeführt.

European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)

Der Großteil der in dieser Arbeit vorgestellten XANES-Spektren wurde an der Beamline ID26 des ESRF in Grenoble aufgenommen. Die Registrierung der Spektren erfolgt an dieser Beamline nicht durch Messung der Absorption, sondern durch Messung der gleichzeitig auftretenden Röntgenfluoreszenz. Durch die Verwendung eines Röntgenemissionspektrometers ließ sich dabei, im Vergleich zur herkömmlichen Detektion der Fluoreszenzstrahlung mit einer Photodiode („total fluorescence yield“, TFY), eine deutlich

bessere Auflösung erzielen (HERFD-XAS). In konventionellen Absorptions- oder Fluoreszenzmessungen wird die maximal erreichbare Auflösung des Spektrums durch die Lebenszeitverbreiterung der $2p_{3/2}$ -Elektronenlücke von etwa 3 eV bestimmt. Beschränkt man die detektierte Fluoreszenzstrahlung dagegen auf die $L_{\alpha 1}$ -Linie des Lanthanoidmetalls („partial fluorescence yield“, PFY), so wird die Auflösung nicht mehr durch die Lebenszeitverbreiterung der $2p_{3/2}$ -Lücke, sondern durch die deutlich geringere Verbreiterung der $3d_{5/2}$ -Elektronenlücke des Emissions-Endzustandes begrenzt. Mit der instrumentellen Auflösung eines Emissionsspektrometers lässt sich die Energieauflösung des Spektrums so auf etwa 1 eV verbessern. Die zu untersuchende Probe, der Si $\langle 620 \rangle$ -Analysatorkristall des Spektrometers sowie eine Photodiode wurden in vertikaler Rowland-Geometrie angeordnet. So konnten gleichzeitig XANES-Spektren in normaler und hoher Auflösung erhalten werden. [70]

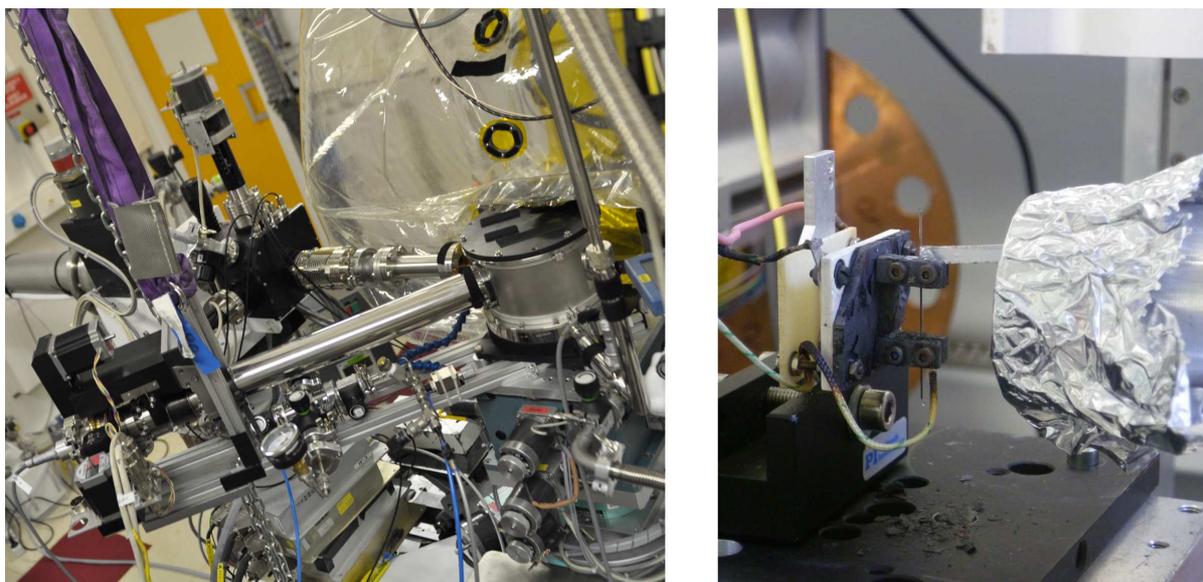


Abbildung 2.4: ID26 mit He-Kryostat am ESRF (links), Probenkapillare in Heizvorrichtung sowie Photodiode am BESSY Synchrotron (rechts).

Aufgrund der hohen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der zu untersuchenden Proben wurden ausschließlich in Argonatmosphäre abgeschmolzene Glas- bzw. Quarzglas-kapillaren (Firma W. Müller) mit einem Durchmesser von 0,3–0,5 mm als Probenträger

verwendet. Temperaturabhängige Untersuchungen wurden zum Einen in einem He-Kryostat (15–300 K, *Abbildung 2.4*), zum Anderen in einem Hochtemperaturofen (300–1173 K) durchgeführt. Als Standard für den dreiwertigen Valenzzustand wurden die Oxide Yb_2O_3 und Eu_2O_3 verwendet.

BESSY Synchrotron

Weitere XANES-Spektren konnten an der Beamline KMC-2 des Elektronenspeicherrings BESSY II (Helmholtz-Zentrum Berlin) erhalten werden. Auch hier dienten Glaskapillaren als Probenträger, alle Messungen wurden daher im Fluoreszenzmodus durchgeführt. Für konzentrierte Proben kam dabei eine Si-PIN Photodiode (*Abbildung 2.4*) als Detektor zum Einsatz, die Fluoreszenz stark verdünnter Proben wurde hingegen mit einem energiedispersiven Detektor (Röntec X-Flash) registriert. Die Intensität des eingehenden Röntgenstrahls wurde mit Hilfe einer Ionisationskammer kontrolliert und durch ein MOSTAB-Modul mit einer Genauigkeit von 0,3 % stabilisiert. Für temperaturabhängige Messungen stand eine Kapillarenheizvorrichtung zur Verfügung, die allerdings nur eine Temperatur von 723 K erreichte. Wieder wurden Yb_2O_3 und Eu_2O_3 als Standard für den dreiwertigen Valenzzustand verwendet.

Die erhaltenen XANES-Spektren wurden zunächst mit dem Programm *Athena* des *IFEFFIT*-Programmpakets [71] auf die Höhe des Kantenhubs normiert. Anschließend erfolgte die quantitative Auswertung der Spektren durch eine Least-Squares-Anpassung der Messdaten. Hierzu wurden eine Arcustangensfunktion, zur Beschreibung der Absorptionskante, sowie ein bis zwei Gauss-Funktionen, zur Beschreibung der white lines, mit dem Programm Gnuplot [72] an die Messdaten angepasst. Im Falle der hochaufgelösten Spektren wurden für die dreiwertige Linie drei Gauss-Funktionen verwendet, um die auftretende Feinstrukturaufspaltung zu beschreiben. Die mittlere Valenz des Lanthanoidkations konnte anschließend aus den erhaltenen Peakflächen A nach *Gleichung 2.2* berechnet werden.

$$\text{Valenz} = 2 + \frac{A(\text{Ln}^{3+})}{A(\text{Ln}^{3+}) + A(\text{Ln}^{2+})} \quad (2.2)$$

Das graphische Ergebnis wurde schließlich mit dem Programm Gnuplot dargestellt.

2.2.2 Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauer-Spektroskopie lässt sich als „direkte Sonde“ zur Valenzbestimmung verwenden. Verschiedene Valenzzustände lassen sich durch unterschiedlich große Isomerieverschiebungen δ problemlos identifizieren. Die Ursache für diese Differenzen in δ ist in der unterschiedlich starken elektrischen Monopolwechselwirkung zwischen Kern und Elektronenhülle zu suchen. Die Elektronendichte am Kernort hängt stark vom Oxidationszustand eines Atomes ab, so dass die Energieniveaus des Kerns je nach Oxidationszustand eine unterschiedliche Änderung erfahren. Die daraus resultierende Energiedifferenz ΔE der Kernniveaus verursacht daher für jeden Valenzzustand eine unterschiedliche Isomerieverschiebung δ . In den meisten Fällen wird eine dreiwertige Quelle verwendet (z.B. $^{151}\text{SmF}_3$ für ^{151}Eu), so dass der dreiwertige Zustand $\delta = 0$ aufweist. [73, 74]

Ein großer Vorteil der Mößbauer-Spektroskopie ist, dass die Methode nicht über verschiedene Atomlagen mittelt. Sind beispielsweise zwei Eu-Lagen mit unterschiedlichen Valenzzuständen und Punkt-Symmetrien in einer Verbindung enthalten, so lässt sich jede Lage einzeln durch ihre Isomerieverschiebung δ sowie ihre Quadrupolaufspaltung ΔE_Q identifizieren. Nur wenn beide Lagen identische Symmetrien und Oxidationszustände aufweisen, fallen ihre Signale zusammen. Der entscheidende Nachteil der Methode ist dagegen die praktische Beschränkung auf einige wenige Elemente des Periodensystems. Um den Mößbauer-Effekt beobachten zu können, muss eine geeignete, möglichst langlebige radioaktive Quelle zur Verfügung stehen. Vor allem die Elemente Fe, Sn und Eu besitzen mit ^{57}Co , ^{119}Sn bzw. ^{151}Sm geeignete Mößbauer-Quellen. Im Falle von Yb ist dagegen eine Neutronen-Aktivierung von ^{169}Tm zum künstlichen ^{170}Tm -Isotop notwendig, welches nur eine sehr geringe Halbwertszeit von 128 Tagen besitzt [75]. Yb-Mößbauer-Spektroskopie ist daher eher selten und kam auch in der vorliegenden Arbeit nicht zur Anwendung. [73, 74]

Die Messung der ^{151}Eu -Mößbauerspektren wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rainer Pöttgen in Münster durchgeführt. Als Quelle diente $^{151}\text{Sm} : \text{EuF}_3$, wobei die Aktivität des ^{151}Eu -Kernübergangs 130 MBq betrug. Die Aufnahme der Spektren erfolgte in Transmissionsgeometrie bei 77 K, während die Quelle stets bei Raumtemperatur belassen wurde. Als Probenträger wurden dünnwandige Glaskapseln verwendet, deren Wandstärke

etwa 10 mg Eu/cm² entsprach. Die benötigte Probenmenge (20 mg Eu) wurde zunächst unter Schutzgas (Argon) eingewogen. Um eine gleichmäßige Flächenbelegung zu erreichen, wurde sie zudem mit Quarzpulver zu einem homogenen Pulver zerrieben. Anschließend konnte das Gemenge über ein Glasrohr in den Probenträger überführt werden. Das abschließende Abschmelzen des Glasrohrs wurde im Vakuum durchgeführt. Die quantitative Anpassung der Spektren erfolgte mit dem Programmpaket NORMOS-90 [76].

2.3 Physikalische Charakterisierung

2.3.1 Magnetische Suszeptibilität

Das magnetische Verhalten der dargestellten Verbindungen wurde durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität χ_m untersucht. Neben der allgemeinen physikalischen Charakterisierung liefert die Methode auch indirekte Informationen über den Oxidationszustand der Lanthanoidkationen, da diese unterschiedliche magnetische Momente μ_m aufweisen.

Alle Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Freimuth am 2. Physikalischen Institut der Universität zu Köln durchgeführt. Zur Bestimmung von χ_m wurde die Magnetisierung M der Probe in einem VSM-Magnetometer (Physical Property Measurement System, Firma Quantum Design) bei externen Feldern zwischen 0,1 und 10 T als Funktion der Temperatur (0–300 K) gemessen. Die erhaltenen Magnetisierungen wurden anschließend durch das externe Feld geteilt, um χ_m zu erhalten. Als Probenträger wurden Röhren aus Suprasil-Quarzglas verwendet ($\varnothing_{\text{au\ss}en} \approx 3$ mm). Diese wurden unter Schutzgas (Argon) mit einer exakt abgewogenen Menge Probensubstanz befüllt und anschließend mit Bostik-Knetmasse gasdicht verschlossen.

Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm Gnuplot [72].

2.3.2 Elektrischer Widerstand

Auch der elektrische Widerstand von Lanthanoid-Dicarbiden gibt indirekt Auskunft über die Oxidationsstufe des Lanthanoidkations (siehe Abschnitt 1.3.1), weshalb sprunghafte oder kontinuierliche Valenzwechsel anhand des Widerstandsverlaufs erkennbar sein sollten.

Alle Widerstandsmessungen erfolgten nach einer Standard DC-Vierpunktmethode in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Freimuth. Hierzu wurde die zu untersuchende Substanz zunächst in einem gasdichten Presswerkzeug ($\varnothing_{Stempel} \approx 5 \text{ mm}$) in einer hydraulischen Presse (2 t Last) für 15 min zu einer etwa 2 mm dicken, harten Tablette gepresst. Zur Vermeidung von Korngrenzeneffekten wurde die Tablette anschließend 96 h lang bei einer Temperatur von 500 °C gesintert. Die Kontaktierung der Probe erfolgte in einem Handschuhkasten (Ar-Atmosphäre), wobei nicht die gesamte Tablette, sondern nur ein unregelmäßiges Bruchstück für die Messung ausgewählt wurde. Die verwendeten Kupferdrähte wurden dabei mit Hilfe von Silber-Kontaktspray auf dem Pressling befestigt. Die Messzelle, eine Eigenentwicklung des 2. Physikalischen Instituts der Universität zu Köln, wurde abschließend in einen ^4He -Kryostaten verbracht.

Auch hier erfolgte die Auswertung der Daten mit dem Programm Gnuplot [72].

2.3.3 Thermoanalyse (DSC / DTA)

Zur näheren Charakterisierung von Phasenübergängen 1. Ordnung wurde hauptsächlich die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) verwendet, der Hochtemperaturphasenübergang in Dicarbiden stand dabei im Vordergrund (siehe Abschnitt 1.4).

Die Messungen wurden in einem DTA 404 PC/4/H Eos Differenz-Thermoanalysator (Firma NETZSCH) in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gerd Meyer durchgeführt. Als Proben-träger wurden Korundtiegel verwendet, welche im Handschuhkasten (Ar-Atmosphäre) mit ca. 10–15 mg Substanz befüllt und anschließend mit einem passenden Deckel verschlossen wurden. Der Proben-tiegel wurde, gemeinsam mit einem leeren Referenz-tiegel, im dynamischen Argonstrom mit einer Heizrate von 10 K/min auf Temperaturen von bis zu 1273 K erhitzt und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 K/min wieder auf

Raumtemperatur abgekühlt. Diese Temperaturbehandlung wurde zweimal wiederholt, erst dann wurde die Messung beendet. Die Detektion des Wärmestroms zwischen Probe und Referenz erfolgte nach dem dynamischen Wärmestromdifferenzprinzip durch direkte Integration der $\Delta T - T_{ref}$ -Kurve.

In einigen Fällen wurde statt der Dynamischen Differenzkalorimetrie die Differential-Thermoanalyse (DTA) zur Untersuchung der Phasenübergänge verwendet. Die Messungen wurden mit Hilfe einer STA 409 Cell Thermowaage (Firma NETZSCH) durchgeführt, welche sich in einem Handschuhkasten (N_2 -Atmosphäre) befand. Auch hier wurden Korundtiegel als Probenträger verwendet. Diese wurden im Handschuhkasten (N_2 -Atmosphäre) mit ca. 10–15 mg Substanz befüllt und anschließend mit einem passenden Deckel verschlossen. Die folgende Temperaturbehandlung war mit der DSC-Analyse identisch. Als Messgröße diente allerdings nicht der Wärmestrom zwischen Probe und Referenz, sondern die auftretende Temperaturdifferenz ΔT . Diese wurde mit Hilfe von zwei Pt-Rh/Pt-Thermoelementen bestimmt, wobei die gemessene Thermospannung direkt als Messsignal verwendet wurde.

Mit dem Programm NETZSCH Proteus [77] ließen sich die Phasenübergangstemperaturen T_{Ph} und -enthalpien ΔH_{Ph} durch Ermittlung der Peakfläche direkt bestimmen. Die Ungenauigkeit der bestimmten Temperaturen und Flächen wurde geschätzt und alle daraus folgenden Fehlerwerte mittels Gauss'scher Fehlerfortpflanzung berechnet. Die graphische Darstellung erfolgte wiederum mit dem Programm Gnuplot [72].

3 Ergebnisüberblick und Diskussion

Im nachfolgenden Kapitel sollen zunächst die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit übersichtlich dargestellt werden. Dabei wurde bewusst auf die detaillierte Diskussion von analytischen Daten verzichtet, um den Blick auf die wesentlichen Zusammenhänge zu fokussieren. Die detaillierte Darstellung aller synthetisierten Verbindungen, welche auch die genaue Analyse der spektroskopischen und diffraktometrischen Daten beinhaltet, ist in Kapitel 4 zu finden.

3.1 Valenzverhalten und Eigenschaften von YbC_2

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchungen bildete die seit langem bekannte binäre Verbindung YbC_2 . Ein Blick in die Literatur zeigt, dass die bislang vorliegenden Arbeiten kein einheitliches Bild der Yb-Valenz und der physikalischen Eigenschaften der Verbindung ergeben (siehe Abschnitt 1.1). Es lag daher nahe, die vorhandenen Widersprüche in YbC_2 zunächst aufzuklären, bevor eine Manipulation der Yb-Valenz in Mischcarbiden untersucht werden sollte.

Unsere Untersuchungen konnten zeigen, dass eine umfassende und in sich konsistente Charakterisierung des YbC_2 tatsächlich nur schwer zu bewerkstelligen ist. Einerseits gelang es zwar, das Valenzverhalten des Yb-Ions durch die Verwendung von XANES-Spektroskopie und Neutronenbeugung aufzuklären; die erhaltenen Ergebnisse scheinen aber andererseits nicht vollständig mit den physikalischen Eigenschaften der Verbindung vereinbar zu sein, so dass hier weitere Forschungsarbeit nötig ist.

Vor allem durch XANES-spektroskopische Untersuchungen konnte die Oxidationsstufe des Yb-Ions sowohl bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen zuverlässig ermittelt

werden. Es zeigt sich, dass YbC_2 eine **gemischtvalente Verbindung mit einer mittleren Oxidationsstufe von 2,81** bei RT darstellt. Auch einer Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur verursacht keine signifikanten Veränderungen dieses Zustandes. Man kann daher von einer konstanten Gemischtvalenz sprechen (*Abbildung 3.1*). Diese Resultate stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Atoji*, der aus der Magnetisierung von YbC_2 eine konstante Gemischtvalenz von 2,8 ableitete [11, 12]. Ein Widerspruch ergibt sich dagegen zu den Aussagen von *Sales und Wohllleben*, die mit ihrem eigens entwickelten ICF-Modell anhand von Magnetisierungsdaten eine starke Temperaturabhängigkeit der Yb-Valenz ableiteten [13].

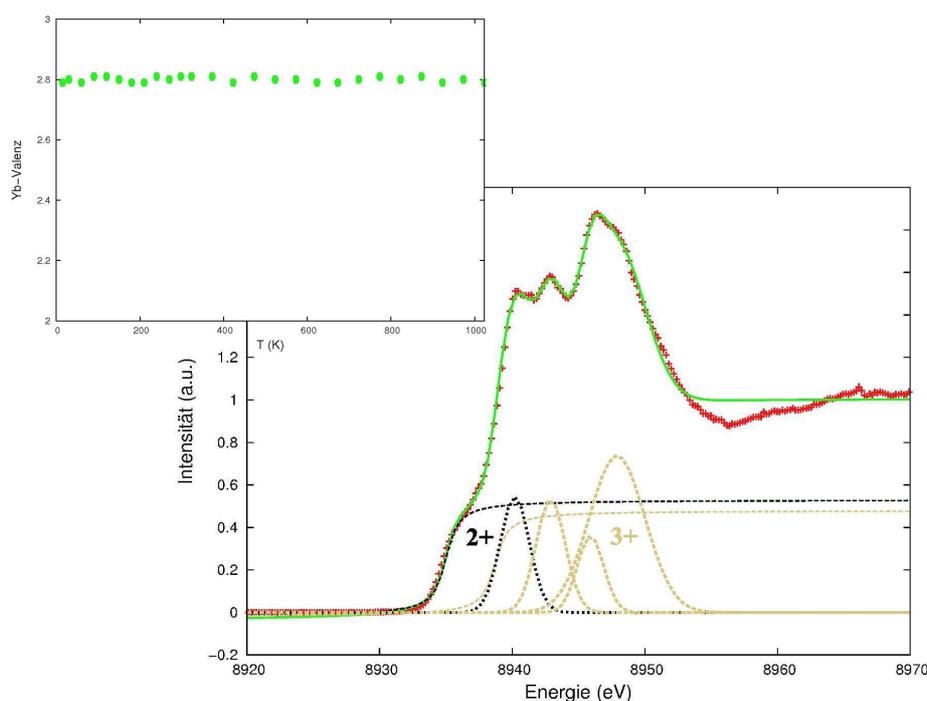


Abbildung 3.1: HERFD-XANES-Spektrum mit Least-Squares-Anpassung von YbC_2 bei RT (rechts unten) sowie die aus XANES-Spektren ermittelte Yb-Valenz als Funktion der Temperatur (links oben).

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten physikalischen Untersuchungen zeigen dagegen eine große Ähnlichkeit zu den Ergebnissen von *Sales und Wohllleben*. Die magnetische Suszeptibilität weist, analog zu *Sales und Wohllleben*, ein lokales Maximum auf und kann

nicht mit dem Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden. Sie lässt sich stattdessen mit Hilfe des ICF-Modells interpretieren, wobei die Least-Squares-Anpassung unserer Messdaten ebenso eine **starke Temperaturabhängigkeit der Yb-Oxidationsstufe** voraussagt (*Abbildung 3.2*). Auch die elektrische Leitfähigkeit von YbC_2 lässt sich nur auf der Basis einer temperaturabhängigen Valenzfluktuation sinnvoll interpretieren. Der gemessene Widerstand liegt in der für metallische Leiter typischen Größenordnung, nimmt aber mit der Temperatur ab, wie man es für einen elektrischen Halbleiter erwarten sollte. Eine Abnahme der Yb-Valenz zu tiefen Temperaturen hin würde diesen Verlauf erklären, während eine konstante Gemischtvalenz zunächst keine Interpretation der Daten zulässt.

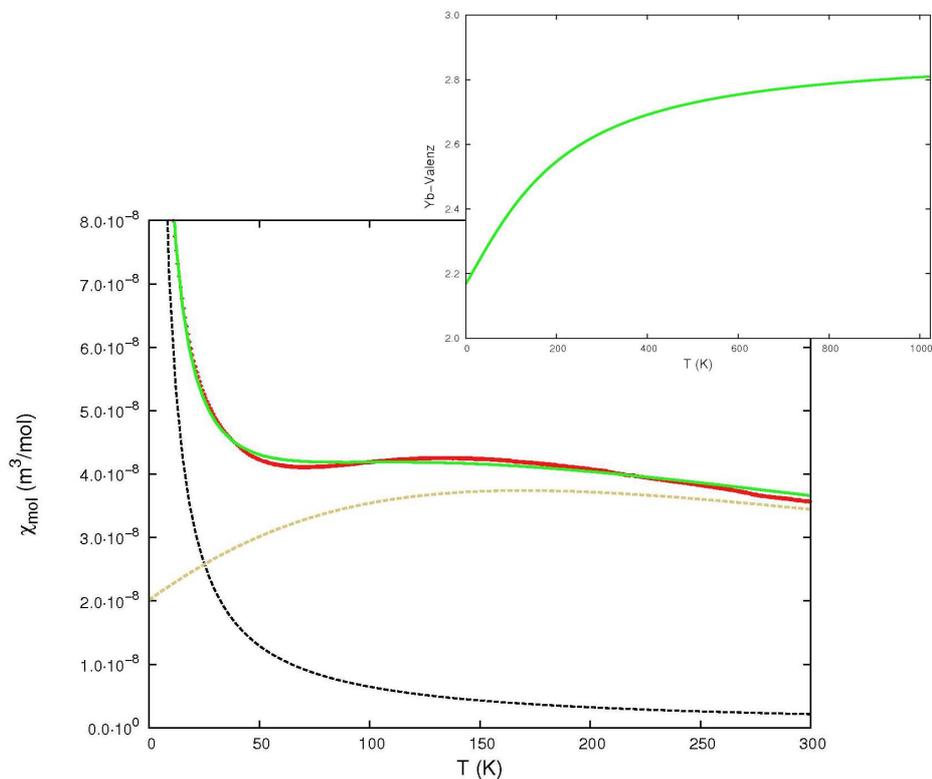


Abbildung 3.2: Magnetische Molsuszeptibilität χ_m mit ICF-Anpassung von YbC_2 (links unten) sowie die nach dem ICF-Modell berechnete Yb-Valenz als Funktion der Temperatur (rechts oben). Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), die berechnete Gesamt-Suszeptibilität (grüne Linie), die Proben-Suszeptibilität (goldene, gestrichelte Linie) sowie χ_{mol} der Yb^{3+} -Verunreinigung (schwarze, gestrichelte Linie).

Auch wenn die vorhandenen Widersprüche in YbC_2 damit nicht eindeutig geklärt werden konnten, ließ sich zumindest das Valenzverhalten der Verbindung zweifelsfrei bestimmen. Die Analyse der XANES-Spektren lieferte zuverlässige Ergebnisse, da das Auswertungsverfahren sowie dessen theoretische Grundlagen allgemein anerkannt sind. Bei der Analyse der physikalischen Messungen ist man hingegen auf Interpretationen angewiesen. Auch wenn eine Beschreibung der magnetischen Suszeptibilität mit Hilfe des ICF-Modells möglich ist, so ist es doch fraglich, ob das Modell die Wirklichkeit überhaupt richtig wiedergibt. Eine weitergehende, umfassende Erforschung und Interpretation der physikalischen Eigenschaften von YbC_2 ist daher für die Zukunft unerlässlich.

3.2 Valenzmanipulation durch Mischkristallbildung

Nach der detaillierten Erforschung der Yb-Valenz in reinem YbC_2 sollte die Synthese von Mischkristallverbindungen des Typs $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$ (mit $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Eu}$; $\text{EA} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $0 < x < 1$) dazu dienen, den Einfluss der chemischen Umgebung auf die Oxidationsstufe der Ln-Ionen zu untersuchen. Der Begriff „Mischkristall“ soll dabei Systeme bezeichnen, in denen die Kationenlage der asymmetrischen Einheit statistisch mit zwei unterschiedlichen Metallkationen besetzt ist. Eine solche Mischbesetzung der Metalllage führt unweigerlich zu einer Verzerrung der Kristallstruktur und damit zu einer Änderung der chemischen Umgebung der Ln-Ionen. Eine Abhängigkeit der Ln-Valenz vom Besetzungsfaktor x ist daher denkbar und sollte in der vorliegenden Arbeit detailliert untersucht werden. Im Falle einer heterotypen Mischkristallbildung [78], bei der einer Komponente der Strukturtyp der anderen Komponente „aufgezwungen“ wird, kommt außerdem die Kristallstruktur als zusätzliche Beeinflussungsgröße in Frage. Es sollte daher ferner analysiert werden, ob eine Abhängigkeit der Ln-Valenz von der Kristallstruktur der Mischkristallverbindungen besteht.

Die Verwendung von EAC_2 (mit $\text{EA} = \text{Ca}, \text{Sr}$) als Mischungskomponente ergab sich hauptsächlich aus den Voraussetzungen, die für eine erfolgreiche Mischkristallbildung erfüllt sein müssen. So sollte der Formeltyp der Komponenten übereinstimmen, außerdem sollten beide Komponenten in gleichen bzw. eng verwandten Strukturtypen kris-

tallisieren [78]. Beide Voraussetzungen sind für LnC_2 und EAC_2 gut erfüllt, wobei die ausgeprägte Polymorphie der Erdalkalimetallcarbide sogar die Bildung von heterotypen Mischkristallen wahrscheinlich machte. Eine dritte Voraussetzung ist schließlich die Ähnlichkeit der Zellvolumina bzw. der Ionenradien beider Komponenten. Hier spricht man i. A. von einer zulässigen, maximalen Ionenradiendifferenz $\Delta R/R$ von 15 % [24], größere Differenzen verhindern in den meisten Fällen die Mischkristallbildung. *Tabelle 3.1* zeigt sowohl die relativen Zellvolumendifferenzen $\Delta V/V$ als auch die relativen Ionenradiendifferenzen $\Delta R/R$ für alle in dieser Arbeit untersuchten Mischkristallsysteme. Zur Berechnung des prozentualen Anteils wurde stets durch das Volumen bzw. den Radius der größeren Komponente geteilt. Außerdem wurde, zur besseren Vergleichbarkeit unterschiedlicher Kristallstrukturen, das Zellvolumen auf eine Formeleinheit normiert ($V_n = V_{\text{Zelle}}/Z$).

Tabelle 3.1: Volumen- und Ionenradiendifferenzen der untersuchten Mischkristallsysteme $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$. Ionenradien (KZ = 8) aus [79], Volumina aus [7,15,43].

System	$\Delta V_n/V_n$ (%)	$\Delta R/R$ [Ln^{3+}] (%)	$\Delta R/R$ [Ln^{2+}] (%)
$\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$	17	12	2
$\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	30	21	10
$\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ ^a	29	21	9
$\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	2	15	1

^a Hier wird angenommen, dass Eu als Eu^{2+} -Ion vorliegt

Das in *Tabelle 3.1* aufgeführte $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ gehört offensichtlich nicht zur $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe. Aufgrund der großen Ähnlichkeit von EuC_2 und den EAC_2 sollte es aber dennoch untersucht werden. In diesem Sinne müsste es dem System $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ recht ähnlich sein, da Sr^{2+} und Eu^{2+} annähernd gleiche Ionenradien aufweisen.

Bei Betrachtung der Tabelle fällt außerdem auf, dass die Differenz der Zellvolumina für die meisten Systeme sehr hoch ist, die einzige Ausnahme bildet $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$. Diese Tatsache lässt sich leicht verstehen, wenn man die Oxidationsstufen von Yb und Eu in den Komponenten YbC_2 und EuC_2 betrachtet. Die mittlere Valenz des Yb-Ions in YbC_2 beträgt 2,81 (siehe Abschnitte 3.1 und 4.1), die des Eu-Ions in EuC_2 dagegen 2,0 [7]. Bei

einer einfachen Mischung von YbC_2 und CaC_2 muss daher der Radius des Yb^{3+} -Ions zur Ermittlung der Radiendifferenz herangezogen werden. Die große Radiendifferenz von 12 % erklärt somit auch die große Differenz der Zellvolumina von 17 %, eine Mischkristallbildung erscheint damit sehr unwahrscheinlich. Enthielten die Mischkristallverbindungen dagegen zweiwertiges Yb, so wäre die Radiendifferenz mit 2 % viel geringer und die Verzerrung der Kristallstruktur erheblich reduziert. In diesem Fall müsste auch die Mischkristallbildung deutlich wahrscheinlicher sein, eine Tatsache, die auf einen Wechsel der Yb-Valenz hoffen ließ. Dieses Konzept lässt sich auch auf die anderen Systeme übertragen. Im Falle von $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ müsste die Triebkraft zum Wechsel der Yb-Valenz sogar noch größer sein, da die Radiendifferenz im dreiwertigen Zustand 21 % beträgt. $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ hingegen schien der ideale Kandidat für eine spannungsfreie Mischkristallbildung ohne Valenzwechsel zu sein, da die Zellvolumendifferenz mit 2 % nur minimal ist.

Tatsächlich gelang im Rahmen dieser Arbeit die Synthese aller in *Tabelle 3.1* vorgestellten Mischkristallsysteme, wobei bei allen eine vollständige Mischbarkeit der Randkomponenten vorlag. Dabei ließ sich ein interessantes, strukturelles Verhalten der Mischkristallreihen beobachten, vor allem konnte aber eine Vielzahl unterschiedlicher Valenzeffekte nachgewiesen werden. Diese lassen sich nach ihren Einflussfaktoren in drei Kategorien einteilen:

- Strukturinduzierte Valenzwechsel
- Temperaturabhängiges Valenzverhalten
- Valenzänderung durch Kationeneinfluss

Eine strikte Trennung der verschiedenen Einflussfaktoren ist jedoch nicht sinnvoll, da sich die Faktoren teilweise gegenseitig beeinflussen und bedingen. Die obige Einteilung soll aber der Übersichtlichkeit halber zur weiteren Diskussion der Ergebnisse beibehalten werden.

3.2.1 Strukturelle Charakteristika

Die Synthese der Mischkristallreihen $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$, $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$, $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ und $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ gelang in allen Fällen problemlos durch Umsetzung der Elemente bei hohen Temperaturen. Dabei ist es erstaunlich, dass selbst Systeme mit einer relativen Zellvolumendifferenz von 29–30 % **lückenlose Mischkristallreihen** ausbilden konnten. Die Mischkristallbildung erfolgte dabei stets **heterotyp**. Selbst in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$, in welchem die Randkomponenten bei RT eine identische Kristallstruktur aufweisen, konnte keine homotype Mischkristallbildung beobachtet werden.

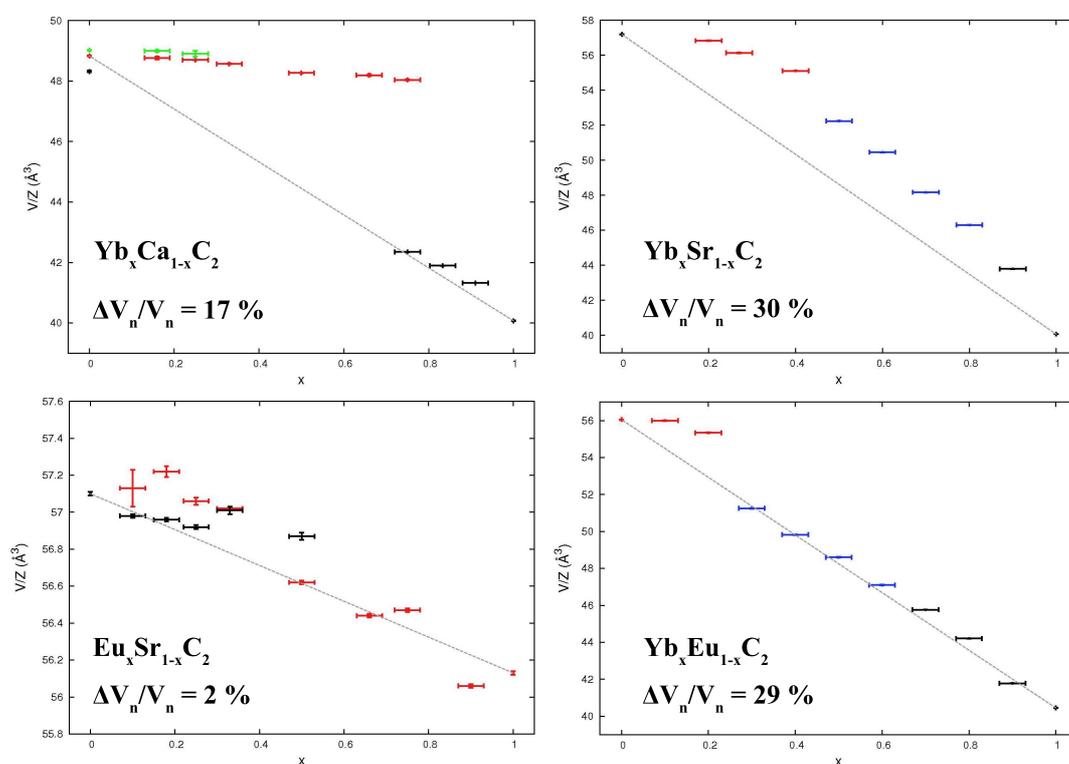


Abbildung 3.3: Normierte Zellvolumina der dargestellten Mischkristallverbindungen als Funktion der Zusammensetzung x . Dargestellt sind Verbindungen im CaC_2 -Typ (schwarz), im ThC_2 -Typ (rot), im CaC_2 -III-Typ (grün) sowie im CaC_2 -IV-Typ (blau). Die hypothetischen Vegard-Geraden sind als graue, gestrichelte Linien zu erkennen.

Dementsprechend zeigt sich in allen Systemen eine stark **von der Zusammensetzung x abhängige Polymorphie** (Abbildung 3.3). In $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ lassen sich beispielsweise

drei unterschiedliche Strukturtypen erkennen. Für $x \geq 0,75$ kristallisiert das System im tetragonalen CaC_2 -Strukturtyp, für $x \leq 0,75$ findet man dagegen den monoklinen ThC_2 -Strukturtyp vor. Als dritte Modifikation tritt bei $x \leq 0,25$ der monokline, bislang nur für reines CaC_2 bekannte CaC_2 -III-Typ auf. Damit liegt ein strukturelles Verhalten vor, wie man es für eine heterotype Mischkristallbildung erwarten kann. Ähnliches lässt sich auch für die anderen Systeme beobachten. So liegt in $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ für $x > 0,5$ der monokline ThC_2 -Typ vor, eine Koexistenz von ThC_2 - und CaC_2 -Typ findet man dagegen für $x \leq 0,5$. $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ zeigen eine Besonderheit, die wahrscheinlich in der enormen Zellvolumendifferenz von 29–30 % begründet ist. Für $0,4 < x < 0,9$ bzw. $0,2 < x < 0,7$ besitzen die Verbindungen dieser Systeme kubische Symmetrie, sie kristallisieren im üblicherweise nur bei hohen Temperaturen existenten CaC_2 -IV-Strukturtyp. Verbindungen mit $x \geq 0,9$ bzw. $x \geq 0,7$ besitzen dagegen in beiden Systemen CaC_2 -Struktur, der ThC_2 -Typ ist schließlich für $x \leq 0,4$ bzw. $x \leq 0,2$ die bei RT stabile Phase. Das Auftreten der monoklinen Modifikation ist für $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ erstaunlich, denn sowohl SrC_2 als auch YbC_2 kristallisieren bei RT im tetragonalen CaC_2 -Typ. Der ThC_2 -Typ existiert für SrC_2 lediglich als Tieftemperaturphase, dennoch lässt sich in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ keine homotype Mischkristallbildung beobachten. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann bisher nicht gegeben werden.

Mit der Polymorphie der Mischkristallsysteme sind ausgeprägte **Volumeneffekte** korreliert (*Abbildung 3.3*), welche bereits auf Valenzunterschiede innerhalb der Mischkristallreihen hindeuten. Die tetragonalen Verbindungen folgen in allen Systemen der Vegardschen Regel, lediglich $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ stellt eine Ausnahme dar. Die monoklinen Verbindungen weichen dagegen in allen Yb-haltigen Systemen eklatant von der Vegard-Geraden ab. Ihr Volumen ist deutlich größer, als man es bei einer einfachen Mischung der Randkomponenten erwarten sollte. Die kubischen Verbindungen zeigen hingegen kein einheitliches Verhalten. Während sie in $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ der Vegardschen Regel gehorchen, liegen ihre Volumina in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ deutlich zu hoch.

Die einzige Mischkristallreihe, die ein perfektes Vegard-Verhalten zeigt, ist damit $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$. Ihr Verhalten entspricht also den Erwartungen, da die Randkomponenten EuC_2 und SrC_2 eine normierte Volumendifferenz von lediglich 2 % aufweisen. Alle ande-

ren Systeme besitzen Volumendifferenzen von mehr als 17 %, dementsprechend gehorcht keine von ihnen vollständig der Vegardschen Regel.

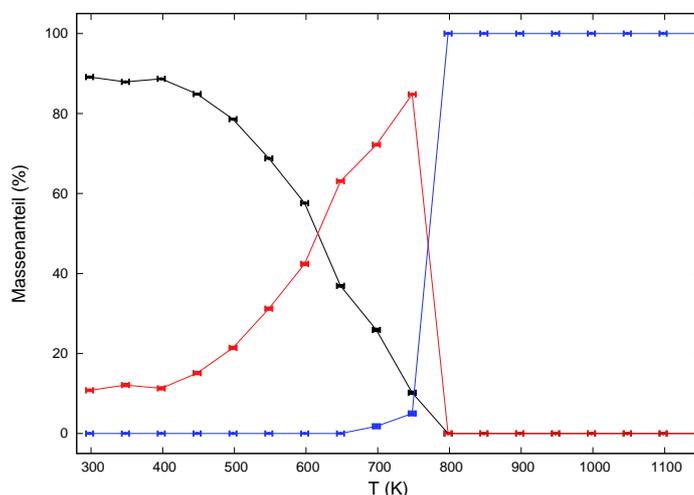


Abbildung 3.4: Massenanteile der verschiedenen Modifikationen in $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz), ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -IV-Typ (blau). Die Anteile wurden aus Synchrotron-Pulverdiffraktogrammen ermittelt.

Die **relative Stabilität** der auftretenden Modifikationen ist schließlich das letzte strukturelle Charakteristikum der dargestellten Mischkristallsysteme. Für ausgewählte Verbindungen war es möglich, das strukturelle Phasenverhalten bei hohen und / oder tiefen Temperaturen zu untersuchen und damit Erkenntnisse über die Stabilität der einzelnen Phasen zu erhalten.

In allen bisher bekannten binären Carbiden des Typs MC_2 ist der tetragonale CaC_2 -Typ in Relation zum monoklinen ThC_2 -Typ bei höheren Temperaturen stabil. Der ThC_2 -Typ lässt sich daher allgemein als „Tieftemperaturphase“ bezeichnen. Eine **Umkehr dieser relativen Stabilität** ist hingegen in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ für $x = 0,75$ zu beobachten (*Abbildung 3.4*). In dieser Verbindung kommt es von etwa 400–550 K zu einer Umwandlung des CaC_2 -Typs in den ThC_2 -Typ. Ein solches Verhalten konnte bisher für keine anderes MC_2 -Carbid beobachtet werden. Interessanterweise tritt der Effekt für geringere oder höhere Zusammensetzungen x nicht mehr auf. $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ existiert beispielsweise auch bei hohen Temperaturen im CaC_2 -Typ, auf der anderen Seite zeigt $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ auch bei tiefen Temperaturen keine Umwandlung des ThC_2 -Typs in den CaC_2 -Typ.

Ein völlig „normales“ Verhalten lässt sich hingegen für $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ ausmachen. Hier wandeln alle untersuchten Verbindungen bei Erhöhung der Temperatur vom ThC_2 -Typ in den CaC_2 -Typ um. Die Systeme $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ konnten im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nur sporadisch bei hohen Temperaturen untersucht werden. Bislang ließ sich allerdings für keine Verbindung eine Umwandlung zwischen ThC_2 - und CaC_2 -Typ beobachten.

Auch aus den Phasenumwandlungen in den kubischen CaC_2 -IV-Typ konnten für alle Systeme interessante Erkenntnisse gewonnen werden. Diese sollen jedoch nicht an dieser Stelle, sondern in Abschnitt 3.2.5 vorgestellt und diskutiert werden.

3.2.2 Strukturinduzierte Valenzwechsel

Ausgehend von den beobachteten Volumeneffekten der Mischkristallsysteme konnte mit Hilfe von XANES- und Mößbauer-Spektroskopie gezeigt werden, dass die Kristallstruktur der dargestellten Yb-haltigen Verbindungen einen entscheidenden Einfluss auf die Valenz der Yb-Ionen ausübt. Es konnten folglich diverse **strukturinduzierte Valenzwechsel** nachgewiesen werden.

Während die Erdalkalimetalle in ihren Carbiden EAC_2 als zweiwertige Kationen vorliegen, konnte für Yb in YbC_2 eine mittlere Oxidationsstufe von 2,81, für Eu in EuC_2 eine Valenz von 2,0 [7] nachgewiesen werden. Eine Änderung der mittleren Valenz des Ln-Ions sollte sich daher eindeutig durch eine Abweichung des normierten Zellvolumens von der Vegardschen Regel bemerkbar machen, da nach Vegard eine einfache Mischung der beiden Randkomponenten angenommen wird.

In Eu-haltigen Mischkristallverbindungen konnte **keine Änderung der Eu-Valenz** nachgewiesen werden, Eu liegt daher ausnahmslos als Eu^{2+} -Ion vor und zeigt somit eine ausgeprägte Ähnlichkeit zu den Erdalkalimetallen. Dieser experimentelle Befund stimmt in $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ hervorragend mit dem beobachteten Verlauf der Zellvolumina überein, welche ausnahmslos der Vegardschen Regel folgen. Die Abweichung von dieser Regel in $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ für $x \leq 0,2$ muss daher durch eine Valenzänderung des Yb-Ions hervorgerufen werden. Diese Vermutung konnte durch die Aufnahme von Yb- L_{III} -XANES-Spektren zweifelsfrei bestätigt werden.

Alle Yb-haltigen Mischkristallverbindungen zeigen eine starke **Abhängigkeit der Yb-Valenz von der Kristallstruktur**. So konnten XANES-spektroskopische Messungen bei RT zeigen, dass die monoklinen Verbindungen aller Systeme eine stark erniedrigte Yb-Oxidationsstufe aufweisen. In $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ beträgt die mittlere Oxidationsstufe des Yb-Ions in allen monoklinen Verbindungen 2,0, in $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ lässt sich immerhin noch eine Erniedrigung der Valenz auf ca. 2,25 beobachten. Verbindungen im tetragonalen CaC_2 -Typ zeigen dagegen nur eine minimale Abweichung von der Yb-Valenz des reinen YbC_2 (2,81). Die Analyse der XANES-Spektren von $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ liefert eine Yb-Valenz von ca. 2,75, in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ kommt es zu einer etwas deutlicheren Erniedrigung der Valenz auf 2,68.

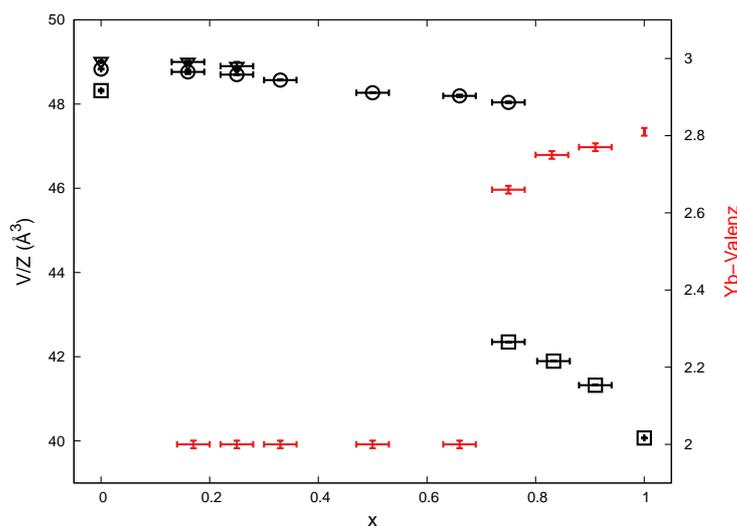


Abbildung 3.5: Vergleich von Volumina (schwarz) und Yb-Valenz (rot) in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$. Die unterschiedlichen Modifikationen sind durch Symbole gekennzeichnet: CaC_2 -Typ (\square), ThC_2 -Typ (\circ) und CaC_2 -III-Typ (∇).

Als Beispiel für diese strukturelle Abhängigkeit der Yb-Oxidationsstufe soll im Folgenden die $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe dienen, die von allen Systemen am umfassendsten untersucht werden konnte. In allen monoklinen Verbindungen mit $x \leq 0,67$ konnte hier durch die Auswertung von hochaufgelösten HERFD-XANES-Spektren eine Yb-Oxidationsstufe von 2,0 ermittelt werden. Gleichzeitig weisen diese Verbindungen, wie in Abschnitt 3.2.1 ge-

zeigt, besonders große Zellvolumina auf, die deutlich von der Vegard-Geraden abweichen (*Abbildung 3.5*). Tetragonale Verbindungen mit $x \geq 0,83$ besitzen hingegen Oxidationsstufen von 2,75 und 2,77, der Verlauf ihrer Zellvolumina entlang der Vegard-Geraden lässt sich hiermit hervorragend vereinbaren. Dieses Beispiel zeigt damit eindrucksvoll die enge Verknüpfung der Zellvolumina mit der Yb-Valenz. Außerdem lässt sich gut erkennen, dass die **monokline ThC₂-Struktur** offensichtlich eine **Stabilisierung des zweiwertigen Valenzzustands** hervorruft, während in der tetragonalen CaC₂-Struktur der dreiwertige Zustand energetisch leicht begünstigt ist.

Zur weiteren Bestätigung dieser Behauptung ist eine eingehende Betrachtung der Verbindung Yb_{0,75}Ca_{0,25}C₂ geeignet. Als einzige Verbindung der Reihe zeigt Yb_{0,75}Ca_{0,25}C₂ bei RT eine Koexistenz von CaC₂- und ThC₂-Typ, wobei der ThC₂-Typ 11 % der Gesamtstoffmenge ausmacht. Wenn auch in diesem Fall die monokline Modifikation ausschließlich Yb²⁺-Ionen enthält, die tetragonale dagegen eine Gemischtvalenz von 2,77 aufweist, so müsste sich die resultierende Gesamtvalenz der Probe durch anteilige Addition der beiden Oxidationsstufen zu 2,68 ergeben. Die experimentell ermittelte Valenz der Verbindung kommt dieser theoretischen Abschätzung mit 2,66 tatsächlich sehr nahe. Wie bereits erwähnt, kommt es außerdem mit steigender Temperatur zu einer langsamen Umwandlung der tetragonalen Kristallstruktur in den ThC₂-Typ (siehe Abschnitt 3.2.1). Diese Phasenumwandlung sollte bei Gültigkeit der strukturabhängigen Yb-Valenz mit einem **kontinuierlichen Valenzwechsel** verbunden sein. Tatsächlich lässt sich ein solcher Valenzwechsel in temperaturabhängigen XANES-Experimenten zweifelsfrei nachweisen. *Abbildung 3.6* zeigt, dass mit zunehmendem Massenanteil der monoklinen Modifikation die Yb-Valenz kontinuierlich abnimmt. Die ermittelten Oxidationsstufen lassen sich sogar mit einer erstaunlichen Genauigkeit durch anteilige Addition der Oxidationsstufen 2,0 und 2,77 berechnen (siehe Abschnitt 4.2.1.4).

Die temperaturabhängigen XANES-Untersuchungen an Yb_{0,75}Ca_{0,25}C₂ lassen weiterhin erkennen, dass auch die kubische Hochtemperaturphase in dieser Mischkristallreihe rein zweiwertiges Yb enthält. Dieser Befund lässt sich allerdings nicht auf andere Systeme übertragen, in denen der kubische CaC₂-IV-Typ schon bei RT vorliegt. Während die bei RT kubischen Verbindungen in Yb_xSr_{1-x}C₂ unterschiedliche Yb-Oxidationsstufen von

2,34–2,62 aufweisen, zeigen sie in $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ eine konstante, aber vergleichsweise hohe Yb-Valenz von etwa 2,90. Damit lässt sich für den kubischen CaC_2 -IV-Typ keine eindeutige Bevorzugung von Yb^{2+} oder Yb^{3+} erkennen.

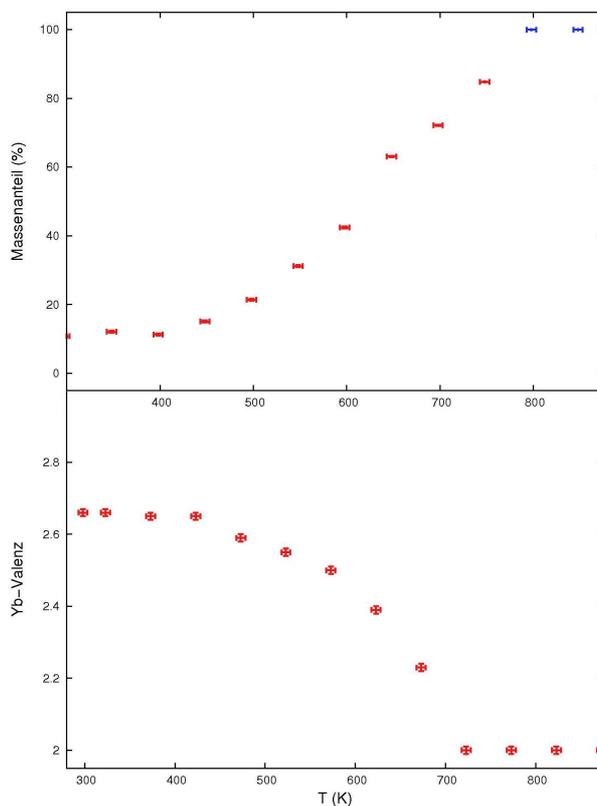


Abbildung 3.6: Massenanteil (oben) des monoklinen ThC_2 -Typs (rot) bzw. des kubischen CaC_2 -IV-Typs (blau) und mittlere Yb-Valenz (unten) in $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur.

Die bisherigen Ausführungen lassen erkennen, dass die verschiedenen Einflussgrößen, die als Ursache für die beschriebenen Valenzeffekte angeführt werden können, eng miteinander korreliert sind. Auch wenn die Kristallstruktur offensichtlich einen großen Einfluss auf die Yb-Valenz hat, so ist die Struktur wiederum stark von der gewählten Zusammensetzung x abhängig. Weiterhin kann der kontinuierliche Valenzwechsel in $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ zwar auf die unterschiedlichen Massenanteile der auftretenden Modifikationen zurückgeführt werden, ohne eine Erhöhung der Temperatur ließe sich der Effekt aber gar nicht beobachten.

3.2.3 Temperaturabhängiges Valenzverhalten

Neben strukturinduzierten Valenzeffekten konnten in zwei Mischkristallsystemen auch temperaturabhängige Änderungen der Yb-Valenz beobachtet werden, die nicht mit einer strukturellen Änderung verbunden waren.

Kontinuierliche Änderungen der Yb-Valenz ließen sich vor allem in Verbindungen des Systems $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ (mit $x = 0,90, 0,80$ und $0,60$) feststellen. Während die Änderungen im Falle von $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{C}_2$ jedoch nur sehr gering ausfallen (siehe Abschnitt 4.2.2.4), zeigt $\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$ einen deutlichen Valenzwechsel von 2,52 nach 2,0 (*Abbildung 3.7*).

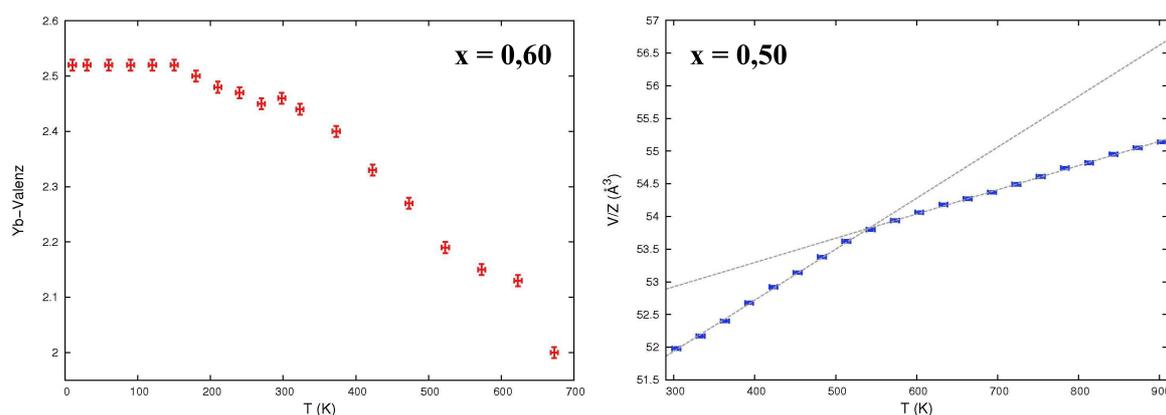


Abbildung 3.7: Mittlere Yb-Valenz in $\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$ (links) sowie normiertes Zellvolumen in $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ (rechts) als Funktion der Temperatur. Die grauen, gestrichelten Linien verdeutlichen die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α .

Die Verbindung liegt schon bei RT im kubischen CaC_2 -IV-Typ vor, so dass eine Änderung des Strukturtyps mit steigender Temperatur nicht auftritt. Daher kann hier die Temperatur als einzige verursachende Größe angeführt werden. Nach Abschnitt 1.2 sollte ein temperaturabhängiger Valenzwechsel mit einer geringen Energiedifferenz ΔE zwischen zwei- und dreiwertigem Zustand verbunden sein. Obwohl das ICF-Modell diese Energiedifferenz berücksichtigt, lässt sich mit seiner Hilfe eine starke Erniedrigung der Oxidationsstufe mit steigender Temperatur nicht beschreiben. Das Modell scheint daher

zur Erklärung der in dieser Arbeit beschriebenen temperaturabhängigen Valenzänderungen nicht geeignet zu sein.

Der Zusammenhang von Yb-Valenz und Zellvolumen konnte in dieser Verbindung leider nicht studiert werden, da bislang keine temperaturabhängigen Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt werden konnten. Die vergleichbare, ebenfalls kubische Verbindung $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ zeigt jedoch einen charakteristischen Knick im temperaturabhängigen Verlauf des Zellvolumens, der sich mit einem kontinuierlichen Valenzwechsel gut beschreiben lassen würde (*Abbildung 3.7*). Der zunächst große thermische Ausdehnungskoeffizient α käme demnach durch den kontinuierlichen Wechsel der Yb-Oxidationsstufe zustande. Mit Erreichen des zweiwertigen Zustands müsste α schließlich deutlich abnehmen, genau dieses Verhalten lässt sich in $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ beobachten. Natürlich bleibt dieser Zusammenhang zunächst spekulativ, zur eindeutigen Bestätigung muss $\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$ röntgendiffraktometrisch, $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ dagegen XANES-spektroskopisch bei hohen Temperaturen untersucht werden.

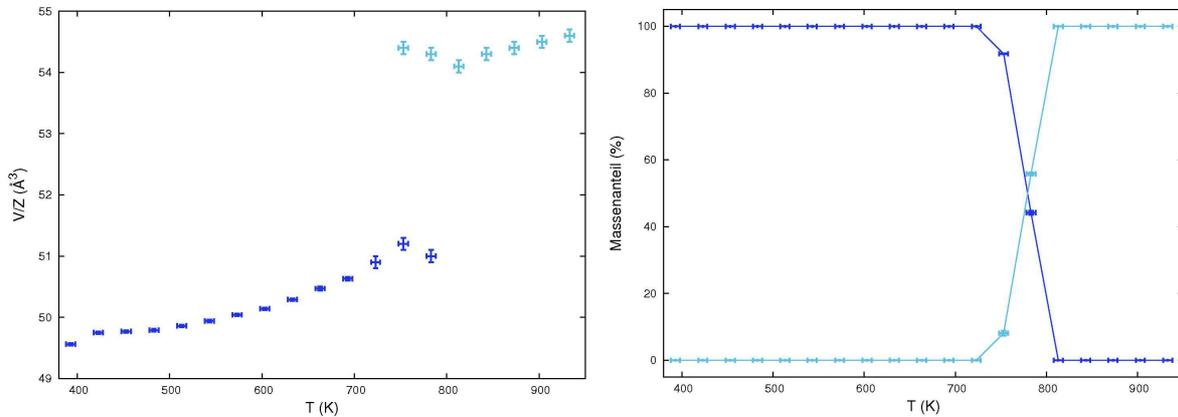


Abbildung 3.8: Normierte Volumina V/Z (links) sowie Massenanteile (rechts) der verschiedenen Modifikationen in $\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -IV-Typ (I, blau / II, hellblau).

Sprunghafte Änderungen der Yb-Valenz deuten sich hingegen im System $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ an. Hier sei beispielhaft die kubische Verbindung $\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ hervorgehoben, für die man analog zu $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ keine strukturellen Änderungen bei hohen

Temperaturen erwarten sollte. Erstaunlicherweise kommt es in $\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ aber doch zu einer Phasenumwandlung zwischen 753 K und 783 K, die jedoch nicht mit einer Änderung der Symmetrie, sondern lediglich mit einem sprunghaften Anstieg des Zellvolumens um 6 % verbunden ist (*Abbildung 3.8*). Beide Phasen können im CaC_2 -IV-Typ beschrieben werden, von 753–783 K lässt sich sogar eine Koexistenz der beiden beobachten. Ein analoges Verhalten findet man für $\text{Yb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{C}_2$, in dem zunächst eine Umwandlung des tetragonalen CaC_2 -Typs in die kubische Hochtemperaturphase, anschließend jedoch ein Phasenübergang in eine kubische Phase mit höherem Zellvolumen stattfindet (siehe Abschnitt 4.2.3.2).

Bislang konnte leider nicht bewiesen werden, dass der beobachtete Volumensprung durch einen Valenzwechsel des Yb-Ions verursacht wird. Temperaturabhängige XANES-Spektren von $\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ liegen bisher nicht vor, sodass ein Valenzwechsel zwar als sehr wahrscheinlich gilt, aber noch nicht nachgewiesen werden konnte. Die fehlenden Messungen müssen daher in Zukunft auf jeden Fall ergänzt werden.

3.2.4 Valenzänderung durch Kationeneinfluss

Auch die **Größe sowie der Typ des zweiten Kations** (Ca^{2+} , Sr^{2+} bzw. Eu^{2+} in $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$) konnten als Faktoren erkannt werden, welche einen **Einfluss auf die Valenz des Yb-Ions** ausüben.

Zunächst ist es sinnvoll, die Systeme $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ zu vergleichen, da die Kationen in diesem Fall vom gleichen Typ sind (Erdalkalimetalle), sich aber deutlich in ihren **Ionenradien** unterscheiden. Im Falle von dreiwertigem Yb beträgt die Ionenradiendifferenz $\Delta R/R = 12\%$ für $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$, für $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ lässt sich dagegen ein $\Delta R/R$ von 21 % errechnen. Damit sollte dreiwertiges Yb in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ eine enorme Gitterspannung hervorrufen, während ein Wechsel in den zweiwertigen Zustand diese Spannung deutlich reduzieren würde. Mit dieser einfachen Abschätzung lässt sich bereits vermuten, dass die Verbindungen der $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe im Vergleich zu $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ deutlich niedrigere Yb-Oxidationsstufen aufweisen sollten. *Abbildung 3.9* zeigt, dass diese Annahme tatsächlich im Wesentlichen zutrifft. Beide Systeme treten in monoklinen Modifikationen auf, die ausschließlich Yb^{2+} -Ionen enthalten. In diesem Fall ist die Abnahme der Yb-Valenz, wie

in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, strukturbedingt und daher in beiden Systemen gleich groß. Unterschiede ergeben sich jedoch bei Betrachtung der tetragonalen Modifikationen. Während diese in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ eine mittlere RT-Valenz von 2,76 aufweisen, zeigt die tetragonale Verbindung in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ ($x = 0,90$) bei RT eine erniedrigte Valenz von 2,68. Da die kubische CaC_2 -IV-Struktur in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ bei RT nicht auftritt, lassen sich die Yb-Oxidationsstufen der kubischen Modifikationen in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ nicht mit entsprechenden Verbindungen in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ vergleichen. Es ist allerdings eindeutig, dass auch die kubischen Verbindungen in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ sehr niedrige Yb-Valenzen besitzen.

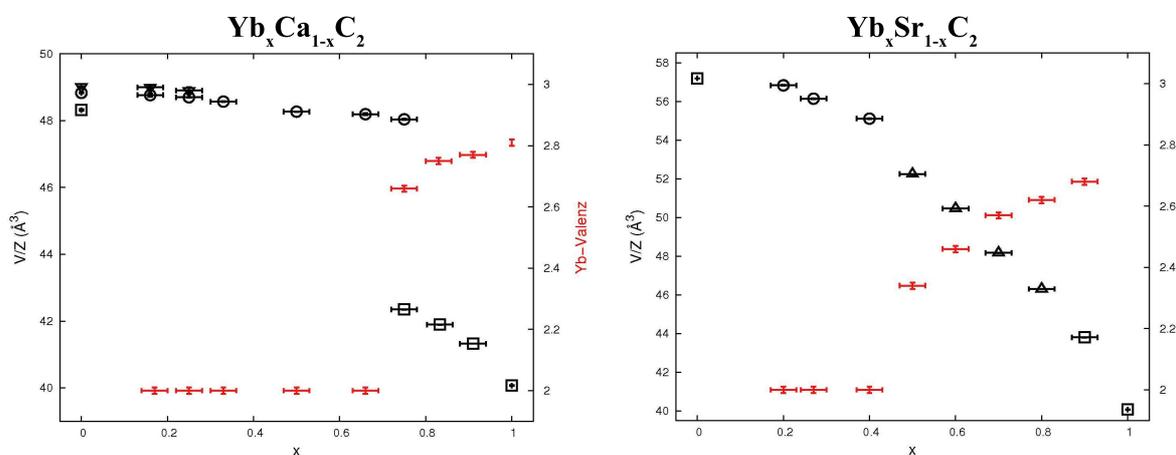


Abbildung 3.9: Vergleich von Volumina (schwarz) und Yb-Valenz (rot) in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ (links) und $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ (rechts). Die Modifikationen sind durch Symbole gekennzeichnet: CaC_2 -Typ (\square), ThC_2 -Typ (\circ), CaC_2 -III-Typ (∇) sowie CaC_2 -IV-Typ (Δ).

Aufgrund der fast identischen Ionenradien von Sr^{2+} und Eu^{2+} sollte man für die Mischkristallreihen $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ ein weitgehend ähnliches Verhalten erwarten. Tatsächlich zeigt sich aber, dass offensichtlich nicht nur der Ionenradius, sondern auch der **Kationentyp** eine Rolle bei der Beeinflussung der Yb-Valenz spielt. Während nämlich Sr^{2+} als Erdalkaliation eine abgeschlossene Edelgaskonfiguration besitzt, weist Eu^{2+} als Lanthanoidkation im Grundzustand sieben ungepaarte f-Elektronen auf. Dieser Unterschied scheint bei der Beeinflussung der Yb-Valenz eine wichtige Rolle zu spielen, wie sich besonders deutlich durch einen Vergleich der kubischen Modifikationen erkennen lässt (*Abbildung 3.10*). Während diese in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ geringe Oxidationsstufen von 2,34–2,62

aufweisen, beträgt die Yb-Valenz in den kubischen Verbindungen der $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe trotz nahezu identischem Ionenradius ca. 2,90. Auch die Yb-Valenz der tetragonalen und monoklinen Verbindungen ist in $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ deutlich höher als in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$. Die halbgefüllte f-Schale des Eu^{2+} -Ions könnte daher als ein das Yb^{3+} -Ion stabilisierender Faktor angesehen werden.

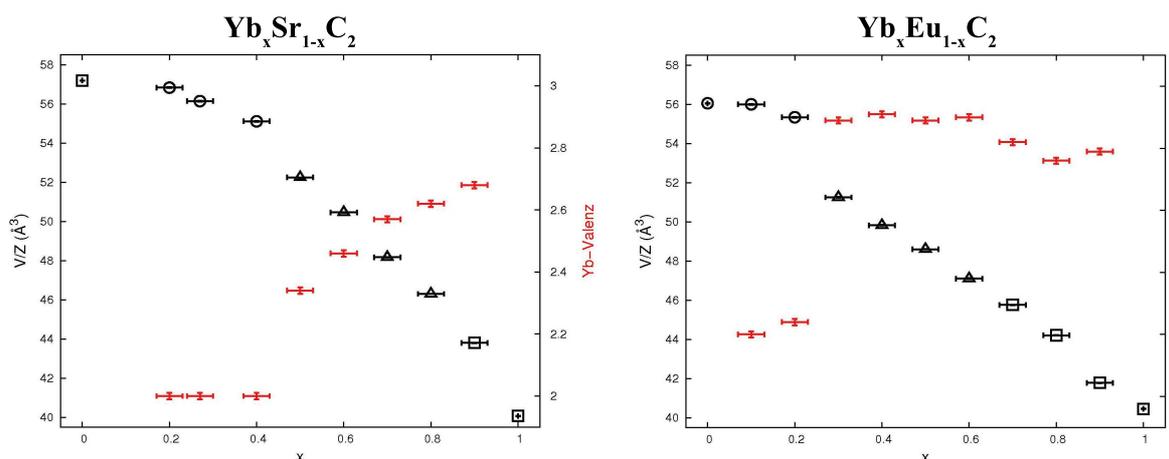


Abbildung 3.10: Vergleich von Volumina (schwarz) und Yb-Valenz (rot) in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ (links) und $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ (rechts). Die unterschiedlichen Modifikationen sind durch Symbole gekennzeichnet: CaC_2 -Typ (\square), ThC_2 -Typ (\circ) sowie CaC_2 -IV-Typ (\triangle).

3.2.5 Gitterspannung und Valenz

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten eine Vielzahl von unterschiedlichen Valenzeffekten aufgezeigt werden konnte, soll im letzten Kapitel dieses Ergebnisüberblicks der **Einfluß der verschiedenen Oxidationsstufen auf die Gitterspannung** in den dargestellten Mischkristallsystemen verdeutlicht werden.

Für die Größe der Gitterspannung ist, wie in Abschnitt 1.4 erläutert wurde, die Ionenradiendifferenz der beiden Kationen sowie die Zusammensetzung x entscheidend. Nur für eine konstante Oxidationsstufe der Kationen sollte man daher den üblichen, Gauss-förmigen Verlauf der Spannungsenergien E_S erwarten können. Kommt es dagegen innerhalb der Mischkristallreihe zu einem Wechsel der Ln-Oxidationsstufe und damit zu einer Änderung

der Ionenradiendifferenz, so sollte sich eine deutliche Abweichung der Spannungsenergien vom üblichen Verlauf ergeben.

Für alle dargestellten Mischkristallreihen konnten die Spannungsenergien der unterschiedlichen Verbindungen durch DSC- oder DTA-Untersuchungen nach *Gleichung 1.5* ermittelt werden. Bei einigen Verbindungen ließ sich jedoch keine Übergangswärme bestimmen, da entweder die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr gering oder aber die zu ermittelnde Übergangswärme zu klein war, um eine Analyse der Peakfläche zu ermöglichen. Im Falle der schon bei RT kubischen Verbindungen lag die Phasenübergangstemperatur zudem unterhalb von 298 K. Auch für diese Verbindungen konnten somit keine Enthalpien ermittelt werden. Daher sind nicht alle dargestellten Zusammensetzungen x in den E_s - x -Diagrammen vertreten. Die wesentlichen Effekte lassen sich dennoch deutlich erkennen.

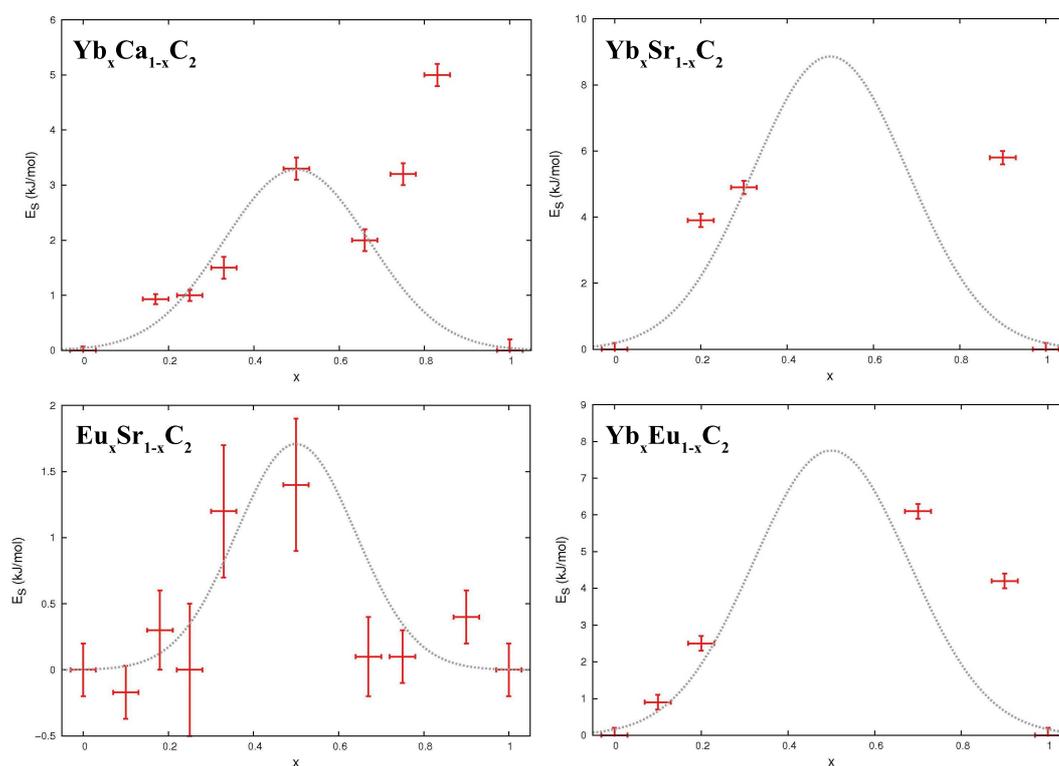


Abbildung 3.11: Spannungsenergien E_s der dargestellten Mischkristallverbindungen als Funktion der Zusammensetzung x . Die abgeschätzten, gestrichelten Gauss-Kurven beschreiben den Verlauf der Spannungsenergien im Falle einer konstanten Yb-Valenz.

Als einführendes Beispiel ist das System $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ gut geeignet. Da alle monoklinen Verbindungen mit $x \leq 0,67$ eine konstante zweiwertige Yb-Valenz aufweisen, sollte sich für diese Verbindungen der nach *McColm* übliche Verlauf der Spannungsenergien E_S ergeben. *Abbildung 3.11* zeigt, dass die Spannungsenergien der monoklinen Verbindungen tatsächlich einer Gaussfunktion folgen, dessen Maximum bei $x = 0,5$ erreicht ist. Wie aufgrund der geringen Ionenradiendifferenz von Yb^{2+} und Ca^{2+} ($\Delta R/R = 2\%$) zu erwarten ist, sind die Spannungsenergien mit einem Maximum von 3,3 kJ/mol sehr niedrig (für einen genauen Größenordnungsvergleich siehe Abschnitt 4.2.1.5). Mit dem Auftreten der tetragonalen Phase für $x \geq 0,75$ kommt es jedoch zu einem starken Anstieg der Spannungsenergien, die nun eklatant von der Gausskurve der monoklinen Verbindungen abweichen. Hier zeigt sich damit das Vorhandensein von Yb^{3+} -Ionen, die eine größere Ionenradiendifferenz und damit einen Anstieg der Spannung hervorrufen.

Ein solches Verhalten lässt sich folgerichtig für $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ nicht beobachten. Da hier über den gesamten Zusammensetzungsbereich eine konstante Eu-Valenz von 2,0 vorliegt, folgen alle Verbindungen einer Gausskurve. Die Spannungsenergien sind hier mit einem Maximum von 1,4 kJ/mol noch geringer, was die minimale Ionenradiendifferenz von $\Delta R/R = 1\%$ hervorragend widerspiegelt.

In $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ liegen dagegen selbst im Falle von zweiwertigem Yb große Ionenradiendifferenzen von 10 % und 9 % vor. Die monoklinen Verbindungen dieser Systeme, die Yb-Valenzen von 2,0 bzw. 2,25 aufweisen, besitzen dementsprechend bereits sehr hohe Spannungsenergien von 3-5 kJ/mol, obwohl sie mit $0,1 \leq x \leq 0,3$ nur eine sehr geringe Mischung der Kationenlage aufweisen. Schätzt man auch hier anhand der beobachteten Spannungsenergien der monoklinen Verbindungen einen gaussförmigen Verlauf ab, so fällt erneut eine starke Abweichung der tetragonalen Verbindungen von diesen Gauss-Kurven auf. Auch in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ spiegelt sich damit die strukturabhängige Yb-Valenz in den Spannungsenergien der monoklinen und tetragonalen Modifikationen eindeutig wider.

4 Ergebnisdetails und Diskussion

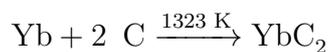
4.1 Valenzeffekte in YbC_2

Obwohl die Verbindung YbC_2 schon seit 1958 bekannt ist, konnte die Forschung bislang kein in sich konsistentes Bild des YbC_2 zeichnen (siehe Abschnitt 1.1). Insgesamt existieren nur wenige Arbeiten, die sich mit der Valenz des Yb in dieser Verbindung beschäftigen. Die Aussagen der unterschiedlichen Autoren weichen zudem deutlich voneinander ab, konstante Gemischtvalenz und Valenzfluktuation stehen sich dabei als unterschiedliche Modelle gegenüber. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, den Valenzzustand des Yb in YbC_2 eindeutig zu klären. Da die Magnetisierung in der Literatur bisher als nahezu einzige Methode zur Valenzbestimmung verwendet wurde, sollte das Methodenspektrum in dieser Arbeit deutlich erweitert werden. Die XANES-Spektroskopie wurde daher als besonders aussagekräftige Methode zur Valenzbestimmung verwendet, ferner sollte die elektrische Leitfähigkeit der Verbindung indirekte Hinweise auf den Valenzzustand liefern.

4.1.1 Synthese und Kristallstruktur

Die Synthese erfolgte, wie in der Literatur [1, 10] beschrieben, direkt aus den Elementen. Dazu wurde hochreines Yb-Metall mit Graphitpulver vermischt und in einer Ta-Ampulle auf 1323 K (1050 °C) erhitzt. Da die verwendete Synthesetemperatur den Schmelzpunkt des Yb-Metalls von 1092 K übersteigt, findet die Reaktion in der Metallschmelze statt. Daher konnte eine verhältnismäßig kurze Reaktionszeit von 24 h gewählt werden. Details

der Synthese sind Kapitel 6 zu entnehmen. YbC_2 fällt stets als gold-glänzendes, mikrokristallines Pulver an. Die Bildung von Einkristallen konnte in keiner der durchgeführten Umsetzungen beobachtet werden.



Schema 4.1: Darstellung von YbC_2 aus den Elementen.

Anschließende Röntgenbeugungsuntersuchungen mit $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung sowie eine Neutronenbeugungsaufnahme bestätigen die in der Literatur [1,10,11,80] vielfach beschriebene Kristallstruktur des YbC_2 . Die Verbindung kristallisiert im CaC_2 -Strukturtyp ($I4/m\ m\ m$ (Nr. 139), $Z = 2$) und weist, im Vergleich zu den übrigen Lanthanoid-Dicarbiden, eine leichte Volumen-anomalie auf. Die durch Rietveldverfeinerung des Neutronendiffraktogramms erhaltenen kristallographischen Daten sind in *Tabelle 4.1* zu finden, *Abbildung 4.1* veranschaulicht graphisch die Güte der Verfeinerung.

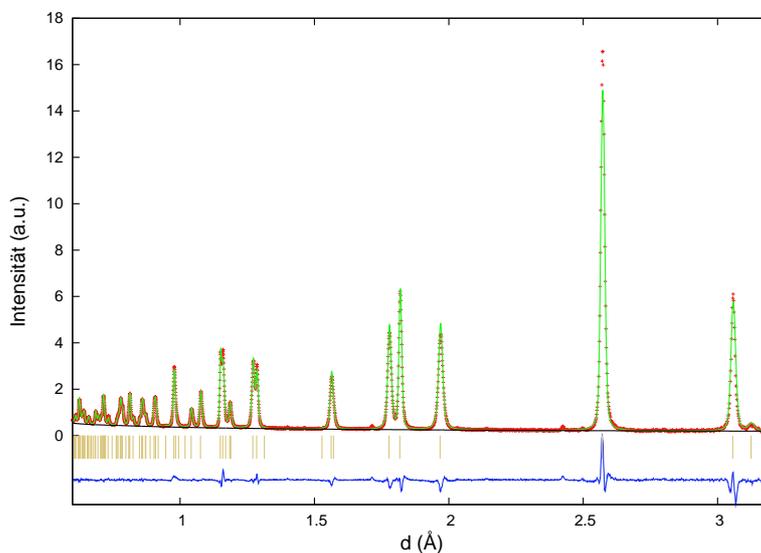


Abbildung 4.1: Rietveld-Verfeinerung von YbC_2 (POLARIS/ISIS, Neutronenstrahlung, TOF, C-Bank). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen (goldene, vertikale Striche).

Tabelle 4.1: Kristallographische Daten von YbC_2 bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Neutronen-TOF-Pulverdiffraktion, ISIS).

YbC_2			
Instrument	POLARIS Neutronenpulverdiffraktometer, ISIS		
Rechnerprogramm	GSAS		
Detektor-Bänke	A	E	C
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	40		
Verfeinerter Bereich (\AA)	$0,6 \leq d \leq 9,3$	$0,5 \leq d \leq 4,4$	$0,6 \leq d \leq 3,2$
R_p	0,0632	0,0625	0,0638
wR_p	0,0535	0,0393	0,0432
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2		
a (\AA)	3,63531(3)		
c (\AA)	6,11257(7)		
V (\AA^3)	80,780(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb (1,00)	0	0	0
C (1,00)	0	0	0,39522(5)
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb	0,0043(1)		
C	0,00672(9)		
Abstände (\AA)			
C–C	1,2810(5)		
Anzahl der Reflexe	104	156	92
R_b	0,0287	0,0168	0,0130

Sowohl die Gitterkonstanten als auch die C–C-Bindungslänge stimmen im Rahmen der Fehlergenauigkeit gut mit den Daten anderer Autoren überein [1, 10, 11, 80].

Aus dem normierten Volumen (V/Z) der Verbindung lässt sich der Valenzzustand des

Yb-Ions bereits in grober Näherung abschätzen, wenn man den Quotient der Ionenradien von Yb^{2+} ($R = 1,14 \text{ \AA}$, KZ = 8 [79]) und Yb^{3+} ($R = 0,99 \text{ \AA}$, KZ = 8 [79]) von 1,15 auf das Volumen überträgt. Eine rein dreiwertige Verbindung besäße, der Lanthanidenkontraktion folgend, ein theoretisches normiertes Volumen von $38,76 \text{ \AA}^3$. Mit dem Radienquotienten von 1,15 und dem tatsächlichen V/Z von $40,39 \text{ \AA}^3$ ergibt sich so eine mittlere Valenz von 2,68 für YbC_2 . Dass diese Abschätzung allerdings nur eine grobe Näherung darstellt, zeigt das Beispiel EuC_2 . Der Radienquotient beträgt hier 1,25 [79]. Aus dem tatsächlichen V/Z der rein zweiwertigen Verbindung und dem theoretischen Volumen für einen rein dreiwertigen Valenzzustand ergibt sich aber ein Volumenquotient von 1,28 [7]. Zellvolumen und Ionenradius lassen daher keine exakte Aussage über den Valenzzustand zu.

Auch der C–C-Abstand kann, wie in Abschnitt 1.3.1 erläutert, bereits zur qualitativen Abschätzung der Valenz genutzt werden. Mit $r(\text{C–C}) = 1,281 \text{ \AA}$ liegt YbC_2 im für dreiwertige Lanthanoid-Dicarbide typischen Bereich, daher sollte die Verbindung Leitungselektronen enthalten und müsste zumindest partiell dreiwertig sein.

Bei genauer Betrachtung des Neutronendiffraktogramms (*Abbildung 4.1*) fällt auf, dass die Verbindung nicht vollständig phasenrein vorliegt. In diesem Fall ist eine minimale Menge an YbO vorhanden, die allerdings im Allgemeinen vernachlässigt werden kann. Weitaus häufiger ließ sich Yb_2O_3 als geringfügige Verunreinigung identifizieren. Dieser Sachverhalt zeigt, dass auch bei möglichst sorgfältigem Arbeiten unter Schutzgas eine minimale Kontamination mit Sauerstoff kaum vermieden werden kann.

4.1.2 Magnetismus und Widerstand

Die unterschiedlichen Ergebnisse von Magnetisierungsmessungen diverser Autoren (siehe Abschnitt 1.1) legten zunächst eine Überprüfung der magnetischen Eigenschaften von YbC_2 nahe. Dazu wurde die Magnetisierung einer pulverförmigen YbC_2 -Probe in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Freimuth (2. Physikalisches Institut, Universität zu Köln) mit einem VSM-Magnetometer gemessen. Die erhaltene Molsuszeptibilität der Probe als Funktion der Temperatur zeigt *Abbildung 4.2*.

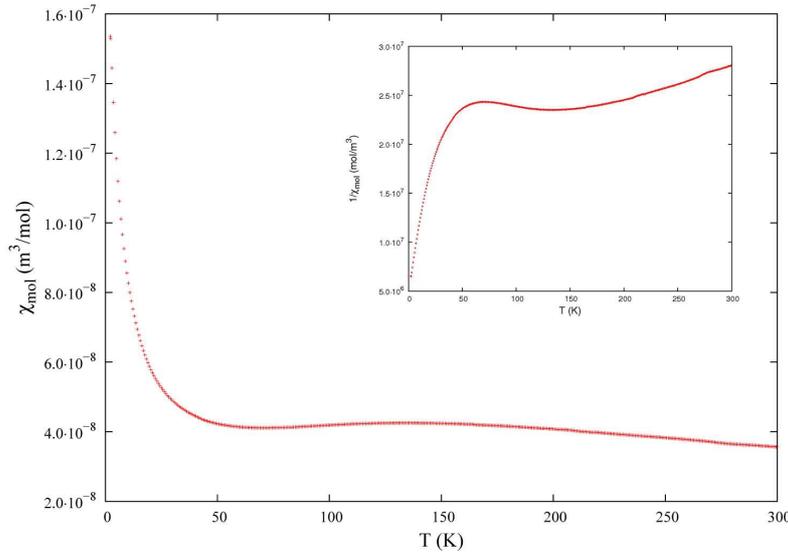


Abbildung 4.2: Molsuszeptibilität χ_{mol} von YbC_2 als Funktion der Temperatur. Im Inset ist zusätzlich die inverse Molsuszeptibilität χ_{mol}^{-1} dargestellt.

Die erhaltene Suszeptibilität ist um etwa zwei Größenordnungen kleiner, als es für rein dreiwertiges Yb zu erwarten wäre. Zudem zeigt die inverse Suszeptibilität (Inset in *Abbildung 4.2*) deutlich, dass kein Curie-Weiss-Verhalten vorliegt. Diese Ergebnisse widersprechen damit den früheren Messungen von *Vickery et al.* [3] und *Atoji* [11].

Auffällig ist dagegen ein lokales Maximum von χ_m bei etwa 150 K. Ähnliche Maxima wurden bei Yb-Verbindungen gefunden, in denen sich das Yb-Ion in einem valenzfluktierenden Zustand befindet, so z.B. in YbCuGa [31]. Tatsächlich berichteten *Sales und Wohllleben* schon in den 1970er Jahren auch für YbC_2 von einem solchen Maximum, sie bezeichneten die Verbindung daher als valenzfluktierend. Unsere Messung legt also nahe, dass es sich bei YbC_2 tatsächlich um eine valenzfluktierende Verbindung handelt. Um diese Vermutung quantitativ zu stützen, wurde im Folgenden versucht, die experimentell beobachtete Suszeptibilität mit dem von *Sales und Wohllleben* entwickelten ICF-Modell (siehe Abschnitt 1.2) theoretisch zu beschreiben. Valenzfluktierende Verbindungen sollen bei tiefen Temperaturen keinen starken Anstieg von χ_m zeigen, da die zeitliche Fluktuation eine Ausrichtung der Momente verhindert. Der experimentell beobachtete Anstieg muss daher durch eine paramagnetische Verunreinigung von Yb^{3+} verursacht sein und entsprechend beschrieben werden. Diese Vorgehensweise ist durchaus üblich und findet

sich in diversen Publikationen [29, 31, 34, 35]. Die theoretische Suszeptibilität ergab sich damit durch Addition eines ICF-Probenanteils (siehe *Gleichung 1.3*), eines paramagnetischen Curie-Weiss-Terms sowie eines diamagnetischen Korrekturterms χ_0 . Durch Variation der Parameter ΔE , T_{sf} , n_V und χ_0 wurde diese schließlich an die experimentellen Daten angepasst, wobei n_V den prozentualen Anteil der Yb^{3+} -Verunreinigung beschreibt. Das Ergebnis der Anpassung zeigt *Abbildung 4.3*, die ermittelten Parameter sind *Tabelle 4.2* zu entnehmen.

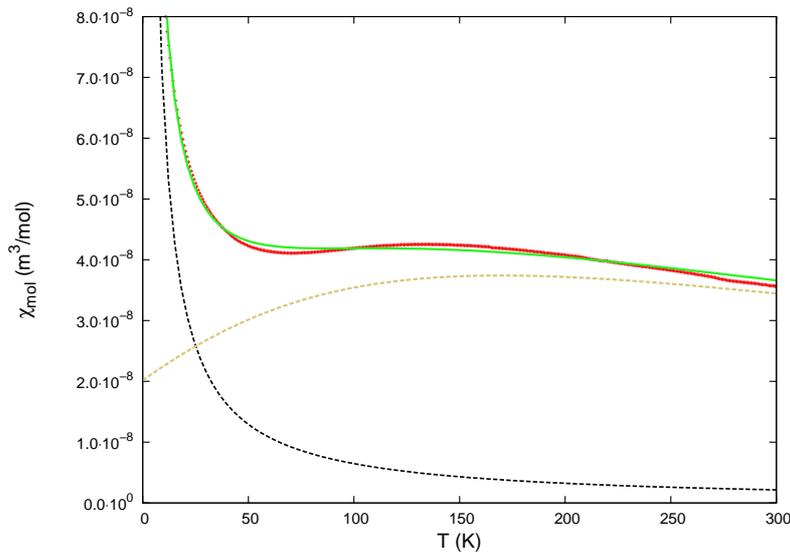


Abbildung 4.3: ICF-Anpassung der Molsuszeptibilität von YbC_2 . Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), die berechnete Gesamt-Suszeptibilität (grüne Linie), die Proben-Suszeptibilität (goldene, gestrichelte Linie) sowie χ_{mol} der Yb^{3+} -Verunreinigung (schwarze, gestrichelte Linie).

Tabelle 4.2: Parameter der ICF-Anpassung von YbC_2 im Vergleich mit [13].

Parameter	diese Arbeit	Sales und Wohleben [13]
$\Delta E/k_B$ (K)	-780 ± 19	-550 ± 50
T_{sf} (K)	211 ± 6	100 ± 20
n_V (%)	$2 \pm 0,1$	1
χ_0 (m^3/mol)	$(5,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-9}$	—

Es ist klar zu sehen, dass die Anpassung nicht perfekt gelingt. Vor allem das Suszeptibilitätsmaximum bei 150 K lässt sich nicht ganz exakt simulieren. Vergleicht man die erhaltenen Parameter mit den Ergebnissen von *Sales und Wohllleben*, so lässt sich zwar eine deutliche Abweichung erkennen, die Größenordnung ist jedoch die Gleiche. In beiden Fällen liegt der zweiwertige Valenzzustand energetisch niedriger als der dreiwertige (negatives ΔE), daher sollte man nach dem ICF-Modell eine temperaturabhängige Yb-Valenz erwarten, die mit sinkender Temperatur abnimmt. Setzt man die Größen ΔE und T_{sf} in *Gleichung 1.4* ein, so ergibt sich die in *Abbildung 4.4* dargestellte theoretische Vorhersage für $2 + v(T)$.

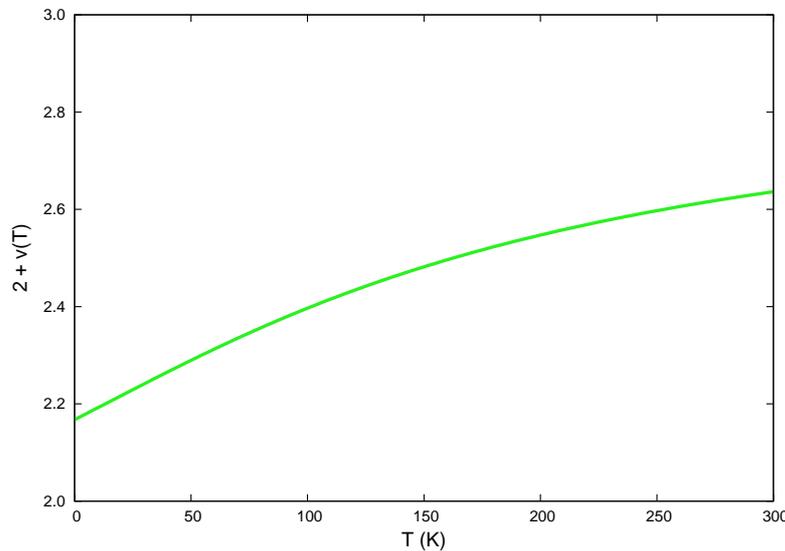


Abbildung 4.4: Theoretische temperaturabhängige Valenz von Yb in YbC_2 nach dem ICF-Modell (verwendete Parameter aus *Tabelle 4.2*).

Die Valenz sollte also mit sinkender Temperatur stark abnehmen. Für $T = 298$ K sagt das Modell eine mittlere Oxidationsstufe von 2,64 voraus, ein Wert, der mit den Abschätzungen aus Zellvolumen und C–C-Abstand gut übereinstimmt. Ob die Vorhersagen des Modells allerdings tatsächlich die Realität richtig beschreiben, sollte mit Hilfe einer weiteren, möglichst direkten Methode bestätigt werden. Hier bot sich vor allem die temperaturabhängige XANES-Spektroskopie an (siehe Abschnitt 4.1.1.4).

Auch der elektrische Widerstand von YbC_2 , der ebenfalls in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Freimuth gemessen werden konnte, zeigt ein ungewöhnliches Verhalten. Mit

$10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ist der spezifische Widerstand um zwei Größenordnungen größer als der der übrigen LnC_2 [2], wobei er sich aber immer noch im elektrisch leitenden Bereich bewegt. Die Charakteristik ist dagegen für einen elektrischen Leiter völlig untypisch (*Abbildung 4.5*). Der spezifische Widerstand von YbC_2 nimmt mit steigender Temperatur ab, ein Verhalten das eigentlich bei Halbleitern beobachtet wird. Zusätzlich weist die Kurve bei etwa 125 K ein schwaches, lokales Maximum auf und zeigt damit eine gewisse Ähnlichkeit zur magnetischen Suszeptibilität.

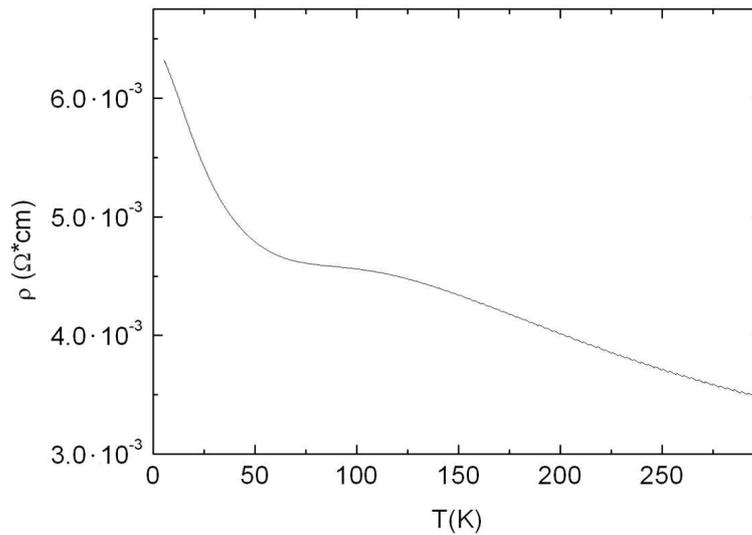


Abbildung 4.5: Spezifischer Widerstand von YbC_2 als Funktion der Temperatur.

Eine mögliche Erklärung für das komplementäre Verhalten von Größenordnung und Charakteristik ist in der, aus der Suszeptibilität vorhergesagten, Temperaturabhängigkeit der Yb-Valenz zu suchen. Mit steigendem Yb^{3+} -Anteil sollte auch die Zahl der Leitungselektronen ansteigen. Der Widerstand müsste daher mit steigender Temperatur sinken, wenn sich die Valenz mit steigender Temperatur zunehmend zum dreiwertigen Zustand hin verschiebt. Das lokale Maximum ist jedoch auch mit dieser Annahme nicht zu erklären.

Obwohl sowohl die Magnetisierung als auch der elektrische Widerstand von YbC_2 eine stark temperaturabhängige Valenz des Yb-Ions nahelegen, konnten andere Messmethoden diese Voraussagen nicht bestätigen. Die Ergebnisse dieser Messungen sollen in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden.

4.1.3 Temperaturabhängige Strukturanalyse

Zur Überprüfung der Vorhersagen des ICF-Modells boten sich temperaturabhängige Neutronenbeugungsuntersuchungen aus zweierlei Gründen besonders an. Zum Einen sollte man, bei einem Absinken der Yb-Oxidationsstufe zu tiefen Temperaturen hin, einen deutlichen Anstieg des Zellvolumens beobachten können, der durch die Rietveld-Verfeinerung von Neutronendiffraktogrammen eindeutig erkannt werden müsste. Von einer solchen „negativen thermischen Ausdehnung“ des YbC_2 berichtet *Wandner* bereits 2007 in seiner Dissertation. Es wurde jedoch anschließend keine Bestätigungsmessung durchgeführt, um einen Messfehler auszuschließen [10]. Zum Anderen können auch die aus der Verfeinerung erhaltenen C–C-Abstände zur Bestätigung herangezogen werden. Die Erniedrigung der Yb-Valenz sollte in diesem Fall zu einer deutlichen Verkürzung der C–C-Bindungslängen führen (siehe Abschnitt 1.3.1). Da sich die Position des Kohlenstoffatoms in Röntgenbeugungsexperimenten aufgrund der zu unterschiedlichen Atom-Formfaktoren von Yb und C nicht hinreichend genau ermitteln lässt, war die Neutronenbeugung hier das Mittel der Wahl.

An der POLARIS-Beamline der Neutronen-Spallationsquelle ISIS wurden daher 4,5 g YbC_2 im Temperaturbereich von 5–100 K neutronendiffraktometrisch untersucht, wobei Temperaturschritte von 5 K verwendet wurden. Die Rietveld-Verfeinerungen der erhaltenen Neutronendiffraktogramme zeigen, dass YbC_2 auch bei sehr tiefen Temperaturen im CaC_2 -Typ kristallisiert und keine Phasenumwandlung durchläuft. Das Zellvolumen nimmt dabei stetig ab, ein Volumenanstieg hin zu tiefen Temperaturen konnte nicht beobachtet werden (*Abbildung 4.6*). Auch die ermittelten C–C-Bindungslängen stützen die Aussagen der ICF-Anpassung nicht. Über den gesamten Temperaturbereich konnte keine signifikante Änderung des C–C-Abstandes ermittelt werden (*Abbildung 4.6*). Verfeinerungsdetails ausgewählter Messpunkte finden sich in Anhang A.1.

Die temperaturabhängige Neutronendiffraktion deutet daher auf eine weitestgehend konstante Valenz des Yb-Ions in YbC_2 hin, womit die Ergebnisse im Widerspruch zu den Schlussfolgerungen aus Magnetisierungs- und Widerstandsmessungen stehen. Endgültige Klarheit sollte daher die XANES-Spektroskopie bringen.

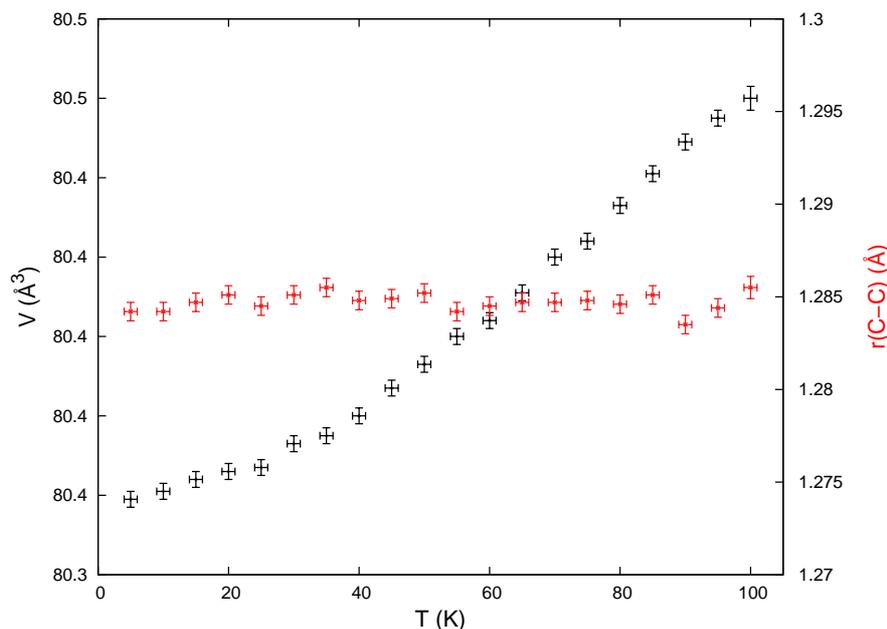


Abbildung 4.6: Zellvolumen (schwarz) und C–C-Abstand (rot) von YbC_2 als Funktion der Temperatur, ermittelt aus Neutronenbeugungsdaten.

4.1.4 XANES-Spektroskopie

Zur eindeutigen Klärung der Yb-Valenz wurden sowohl hochaufgelöste XANES-Spektren (HERFD) als auch TFY-Spektren in Standardauflösung am ESRF in Grenoble aufgenommen. Messungen von 15–300 K dienten dabei der Überprüfung des ICF-Modells, zusätzlich wurden aber auch Spektren im Temperaturbereich von 300–1123 K registriert. Diese Messungen bei hohen Temperaturen dienten zur Klärung einer Fragestellung, die 2007 durch *Wandner* aufgeworfen wurde. *Wandner* konnte durch temperaturabhängige Synchrotron-Pulverdiffraktometrie an YbC_2 einen enormen Volumensprung ($\Delta V/V = 16\%$) beobachten, der bei der Phasenumwandlung vom CaC_2 -Typ in die kubische Hochtemperaturphase auftritt ($T_{Ph} = 1023\text{ K}$) [10]. Diese Volumenänderung ist für Metalldicarbide ungewöhnlich hoch, liegt sie doch für EaC_2 oder LnC_2 üblicherweise bei 1–3% [15, 42, 43, 81]. Eine mögliche Ursache für diesen ungewöhnlichen Effekt könnte eine Valenzänderung des Yb-Ions hin zum zweiwertigen Zustand sein, die XANES-Spektroskopie sollte daher in dieser Arbeit zur Bestätigung dieses Valenzwechsels verwendet werden.

Messungen bei Raumtemperatur

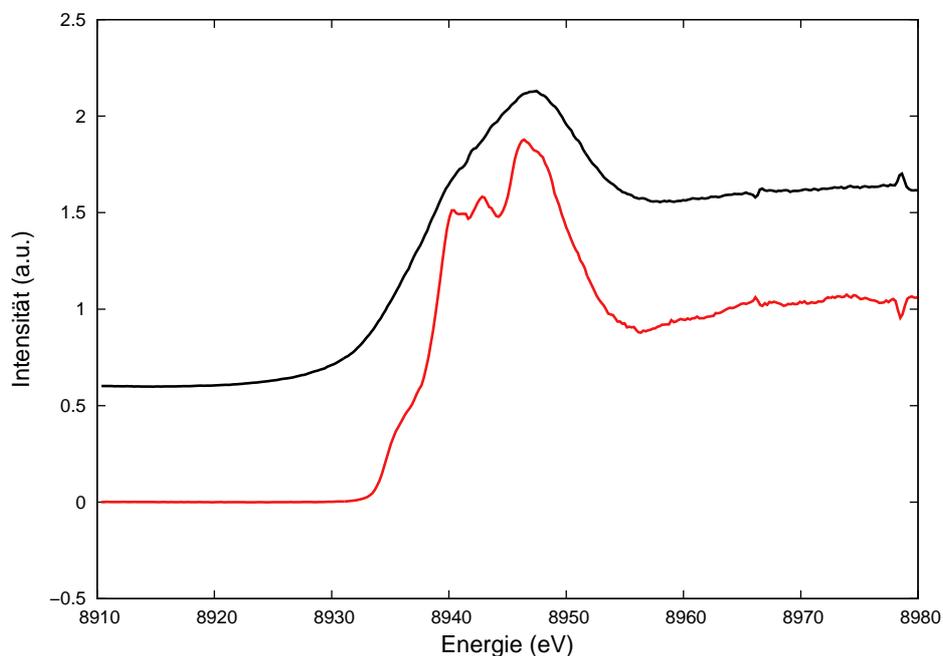


Abbildung 4.7: Hochaufgelöstes (HERFD) Yb-L_{III}-XANES-Spektrum von YbC₂ bei RT (rot) im Vergleich mit einem XANES-Spektrum in Standardauflösung (TFY, schwarz).

Die bei Raumtemperatur erhaltenen XANES-Spektren (*Abbildung 4.7*) zeigen eindrucksvoll, dass es sich bei YbC₂ tatsächlich um eine gemischvalente Verbindung handelt. Deutlich zu erkennen ist außerdem die wesentlich bessere Auflösung des HERFD-Spektrums, die sogar eine Feinstruktur der white lines erkennen lässt. Da bisher keine Veröffentlichungen zur Anwendung der HERFD-Methode auf Lanthanoidmetalle vorliegen, sind auch die Ursachen der Feinstruktur bislang nicht geklärt. Daher soll zunächst das konventionelle TFY-Spektrum zur Ermittlung der Yb-Valenz verwendet werden, das hochaufgelöste Spektrum wird im Anschluß daran diskutiert.

Das TFY-Spektrum weist eine intensive white line auf, deren Energiemaximum $E_{max} = 8947,3$ eV mit dem Maximum der white line von Yb₂O₃ übereinstimmt. Diese Linie kann daher dem dreiwertigen Zustand des Yb zugeordnet werden. Eine zufriedenstellende Least-Squares-Anpassung des Spektrums gelingt jedoch nur, wenn eine zweite

Gauss-Funktion berücksichtigt wird, deren Energiemaximum $E_{max} = 8941,4$ eV etwa 8 eV niedriger liegt als das Maximum der dreiwertigen Linie. Eine solche Verschiebung ist typisch für den zweiwertigen Valenzzustand des Yb (siehe Abschnitt 2.2.1), YbC_2 ist damit eine gemischtvalente Verbindung. Die Auswertung der Peakflächen A ergibt eine mittlere Valenz von 2,81. Die Least-Squares-Anpassung des Spektrums zeigt *Abbildung 4.8*, alle verwendeten Parameter sind *Tabelle 4.3* zu entnehmen.

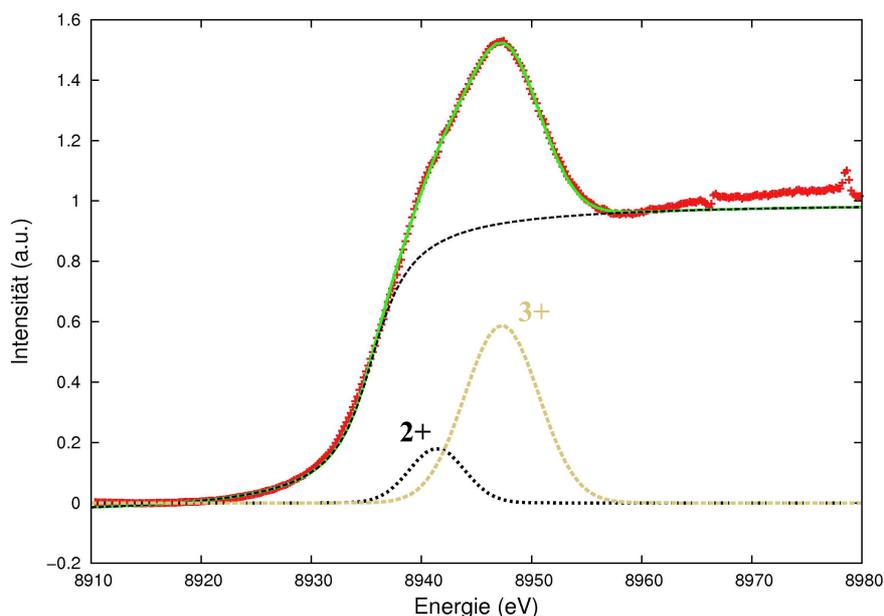


Abbildung 4.8: Least-Squares-Anpassung des TFY-XANES-Spektrums von YbC_2 . Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

Die Interpretation des HERFD-Spektrums ist deutlich komplexer. Der Vergleich des YbC_2 -Spektrums mit dem HERFD-Spektrum von Yb_2O_3 zeigt, dass auch bei Yb_2O_3 eine Aufspaltung der dreiwertigen white line vorliegt (*Abbildung 4.9*), sie setzt sich aus drei Linien zusammen. Spricht man dem dreiwertigen Zustand im YbC_2 ebenfalls drei Linien zu, so bleibt eine einzelne Linie für den zweiwertigen Zustand übrig. Der zweiwertige Zustand würde damit keine sichtbare Feinstruktur aufweisen. Dass diese Annahme sinnvoll ist, zeigen die Spektren diverser Mischkristallverbindungen dieser Arbeit (siehe

z. B. Abschnitt 4.2.1), die ausschließlich die Yb^{2+} -Linie aufweisen. Auch in diesen Spektren lässt sich im zweiwertigen Zustand keine Feinstruktur der white line erkennen. Eine Erklärung für die unterschiedlichen Aufspaltungen von Yb^{2+} - und Yb^{3+} -Linie kann hier allerdings nicht gegeben werden.

Ein weiterer Unterschied zum TFY-Spektrum lässt sich im Bereich der Vorkante erkennen. Yb_2O_3 weist hier eine zusätzliche, intensitätsschwache white line auf, die in der Literatur einem $2p \rightarrow 4f$ -Übergang zugeordnet wird [70]. Bei YbC_2 dagegen lässt sich eine Schulter in der Absorptionskante erkennen. Diese Schulter lässt sich als zusätzliche, durch den zweiwertigen Valenzzustand hervorgerufene Absorptionskante interpretieren. Tatsächlich liefert die graphische Anpassung mit einer zweiten Arcustangens-Funktion die besten Ergebnisse (*Abbildung 4.10*).

Auch die Auswertung der Peakflächen im HERFD-Spektrum führt zu einer mittleren Yb-Valenz von 2,81. Die Zuordnung der einzelnen Linien zu den beiden Oxidationsstufen scheint damit offensichtlich korrekt zu sein. Details der Auswertung sind in *Tabelle 4.3* aufgeführt.

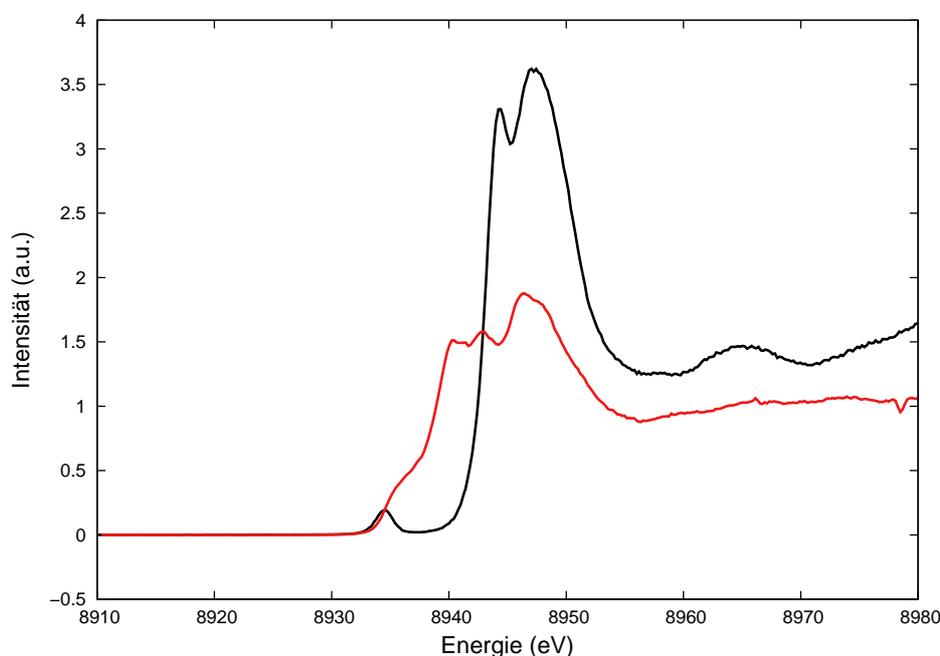


Abbildung 4.9: Hochaufgelöstes (HERFD) Yb-L_{III}-XANES-Spektrum von YbC_2 bei RT (rot) im Vergleich mit Yb_2O_3 (schwarz).

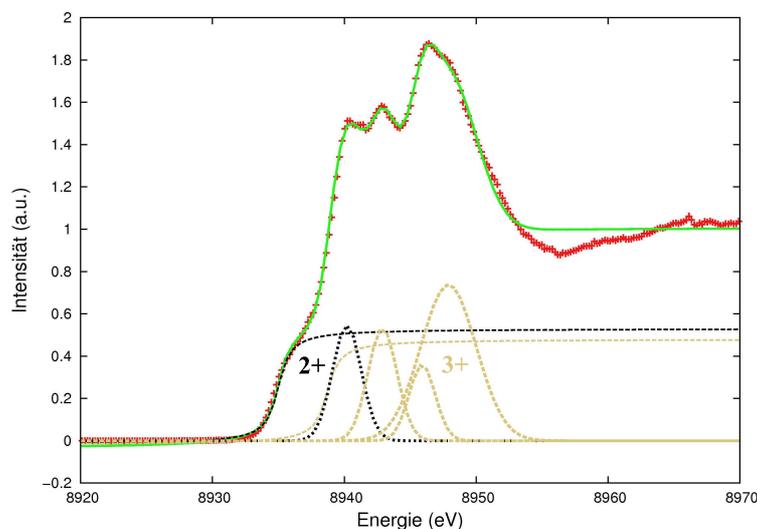


Abbildung 4.10: Least-Squares-Anpassung des HERFD-XANES-Spektrums von YbC_2 bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

Tabelle 4.3: Auswertungsparameter der Least-Squares-Anpassung des TFY- und des HERFD-Spektrums von YbC_2 bei RT.

Funktion		E_{max} (eV)	A (a. u.)	FWHM (eV)	Valenz
TFY-Methode					
Kante	atan	8935,5	1,05	2,68	2,81
Yb^{2+}	gauss	8941,4	1,13	2,50	
Yb^{3+}	gauss	8947,3	4,96	3,36	
HERFD-Methode					
Kante	atan	8935,0	0,55	0,70	2,81
	atan	8938,7	0,50	0,50	
Yb^{2+}	gauss	8940,2	1,50	1,10	
Yb^{3+}	gauss	8942,9	1,47	1,10	
	gauss	8945,9	0,90	1,00	
	gauss	8947,9	3,88	2,10	

Messungen bei tiefen Temperaturen (15–300 K)

Die Vorhersagen des ICF-Modells konnten durch temperaturabhängige XANES-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen nicht bestätigt werden. Die Spektren zeigen keinerlei Änderung der Yb-Valenz bis hin zu einer Minimaltemperatur von 15 K (*Abbildung 4.11*). Das ICF-Modell sagt in diesem Temperaturbereich dagegen eine drastische Abnahme der Oxidationsstufe voraus. Die Anpassungsergebnisse ausgewählter Messpunkte sind in Anhang B.1 zu finden.

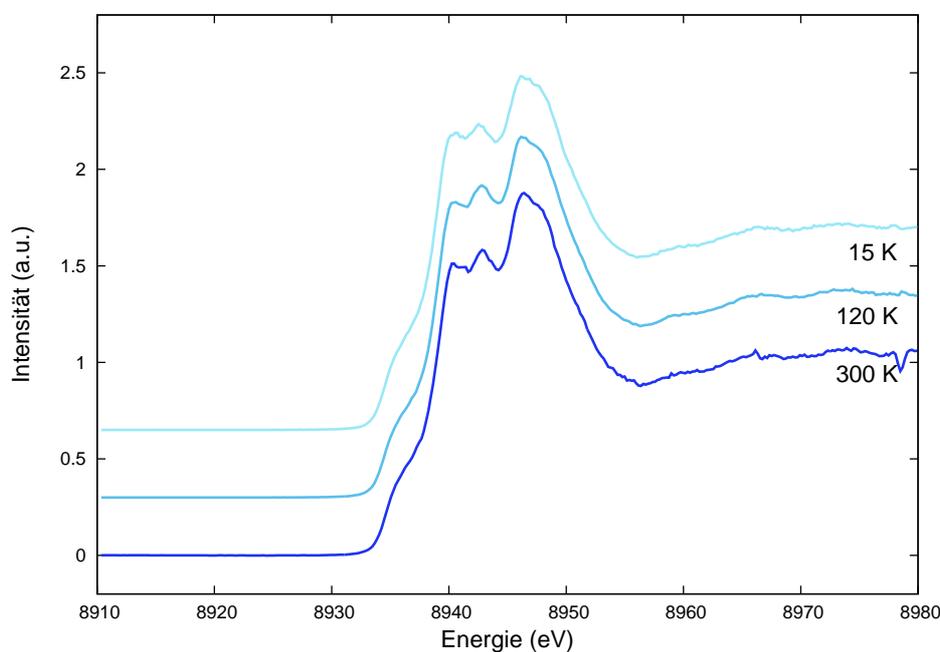


Abbildung 4.11: Hochaufgelöste (HERFD) Yb-L_{III}-XANES-Spektren von YbC₂ bei tiefen Temperaturen.

Die Messungen wurden in Temperaturschritten von 30 K durchgeführt. Die jeweilige Zieltemperatur wurde dabei in einem Zeitraum von 30 min erreicht, die anschließende Messung dauerte 20 min. Kinetische Effekte sollten daher weitestgehend auszuschließen sein. Die durchgeführte ICF-Anpassung kann daher durch die XANES-Spektroskopie nicht bestätigt werden.

Messungen bei hohen Temperaturen (300–1123 K)

Die Ergebnisse der Hochtemperatur-XANES-Spektroskopie zeigen, dass der von *Wandner* beobachtete Volumensprung beim Wechsel in die Hochtemperaturmodifikation von YbC_2 nicht mit einem Valenzwechsel erklärt werden kann. Die Spektren zeigen bis zu einer Maximaltemperatur von 1123 K keinen Wechsel der Yb-Valenz, obwohl die erwähnte Phasenumwandlung schon bei 1023 K stattfindet (*Abbildung 4.12*). YbC_2 kristallisiert daher bei der verwendeten Maximaltemperatur von 1123 K in der kubischen Hochtemperaturphase, aber die Valenz bleibt unverändert. Die Anpassungsergebnisse ausgewählter Messpunkte sind Anhang B.1 zu entnehmen.

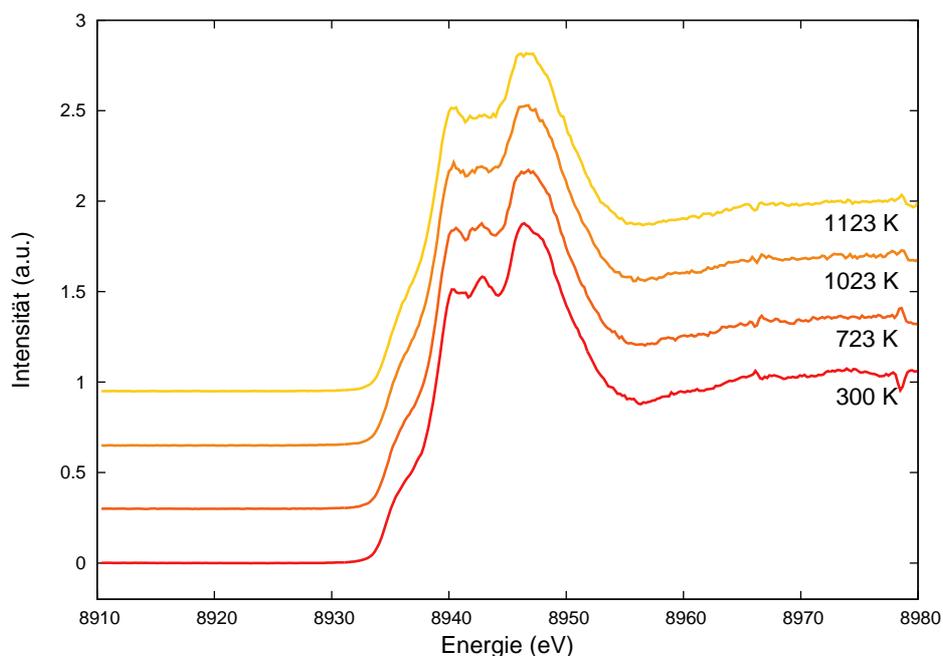


Abbildung 4.12: Hochaufgelöste (HERFD) Yb- L_{III} -XANES-Spektren von YbC_2 bei hohen Temperaturen.

Die Hochtemperaturmessungen wurden in Temperaturschritten von 50 K durchgeführt. Dabei wurde die Probe in 15 min auf die jeweilige Zieltemperatur erhitzt und anschließend 20 min lang gemessen. Da die Umwandlung in die kubische Hochtemperaturphase sehr schnell verläuft [10], können kinetische Effekte hier ebenfalls ausgeschlossen werden.

4.1.5 Resümee

XANES-spektroskopische Untersuchungen zeigen eindeutig, dass es sich bei YbC_2 um eine gemischtvalente Verbindung mit einer mittleren Yb-Valenz von 2,81 handelt. Die Valenz bleibt über einen großen Temperaturbereich von 15–1123 K konstant, es lässt sich also keinerlei Fluktuation beobachten. Das Verhalten des C–C-Abstands sowie des Zellvolumens bei Temperaturen von 5–100 K stehen im völligen Einklang mit diesem Befund.

Die Interpretation der magnetischen Suszeptibilität von YbC_2 steht einer konstanten Gemischtvalenz allerdings konträr gegenüber. Eine Anpassung der Daten nach dem ICF-Modell resultiert in einer stark temperaturabhängigen Yb-Valenz ($\Delta E/k_B = -770$ K), die jedoch spektroskopisch nicht beobachtet werden konnte. Die spektroskopischen Befunde ließen sich nach dem ICF-Modell nur durch eine sehr geringe Energiedifferenz ($|\Delta E/k_B| \leq 300$ K), im Idealfall durch eine Entartung der beiden Zustände ($\Delta E/k_B = 0$ K) beschreiben. Zumindest die Größenordnung der Suszeptibilität lässt sich für einen solchen Fall korrekt anpassen, wenn man von einer starken Hybridisierung von Leitungsband und 4f-Niveaus ausgeht ($T_{sf} = 700$ K) und nur eine geringe Energiedifferenz zulässt ($\Delta E/k_B = -300$ K). Die Yb-Valenz ist in diesem Fall nur schwach temperaturabhängig (*Abbildung 4.14*) und weist bei Raumtemperatur mit $2+v(T) = 2,85$ die korrekte Größenordnung auf. Das lokale Suszeptibilitäts-Maximum bei 150 K sowie der daraus resultierende Anstieg der Suszeptibilität für $T > 50$ K lässt sich allerdings mit diesen Annahmen nicht hinreichend beschreiben (*Abbildung 4.13*). Auch der elektrische Widerstand der Verbindung kann vor dem Hintergrund einer konstanten Gemischtvalenz nicht sinnvoll interpretiert werden.

Abschließend lässt sich sagen, dass den spektroskopischen und diffraktometrischen Ergebnissen nach unserer Ansicht die deutlich größere Aussagekraft zukommt. Die Interpretation von Magnetisierungs- und Widerstandsmessungen ist i. A. deutlich schwieriger. Die physikalischen Eigenschaften des YbC_2 sollten daher in Zukunft noch einmal gründlich untersucht werden, um ein geschlossenes Bild zu erhalten.

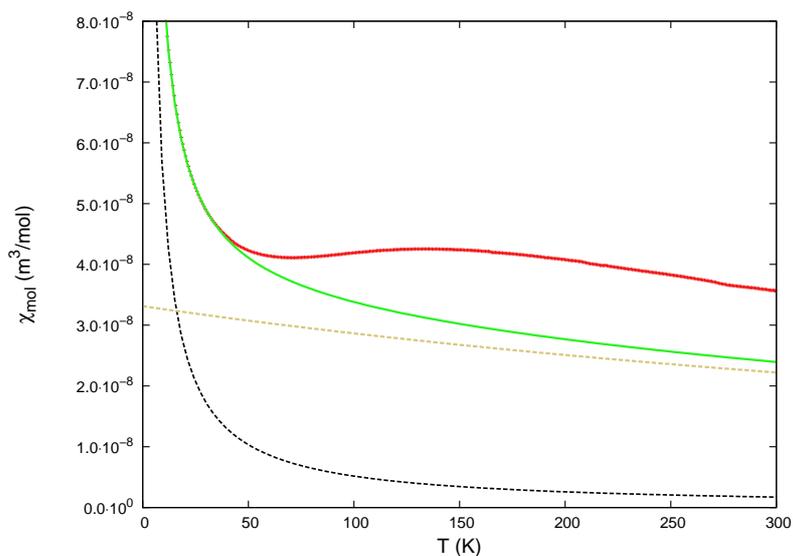


Abbildung 4.13: Alternative ICF-Anpassung der Molsuszeptibilität von YbC_2 für $\Delta E/k_B = -300$ K, $T_{sf} = 700$ K und $n_V = 0,016$. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), die berechnete Gesamt-Suszeptibilität (grüne Linie), die Proben-Suszeptibilität (goldene, gestrichelte Linie) sowie χ_{mol} der Yb^{3+} -Verunreinigung (schwarze, gestrichelte Linie).

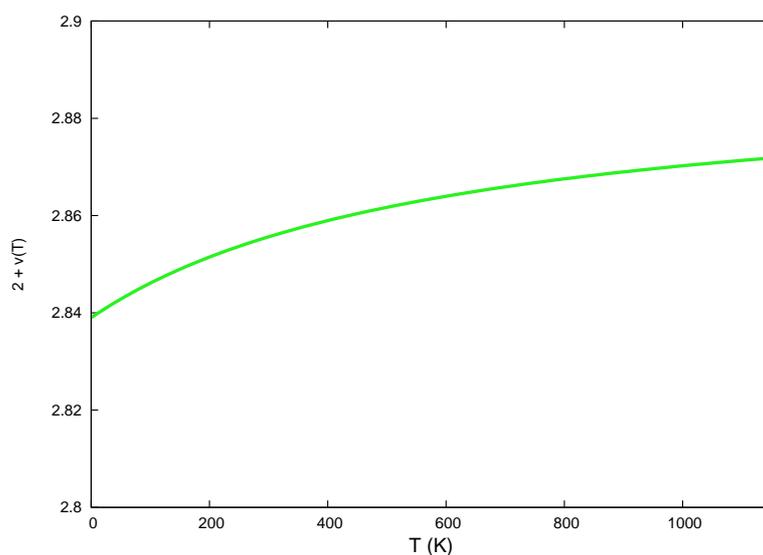


Abbildung 4.14: Theoretische temperaturabhängige Valenz von Yb in YbC_2 nach dem ICF-Modell (alternative Anpassung).

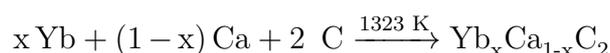
4.2 Valenzmanipulation durch Mischkristallbildung

4.2.1 $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$

4.2.1.1 Synthese und Kristallstruktur

Die Synthese der Mischkristallreihe $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ erfolgte auf der Grundlage der YbC_2 - bzw. CaC_2 -Darstellung. Die hochreinen Metalle Yb und Ca wurden dabei im gewünschten, stöchiometrischen Verhältnis x (mit $0 < x < 1$) mit Graphitpulver vermischt und in einer Ta-Ampulle auf 1323 K (1050 °C) erhitzt. Sowohl der Schmelzpunkt von Ca (1112 K) als auch von Yb-Metall (1092 K) wurde bei den gewählten Reaktionsbedingungen überschritten, eine Reaktionsdauer von 24 h war daher ausreichend. Details der Synthese sind Kapitel 6 zu entnehmen.

In allen durchgeführten Synthesen konnte eine vollständige Umsetzung der Ausgangsstoffe beobachtet werden, die Produktgemische enthielten keinerlei Metallspäne. Alle Verbindungen fielen als mikrokristalline Pulver an, ihre Farbe variierte je nach Zusammensetzung x von schwarz über rot-braun bis hin zu golden. Die Bildung von Einkristallen konnte in keiner der durchgeführten Umsetzungen beobachtet werden.



Schema 4.2: Darstellung von $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ aus den Elementen.

Die Struktur der dargestellten Verbindungen wurde anschließend mittels Synchrotron-Pulverdiffraktometrie am HASYLAB in Hamburg (Beamline B2) aufgeklärt. Die Verfeinerung der erhaltenen Diffraktogramme nach der Rietveld-Methode zeigt, dass die Dicarbide YbC_2 und CaC_2 tatsächlich eine lückenlose, heterotype Mischkristallreihe bilden (*Abbildung 4.15*). Für $x \geq 0,75$ kristallisiert das System im tetragonalen CaC_2 -Strukturtyp, welcher für YbC_2 die stabile Modifikation bei RT darstellt. Für $x \leq 0,75$ findet man dagegen den monoklinen ThC_2 -Strukturtyp, welcher für CaC_2 als stabile RT-Modifikation bekannt ist. Der monokline CaC_2 -III-Typ kommt schließlich für $x \leq 0,25$ als weitere Modifikation hinzu. Auch optisch unterscheiden sich die einzelnen Verbindungen

erheblich. Verbindungen mit $x > 0,75$ sind rot-braun bis golden, für $x < 0,75$ hingegen sind die Proben schwarz.

Es ist leicht zu sehen, dass die tetragonalen Verbindungen der Vegardschen Regel folgen, sie liegen annähernd auf einer Geraden zwischen den normierten Volumina der Endglieder. Die monoklinen Verbindungen dagegen weichen deutlich von dieser Regel ab, denn ihr Volumen ist sehr viel höher, als man es für eine einfache Mischung nach Vegard erwarten sollte. Besonders deutlich wird dieses Phänomen bei der Zusammensetzung $x = 0,75$, da hier tetragonale und monokline Phase bei RT koexistieren. Die Differenz der beiden Zellvolumina beträgt hier $5,69 \text{ \AA}^3$, was einer prozentualen Differenz $\Delta V_n/V_n$ von 12 % entspricht. Im Vergleich dazu liegt die Volumendifferenz bei reinem CaC_2 lediglich bei 1 %. Es ist daher anzunehmen, dass ein Valenzwechsel des Yb-Ions für diesen Volumenunterschied verantwortlich ist.

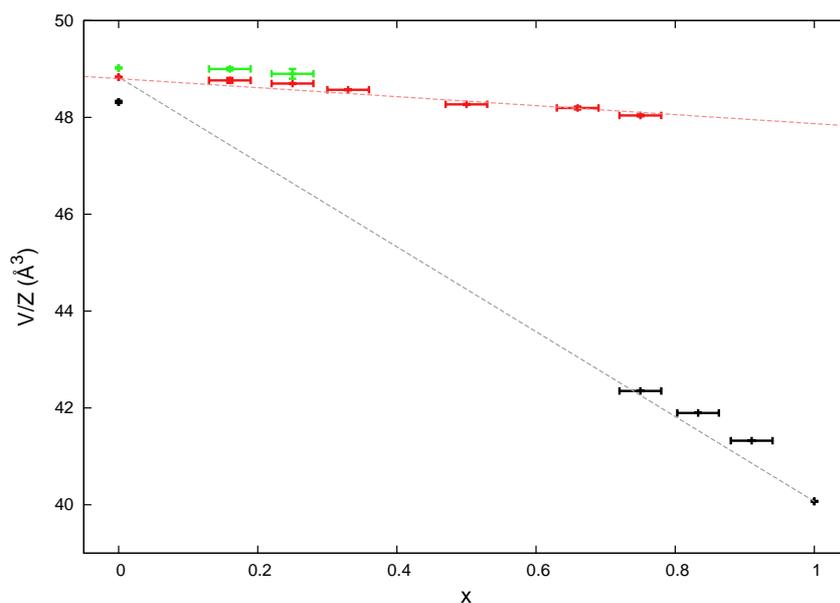


Abbildung 4.15: Normierte Zellvolumina V/Z der dargestellten Mischkristallverbindungen im System $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ als Funktion von x . Dargestellt sind Verbindungen im CaC_2 -Typ (schwarz), im ThC_2 -Typ (rot) sowie im CaC_2 -III-Typ (grün), das Volumen für $x = 0$ ist der Literatur entnommen [15]. Zusätzlich dargestellt sind die hypothetische Vegard-Gerade (grau, gestrichelt) sowie eine Ausgleichsgerade durch die monoklinen Modifikationen im ThC_2 -Typ (rot, gestrichelt).

Betrachtet man die monoklinen Verbindungen genauer, so lässt sich auch hier ein lineares Verhalten erkennen, wobei die Gerade im Vergleich zur Vegard-Geraden deutlich flacher verläuft. Legt man eine Ausgleichsgerade durch die Messpunkte (*Abbildung 4.15*), so lässt sich das normierte Volumen für ein hypothetisches monoklines YbC_2 zu $47,9 \text{ \AA}^3$ extrapolieren. Mit Hilfe des Ionenradienquotienten von Yb^{3+} - und Yb^{2+} -Ion lässt sich nun die Oxidationsstufe dieser hypothetischen Verbindung abschätzen. Für eine rein zweiwertige Verbindung ergäbe sich durch Übertragung des Radienquotienten auf die Volumina ein hypothetisches Volumen von $44,6 \text{ \AA}^3$, das extrapolierte Volumen ist aber sogar noch deutlich höher. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die monoklinen Verbindungen des Systems $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ ausschließlich Yb^{2+} enthalten. Diese Vermutung sollte einerseits durch XANES-spektroskopische Untersuchungen, andererseits durch die Messung der magnetischen Suszeptibilitäten überprüft werden.

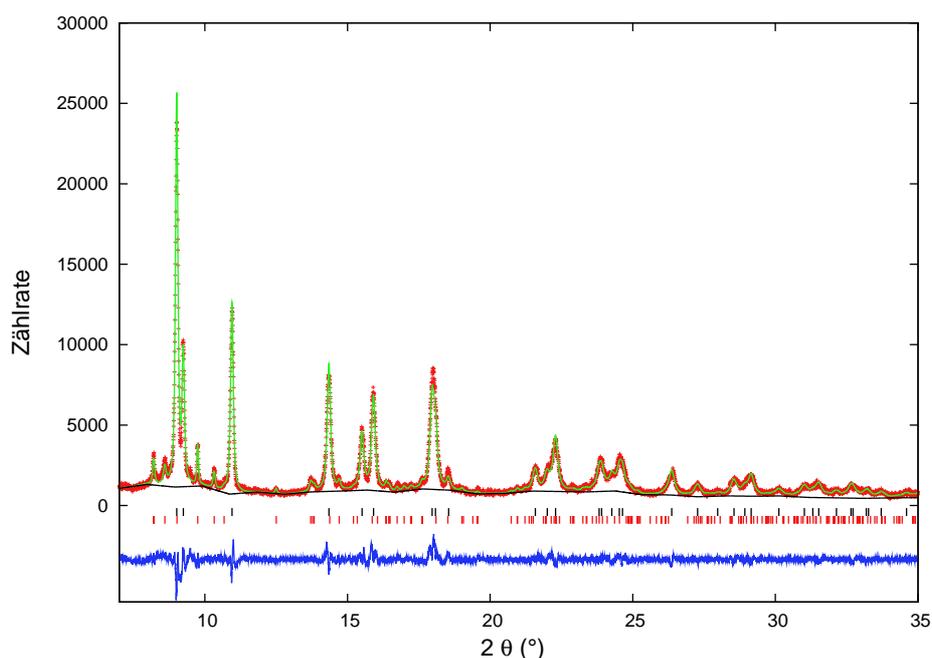


Abbildung 4.16: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ (B2/HASYLAB, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,49901 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC_2 -Typ (schwarz), ThC_2 -Typ (rot)).

Tabelle 4.4: Strukturelle Daten des Systems $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$, ermittelt aus Synchrotron-Pulverbeugungsdaten (Rietveld-Methode).

x	Raumgruppe, Z	Gew.-%	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
0,91(3)	I4/m m m, 2	100	3,6656(2)	—	6,1508(3)	—	82,648(3)
0,83(3)	I4/m m m, 2	100	3,68312(5)	—	6,1767(2)	—	83,790(3)
	I4/m m m, 2	89,13(2)	3,6980(2)	—	6,1935(2)	—	84,698(6)
0,75(3)	C 2/c, 4	10,8(2)	6,618(2)	4,1609(9)	7,280(2)	106,53(2)	192,19(4)
0,66(3)	C 2/c, 4	100	6,6233(2)	4,1678(1)	7,2883(2)	106,630(2)	192,777(6)
0,50(3)	C 2/c, 4	100	6,6253(2)	4,1719(2)	7,2928(2)	106,692(2)	193,08(2)
0,33(3)	C 2/c, 4	100	6,6353(2)	4,1858(2)	7,3150(3)	106,991(3)	194,30(1)
	C 2/c, 4	89,47(1)	6,6395(2)	4,1919(2)	7,3230(3)	107,094(3)	194,81(2)
0,25(3)	C 2/m, 4	10,5(4)	7,212(4)	3,851(2)	7,392(4)	107,45(4)	195,8(2)
	C 2/c, 4	86,97(1)	6,6410(2)	4,1951(2)	7,3273(3)	107,155(3)	195,053(9)
0,17(3)	C 2/m, 4	13,0(4)	7,227(2)	3,8506(9)	7,382(2)	107,41(2)	196,01(5)

Abbildung 4.16 zeigt beispielhaft das Ergebnis der Rietveldverfeinerung für $x = 0,75$, die Verfeinerungsergebnisse aller übrigen Verbindungen sind in Anhang A.2 zu finden. Die Zusammensetzung x wurde dabei stets fixiert und nicht frei verfeinert, da die Verfeinerung in den meisten Fällen physikalisch sinnlose Ergebnisse lieferte. Es wurden daher die aus den Einwaagen ermittelten Zusammensetzungen verwendet, wobei die Wäagegenauigkeit durch die Verwendung eines Fehlers von $\pm 0,03$ berücksichtigt wurde. Diese Vorgehensweise ist insofern legitim, als die verwendeten Ausgangsstoffe in allen Versuchen vollständig umgesetzt werden konnten. Die eingesetzten Metalle mussten daher in allen dargestellten Verbindungen im jeweils eingewogenen Verhältnis enthalten sein. Auch die Lagen der C-Atome in der Elementarzelle wurden, im Gegensatz zu den Lagen der Metallkationen, nicht verfeinert. Die geringe Streukraft der C-Atome in Röntgenbeugungsexperimenten macht eine genaue Bestimmung der Atomposition in Gegenwart von starken Streuern wie Yb sehr ungenau. Als Konsequenz daraus wurde auf die freie Verfeinerung der C-Lagen verzichtet.

Die Verunreinigung der Proben mit Sauerstoff ließ sich auch in diesem System nicht immer vermeiden. So enthält ein Teil der Verbindungen geringe Mengen an Yb_2O_3 , die sich im Bereich von 0,5–3,0 Gew.-% bewegen. Solch geringe Mengen können jedoch im Allgemeinen vernachlässigt werden. Die wichtigsten strukturellen Daten der $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe, darunter auch die Gewichtsanteile der verschiedenen Modifikationen, sind in *Tabelle 4.4* zusammengefasst.

4.2.1.2 Temperaturabhängige Strukturanalyse

Temperaturabhängige Synchrotron- und Neutronenbeugungsuntersuchungen dienen im Folgenden dazu, die Struktur der dargestellten $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ -Verbindungen bei hohen und tiefen Temperaturen aufzuklären. Zum Einen sollte dabei das temperaturabhängige Phasenverhalten von $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ mit dem der reinen Dicarbide YbC_2 und CaC_2 verglichen werden. Zum Anderen bot sich durch die Verwendung von Neutronenstrahlung erneut die Möglichkeit, Informationen über den C–C-Abstand der C_2 -Hanteln zu erhalten. Dieser sollte zumindest einen qualitativen Hinweis darauf liefern, ob hier tatsächlich Valenzunterschiede zwischen CaC_2 - und ThC_2 -Typ bestehen.

$\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$

Die Verbindung $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ wurde im Temperaturbereich von 298–973 K in Schritten von 50 K mittels Synchrotronstrahlung untersucht (B2/HASYLAB). Dabei wurde nur der Aufheizprozess betrachtet, die Reversibilität der beobachteten Umwandlungen konnte aber durch eine erneute RT-Messung nach dem Abkühlen des Systems festgestellt werden.

Auch wenn diese Verbindung nur einen sehr geringen Ca-Anteil von 9 % aufweist, so zeigt sie doch einen interessanten Effekt, der sie deutlich von reinem YbC_2 abgrenzt. Der bei RT stabile CaC_2 -Typ geht ab einer Temperatur von 773 K in die kubische Hochtemperaturphase über. Bei reinen Dicarbiden wie YbC_2 oder CaC_2 ist dieser Übergang stets scharf, d. h. er erfolgt mit einer großen Umwandlungsgeschwindigkeit [10, 15]. In $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ lässt sich dagegen ein langsamer, kontinuierlicher Übergang beobachten, der auch bei der

verwendeten Endtemperatur von 973 K noch nicht abgeschlossen ist (*Abbildungen 4.17* und *4.18*). Diese Beobachtung steht im Einklang mit DSC-Messungen an $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$, in denen kein Übergangssignal detektiert werden konnte (siehe Abschnitt 4.2.1.5).

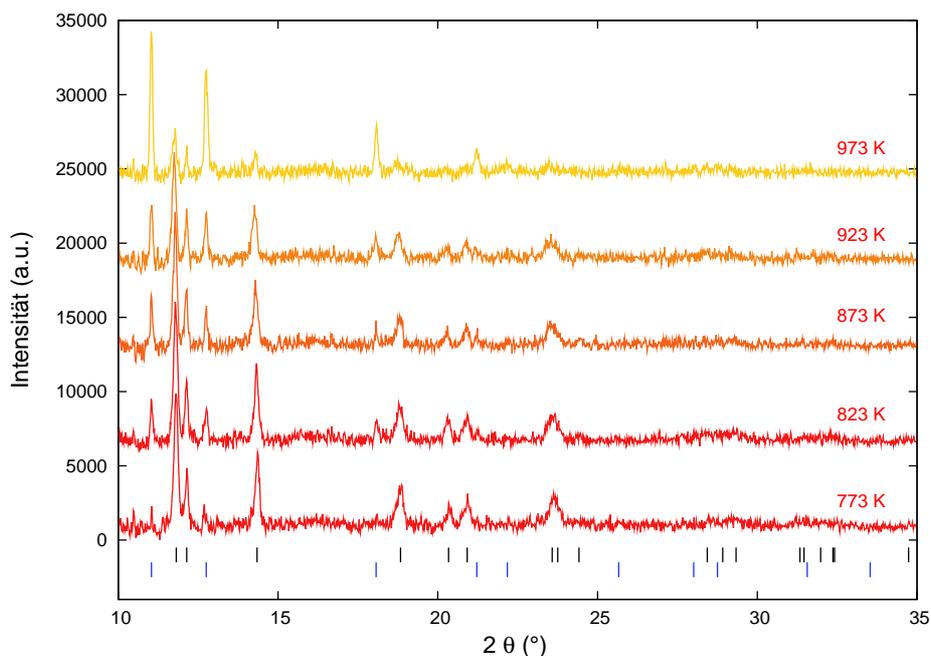


Abbildung 4.17: Pulverdiffraktogramme (Untergrund korrigiert) von $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ bei verschiedenen Temperaturen (B2/HASYLAB, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,65133 \text{ \AA}$). Die Reflexlagen der vorhandenen Modifikationen sind als vertikale Striche dargestellt (CaC_2 -Typ bei 773 K (schwarz), CaC_2 -IV-Typ bei 973 K (blau)).

Betrachtet man die normierten Volumina der beiden Modifikationen (*Abbildung 4.19*), so fällt die extreme Volumendifferenz $\Delta V_n/V_n$ von 16 % ins Auge. Diese Differenz ist mit der von *Wandner* beobachteten Differenz bei reinem YbC_2 [10] in Einklang. Für YbC_2 konnte ein Valenzwechsel als Ursache für diesen Volumensprung bereits ausgeschlossen werden (siehe Abschnitt 4.1.4). XANES-Spektren von $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ zeigen dagegen, dass hier tatsächlich ein strukturinduzierter Valenzwechsel für den Volumenanstieg verantwortlich ist (siehe Abschnitt 4.2.1.4). Verfeinerungsdetails ausgewählter Messpunkte sind Anhang A.2 zu entnehmen.

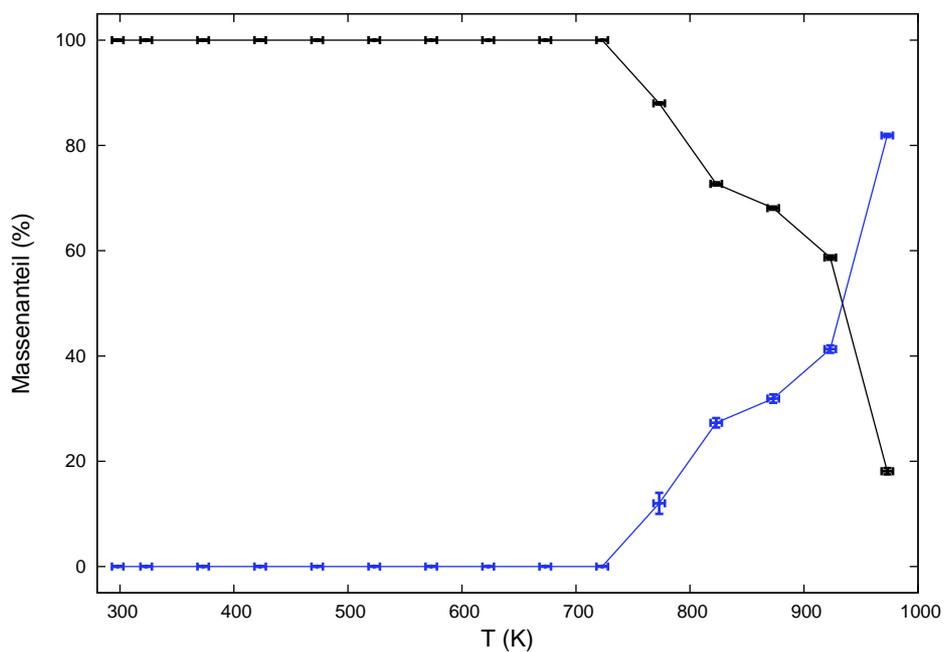


Abbildung 4.18: Massenanteile der verschiedenen Modifikationen in $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz) und CaC_2 -IV-Typ (blau).

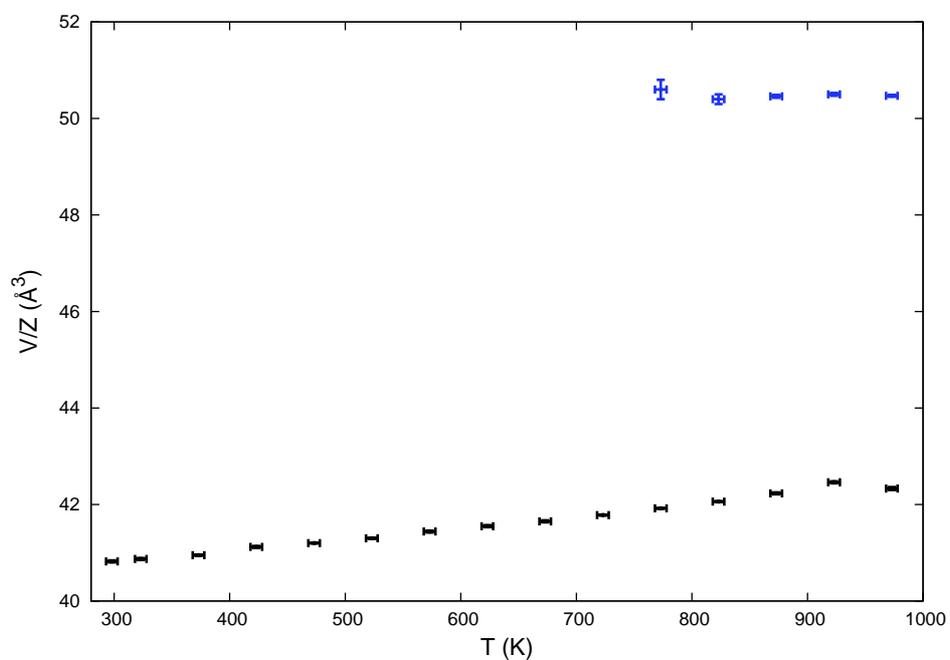


Abbildung 4.19: Normierte Volumina V/Z der Modifikationen in $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz) und CaC_2 -IV-Typ (blau).

$\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$

Die Verbindung $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ wurde zunächst im Temperaturbereich von 298–1148 K (50 K Schritte) röntgenpulverdiffraktometrisch analysiert (B2/HASYLAB). Ergänzend hierzu wurde der Temperaturbereich von 5–870 K (30 K Schritte) mittels Neutronenstrahlung untersucht (POLARIS/ISIS). Diese Untersuchung war von besonderem Interesse, da es sich bei $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ um die einzige Verbindung der Reihe handelt, bei der CaC_2 - und ThC_2 -Typ bei RT koexistieren. Eine Verfeinerung der C–C-Bindungslängen sollte für die beiden Modifikationen zumindest qualitativ deutliche Unterschiede zeigen, falls beide Phasen unterschiedliche Oxidationszustände aufweisen. Auch hier wurde nur während des Aufheizprozesses gemessen, die Reversibilität wurde aber wiederum durch eine abschließende RT-Messung nach dem Abkühlen sichergestellt.

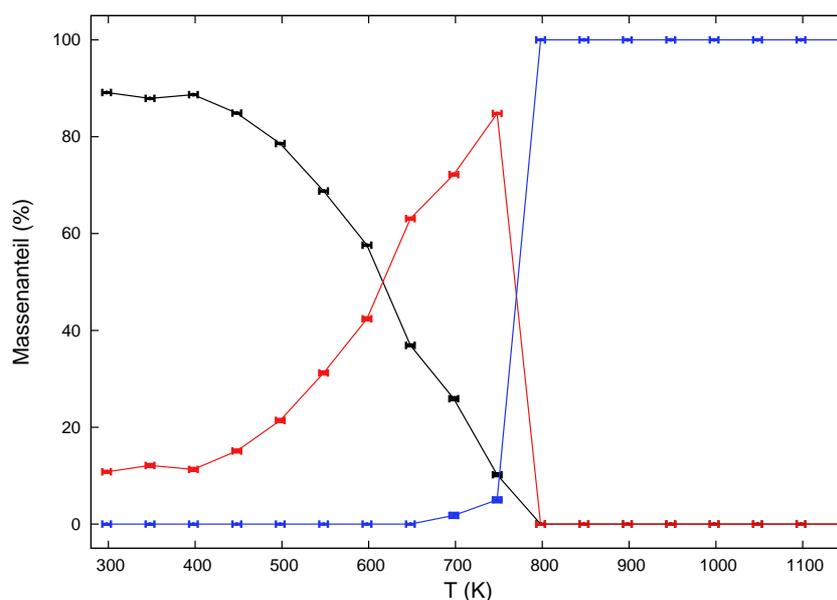


Abbildung 4.20: Massenanteile der verschiedenen Modifikationen in $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz), ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -IV-Typ (blau). Die Daten wurden aus Synchrotron-Pulverdiffraktogrammen ermittelt.

Die erhaltenen Synchrotron-Pulverdiffraktogramme offenbaren ein ungewöhnliches Phasenverhalten für $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$. Im Temperaturbereich von 300–748 K lässt sich die Umwandlung des tetragonalen CaC_2 -Typs in den monoklinen ThC_2 -Typ (*Abbildung 4.21*)

beobachten, bei 748 K beträgt der Massenanteil der monoklinen Phase 85 %. Diese Umwandlung ist ungewöhnlich, da der ThC_2 -Typ im Falle der Erdalkalimetallacetylide EAC_2 ($\text{EA} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) stets die bei tiefen Temperaturen stabile Phase darstellt [15, 42, 43]. $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ ist daher das erste Beispiel für eine Inversion der Phasen-Stabilität von CaC_2 - und ThC_2 -Typ. Zwischen 748 K und 798 K erfolgt schließlich die Umwandlung in den kubischen CaC_2 -IV-Typ, die im Vergleich zu $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ nicht kontinuierlich, sondern scharf verläuft. Diese Beobachtung stimmt hervorragend mit der DSC-Analyse überein, die einen endothermen Peak bei 764 K zeigt (siehe Abschnitt 4.2.1.5).

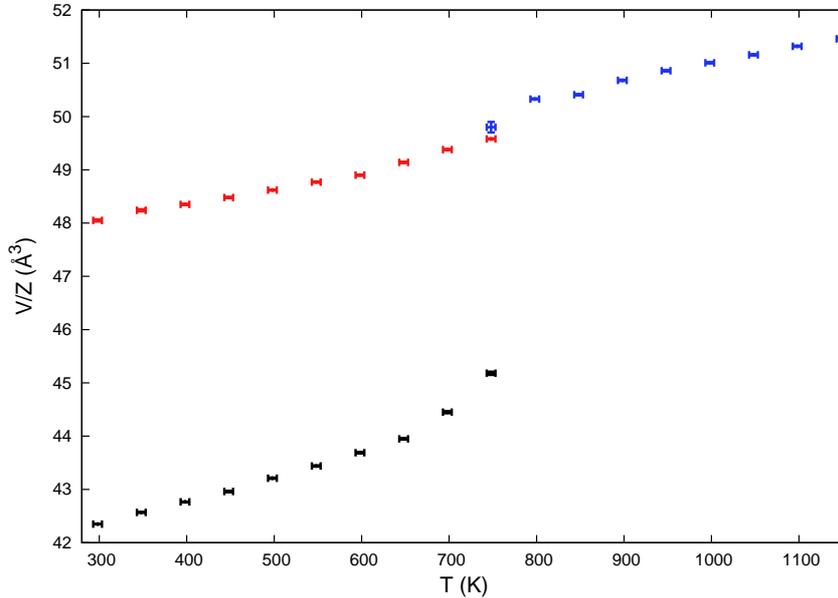


Abbildung 4.21: Normierte Volumina V/Z der Modifikationen in $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz), ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -IV-Typ (blau). Die Daten wurden aus Synchrotron-Pulverdiffraktogrammen ermittelt.

Bei Betrachtung der normierten Volumina (*Abbildung 4.21*) ist erneut die große Differenz zwischen CaC_2 - und ThC_2 -Typ offensichtlich. Zwischen ThC_2 -Typ und CaC_2 -IV-Typ besteht dagegen nur ein minimaler Volumenunterschied von 1,3 %, wie er für Phasenumwandlungen erster Ordnung üblich ist. Es lässt sich daher vermuten, dass auch die kubische Hochtemperaturphase ausschließlich zweiwertiges Yb enthält. Verfeinerungsdetails ausgewählter Messpunkte sind in Anhang A.2 aufgeführt.

Die Neutronenbeugungsuntersuchungen zeigen zunächst, dass der Massenanteil der beiden koexistierenden Modifikationen offensichtlich von den Synthesebedingungen abhängt. Für die Neutronenbeugung wurden deutlich größere Mengen (4,3 g) $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ hergestellt als für die Röntgendiffraktion. Bei den somit veränderten Synthesebedingungen ergab sich ein Massenanteil von 97,5 % CaC_2 -Typ, die Synthese im deutlich kleineren Maßstab lieferte dagegen einen Anteil von 89,1 % dieser Phase (siehe oben). Bei Erniedrigung der Temperatur bis hin zu 5 K ließ sich keine weitere Veränderung dieses Zustandes mehr beobachten, vielmehr stellte sich ein konstantes Phasenverhältnis ein (97,5 % CaC_2 -Typ, 2,5 % ThC_2 -Typ, *Abbildung 4.22*). Die vollständige Umwandlung scheint daher kinetisch gehemmt zu sein.

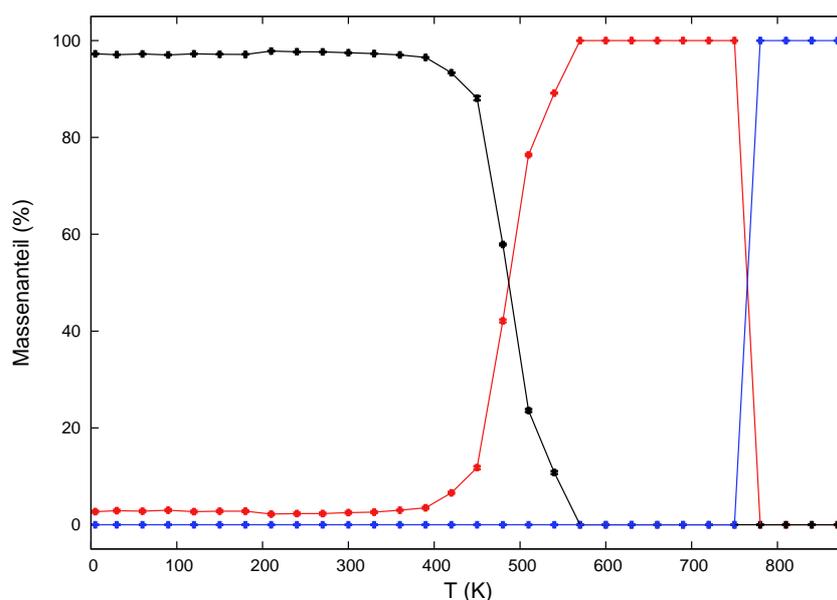


Abbildung 4.22: Massenanteile der verschiedenen Modifikationen in $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz), ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -IV-Typ (blau). Die Daten wurden aus Neutronen-Pulverdiffraktogrammen ermittelt.

Im Temperaturbereich von 390–570 K kommt es schließlich auch hier zur Umwandlung des tetragonalen CaC_2 -Typs in den monoklinen ThC_2 -Typ (*Abbildung 4.23*), ab 570 K liegt ausschließlich die monokline Modifikation vor. Im Unterschied zur Röntgenbeugungsmessung ist die Umwandlung hier also schon bei 570 K vollständig abgeschlossen, sie scheint

daher deutlich schneller zu verlaufen. Dieser Effekt ist jedoch auf die unterschiedlichen Messzeiten der beiden Methoden zurückzuführen. Im Falle von Neutronen muss für die Aufnahme eines Diffraktogramms deutlich mehr Zeit aufgewendet werden, da die Wechselwirkungen von Neutronen mit Materie nur verhältnismäßig schwach ist. Die Umwandlung ist daher nach jeder Messung weiter vorangeschritten als im Röntgenexperiment, obwohl die Umwandlungsgeschwindigkeit in beiden Fällen gleich groß ist. Die Umwandlung in den kubischen CaC_2 -IV-Typ erfolgt dagegen auch im Neutronenexperiment wie erwartet zwischen zwischen 750 K und 780 K.

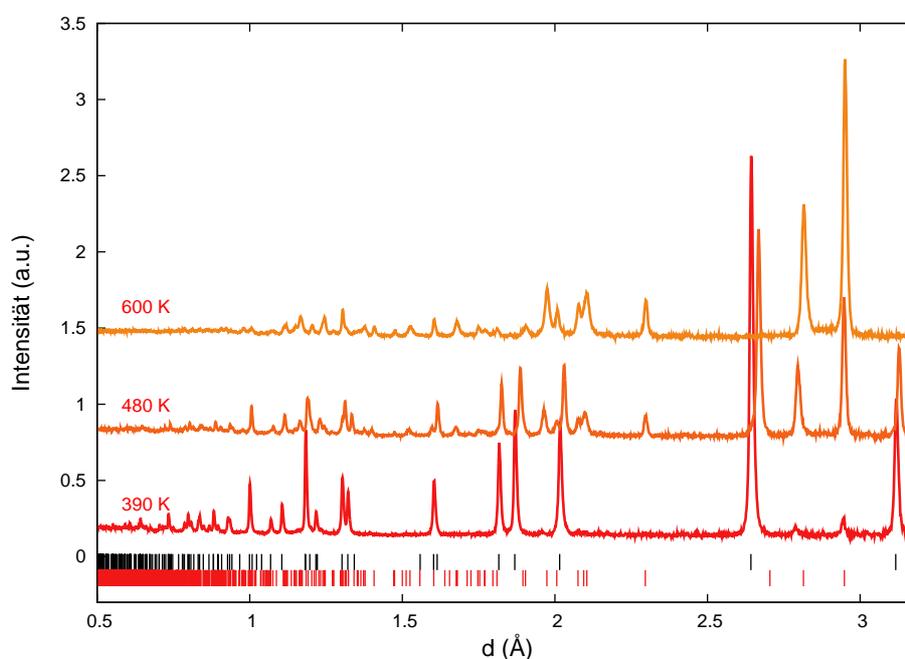


Abbildung 4.23: Pulverdiffraktogramme von $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei verschiedenen Temperaturen (POLARIS/ISIS, Neutronen, TOF, C-Bank). Die Reflexlagen der vorhandenen Modifikationen sind als vertikale Striche dargestellt (CaC_2 -Typ bei 390 K (schwarz) und ThC_2 -Typ bei 600 K (rot)).

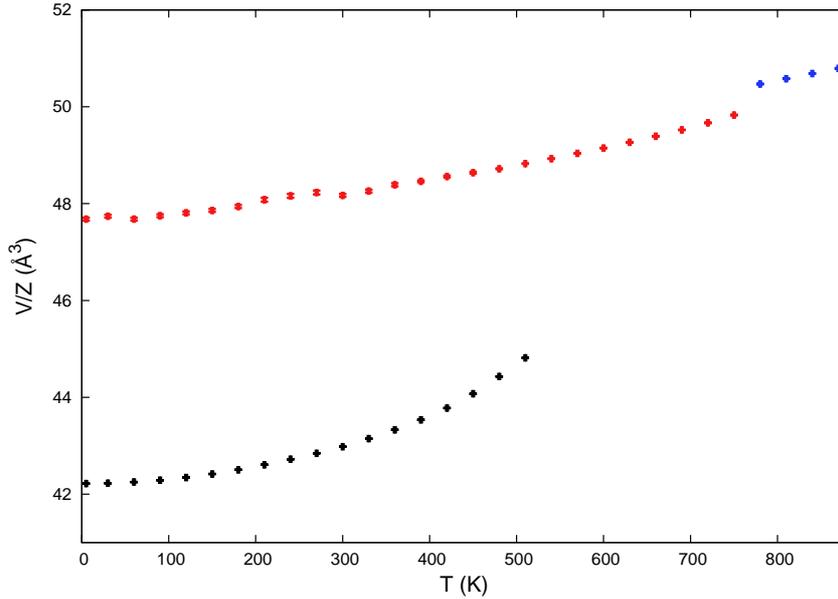


Abbildung 4.24: Normierte Volumina V/Z der Modifikationen in $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz), ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -IV-Typ (blau). Die Daten wurden aus Neutronen-Pulverdiffraktogrammen ermittelt.

Die Betrachtung der normierten Volumina (*Abbildung 4.24*) liefert im Vergleich zur Röntgenbeugung keine neuen Erkenntnisse. Dagegen führt die Analyse der Kohlenstoffpositionen, welche im Röntgenexperiment nicht sinnvoll durchgeführt werden kann, zu interessanten Ergebnissen. Der Vergleich der C–C-Abstände in tetragonalem und monoklinem $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ kann als erste Bestätigung für die Existenz von Yb^{2+} im ThC_2 -Typ gesehen werden (*Abbildung 4.25*). Eine sinnvolle Verfeinerung der Kohlenstofflage war erst ab einem Phasenanteil von etwa 50 % möglich, so dass nur für $T = 480$ K beide Phasen gleichzeitig verfeinert werden konnten. Die tetragonale Phase zeigt dabei bei tiefen Temperaturen einen C–C-Abstand von $1,2733(6)$ Å, der leicht unter dem Wert für YbC_2 von $1,2842(2)$ Å liegt. Mit steigender Temperatur nimmt die C–C-Bindungslänge kontinuierlich ab, bei 480 K beträgt sie nur noch $1,253(3)$ Å. Diese Erniedrigung des Abstandes mit steigender Temperatur lässt sich mit der zunehmenden thermischen Bewegung der C_2 -Hantel erklären. Die thermische Auslenkung der Hantel aus der z-Richtung führt dabei im Mittel zu einem verkürzten C–C-Abstand. Eine ähnliche Erniedrigung konnte auch für BaC_2 gefunden werden [42]. Hier ist der Abstand bei 20 K ($r(\text{C}-\text{C}) = 1,243(3)$ Å)

ebenfalls deutlich länger als bei RT ($r(\text{C}-\text{C}) = 1,185(3) \text{ \AA}$).

Der Übergang von der CaC_2 - zur ThC_2 -Struktur bei 480 K ist jedoch nicht durch einen kontinuierlichen Übergang, sondern durch einen deutlichen Sprung des C–C-Abstandes gekennzeichnet. Bei gleicher Temperatur ist die Bindungslänge im ThC_2 -Typ mit $1,219(5) \text{ \AA}$ um $0,034 \text{ \AA}$ kleiner als im CaC_2 -Typ. Ein solcher Sprung lässt sich zwanglos mit einem Valenzunterschied zwischen den beiden Modifikationen erklären, auch wenn der Abstand in der monoklinen Phase noch immer oberhalb des Idealwerts von $1,20 \text{ \AA}$ für eine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung liegt. Der anschließende, starke Abfall der C–C-Bindungslänge lässt sich wiederum mit der steigenden thermischen Bewegung der Hantel deuten. Für hohe Temperaturen gibt es jedoch bislang keine literaturbekannten Vergleichsmöglichkeiten.

Verfeinerungsdetails ausgewählter Messpunkte finden sich in Anhang A.2.

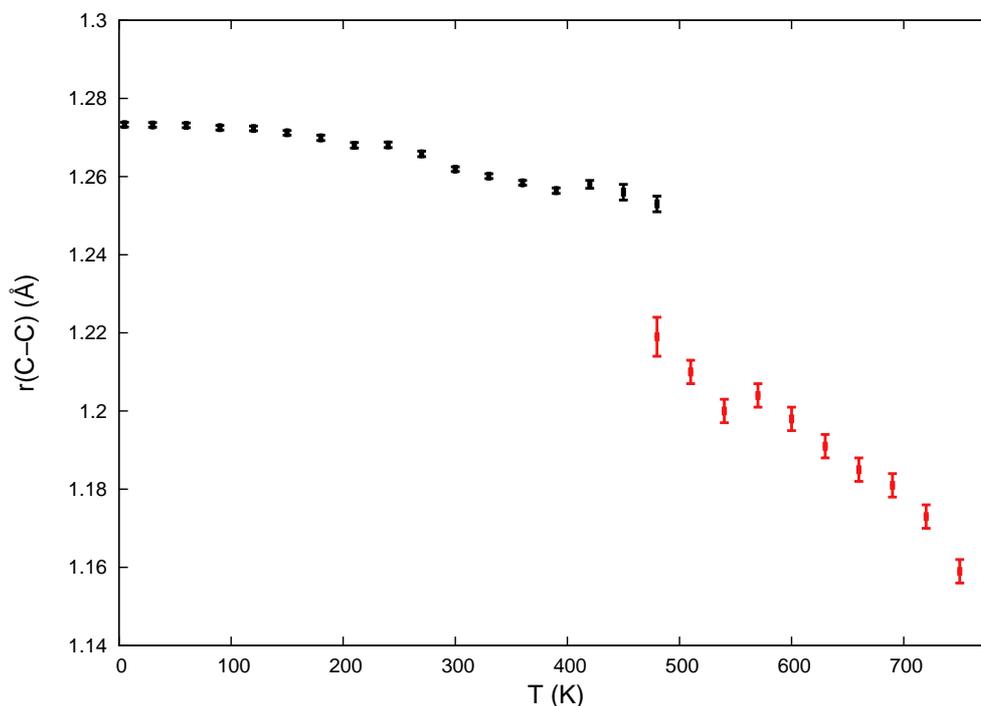


Abbildung 4.25: C–C-Bindungslänge der verschiedenen Modifikationen in $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz) und ThC_2 -Typ (rot).

$\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$

Auch die monokline Verbindung $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ konnte am ISIS neutronendiffraktometrisch im Temperaturbereich von 5–870 K (30 K Schritte) untersucht werden. Wiederum wurde nur der Aufheizprozeß betrachtet.

Überträgt man die für $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ gewonnenen Erkenntnisse über die Phasenstabilität von CaC_2 - und ThC_2 -Typ auf $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$, so erscheint eine Tieftemperaturumwandlung in die tetragonale Modifikation sehr wahrscheinlich. Eine solche Umwandlung konnte jedoch bis zur Minimaltemperatur von 5 K nicht beobachtet werden, die Verbindung kristallisiert auch bei tiefen Temperaturen im ThC_2 -Typ (*Abbildungen 4.26* und *4.27*). Der scharfe Übergang in die kubische Hochtemperaturphase erfolgt auch hier zwischen 750 K und 780 K. Die DSC-Analyse liefert eine exakte Übergangstemperatur von 759 K, beide Ergebnisse stimmen daher gut überein. Auch die Volumina der auftretenden Modifikationen zeigen keinerlei Auffälligkeiten (*Abbildung 4.28*). Der Volumenunterschied zwischen beiden Phasen liegt mit 1,2 % im für Phasenübergänge 1. Ordnung üblichen Bereich.

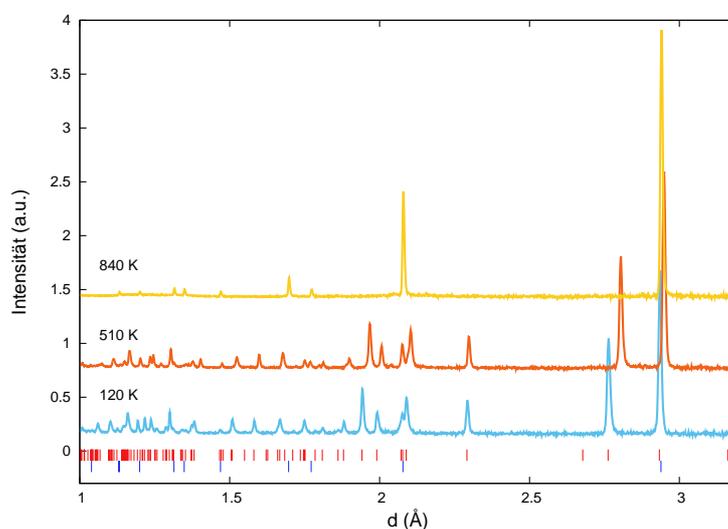


Abbildung 4.26: Pulverdiffraktogramme von $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ bei verschiedenen Temperaturen (POLARIS/ISIS, Neutronen, TOF, C-Bank). Die Reflexlagen der vorhandenen Modifikationen sind als vertikale Striche dargestellt (ThC_2 -Typ bei 120 K (rot) und CaC_2 -IV-Typ bei 840 K (blau)).

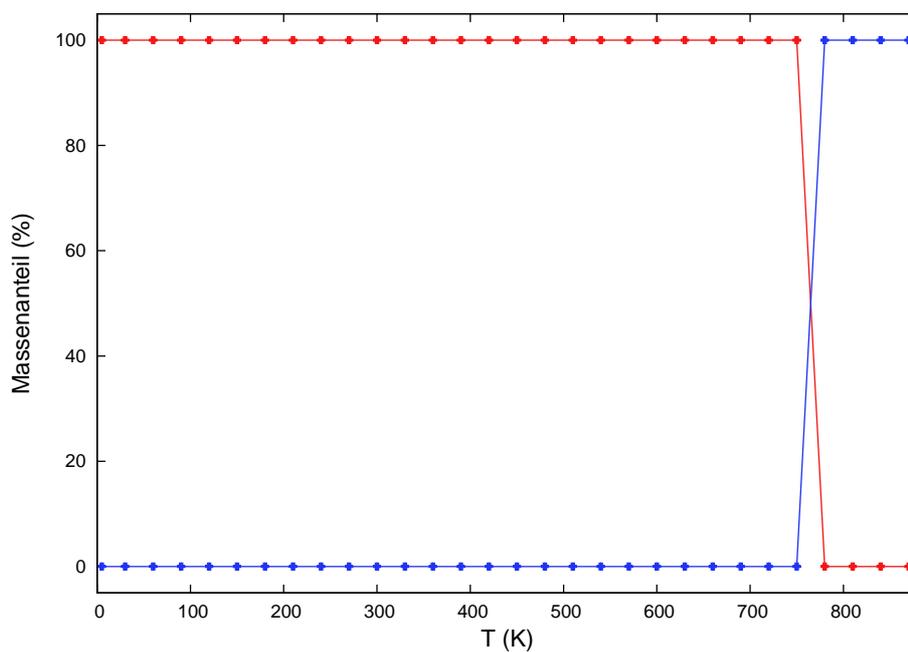


Abbildung 4.27: Massenanteile der verschiedenen Modifikationen in Yb_{0,67}Ca_{0,33}C₂ als Funktion der Temperatur. ThC₂-Typ (rot) und CaC₂-IV-Typ (blau).

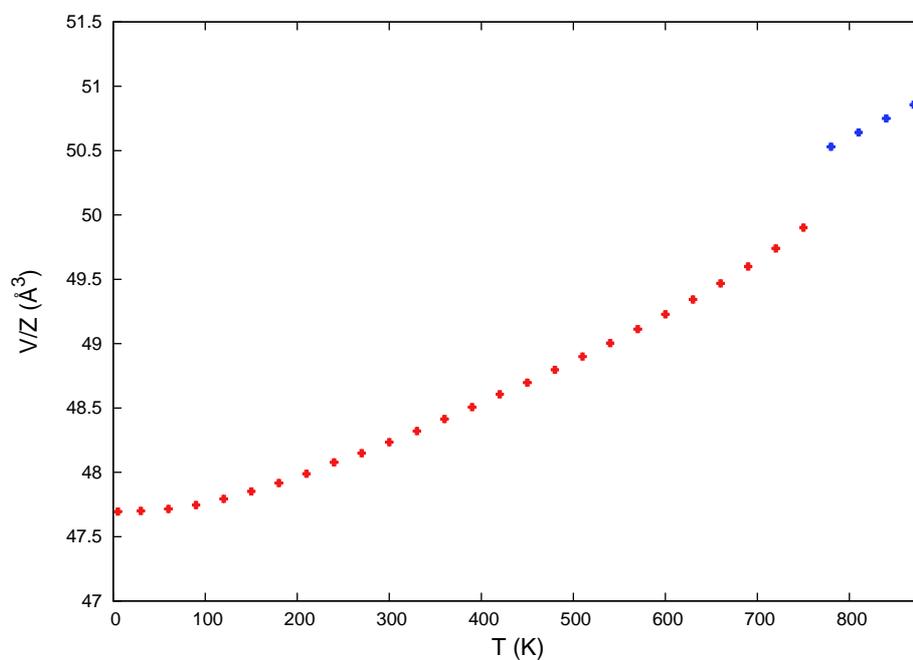


Abbildung 4.28: Normierte Volumina V/Z der Modifikationen in Yb_{0,67}Ca_{0,33}C₂ als Funktion der Temperatur. ThC₂-Typ (rot) und CaC₂-IV-Typ (blau).

Von besonderem Interesse war jedoch das Verhalten der C–C-Bindungslänge in $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ (*Abbildung 4.29*). Auch hier lässt sich mit steigender Temperatur eine deutliche Verkürzung der Bindungslänge beobachten. Dabei erhält man $r(\text{C–C}) = 1.253(2)$ Å bei 5 K sowie $r(\text{C–C}) = 1.152(3)$ Å bei 750 K. Der Abstand bei tiefen Temperaturen ist interessanterweise um 0.02 Å kürzer als in der tetragonalen Modifikation von $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ ($r(\text{C–C}) = 1.2733(6)$ Å, siehe oben). Vergleicht man dagegen die Abstände der monoklinen Modifikationen für $x = 0,66$ und $x = 0,75$, so lässt sich eine nahezu exakte Übereinstimmung feststellen (*Tabelle 4.5*). Diese Beobachtung spricht daher erneut dafür, dass der ThC_2 -Typ einen erhöhten Yb^{2+} -Anteil besitzt. Verfeinerungsdetails ausgewählter Messpunkte finden sich in Anhang A.2.

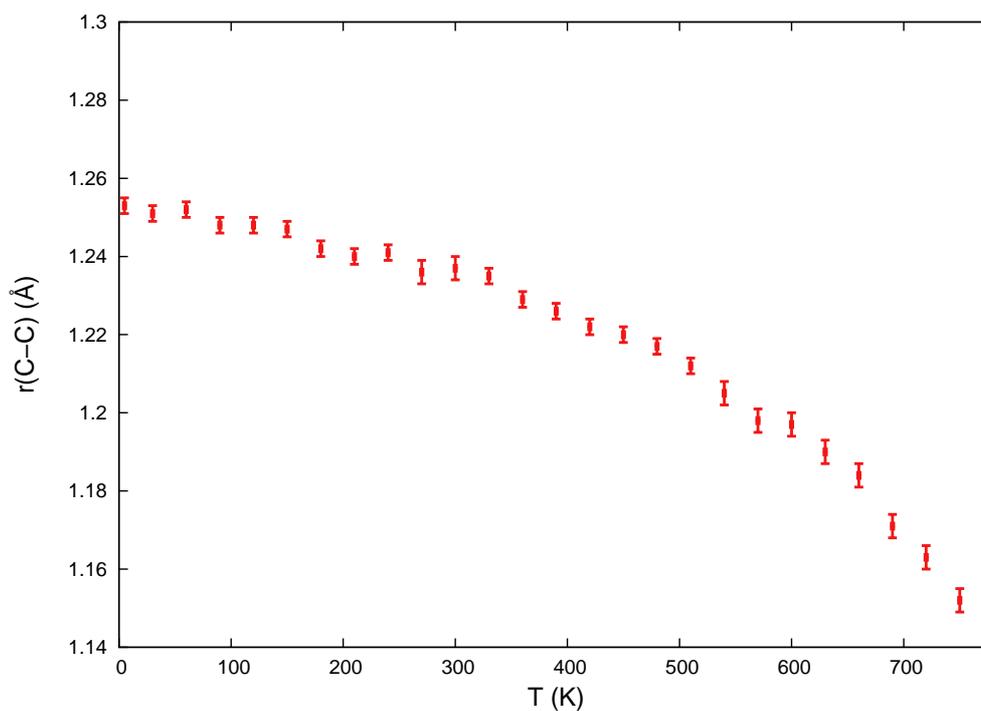


Abbildung 4.29: C–C-Bindungslänge der monoklinen Phase in $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur.

Tabelle 4.5: Vergleich der C–C-Abstände in den monoklinen Phasen von $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$, ermittelt aus Neutronenbeugungsdaten.

Temperatur (K)	$x = 0,66$	$x = 0,75$
	r(C–C) (Å)	r(C–C) (Å)
480	1,217(2)	1,219(5)
510	1,212(2)	1,210(3)
540	1,205(3)	1,200(3)
570	1,198(3)	1,204(3)
600	1,197(3)	1,198(3)
630	1,190(3)	1,191(3)
660	1,184(3)	1,185(3)
690	1,171(3)	1,181(3)
720	1,163(3)	1,173(3)
750	1,152(3)	1,159(3)

$\text{Yb}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{C}_2$

Als letzte Verbindung der $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe wurde $\text{Yb}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{C}_2$ im Temperaturbereich von 298–1148 K (50 K Schritte) diffraktometrisch untersucht (B2/HASYLAB). Auch hier wurde nur während des Aufheizvorgangs gemessen. Bei der hier vorliegenden Zusammensetzung $x = 0,25$ lag neben dem monoklinen ThC_2 -Typ auch der, als metastabil bezeichnete, CaC_2 -III-Typ vor. Die Messungen sollten daher vor allem das Phasenverhalten dieser beiden Modifikationen in Abhängigkeit von der Temperatur beleuchten.

Die Rietveld-Verfeinerung der erhaltenen Diffraktogramme zeigt, dass sich der ThC_2 -Typ mit steigender Temperatur zunehmend in den CaC_2 -III-Typ umwandelt (*Abbildungen 4.30* und *4.31*). Während der Massenanteil der CaC_2 -III-Phase bei RT nur 10,4 % beträgt, erreicht er bei einer Temperatur von 748 K bereits 72,3 %. Ein weiteres Fortschreiten dieser Umwandlung kann allerdings nicht beobachtet werden, da beide Phasen zwischen 748 K und 798 K einen scharfen Übergang in den CaC_2 -IV-Typ zeigen. DSC-

Messungen weisen im Vergleich dazu einen endothermen Peak bei 737 K auf, sie weichen also leicht von den Ergebnissen der Pulverdiffraktometrie ab. Die beobachteten Phasenstabilitäten zeigen damit in diesem System keinerlei Besonderheiten. Analoge Stabilitäten konnten auch für reines CaC_2 beobachtet werden [44].

Auch die Volumina der verschiedenen Modifikationen verhalten sich erwartungsgemäß (*Abbildung 4.32*), da sich der Volumenunterschied zwischen den beiden monoklinen Modifikationen und der kubischen Phase mit 1,3 % in der üblichen Größenordnung bewegt. Verfeinerungsdetails ausgewählter Messpunkte enthält Anhang A.2.

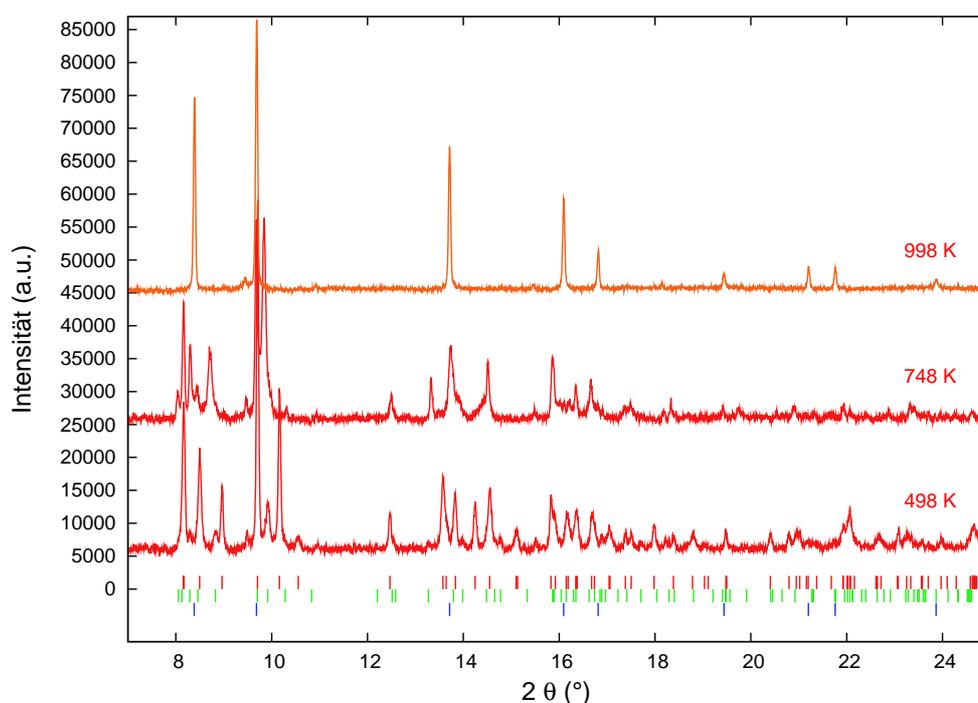


Abbildung 4.30: Pulverdiffraktogramme (Untergrund korrigiert) von $\text{Yb}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{C}_2$ bei verschiedenen Temperaturen (B2/HASYLAB, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,49901 \text{ \AA}$). Die Reflexlagen der vorhandenen Modifikationen sind als vertikale Striche dargestellt (ThC₂-Typ bei 498 K (rot), CaC₂-III-Typ bei 498 K (grün) und CaC₂-IV-Typ bei 998 K (blau)).

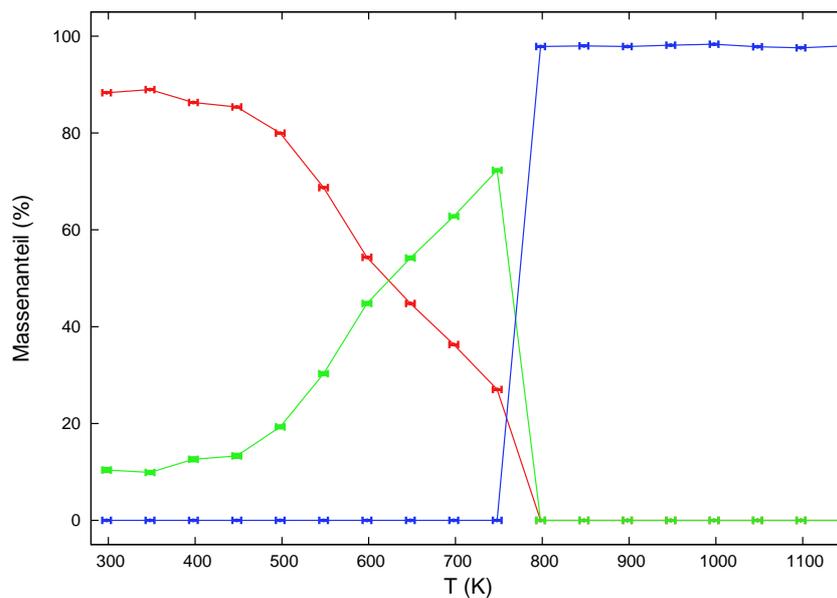


Abbildung 4.31: Massenanteile der Modifikationen in $\text{Yb}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. ThC₂-Typ (rot), CaC₂-III-Typ (grün) und CaC₂-IV-Typ (blau). Der konstante Massenanteil der Yb_2O_3 -Verunreinigung von 2 % ist nicht mit aufgeführt.

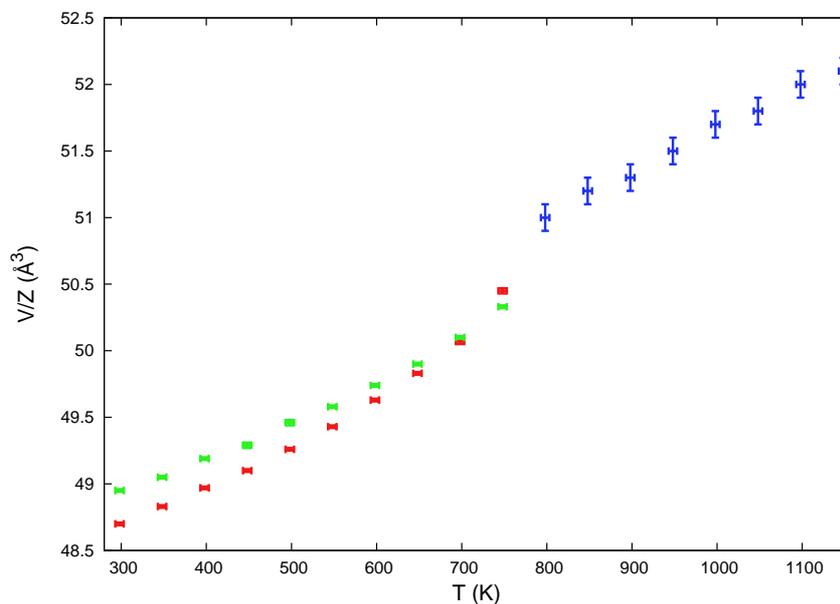


Abbildung 4.32: Normierte Volumina V/Z der Modifikationen in $\text{Yb}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. ThC₂-Typ (rot), CaC₂-III-Typ (grün) und CaC₂-IV-Typ (blau).

4.2.1.3 XANES-Spektroskopie bei RT

Zur quantitativen Bestimmung der Yb-Valenz wurden XANES-Spektren des gesamten $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ -Systems am ESRF in Grenoble aufgenommen. Zur Auswertung wurden dabei ausschließlich hochaufgelöste HERFD-XANES-Spektren verwendet.

Die erhaltenen Daten belegen eindeutig, dass ein Wechsel der Yb-Valenz für die großen Volumenunterschiede zwischen tetragonalen und monoklinen Verbindungen verantwortlich ist. Für die beiden tetragonalen Verbindungen mit $x > 0,75$ ergibt sich eine mittlere Valenz von ca. 2,76, die damit etwas kleiner als die Oxidationsstufe von Yb in YbC_2 ist. Dieser kleine Unterschied macht sich kaum in den Volumina der tetragonalen Verbindungen bemerkbar, sie weichen nur leicht von der Vegard-Geraden ab. Alle monoklinen Verbindungen mit $x < 0,75$ enthalten dagegen ausschließlich Yb^{2+} , die HERFD-Spektren zeigen nur eine einzige, intensive white line, die sich um etwa 8 eV von der intensivsten dreiwertigen Linie unterscheidet. Das Volumen dieser Verbindungen ist entsprechend hoch, die Abweichung von der Vegard-Geraden offensichtlich.

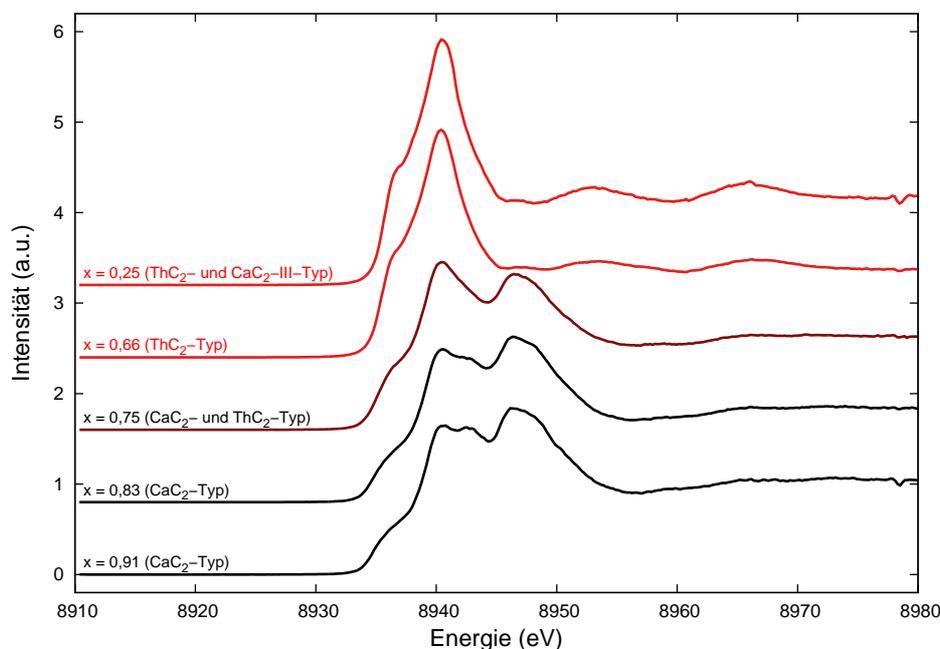


Abbildung 4.33: Hochaufgelöste (HERFD) Yb- L_{III} -XANES-Spektren von $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ für verschiedene Zusammensetzungen x .

Für $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$, welches nach den Ergebnissen der Pulverdiffraktometrie zu 89 % im CaC_2 -Typ und zu 11 % im ThC_2 -Typ vorliegt (siehe Abschnitt 4.2.1.1), müsste sich daher theoretisch eine mittlere Valenz von 2,68 ergeben. Die Analyse des XANES-Spektrums ergibt eine reale Valenz von 2,66. Tetragonale und monokline Phase besitzen also auch für $x = 0,75$ die Oxidationsstufen 2,76 bzw. 2,0.

Abbildung 4.34 verdeutlicht noch einmal den Zusammenhang zwischen Zellvolumen und Oxidationsstufe in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$. Volumina und Valenz zeigen ein spiegelverkehrtes Verhalten. So korrespondiert z. B. ein großes Volumen mit einer kleinen Yb-Valenz. Mit dem bei $x = 0,75$ beobachteten Volumensprung von 12 % geht ein ebenso markanter Valenzsprung einher, Volumen und Valenz sind offensichtlich stark korreliert.

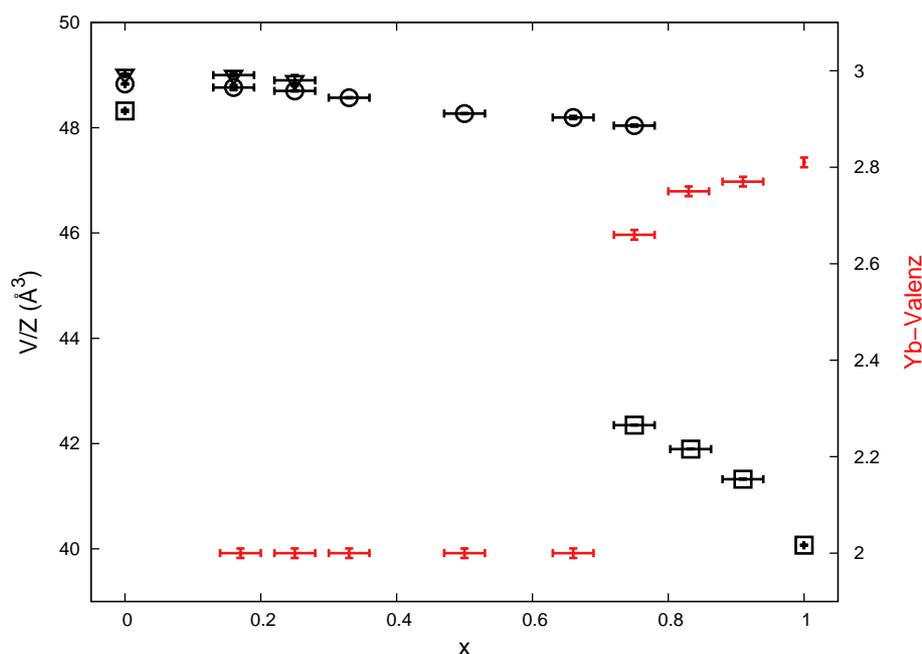


Abbildung 4.34: Vergleich von Volumina (schwarz) und Yb-Valenz (rot) in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$. Die unterschiedlichen Modifikationen sind durch Symbole gekennzeichnet: CaC_2 -Typ (\square), ThC_2 -Typ (\circ) und CaC_2 -III-Typ (∇).

Die Oxidationsstufe des Yb-Ions in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ ist damit eindeutig von der Kristallstruktur abhängig. Im CaC_2 -Typ liegt, wie auch in reinem YbC_2 , eine Gemischvalenz vor, der ThC_2 -Typ hingegen scheint den zweiwertigen Valenzzustand eindeutig zu begünstigen.

Bei genauer Betrachtung der MC_2 -Carbide des Periodensystems lässt sich dieser Strukturtyp tatsächlich nur für zweiwertige (z. B. BaC_2 , SrC_2 , CaC_2 [15, 42, 43] oder EuC_2 [7]) und vierwertige Kationen (z. B. ThC_2 [82]) finden. Für dreiwertige Metalldicarbide ist dieser Strukturtyp bei RT bislang nicht bekannt.

Abbildung 4.35 zeigt beispielhaft die quantitative Datenanpassung für $Yb_{0,75}Ca_{0,25}C_2$. Für die Least-Squares-Anpassung aller XANES-Spektren wurden, analog zur Auswertung von YbC_2 (siehe Abschnitt 4.1.4.), drei Linien für den dreiwertigen Zustand sowie eine Linie für den zweiwertigen Zustand verwendet. Wie erwartet wiesen sowohl die energetische Lage der Linien als auch ihre Halbwertsbreite in den unterschiedlichen Verbindungen nur geringe Unterschiede auf. Die Berechnung der mittleren Valenz erfolgte schließlich durch Auswertung der Peakflächen nach *Gleichung 2.2*. Details der Auswertung aller untersuchten Verbindungen sind *Tabelle 4.2.1.3* zu entnehmen, die Least-Squares-Anpassungen der Spektren finden sich in Anhang B.2.

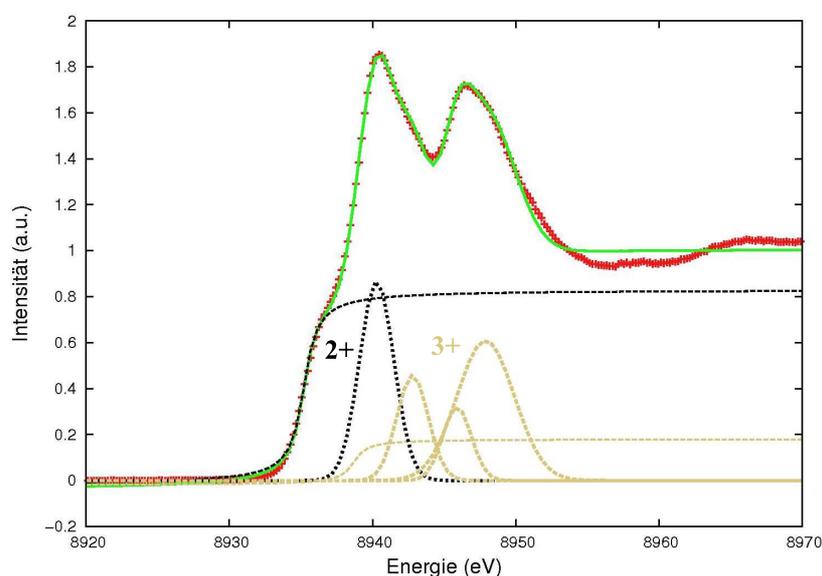


Abbildung 4.35: Least-Squares-Anpassung des HERFD-XANES-Spektrums von $Yb_{0,75}Ca_{0,25}C_2$ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

Tabelle 4.6: Auswertungsparameter der Least-Squares-Anpassung aller HERFD-Spektren im System $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ bei RT.

x		Funktion	E_{max} (eV)	A (a. u.)	FWHM (eV)	Valenz	
0,91	Kante	atan	8935,0	0,61	0,7	2,77	
		atan	8938,7	0,33	0,5		
	Yb ²⁺	gauss	8940,3	1,81	1,1		
		Yb ³⁺	gauss	8942,6	1,56		1,1
			gauss	8945,9	0,80	1,0	
			gauss	8947,9	3,85	2,1	
0,83	Kante	atan	8935,0	0,68	0,7	2,75	
		atan	8938,7	0,37	0,5		
	Yb ²⁺	gauss	8940,3	1,97	1,1		
		Yb ³⁺	gauss	8942,6	1,47		1,1
			gauss	8945,9	0,86	1,0	
			gauss	8947,9	3,70	2,1	
0,75	Kante	atan	8935,2	0,85	0,7	2,66	
		atan	8938,7	0,20	0,5		
	Yb ²⁺	gauss	8940,3	2,61	1,2		
		Yb ³⁺	gauss	8942,8	1,26		1,1
			gauss	8945,9	0,80	1,0	
			gauss	8947,9	3,05	2,0	
0,66 ^a	Kante	atan	8935,3	1,20	0,5	2,00	
	Yb ²⁺	gauss	8940,4	5,13	1,5		

^a Diese Verbindung ist repräsentativ für alle anderen Verbindungen mit $x < 0,75$, da alle eine einzelne Yb²⁺-Linie aufweisen.

4.2.1.4 Temperaturabhängige XANES-Spektroskopie

Die Ergebnisse der RT-XANES-Spektroskopie sollten durch die Messung von XANES-Spektren bei hohen und tiefen Temperaturen weiter bestätigt werden. Hierzu wurden zwei ausgewählte Verbindungen der Reihe im Temperaturbereich von 15–298 K (30 K Schritte) sowie von 298–1073 K (50 K Schritte) untersucht. Für die Verbindung $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ sollte man während des kontinuierlichen Phasenübergangs von CaC_2 - zu ThC_2 -Typ (siehe Abschnitt 4.2.1.2) einen kontinuierlichen Wechsel der Yb-Valenz beobachten können, wenn die unterschiedlichen Kristallstrukturen verschiedene Oxidationsstufen bedingen. Mit der temperaturabhängigen Untersuchung der Verbindung $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ lässt sich das Konzept außerdem auf die kubische Hochtemperaturphase ausdehnen. Wenn auch diese Kristallstruktur eine niedrige Yb-Valenz stimuliert, müsste hier ein Valenzwechsel während des Hochtemperaturphasenübergangs beobachtbar sein.

$\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$

HERFD-XANES-Spektren von $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ wurden im Temperaturbereich von 15–1073 K aufgenommen. Dabei wurde nur während des Aufheizprozesses gemessen, die Reversibilität auftretender Valenzänderungen wurde jedoch durch eine abschließende RT-Messung überprüft.

Die im Tieftemperaturbereich (15–298 K) erhaltenen Spektren zeigen keine signifikanten Änderungen der Yb-Oxidationsstufe (*Abbildung 4.37*), auch bei der verwendeten Minimaltemperatur von 15 K beträgt die mittlere Yb-Valenz 2,77.

Im Hochtemperaturbereich (298–1073 K) lässt sich dagegen ein eindrucksvoller Valenzwechsel beobachten (*Abbildung 4.38*). Im Bereich von 298–723 K kommt es bereits zu einer leichten Erniedrigung der Valenz von 2,77 auf 2,73. Ab 773 K fällt die Valenz jedoch deutlich stärker ab, bis bei 1073 K alle Yb-Ionen in der Oxidationsstufe 2+ vorliegen. Ein Vergleich mit dem temperaturabhängigen Massenanteil des kubischen CaC_2 -IV-Typs (*Abbildung 4.36*) zeigt, dass der beobachtete Valenzwechsel direkt mit dem kontinuierlichen Phasenübergang in die kubische Hochtemperaturphase in Zusammenhang steht. Während der Anteil der CaC_2 -IV-Phase ab 773 K stetig zunimmt, kommt es gleichzei-

tig zu einer kontinuierlichen Abnahme der Yb-Oxidationsstufe. Dass sich die Yb-Valenz nicht direkt aus dem Massenanteil berechnen lässt dürfte indes daran liegen, dass in den beiden Experimenten (Röntgenbeugung und XANES-Spektroskopie) keine analogen Heizraten bzw. Messzeiten verwendet wurden. Die Umwandlung sollte daher in beiden Experimenten unterschiedlich schnell verlaufen sein, weshalb nur ein qualitativer Vergleich möglich ist.

Die Anpassungsergebnisse ausgewählter Messpunkte enthält Anhang B.2.

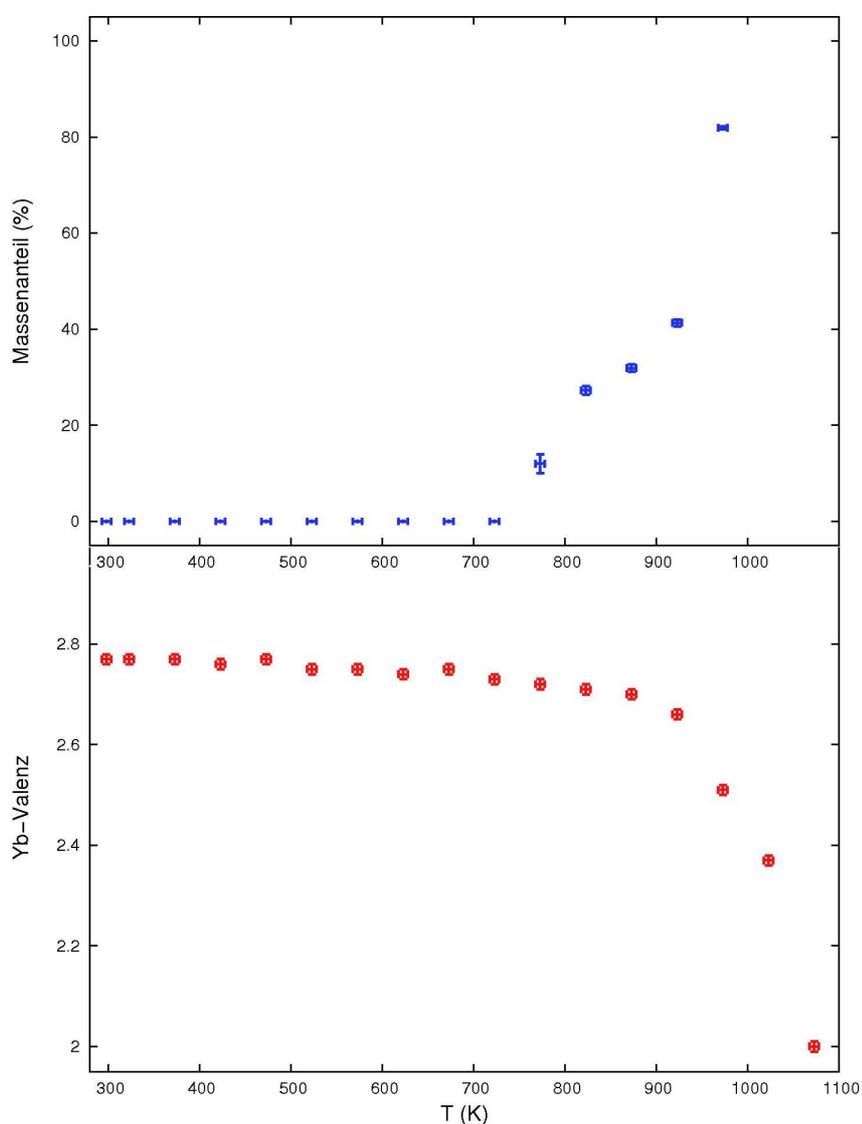


Abbildung 4.36: Masseanteil des kubischen CaC_2 -IV-Typs (blau) und mittlere Yb-Valenz (rot) in $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur.

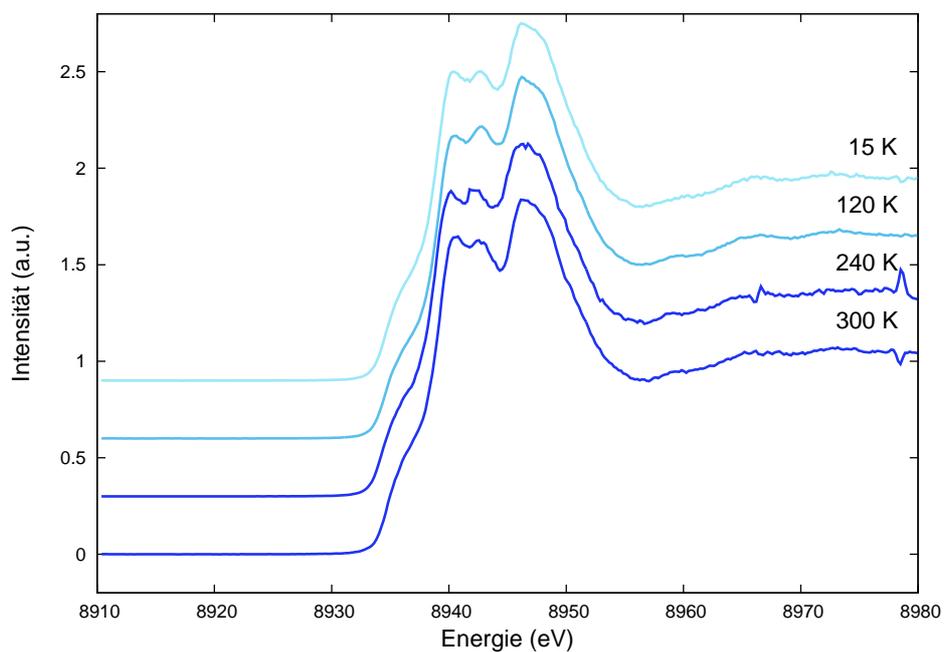


Abbildung 4.37: Hochoaufgelöste (HERFD) Yb-L_{III} -XANES-Spektren von $\text{Yb}_{0.91}\text{Ca}_{0.09}\text{C}_2$ bei tiefen Temperaturen.

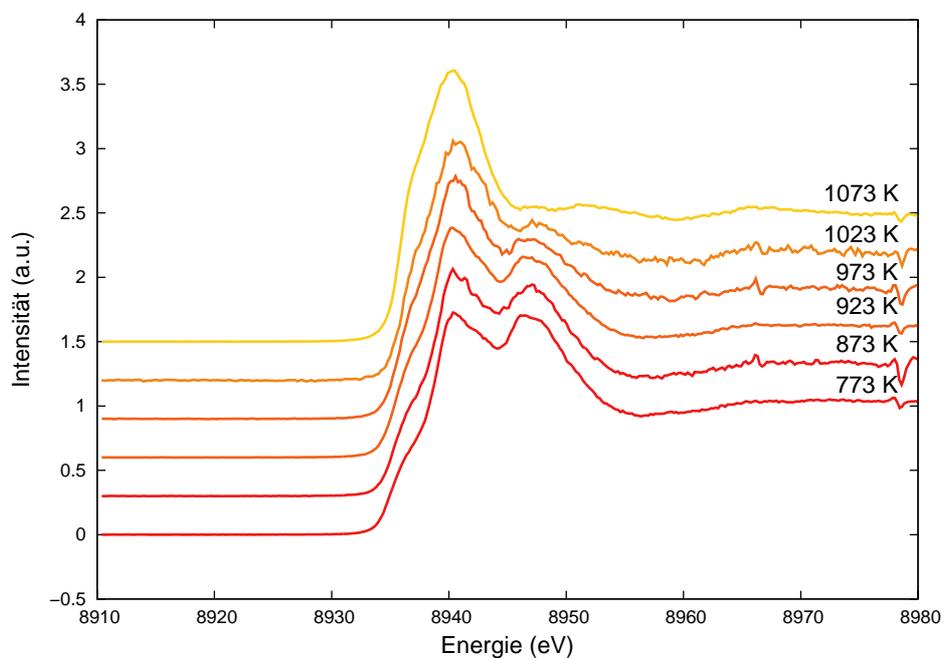


Abbildung 4.38: Hochoaufgelöste (HERFD) Yb-L_{III} -XANES-Spektren von $\text{Yb}_{0.91}\text{Ca}_{0.09}\text{C}_2$ bei hohen Temperaturen.

$\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$

Die Verbindung $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ wurde im Temperaturbereich von 15–873 K röntgenspektroskopisch untersucht. Dabei wurde die gleiche Probe verwendet, deren temperaturabhängiges Phasenverhalten mittels Synchrotronstrahlung analysiert werden konnte (siehe Abschnitt 4.2.1.2). Auch hier wurden die Spektren nur während des Aufheizvorgangs registriert. Zur Überprüfung der Reversibilität wurde die Messreihe allerdings mit einer erneuten RT-Messung abgeschlossen.

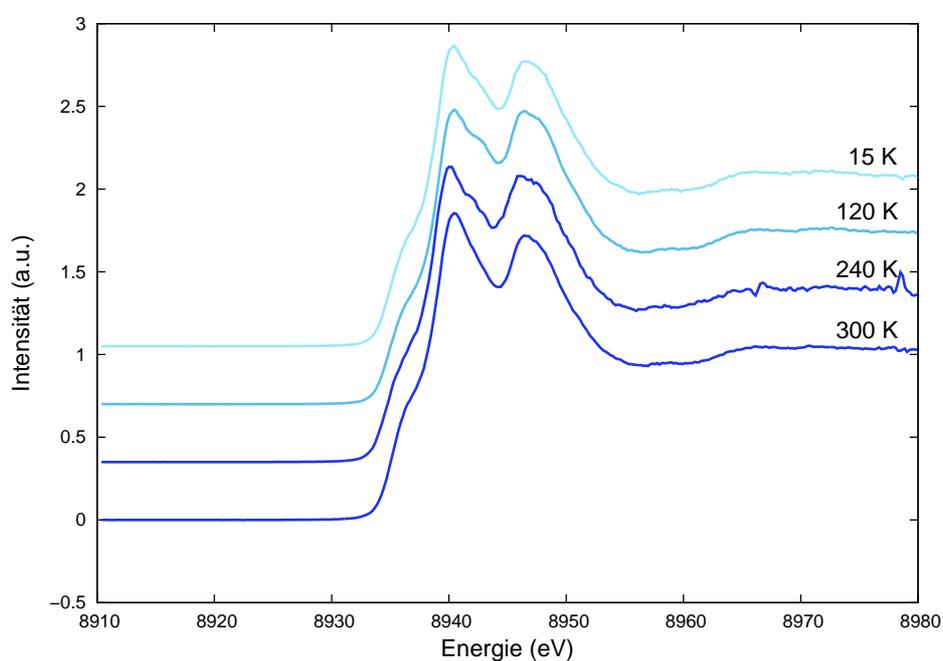


Abbildung 4.39: Hochaufgelöste (HERFD) Yb-L_{III} -XANES-Spektren von $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei tiefen Temperaturen.

Bei Erniedrigung der Temperatur lässt sich auch in dieser Verbindung kein signifikanter Anstieg der Yb-Oxidationsstufe beobachten. Eine leichte Erhöhung der Valenz auf ca. 2,70 scheint zwar vorzuliegen, durch die Ungenauigkeit der Least-Squares-Anpassung sollte dieses Ergebnis allerdings nicht überbewertet werden. Ein entsprechender Anstieg wäre zu erwarten, falls sich das Phasenverhältnis von CaC_2 -Typ (89 % bei RT) und ThC_2 -Typ (11 % bei RT) durch die Erniedrigung der Temperatur weiter zugunsten der tetragonalen Modifikation verschieben würde. Da von der entsprechenden Probe aber

keine Röntgenbeugungsdaten bei tiefen Temperaturen vorliegen, bleibt die Interpretation hier rein spekulativ.

Ein gänzlich anderes Verhalten lässt sich für den Hochtemperaturbereich (298–873 K) feststellen. Ab einer Temperatur von 473 K kommt es zu einer kontinuierlichen Abnahme der Yb-Valenz (*Abbildung 4.42*), die bei 723 K mit einer Valenz von 2,0 beendet ist. Bis zur Endtemperatur von 873 K bleibt das Yb-Ion rein zweiwertig.

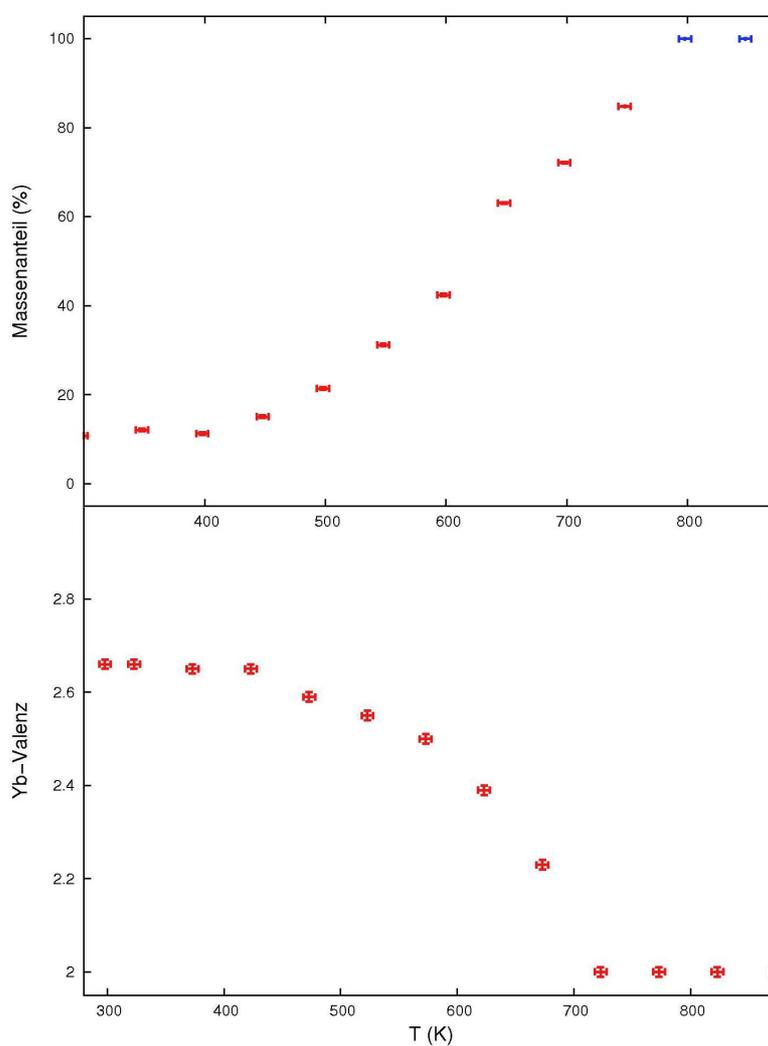


Abbildung 4.40: Massenanteil des monoklinen ThC_2 -Typs (rot) bzw. des kubischen CaC_2 -IV-Typs (blau) und mittlere Yb-Valenz (rot) in $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur.

Vergleicht man den temperaturabhängigen Verlauf der mittleren Oxidationsstufe mit dem Massenanteil von monokliner und kubischer Phase (*Abbildung 4.40*), so lässt sich ein eindeutiger Zusammenhang feststellen. Die Kurven verlaufen annähernd spiegelverkehrt, d. h. mit einer Zunahme des monoklinen Phasenanteils ist eine Abnahme der Yb-Valenz verbunden. Bei einem Phasenanteil von 100 % CaC_2 -IV-Typ ist schließlich nur noch Yb^{2+} vorhanden. Diese Beobachtungen beweisen erneut, dass monokline und kubische Phase im $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ -System ausschließlich zweiwertiges Yb enthalten. In diesem Fall lassen sich die ermittelten Oxidationsstufen sogar theoretisch aus den Massenanteilen berechnen, wenn man eine Yb-Valenz von 2,76 für den CaC_2 -Typ bzw. 2,0 für ThC_2 - und CaC_2 -IV-Typ annimmt (*Abbildung 4.41*). Lediglich zwischen 700 K und 800 K ergeben sich leichte Abweichungen, welche wahrscheinlich erneut durch abweichende Heizbedingungen verursacht wurden.

Die Anpassungsergebnisse ausgewählter Messpunkte sind in Anhang B.2 zu finden.

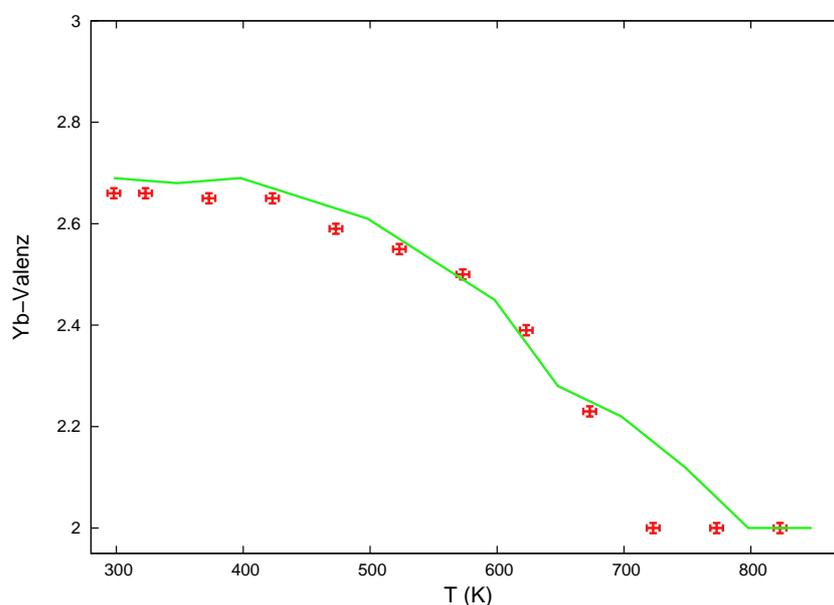


Abbildung 4.41: Mittlere Yb-Valenz in $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. Experimentell gefundene Werte (rot) im Vergleich mit berechneten Werten (grün) auf Basis der Phasenanteile von CaC_2 -, ThC_2 - und CaC_2 -IV-Typ.

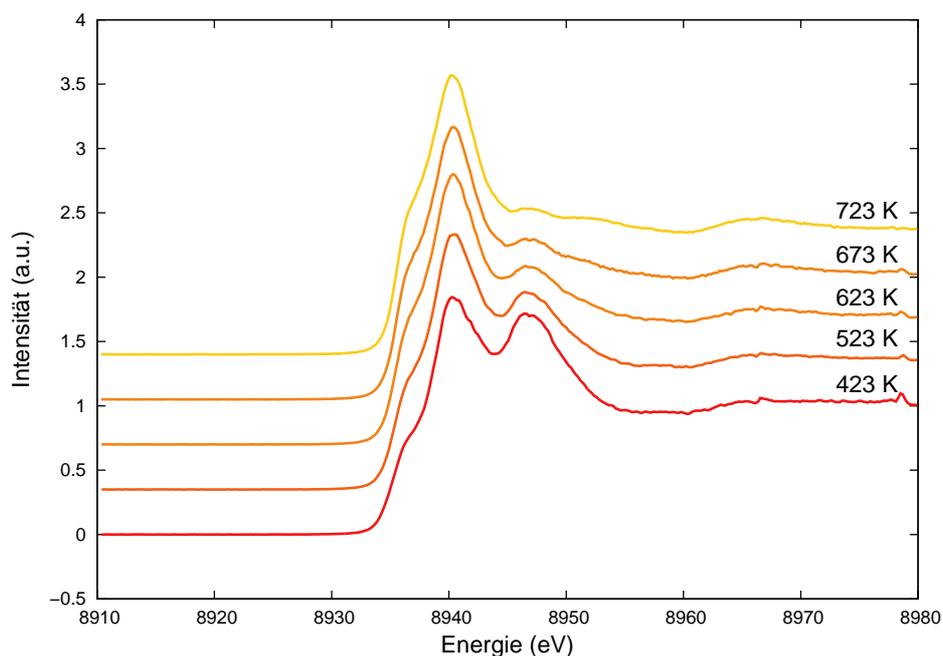


Abbildung 4.42: Hochaufgelöste (HERFD) Yb-L_{III}-XANES-Spektren von $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei hohen Temperaturen.

4.2.1.5 Thermische Analyse (DSC)

Die spektroskopisch ermittelten Valenzunterschiede zwischen dem tetragonalen CaC_2 -Typ und den monoklinen bzw. kubischen Modifikationen in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ spiegeln sich eindrucksvoll in den thermischen Charakteristika des Hochtemperaturphasenübergangs wieder, wenn man die Spannungstheorie von *McColm* zugrunde legt [18, 19]. Die dargestellten Verbindungen der Reihe wurden dazu einer DSC-Analyse unterzogen, um die thermischen Daten der entsprechenden Phasenumwandlung zu erhalten. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckte sich i. A. von 298–873 K, für Verbindungen mit $x > 0,83$ wurde eine abweichende Maximaltemperatur von 1073 K verwendet. Neben den synthetisierten Mischkristallen wurden außerdem die Randglieder YbC_2 und CaC_2 untersucht, um die Spannungsenergie E_S berechnen zu können.

Bei allen untersuchten Verbindungen (*Abbildung 4.43*) lässt sich ein scharfes, endothermes Signal detektieren, welches der Hochtemperaturphasenumwandlung in den kubi-

schen CaC_2 -IV-Typ zugeordnet werden kann (*Abbildung 4.43*). Lediglich die Verbindung $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ zeigt über den gesamten Temperaturbereich kein Wärmesignal. Diese zunächst merkwürdige Tatsache wird sofort verständlich, wenn man die Ergebnisse der temperaturabhängigen Röntgenbeugungsuntersuchungen hinzuzieht (siehe Abschnitt 4.2.1.2). Im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen der Reihe verläuft die Hochtemperaturphasenumwandlung in $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ kontinuierlich, d.h. mit sehr geringer Umwandlungsgeschwindigkeit. Die Phasenübergangswärme verteilt sich daher über einen weiten Temperaturbereich und verschwindet deshalb völlig im Untergrund. Warum die Umwandlung gerade für $x = 0,91$ sehr langsam verläuft, konnte allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

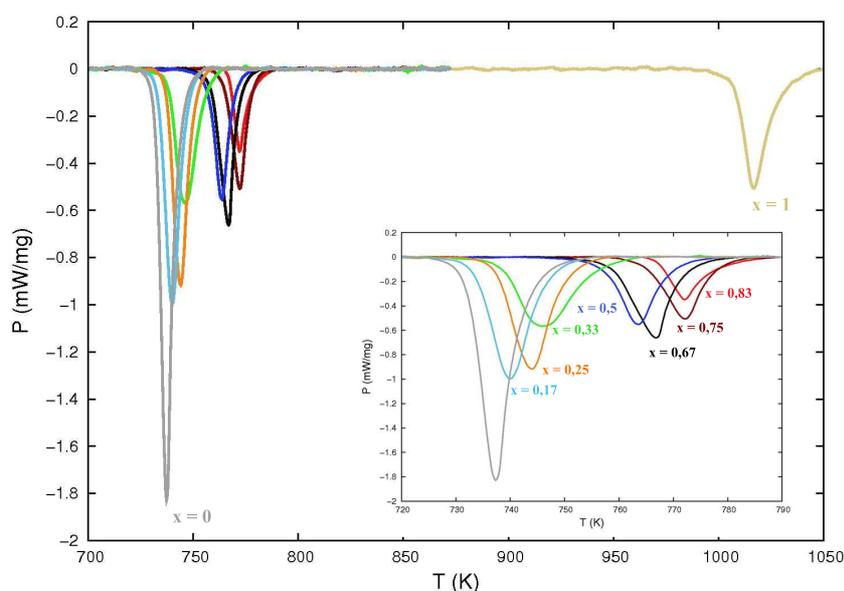


Abbildung 4.43: DSC-Kurven für $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ (Aufheizvorgang, Untergrund korrigiert). Der Inset zeigt eine Vergrößerung im Bereich von 720–790 K.

Die Abkühlkurven zeigen, dass die Umwandlung vollständig reversibel ist (*Abbildung 4.44*). Die Umwandlungstemperatur zeigt dabei allerdings eine leichte Hysterese, die exothermen Signale der Rückumwandlung sind im Vergleich zur endothermen Hinumwandlung um etwa 4–10 K abgesenkt. Für alle weiteren Untersuchungen wurden ausschließlich Aufheizkurven verwendet. Die Ergebnisse der Auswertung sind *Tabelle 4.7* zu entnehmen.

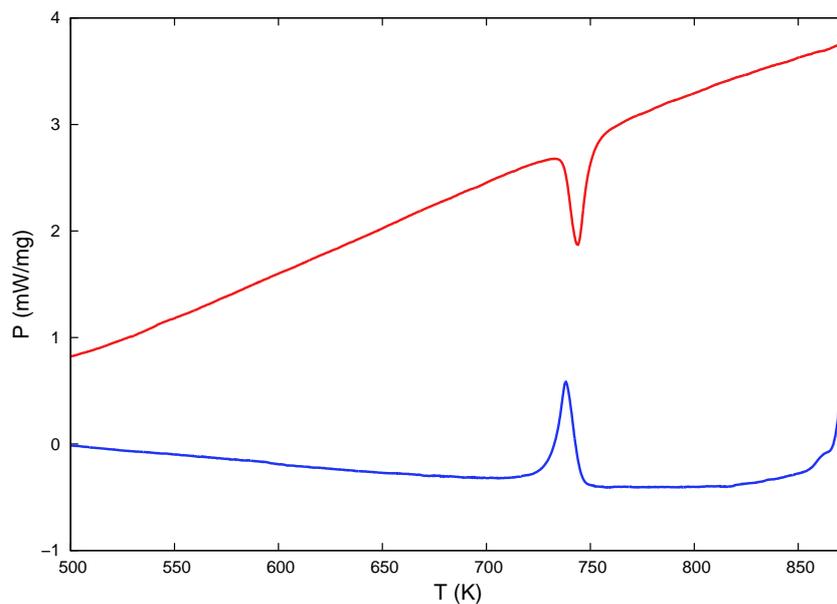


Abbildung 4.44: DSC-Kurven für $\text{Yb}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{C}_2$. Aufheizvorgang (rot) und Abkühlvorgang (blau).

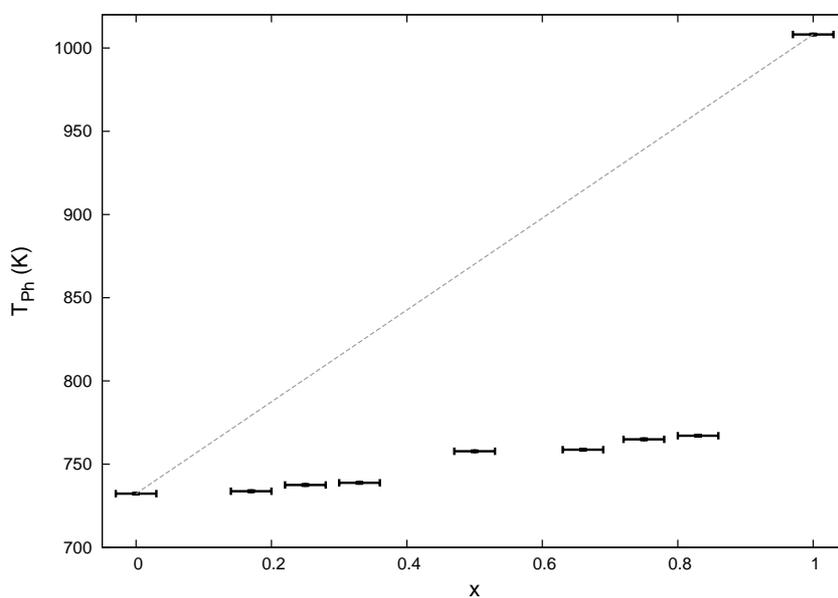


Abbildung 4.45: Übergangstemperaturen T_{Ph} von $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ als Funktion der Zusammensetzung. Die gestrichelte Linie beschreibt den idealen Verlauf für eine Ionenradiendifferenz $\Delta R/R = 0$.

Abbildung 4.45 zeigt die aus den DSC-Kurven ermittelten Phasenübergangstemperaturen T_{Ph} des Systems. Keine der Verbindungen besitzt eine Übergangstemperatur, die unterhalb der von reinem CaC_2 liegt. Dabei unterscheiden sich die Übergangstemperaturen der einzelnen Verbindungen nur wenig voneinander, selbst für große Yb-Anteile lässt sich kein starker Anstieg von T_{Ph} beobachten. Die verhältnismäßig geringe Absenkung von T_{Ph} deutet schon darauf hin, dass die Spannungsenergie des Systems sehr gering ist. Eine solch geringe Spannung wäre nur zu erwarten, wenn Yb in der Oxidationsstufe $2+$ vorliegt, da sich Yb^{2+} ($R = 1,14 \text{ \AA}$ [79]) und Ca^{2+} ($R = 1,12 \text{ \AA}$ [79]) in ihren Ionenradien kaum unterscheiden. Um genauere Aussagen treffen zu können, wurde daher die Spannungsenergie E_S nach Gleichung 1.5 aus den Phasenübergangsenthalpien berechnet (Abbildung 4.46). Die Spannungsenergien aller Verbindungen mit $x < 0,75$ lassen sich mit Hilfe einer abgeschätzten Gauss-Funktion beschreiben, wobei das Maximum bei $x = 0,5$ liegt. Sie weisen damit den nach der Spannungstheorie erwarteten Verlauf auf. Vergleicht man $E_S = 3,3 \text{ kJ/mol}$ des Maximums mit literaturbekannten Mischkristallsystemen, so stellt sich die Spannung in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ tatsächlich als sehr niedrig heraus. So beträgt z. B. die maximale Spannungsenergie in $\text{La}_x\text{Gd}_{1-x}\text{C}_2$ $13,88 \text{ kJ/mol}$, wobei die Radiendifferenz in diesem System bei $9,5 \%$ liegt [20]. $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{C}_2$ besitzt dagegen eine Radiendifferenz von $1,7 \%$. Ein vergleichbarer Wert sollte sich auch für $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ ergeben, falls die Verbindung Yb^{2+} enthält. Tatsächlich ist die maximale Spannungsenergie von $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{C}_2$ mit $2,1 \text{ kJ/mol}$ [23] nur unwesentlich kleiner als in der hier untersuchten Mischkristallreihe, daher sollten die Verbindungen mit $x < 0,75$ Yb^{2+} enthalten. Eine Abweichung von diesem Trend lässt sich allerdings für $x \geq 0,75$ beobachten. Hier steigt E_S stark an, für $x = 0,83$ liegt sie mit $5,0 \text{ kJ/mol}$ deutlich oberhalb der Gauss-Kurve. Diese Abweichung lässt sich leicht mit der Gemischtvalenz von Yb im CaC_2 -Typ erklären. Der mittlere Ionenradius des Yb-Ions ist in diesen Verbindungen deutlich kleiner, die Ionenradiendifferenz nimmt damit zu. Das Resultat ist eine Erhöhung der Spannung, die hier zweifelsfrei beobachtet werden kann.

Die thermodynamischen Daten des Hochtemperaturphasenübergangs bestätigen damit in eindrucksvoller Weise die Ergebnisse der XANES-Spektroskopie.

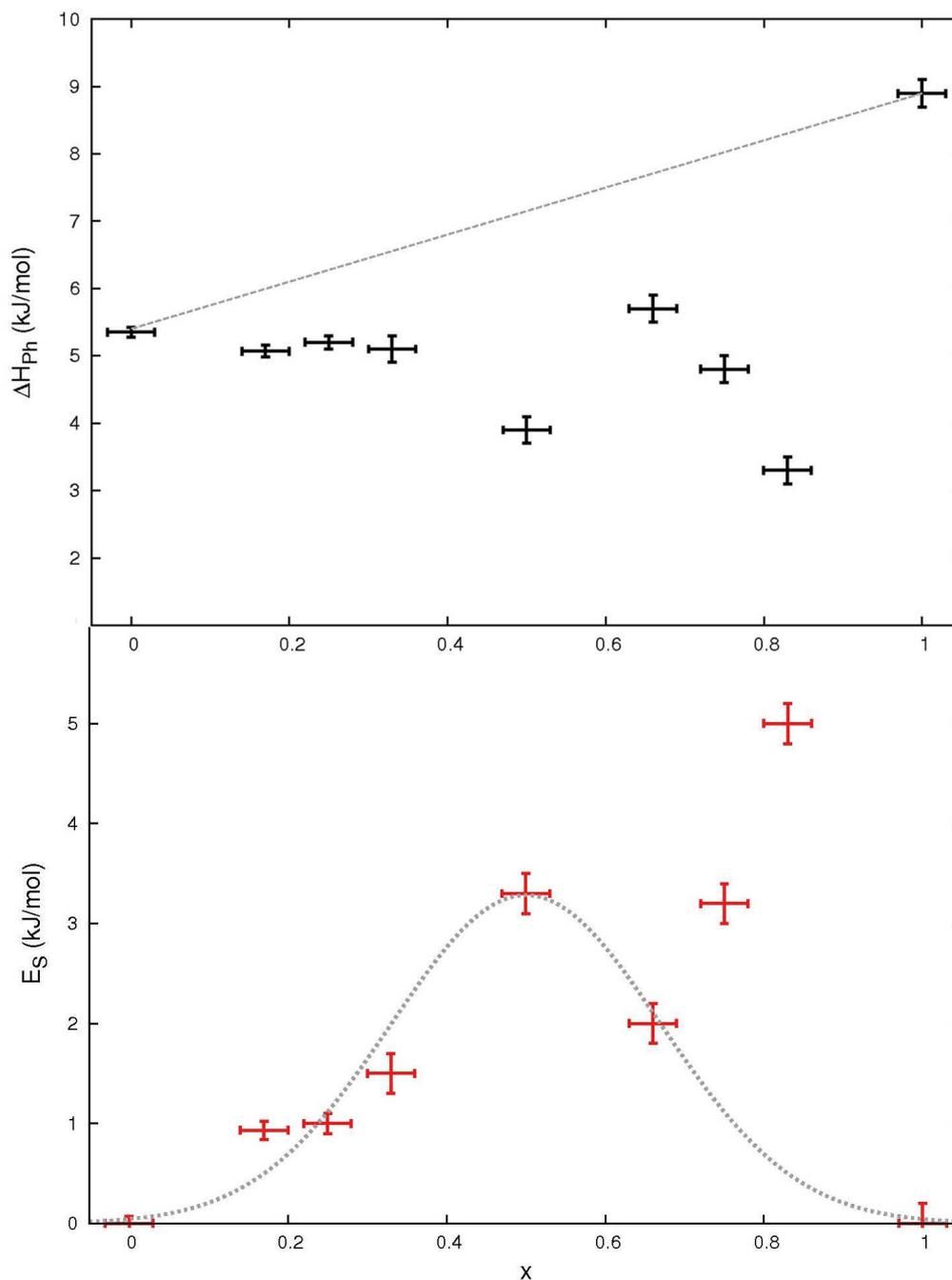


Abbildung 4.46: Phasenübergangsenthalpien ΔH_{Ph} (schwarz) und Spannungsenergien E_S (rot) in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ als Funktion der Zusammensetzung x . Die gestrichelte Gauss-Kurve beschreibt den geschätzten Verlauf der Spannungsenergien im Falle einer konstanten Yb-Valenz, die gestrichelte Gerade den idealen Verlauf von ΔH_{Ph} für $\Delta R/R = 0$.

Tabelle 4.7: Auswertungsergebnisse der DSC-Messungen an $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ (Aufheizvorgang).

x	T_{Ph} (K)	A (J/g)	FWHM (K)	ΔH_{Ph} (kJ/mol)	ΔH_{calc} (kJ/mol)	E_S (kJ/mol)
1	1008,1(5)	45(1)	12,0	8,9(2)	8,9(3)	0,0(2)
0,83(3)	767,1(5)	19(1)	6,5	3,3(2)	8,3(3)	5,0(2)
0,75(3)	764,9(5)	29(1)	7,6	4,8(2)	8,0(3)	3,2(2)
0,67(3)	758,7(5)	38(1)	7,5	5,7(2)	7,7(3)	2,0(2)
0,50(3)	757,7(5)	30(1)	7,1	3,9(2)	7,2(3)	3,3(2)
0,33(3)	738,8(5)	47(1)	11,1	5,1(2)	6,6(3)	1,5(2)
0,25(3)	737,5(5)	54(1)	7,8	5,2(1)	6,3(2)	1,0(1)
0,17(3)	733,7(5)	58(1)	7,9	5,1(1)	6,0(2)	0,9(1)
0	732,3(5)	83(1)	5,8	5,4(1)	5,4(2)	0,0(1)

Die DSC-Kurven aller untersuchten Verbindungen sind in Anhang C.2 aufgeführt.

4.2.1.6 Magnetismus

Die Beeinflussung der Yb-Valenz, die in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ durch Änderung der chemischen Umgebung realisiert werden konnte, sollte sich auch auf die physikalischen Eigenschaften der Mischkristallreihe auswirken. Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine umfassende physikalische Charakterisierung des System jedoch nicht durchgeführt werden. Der Einstieg in dieses Gebiet konnte allerdings durch Magnetisierungs-Messungen an $\text{Yb}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ bewerkstelligt werden. Diese Verbindungen stehen stellvertretend für die beiden Extreme des Mischkristallsystems. $\text{Yb}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{C}_2$ kristallisiert im CaC_2 -Typ und besitzt eine mittlere Valenz von 2,77, $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ hingegen kristallisiert im ThC_2 -Typ und enthält ausschließlich Yb^{2+} . Da das Yb^{3+} -Ion paramagnetisch, das Yb^{2+} -Ion aber diamagnetisch ist, sollte sich der Magnetismus der beiden Verbindungen grundlegend unterscheiden.

$\text{Yb}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{C}_2$

Die magnetische Suszeptibilität von $\text{Yb}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{C}_2$ zeigt *Abbildung 4.47*. Sie bezieht sich hier nicht auf ein Mol der Mischkristallverbindung sondern auf ein Mol Yb, da die Metallage nur zu 83 % mit Yb besetzt ist. Der verringerte Yb-Anteil ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, dass ein äußeres Magnetfeld von 1 T nötig ist, um überhaupt ein Signal detektieren zu können. Selbst in diesem Feld ist die Suszeptibilität der Probe kaum größer als $10^{-8} \text{ m}^3/\text{mol}$.

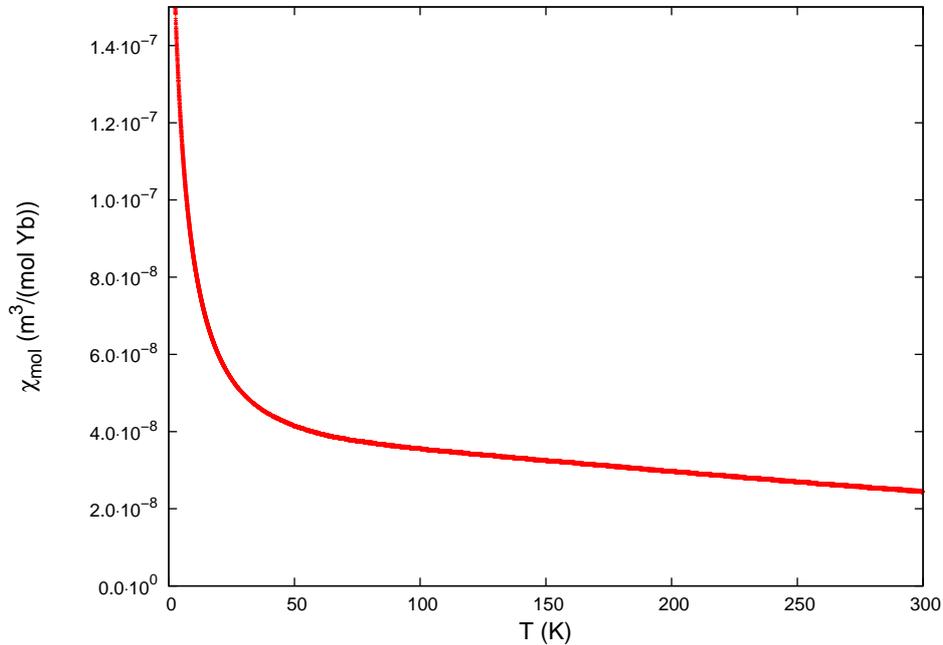


Abbildung 4.47: Molsuszeptibilität χ_{mol} (pro Mol Yb) von $\text{Yb}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur.

Die Verwendung eines größeren äußeren Magnetfelds bringt indes einige Probleme bei der Auswertung der Daten mit sich. Sowohl der Magnetismus eines Yb-Ions mit konstanter Valenz als auch der eines fluktuierenden Valenzzustandes basiert auf dem Curie-Gesetz, welches jedoch nur für kleine Magnetfelder ($B \leq 0,1 \text{ T}$) Gültigkeit besitzt. *Gleichung 1.3* lässt sich daher in der vorgestellten Form nicht für eine ICF-Anpassung verwenden. Statt des Curie-Gesetzes muss für $B > 0,1 \text{ T}$ die Brillouin-Funktion verwendet werden, die das Curie-Gesetz als Spezialfall für kleine Magnetfelder beinhaltet. [83]

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right) \quad (4.1)$$

$$\text{mit} \quad y = \frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \quad (4.2)$$

Die Suszeptibilität ergibt sich hieraus zu

$$\chi_m = \frac{N_A g_J \mu_0 \mu_B J B_J(y)}{B} \quad (4.3)$$

Das ICF-Modell lässt sich nun auch auf die Brillouin-Funktion anwenden, indem die Suszeptibilität um die Größen $v(T)$ (siehe *Gleichung 1.4*) und T_{sf} korrigiert wird. Für Yb^{2+} ($J = 0$) ergibt sich auch in diesem Fall kein resultierendes magnetisches Moment. Mit $J = 3,5$ und $g_J = 8/7$ für Yb^{3+} erhält man schließlich für die Suszeptibilität nach dem ICF-Modell:

$$\chi_m = \frac{4 \cdot N_A \mu_0 \mu_B B_J(y) v(T)}{B} \quad (4.4)$$

$$\text{mit} \quad y = \frac{4 \cdot \mu_B B}{k_B (T + T_{sf})} \quad (4.5)$$

Abbildung 4.48 zeigt die Least-Squares-Anpassung der Messdaten, wobei sowohl ein Anteil mit konstanter Valenz (schwarz) als auch ein ICF-Anteil (gold) verwendet wurde. Man erkennt sofort, dass eine konstante Gemischtvalenz nicht zur Beschreibung der Messdaten ausreicht. Die schwarze Kurve gibt die Messdaten zwar für sehr tiefe Temperaturen annähernd wieder, insgesamt ist die gemessene Suszeptibilität aber deutlich höher. Dieser Anteil mit einer stabilen Oxidationsstufe muss daher einer dreiwertigen Verunreinigung von 1,5 Atom-% zugeschrieben werden. Auch ein eventueller Pauli-Paramagnetismus genügt nicht zur Beschreibung der beobachteten Messwerte. Eine Abschätzung zeigt, dass der maximale Beitrag der Leitungselektronen bei ca. $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol}$ liegen kann [27]. Die gemessene magnetische Suszeptibilität erreicht aber selbst bei hohen Temperaturen

$2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{mol}$. Zur vollständigen Beschreibung ist daher ein valenzfluktuierender Anteil notwendig, der durch Gleichung 4.4 beschrieben werden kann. Temperaturabhängige XANES-Spektren von YbC_2 , $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ (siehe Abschnitte 4.1.4 und 4.2.1.4) legen allerdings nahe, dass die thermische Fluktuation der Yb-Valenz in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ nur sehr gering ist. Es ist daher sinnvoll, die Energiedifferenz ΔE möglichst klein zu wählen, um keine starke Temperaturabhängigkeit der Yb-Valenz zu erhalten.

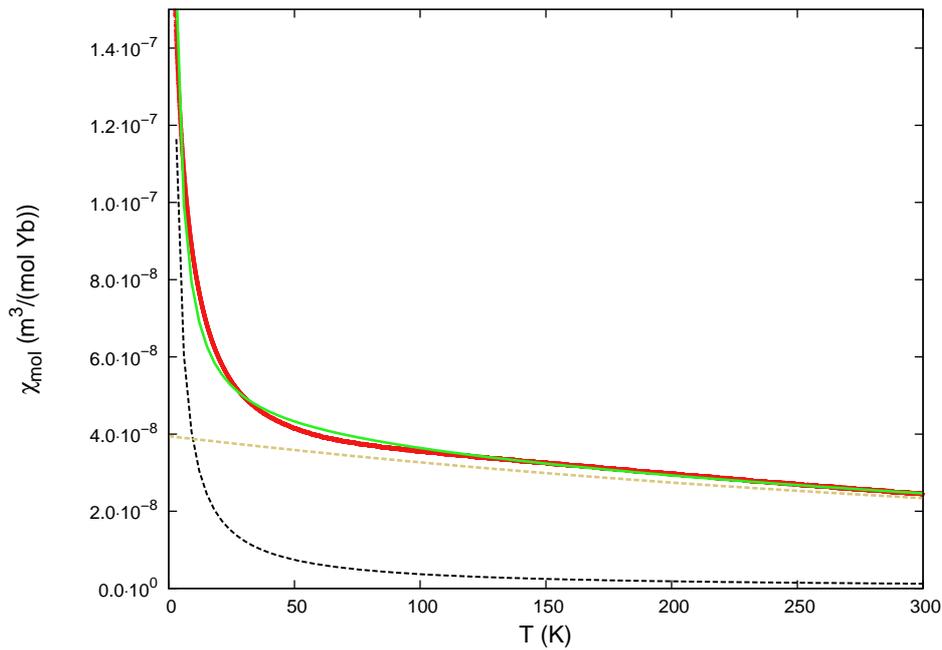


Abbildung 4.48: ICF-Anpassung der Molsuszeptibilität (pro Mol Yb) von $\text{Yb}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{C}_2$ für $\Delta E/k_B = -400 \text{ K}$, $T_{sf} = 395 \text{ K}$ und $n_V = 0,015$. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), die berechnete Gesamt-Suszeptibilität (grüne Linie), die Proben-Suszeptibilität (goldene, gestrichelte Linie) sowie χ_{mol} der Yb^{3+} -Verunreinigung (schwarze, gestrichelte Linie).

Das sinnvollste Ergebnis erhält man mit $\Delta E/k_B = -400 \pm 8 \text{ K}$ und $T_{sf} = 395 \pm 3 \text{ K}$ (Abbildung 4.48). Für Temperaturen oberhalb von 100 K stimmt das Modell hervorragend mit den Messdaten überein, bei tiefen Temperaturen ist die Anpassung dagegen noch nicht ideal. Für die Valenz folgt in diesem Fall aus Gleichung 1.4 der in Abbildung 4.49 dargestellte Verlauf. Die Yb-Valenz bei RT würde nach diesem Modell 2,80 betragen,

was gut mit dem tatsächlich gefundenen Wert von 2,77 übereinstimmt (siehe Abschnitt 4.2.1.3). Bis zum absoluten Nullpunkt sagt das Modell zudem eine Abnahme der Valenz auf lediglich 2,72 voraus. Eine solch geringe Differenz wäre durch die Auswertung von XANES-Spektren nur sehr schwer nachzuweisen. Die Theorie beschreibt daher in diesem Fall die experimentellen Befunde korrekt.

$\text{Yb}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{C}_2$ lässt sich daher als schwach valenzfluktuierende Verbindung mit einer RT-Valenz von 2,77 beschreiben.

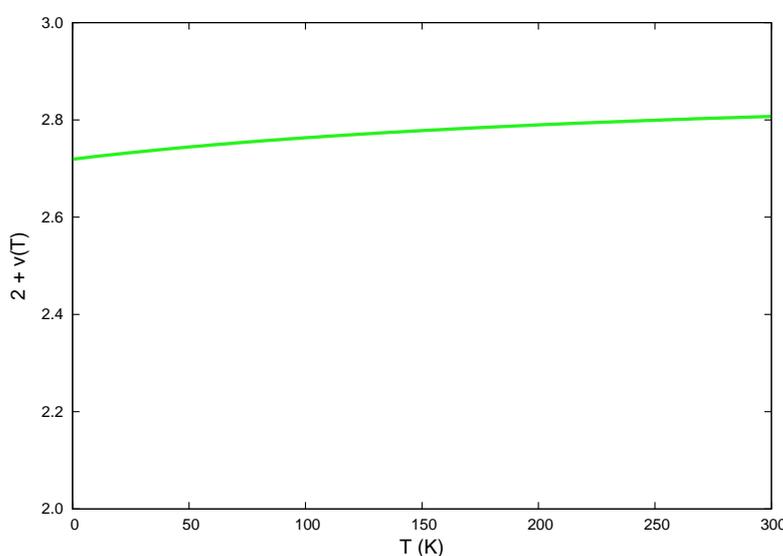


Abbildung 4.49: Theoretische temperaturabhängige Valenz von Yb in $\text{Yb}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{C}_2$ nach dem ICF-Modell ($\Delta E/k_B = -400$ K, $T_{sf} = 395$ K).

$\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$

Auch $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ besitzt eine sehr geringe magnetische Suszeptibilität, die nur mit Hilfe eines äußeren Magnetfeldes von 1 T detektiert werden kann (*Abbildung 4.50*). Im Vergleich zu $\text{Yb}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{C}_2$ liegen die Messwerte sogar noch deutlich niedriger. Die Form der erhaltenen Kurve deutet, im Gegensatz zu $\text{Yb}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{C}_2$, keinen ICF-Anteil an. Vielmehr lassen sich die Daten durch einen einfachen Brillouin-Anteil mit konstant dreiwertigem Yb beschreiben (*Abbildung 4.50*). Diese dreiwertigen Yb-Kationen machen allerdings nur 1,9 Atom-% des gesamten Yb-Gehalts ($x = 0,67$) aus. Es ist daher anzunehmen, dass

es sich um eine dreiwertige Verunreinigung handelt.

$\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ ist damit eine diamagnetische Verbindung, was hervorragend mit der ermittelten Valenz von 2,0 in Einklang steht.

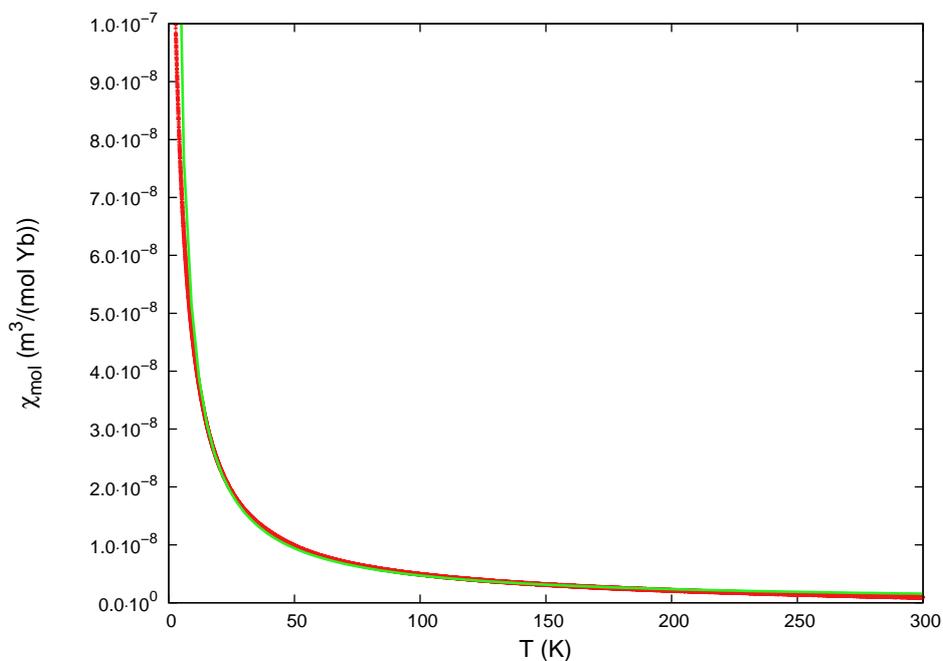


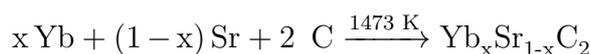
Abbildung 4.50: Least-Squares-Anpassung der Molsuszeptibilität (pro Mol Yb) von $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ für $n_V = 0,019$. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +) sowie die berechnete Gesamt-Suszeptibilität (grüne Linie).

4.2.2 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$

4.2.2.1 Synthese und Kristallstruktur

Auch die Synthese von $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ erfolgte durch Umsetzung der hochreinen Metalle mit Graphitpulver. Yb- und Sr-Metall wurden dabei im jeweiligen stöchiometrischen Verhältnis x (mit $0 < x < 1$) mit Graphitpulver vermischt und in einer Ta-Ampulle auf 1473 K (1200 °C) erhitzt. Die im Vergleich zu $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ deutlich höhere Synthesetemperatur wurde gewählt, um die unerwünschte Bildung von Yb_3C_4 als Nebenprodukt zu verhindern. Das Auftreten dieser Verunreinigung konnte nur bei der Synthese von $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ in größerem Umfang beobachtet werden. Da die Reaktion in der Metallschmelze stattfand, wurden die Umsetzungen bereits nach 24 h beendet. Details der Synthese sind Kapitel 6 zu entnehmen.

Die durchgeführten Umsetzungen verliefen in allen Fällen vollständig, da im Produktgemisch keinerlei Ausgangsstoffe mehr zu finden waren. Man erhielt mikrokristalline Pulver unterschiedlicher Färbung, die je nach Zusammensetzung x von gold über braun bis hin zu schwarz reichen konnte. Die Bildung von Einkristallen konnte in keiner der Umsetzungen beobachtet werden.



Schema 4.3: Darstellung von $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ aus den Elementen.

Zur Aufklärung der Kristallstruktur wurden hochaufgelöste Pulverdiffraktogramme der gesamten Mischkristallreihe an der PDIFF-Beamline des ANKA Synchrotron aufgenommen. Die Rietveld-Analyse der Daten zeigt, dass trotz der enormen Differenz der Zellvolumina von YbC_2 und SrC_2 ($\Delta V_n/V_n = 30 \%$) ein lückenloses, heterotypes Mischkristallsystem dargestellt werden konnte (*Abbildung 4.51*). Die Kristallstruktur der Verbindungen hängt, ähnlich wie in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$, stark von der Zusammensetzung x ab. Nur für $x \geq 0,9$ kann die Existenz des tetragonalen CaC_2 -Typs beobachtet werden, obwohl dieser Strukturtyp sowohl für YbC_2 als auch für SrC_2 die stabile RT-Modifikation darstellt. Für $x \leq 0,4$ findet sich ausschließlich der monokline ThC_2 -Typ, der für YbC_2 unbekannt ist,

in SrC_2 stellt er dagegen die Tieftemperaturmodifikation dar. Besonders interessant ist aber der Zusammensetzungsbereich $0,4 < x < 0,9$. Diese Verbindungen kristallisieren bei RT im kubischen CaC_2 -IV-Typ, der üblicherweise erst bei Temperaturen von über 700 K auftritt. Ein ähnliches Verhalten konnten sowohl *McColm et al.* als auch *Adachi et al.* für diverse Mischkristallreihen des Typs $\text{Ln}_x\text{Ln}'_{1-x}\text{C}_2$ finden [20, 22]. Das Phänomen konnte immer dann beobachtet werden, wenn der Radienquotient der verwendeten Metallkationen einen Wert von 10–14 % überstieg [20, 22]. Auch das System $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ weist große Radienquotienten auf. Im Falle von zweiwertigem Yb beträgt die Differenz 10 %, bei dreiwertigem Yb sogar 21 %. Es ist daher nach der Spannungstheorie von *McColm et al.* nicht verwunderlich, dass auch hier eine Stabilisierung der kubischen Phase bei RT auftritt. Die durch die großen Radiendifferenzen verursachte Gitterspannung führt zu einer starken Absenkung der Phasenübergangstemperaturen, die für $0,4 < x < 0,9$ offensichtlich unterhalb von 298 K liegen.

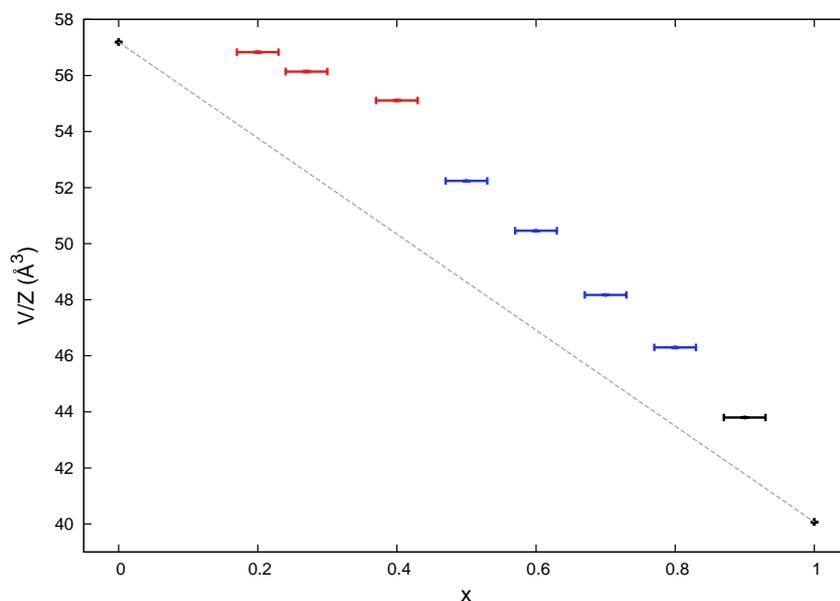


Abbildung 4.51: Normierte Zellvolumina V/Z der dargestellten Mischkristallverbindungen im System $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ als Funktion von x . Dargestellt sind Verbindungen im CaC_2 -Typ (schwarz), im ThC_2 -Typ (rot) sowie im CaC_2 -IV-Typ (blau), das Volumen für $x = 0$ ist der Literatur entnommen [43]. Zusätzlich dargestellt ist die hypothetische Vegard-Gerade (grau, gestrichelt).

Abbildung 4.51 zeigt weiterhin, dass nicht eine der dargestellten Verbindungen der Vegard-Beziehung gehorcht. Die monoklinen Verbindungen liegen, vergleichbar mit $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$, auf einer Geraden mit reinem SrC_2 , die jedoch sehr flach verläuft. Auch die normierten Volumina der kubischen Verbindungen liegen weit oberhalb der Vegard-Geraden. Sie lassen sich allerdings nicht mit SrC_2 zu einer Linie verbinden, sondern weisen alle einen ähnlichen Abstand zur Vegard-Geraden auf. Erstaunlicher Weise besitzt selbst die tetragonale Verbindung ein deutlich zu großes Volumen. Ein solches Verhalten konnte in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ in dieser Ausprägung nicht beobachtet werden. Es liegt nahe, dass diese großen Abweichungen von der Vegard-Beziehung durch eine Absenkung des Oxidationszustandes der Yb-Ionen hervorgerufen werden. Gerade in diesem System ist ein solches Verhalten zu erwarten, da eine Absenkung der Yb-Valenz eine erhebliche Erniedrigung der Gitterspannung mit sich bringen sollte. Es ist sogar wahrscheinlich, dass die vollständige Mischkristallbildung in diesem System erst durch die Absenkung der Oxidationsstufe ermöglicht wird. Die Bestätigung dieser Annahmen konnte auch für $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ mit Hilfe der XANES-Spektroskopie erbracht werden (siehe hierzu Abschnitt 4.2.2.3).

Tabelle 4.8: Strukturelle Daten des Systems $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$, ermittelt aus Synchrotron-Pulverbeugungsdaten (Rietveld-Methode).

x	Raumgruppe, Z	Gew.-%	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
0,90(3)	I4/m m m, 2	100	3,7887(4)	—	6,102(1)	—	87,59(2)
0,80(3)	F m $\bar{3}$ m, 4	97,5(2)	5,7000(3)	—	—	—	185,19(1)
0,70(3)	F m $\bar{3}$ m, 4	95,3(2)	5,7757(4)	—	—	—	192,67(2)
0,60(3)	F m $\bar{3}$ m, 4	96,3(2)	5,8658(4)	—	—	—	201,83(2)
0,50(3)	F m $\bar{3}$ m, 4	100	5,9342(8)	—	—	—	208,97(3)
0,40(3)	C 2/c, 4	97,5(2)	7,008(2)	4,3374(8)	7,638(2)	108,31(2)	220,44(5)
0,27(3)	C 2/c, 4	93,74(7)	7,035(2)	4,386(2)	7,650(3)	107,93(3)	224,57(8)
0,20(3)	C 2/c, 4	97,12(3)	7,049(2)	4,419(2)	7,657(3)	107,63(2)	227,33(7)

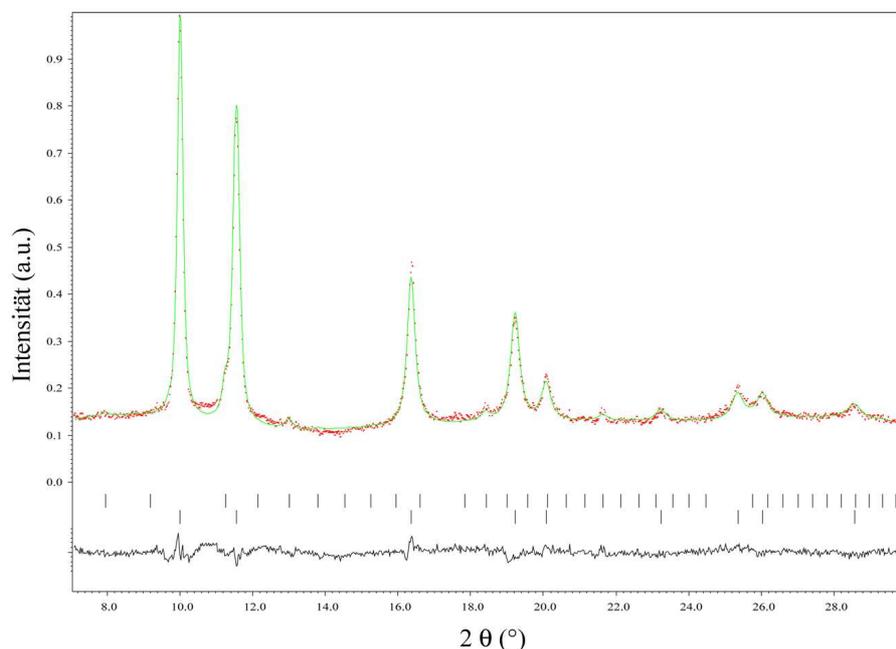


Abbildung 4.52: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$ (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote \cdot), das berechnete Profil (grüne Linie), die Differenzkurve (schwarze Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC_2 -IV-Typ (unten), Yb_2O_3 -Verunreinigung (oben)).

Abbildung 4.52 zeigt beispielhaft das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für $x = 0,60$, die Verfeinerungsergebnisse aller übrigen Verbindungen sind in Anhang A.3 zu finden. Analog zu $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ wurde auf die freie Verfeinerung der Zusammensetzung x sowie der Kohlenstofflagen verzichtet. Die Zusammensetzung x wurde aus den entsprechenden Einwaagen ermittelt und mit einer Ungenauigkeit von $\pm 0,03$ behaftet. Die Verunreinigung der Proben mit Sauerstoff konnte in diesem System noch häufiger und eindeutiger beobachtet werden als in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$. Eine Erklärung dafür, dass gerade diese Mischkristallreihe stärkere Verunreinigungen zeigt als die anderen Systeme, gibt es bislang nicht. Der Anteil an Yb_2O_3 ging jedoch in keiner der dargestellten Verbindungen über 6,5 % hinaus, so dass die Zusammensetzung x nur in einem Fall leicht korrigiert werden musste. Die wichtigsten strukturellen Daten der $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe, darunter auch die Phasenanteile der verschiedenen Modifikationen, sind in *Tabelle 4.8* zusammengefasst.

4.2.2.2 Temperaturabhängige Strukturanalyse

Auch für $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ sollte die Struktur ausgewählter Verbindungen bei hohen Temperaturen mittels Synchrotron-Pulverdiffraktometrie aufgeklärt werden. Dabei war von Interesse, ob sich auch hier eine Umkehr der Stabilität von CaC_2 - und ThC_2 -Typ beobachten lässt. Ferner sollte die Untersuchung der kubischen Verbindungen belegen, dass diese tatsächlich bei hohen Temperaturen keine weiteren Umwandlungen durchlaufen. Bisher konnten jedoch nur Diffraktogramme von zwei Verbindungen aufgenommen werden. Weitere Untersuchungen sind daher unbedingt erforderlich, um das System umfassend zu verstehen.

$\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$

Zunächst sollte das temperaturabhängige Phasenverhalten der einzigen tetragonalen Verbindung des Systems geklärt werden. $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ wurde hierzu im Temperaturbereich von 303–933 K (30 K Schritte) an der PDIFF-Beamline des ANKA Synchrotrons pulverdiffraktometrisch untersucht. Die Messungen wurden nur während des Aufheizprozesses durchgeführt, eine abschließende RT-Messung konnte jedoch zeigen, dass die beobachteten Umwandlungen reversibel verlaufen.

Der verwendete PSD lieferte aufgrund eines elektronischen Defekts eine sehr mäßige Datenqualität. Die wichtigsten Informationen wie Gitterparameter oder Phasenanteile ließen sich aber trotz der vorhandenen „Geisterreflexe“ mittels Rietveld-Verfeinerung eindeutig bestimmen. Die Untersuchung an $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ zeigt eine eindeutige Umwandlung in den kubischen CaC_2 -IV-Typ (*Abbildung 4.53*), der ThC_2 -Typ lässt sich im untersuchten Temperaturbereich nicht beobachten. Die Hochtemperatur-Phasenumwandlung setzt bei einer Temperatur von 813 K ein, sie verläuft allerdings nicht völlig scharf. Zunächst lässt sich ein Phasenanteil von 53 % CaC_2 -IV-Typ beobachten. Erst bei der darauf folgenden Temperatur von 843 K ist die Umwandlung vollständig (*Abbildung 4.54*). Die Umwandlungsgeschwindigkeit scheint daher im Vergleich zu reinem YbC_2 leicht erniedrigt zu sein. Die DSC-Analyse liefert hingegen eine Umwandlungstemperatur von 775 K, das endotherme Wärmesignal ist dabei nur leicht verbreitert. Die Abweichung zwischen DSC-Analyse

und Röntgenbeugung deutet gegebenenfalls auf eine ungenaue Ofenkalibrierung hin.

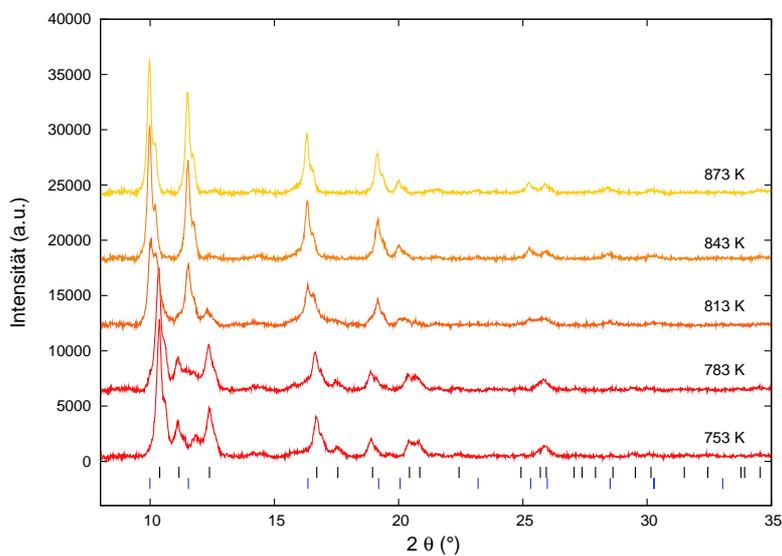


Abbildung 4.53: Pulverdiffraktogramme (Untergrund korrigiert) von $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei verschiedenen Temperaturen (PDIF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Die Reflexlagen der vorhandenen Modifikationen sind als vertikale Striche dargestellt (CaC_2 -Typ bei 753 K (schwarz), CaC_2 -IV-Typ bei 843 K (blau)).

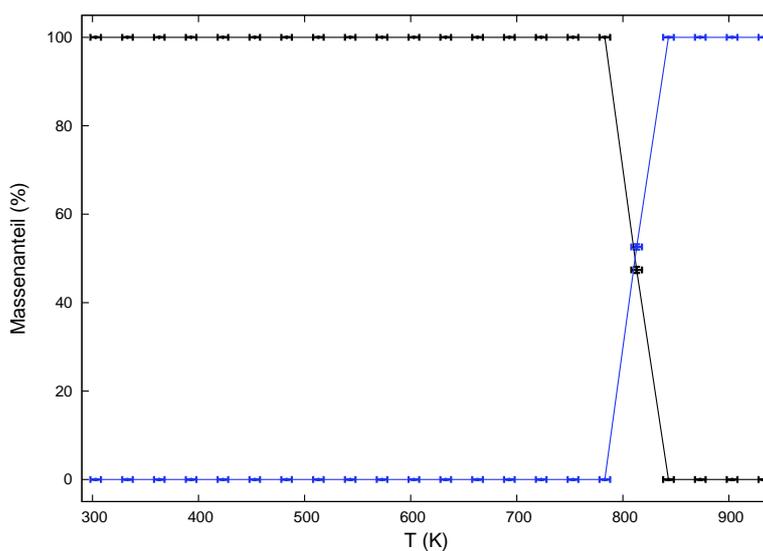


Abbildung 4.54: Massenanteile der verschiedenen Modifikationen in $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz) und CaC_2 -IV-Typ (blau).

Die normierten Zellvolumina der auftretenden Modifikationen (*Abbildung 4.55*) verhalten sich erwartungsgemäß, beide Phasen zeigen eine positive thermische Ausdehnung. Während des Phasenübergangs lässt sich jedoch zwischen den Phasen eine Volumendifferenz von 8 % erkennen. Im Vergleich mit dem Volumensprung von 16 % in der analogen Verbindung des Systems $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ (siehe Abschnitt 4.2.1.2) ist die Differenz hier jedoch deutlich kleiner. Es ist daher zu erwarten, dass die Yb-Valenz in der tetragonalen Modifikation von $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ etwas kleiner ist als in $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$.

Die Verfeinerungsergebnisse ausgewählter Messpunkte sind in Anhang A.3 zu finden.

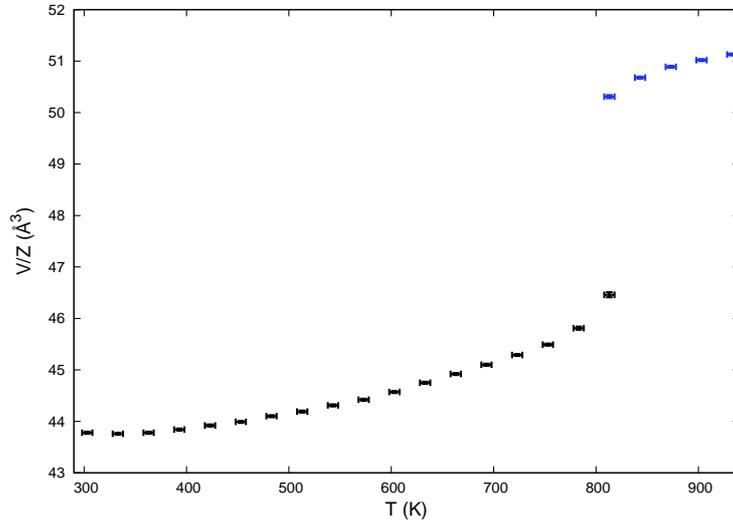


Abbildung 4.55: Normierte Volumina V/Z der Modifikationen in $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz) und CaC_2 -IV-Typ (blau).

$\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$

Temperaturabhängige Pulverbeugungsuntersuchungen an $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ sollten zeigen, dass die kubische Kristallstruktur der Verbindung bei hohen Temperaturen keine weitere Phasenumwandlung durchläuft. Auch hier wurden Pulverdiffraktogramme im Temperaturbereich von 303–903 K (30 K Schritte) an der PDIFF-Beamline des ANKA Synchrotrons aufgenommen. Erneut wurde nur der Aufheizvorgang betrachtet. Die schlechte Datenqualität des PSD reichte auch in diesem Fall aus, um die wichtigsten Größen des Systems zu ermitteln.

Wie erwartet zeigt die Verbindung $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bis zur verwendeten Maximaltemperatur von 903 K keine Änderung der kubischen Kristallstruktur (*Abbildung 4.57*). Ein interessanter Effekt lässt sich allerdings bei der Betrachtung der normierten Volumina erkennen (*Abbildung 4.56*). Das Zellvolumen steigt zwar mit der Temperatur linear an, bei 543 K lässt sich allerdings eine sprunghafte Änderung des linearen Ausdehnungskoeffizienten α ausmachen. Im Bereich von 303–543 K scheint α deutlich größer zu sein als von 543–903 K. Diese Änderung ist in der $V(T)$ -Kurve als Knick erkennbar. Der vorliegende Effekt ließe sich mit einer kontinuierlichen Änderung der Yb-Valenz erklären. Bei einer kontinuierlichen Abnahme der Valenz von 303–543 K sollte der Ausdehnungskoeffizient groß sein, da sich das mittlere Volumen des Yb-Ions kontinuierlich vergrößert. Erst wenn ausschließlich Yb^{2+} -Ionen vorliegen, sollte sich eine „normale“ thermische Ausdehnung beobachten lassen. Dies wäre hier von 543–903 K der Fall.

Die Verfeinerungsergebnisse ausgewählter Messpunkte enthält Anhang A.3.

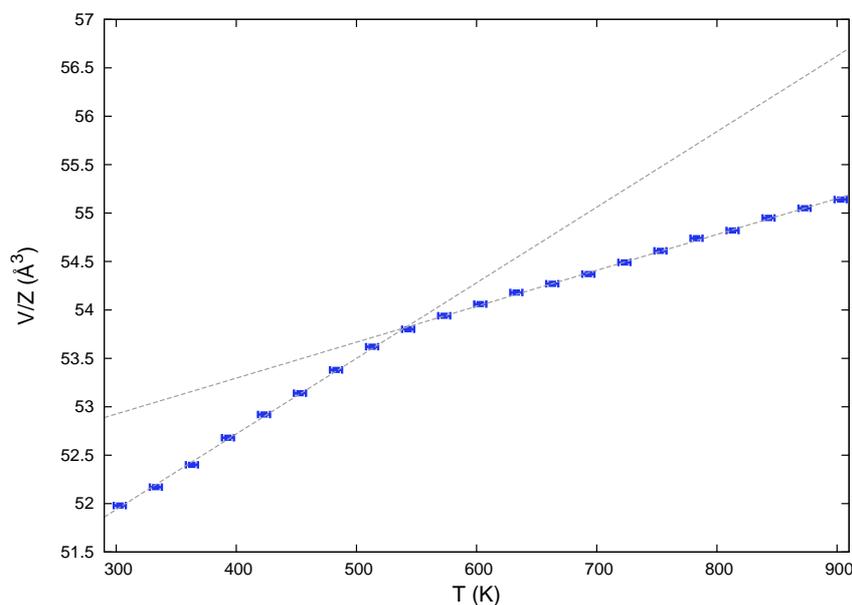


Abbildung 4.56: Normierte Volumina V/Z der verschiedenen Modifikationen in $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -IV-Typ (blau), zusätzlich wurden zwei Geraden an die Daten angepasst (graue, gestrichelte Linien), um die Änderung des Ausdehnungskoeffizienten α zu verdeutlichen.

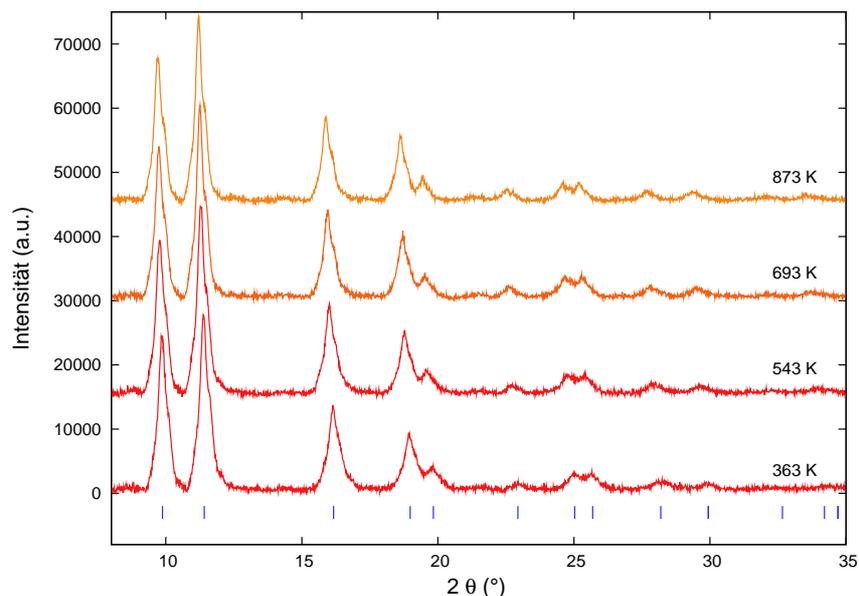


Abbildung 4.57: Pulverdiffraktogramme (Untergrund korrigiert) von $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei verschiedenen Temperaturen (PDIF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Die Reflexlagen der vorhandenen Modifikationen sind als vertikale Striche dargestellt (CaC_2 -IV-Typ bei 363 K (blau)).

Leider konnten bisher keine temperaturabhängigen XANES-Spektren von $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ aufgenommen werden, um diese Annahmen zu prüfen. Das vermutete Verhalten wird allerdings für die ebenfalls kubische Verbindung $\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$ beobachtet (siehe Abschnitt 4.2.2.4). Ein analoges Verhalten für $x = 0,50$ ist daher sehr wahrscheinlich.

4.2.2.3 XANES-Spektroskopie bei RT

Die quantitative Bestimmung der Yb-Valenz in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ erfolgte durch die Aufnahme von XANES-Spektren an der KMC-2-Beamline des BESSY Synchrotrons. Die Spektren wurden in Standardauflösung mit einer Photodiode (TFY) detektiert. Für Yb-Anteile unterhalb von $x = 0,30$ wurde zudem im Falle eines zu schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses auf einen energiedispersiven Detektor gewechselt. Lediglich die Verbindung $\text{Yb}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{C}_2$ wurde nicht am BESSY, sondern am ESRF sowohl in Standardauflösung als auch hochaufgelöst (HERFD) untersucht.

Die erhaltenen Spektren belegen eindeutig, dass auch in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ unterschiedliche Yb-Valenzen für die von der Vegard-Geraden abweichenden Zellvolumina der Reihe verantwortlich sind. Die Auswertung der Spektren war jedoch aufgrund der geringen Auflösung nicht immer so eindeutig wie die Auswertung der HERFD-Spektren für $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$. Alle monoklinen Verbindungen ($x \leq 0,40$) weisen eine intensive Yb^{2+} -Linie auf, die zur dreiwertigen Yb_2O_3 -Referenz um etwa 7 eV verschoben ist. Die white line besitzt jedoch bei allen drei Verbindungen eine mehr oder weniger ausgeprägte Schulter, die man als Yb^{3+} -Anteil interpretieren könnte. Für $\text{Yb}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{C}_2$ zeigt aber der Vergleich von TFY- und HERFD-Spektrum eindeutig, dass die vorhandene Schulter nicht durch eine white line, sondern durch einen Rückstreuprozess (EXAFS) verursacht wird (*Abbildung 4.58*). Da das TFY-Spektrum von $\text{Yb}_{0,40}\text{Sr}_{0,60}\text{C}_2$ eine identische Schulter aufweist, können beide Verbindungen als rein zweiwertig beschrieben werden. Das beobachtete EXAFS-Signal lässt sich in der Least-Squares-Anpassung durch eine breite Gauss-Funktion zufriedenstellend beschreiben.

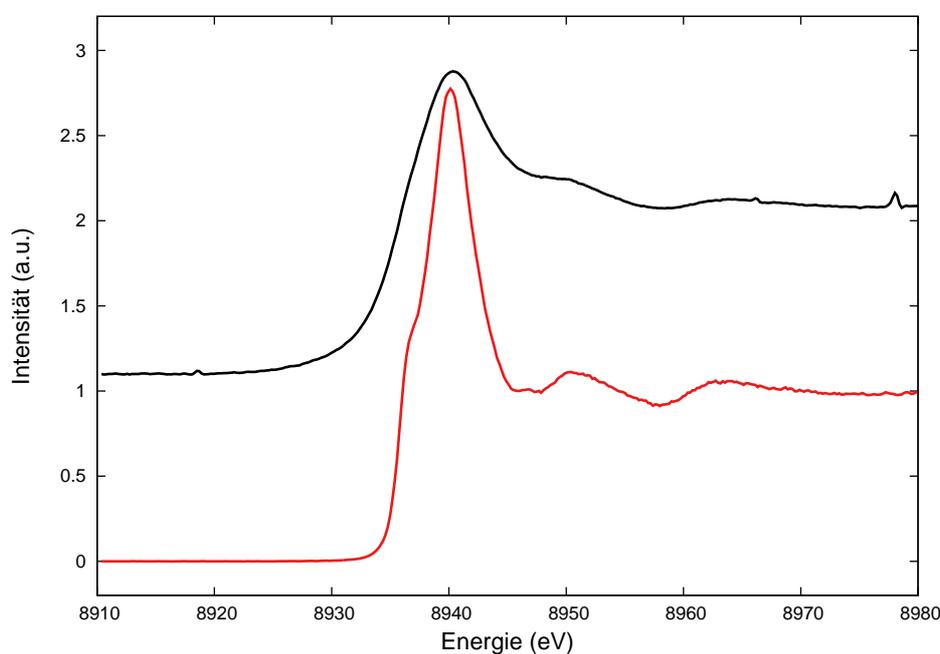


Abbildung 4.58: Hochoaufgelöstes (HERFD) Yb-L_{III}-XANES-Spektrum von $\text{Yb}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{C}_2$ bei RT (rot) im Vergleich mit einem XANES-Spektrum in Standardauflösung (TFY) (schwarz).

$\text{Yb}_{0,30}\text{Sr}_{0,70}\text{C}_2$ weist dagegen eine deutlich intensivere Schulter auf. Es ist schwer zu sagen, ob in diesem Fall tatsächlich ein dreiwertiger Anteil vorhanden ist oder ob die hohe Intensität der Schulter durch das schlechte Signal/Rausch-Verhältnis der TFY-Messung zustande kommt. Überträgt man die für $\text{Yb}_{0,40}\text{Sr}_{0,60}\text{C}_2$ verwendete „EXAFS-Gauss-Funktion“ auf das Spektrum von $\text{Yb}_{0,30}\text{Sr}_{0,70}\text{C}_2$, so lässt sich der Verlauf mit einem Yb^{3+} -Anteil von 28 % gut beschreiben. Durch die starke Oxidverunreinigung der Probe (6,3 Gew.-%) sollte man tatsächlich eine dreiwertige Verunreinigung der Probe von etwa 18 % erwarten. Berücksichtigt man außerdem das schlechte Signal/Rausch-Verhältnis der Messung, so lassen sich die restlichen 10 % durchaus mit einem erhöhten EXAFS-Signal erklären. Daher wird im Folgenden auch für diese Verbindung von einer reinen Zweiwertigkeit des Yb-Ions ausgegangen. Zur Bestätigung sollte aber in Zukunft ein hochaufgelöstes Spektrum der Probe gemessen werden.

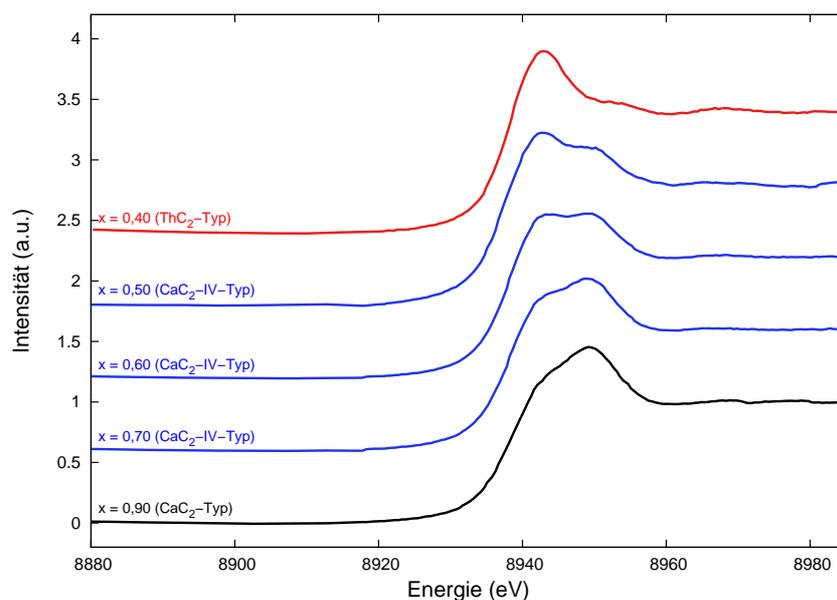


Abbildung 4.59: Yb- L_{III} -XANES-Spektren von $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ für verschiedene Zusammensetzungen x .

Auch für die Auswertung der restlichen Verbindungen konnte das EXAFS-Signal bei der quantitativen Datenanpassung nicht vernachlässigt werden. Es wurde daher als konstanter Anteil in allen Spektren berücksichtigt. Es ist dabei einleuchtend, dass die Berücksichtigung vor allem für Verbindungen mit hohem Yb^{2+} -Anteil von Bedeutung ist. Für

hohe Yb^{3+} -Anteile spielt sie dagegen nur eine geringe Rolle. Ob dieses Signal tatsächlich auch für die kubischen und tetragonalen Verbindungen an der gleichen Stelle auftritt, kann letztlich nur durch die Verwendung von HERFD-XANES-Spektren geklärt werden. Temperaturabhängige Messungen an $\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$ sprechen aber zumindest bei der kubischen Modifikation für eine identische Bande (siehe Abschnitt 4.2.2.4).

Die kubischen Verbindungen ($0,50 \leq x \leq 0,80$) besitzen, wie schon aufgrund der Zellvolumina vermutet, unterschiedliche Yb-Oxidationsstufen, die jedoch alle deutlich kleiner sind als in reinem YbC_2 . Dabei nimmt die Valenz mit steigendem x deutlich zu. Während sie für $x = 0,50$ nur 2,34 beträgt, ist sie für $x = 0,80$ bereits auf 2,62 gestiegen (Tabelle 4.9). Dieser Befund stimmt hervorragend mit dem beobachteten Verlauf der Zellvolumina überein (siehe Abschnitt 4.2.2.1).

Die tetragonale Verbindung $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ kommt schließlich mit ihrer Yb-Valenz von 2,68 dem reinen YbC_2 am nächsten. Die Abweichung ist allerdings größer als in den tetragonalen Verbindungen des $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ -Systems, folglich weicht das Zellvolumen von $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ auch deutlicher von der Vegard-Geraden ab (siehe Abschnitt 4.2.2.1).

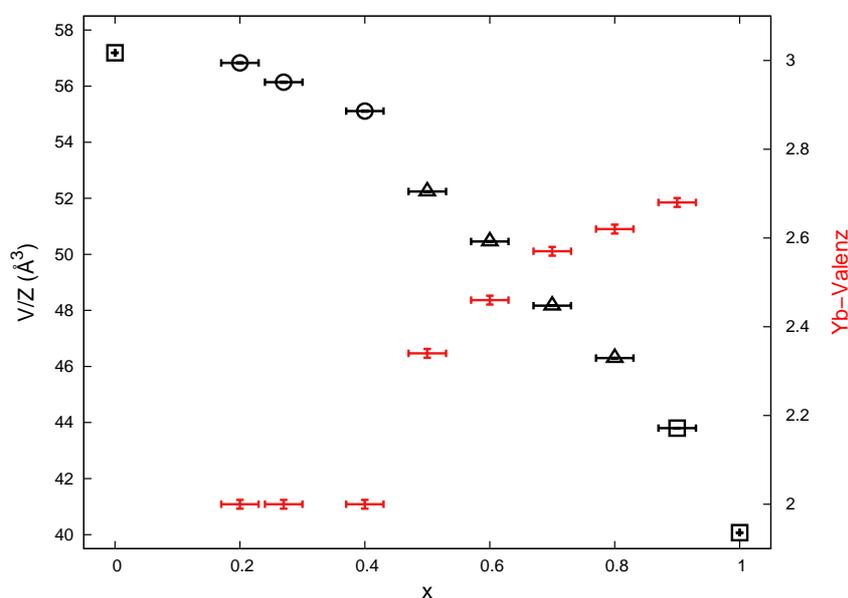


Abbildung 4.60: Vergleich von Volumina (schwarz) und Yb-Valenz (rot) in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$. Die unterschiedlichen Modifikationen sind durch Symbole gekennzeichnet: CaC_2 -Typ (\square), ThC_2 -Typ (\circ) und CaC_2 -IV-Typ (Δ).

Der Zusammenhang zwischen Zellvolumina und Yb-Valenz wird in *Abbildung 4.60* verdeutlicht. Valenz und Volumina verhalten sich auch in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ absolut gegensätzlich. So ergibt sich für die kubischen Verbindungen parallel zur Abnahme des Zellvolumens eine Zunahme der Yb-Valenz. Nur Verbindungen, die gemeinsam mit reinem SrC_2 auf einer Geraden liegen, weisen annähernd die gleiche Yb-Valenz auf. Dies lässt sich z. B. für die monoklinen Verbindungen beobachten. Die kubischen Verbindungen lassen sich zwar zu einer Geraden verbinden, diese liegt allerdings weit oberhalb von SrC_2 . Die Valenz ist daher für $0,5 \leq x \leq 0,8$ nicht konstant.

Die Least-Squares-Anpassung der Spektren wurde, wie in Abschnitt 1.2.1 beschrieben, mit einer Arcustangensfunktion sowie drei Gauss-Funktionen durchgeführt. Die dritte Gauss-Funktion diente der Beschreibung des beobachteten EXAFS-Signals; ihre energetische Lage, ihre Halbwertsbreite sowie ihre Intensität war für alle Verbindungen identisch. Die energetischen Lagen der white lines sowie ihre Halbwertsbreiten zeigten in den untersuchten Verbindungen nur leichte Unterschiede. Details der Auswertung aller untersuchten Verbindungen sind *Tabelle 4.9* zu entnehmen. Eine beispielhafte Anpassung für $\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$ zeigt *Abbildung 4.61*, die Anpassungen aller übrigen Spektren sind in Anhang B.2 zu finden.

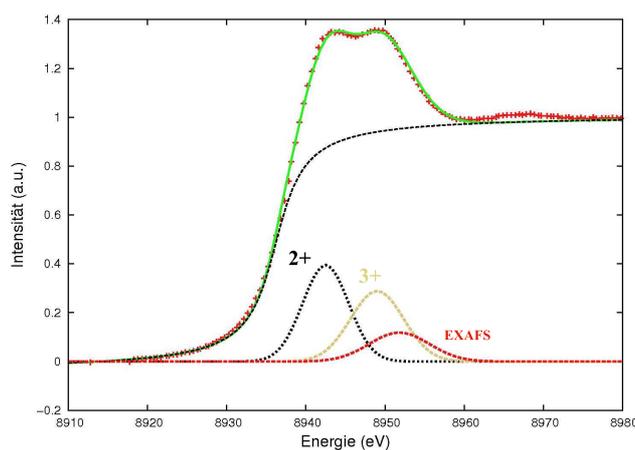


Abbildung 4.61: Least-Squares-Anpassung des XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

Tabelle 4.9: Auswertungsparameter der Least-Squares-Anpassung aller XANES-Spektren im System $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ bei RT.

x		Funktion	E_{max} (eV)	A (a. u.)	FWHM (eV)	Valenz
0,90	Kante	atan	8936,9	1,05	2,80	2,68
	Yb^{2+}	gauss	8942,5	1,65	2,90	
	Yb^{3+}	gauss	8949,0	3,43	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	1,13	3,80	
0,80	Kante	atan	8936,4	1,05	2,70	2,62
	Yb^{2+}	gauss	8942,5	2,01	2,90	
	Yb^{3+}	gauss	8949,0	3,25	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	1,13	3,80	
0,70	Kante	atan	8936,2	1,05	2,70	2,57
	Yb^{2+}	gauss	8942,5	2,24	2,90	
	Yb^{3+}	gauss	8949,0	2,98	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	1,13	3,80	
0,60	Kante	atan	8936,2	1,05	2,70	2,46
	Yb^{2+}	gauss	8942,5	2,87	2,90	
	Yb^{3+}	gauss	8949,0	2,43	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	1,13	3,80	
0,50	Kante	atan	8935,6	1,05	2,70	2,34
	Yb^{2+}	gauss	8942,2	3,73	2,90	
	Yb^{3+}	gauss	8949,0	1,96	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	1,13	3,80	
0,40	Kante	atan	8936,1	1,05	2,70	2,00
	Yb^{2+}	gauss	8942,8	4,57	3,00	
	EXAFS	gauss	8951,8	1,13	3,80	
0,27	Kante	atan	8936,4	1,05	2,70	2,00
	Yb^{2+}	gauss	8942,5	4,10	3,00	
	Yb^{3+} ^a	gauss	8949,3	1,58	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	1,13	3,80	
0,20 ^b	Kante	atan	8934,3	1,05	2,15	2,00
	Yb^{2+}	gauss	8940,2	6,29	2,90	
	EXAFS	gauss	8949,1	1,65	3,80	

^a Der Yb^{3+} -Anteil von 28 % wird hier als Verunreinigung diskutiert.^b Gemessen am ID26/ESRF, die großen Abweichungen sind daher gerätebedingt.

4.2.2.4 Temperaturabhängige XANES-Spektroskopie

Die Valenz von drei ausgewählten Verbindungen konnte zusätzlich bei hohen und tiefen Temperaturen analysiert werden. Die Untersuchung der tetragonalen Verbindung $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ sollte dabei in erster Linie zeigen, ob der Hochtemperaturphasenübergang in den CaC_2 -IV-Typ, analog zum $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ -System, mit einem Valenzsprung verbunden ist. Weiterhin wurden die kubischen Verbindungen $\text{Yb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$ analysiert. Dabei war von Interesse, ob die gemischtvalenten Zustände der Yb-Ionen eine Temperaturabhängigkeit aufweisen oder aber konstant bleiben. Von $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$, welches einen auffälligen Knick im temperaturabhängigen Zellvolumen aufweist (siehe Abschnitt 4.2.2.2), konnten leider im Rahmen dieser Arbeit keine temperaturabhängigen XANES-Spektren aufgenommen werden.

$\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$

$\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ konnte an der KMC-2-Beamline des BESSY Synchrotron im Temperaturbereich von 298–723 K (50 K Schritte) mittels TFY-XANES-Spektroskopie untersucht werden. Die Messungen wurden dabei nur während des Aufheizvorgangs durchgeführt. Wie temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme zeigen konnten, geht der bei RT stabile tetragonale CaC_2 -Typ zwischen 783 K und 843 K in die kubische Hochtemperaturphase über, wobei das normierte Volumen einen Sprung von 8 % vollzieht. Als Ursache für diesen Sprung ist ein Valenzsprung der Yb-Ionen sehr wahrscheinlich, der mittels temperaturabhängiger XANES-Spektroskopie nachgewiesen werden sollte. Unglücklicherweise ließen sich mit der Heizvorrichtung an der KMC-2-Beamline Temperaturen oberhalb von 723 K nicht erreichen. Die Ursache des Volumensprungs konnte daher nicht geklärt werden.

Dennoch ließ sich für $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ ein schwacher Valenzeffekt beobachten. Mit steigender Temperatur konnte eine leichte Abnahme der Yb-Valenz von 2,68 (bei RT) nach 2,58 (bei 723 K) beobachtet werden (*Abbildung 4.63*). Diese Abnahme um 0,1 ist zwar sehr gering, aber signifikant, wie *Abbildung 4.62* verdeutlicht. Interessanterweise lässt sich eine solche Temperaturabhängigkeit der Yb-Valenz mit dem ICF-Modell nicht erklären. Für

eine Abnahme der Valenz muss der dreiwertige Zustand nach dem ICF-Modell energetisch niedriger liegen als der zweiwertige. In diesem Fall kann die Oxidationsstufe aber nicht unter 2,89 sinken (siehe hierzu *Gleichung 1.4*) [26]. Die ICF-Theorie ist daher als theoretisches Modell nicht in der Lage, den beobachteten Valenzeffekt in $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ zu beschreiben.

Die Anpassungsergebnisse ausgewählter Messpunkte sind in Anhang B.3 zu finden.

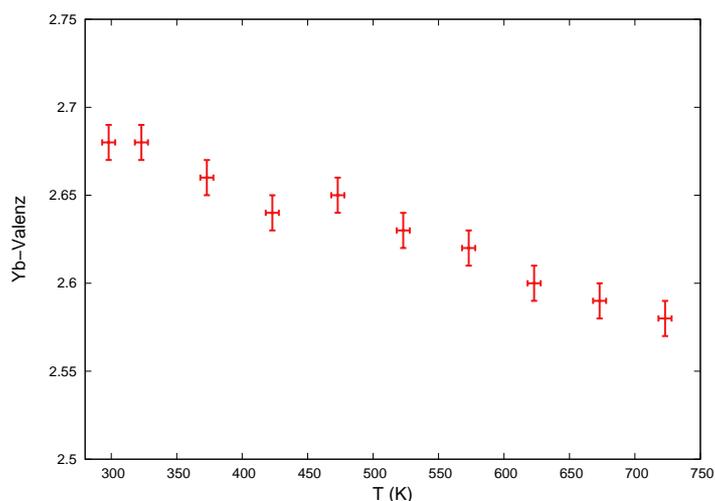


Abbildung 4.62: Mittlere Yb-Valenz in $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur.

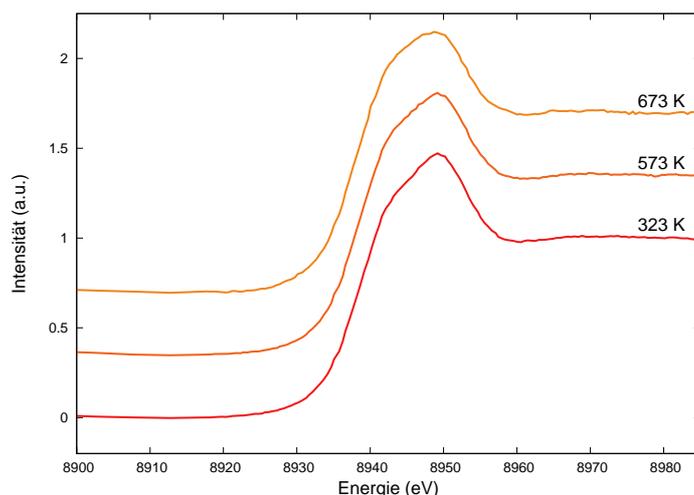


Abbildung 4.63: Yb- L_{III} -XANES-Spektren von $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei hohen Temperaturen.

$\text{Yb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{C}_2$

Temperaturabhängige XANES-Spektren von $\text{Yb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{C}_2$ konnten im Temperaturbereich von 298–673 K (50 K Schritte) an der KMC-2-Beamline des BESSY erhalten werden (*Abbildung 4.65*). Auch hier fand die Messung nur während des Aufheizvorgangs statt. Die kubische Verbindung sollte bei hohen Temperaturen keinen Strukturwechsel zeigen, daher war hier kein strukturinduzierter Valenzwechsel zu erwarten. Eine Temperaturabhängigkeit der Oxidationsstufe schien dagegen durchaus realistisch. Tatsächlich findet man auch hier mit steigender Temperatur eine schwache Abnahme der Yb-Valenz. Während sie bei RT 2,62 beträgt, findet man bei 673 K eine Valenz von 2,56. Die Differenz von 0,06 ist damit noch geringer als in $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$. Die quantitative Auswertung der XANES-Spektren zeigt aber, dass ein eindeutiger Trend hin zu kleineren Oxidationsstufen vorliegt (*Abbildung 4.64*). Ob die Abnahme der Valenz bei Temperaturen oberhalb von 673 K weiter fortschreitet, muss in weiteren Experimenten geklärt werden. Eine theoretische Beschreibung der beobachteten Valenzänderung mit Hilfe des ICF-Modells ist jedoch auch in dieser Verbindung nicht möglich.

Die Anpassungsergebnisse ausgewählter Messpunkte sind in Anhang B.3 zu finden.

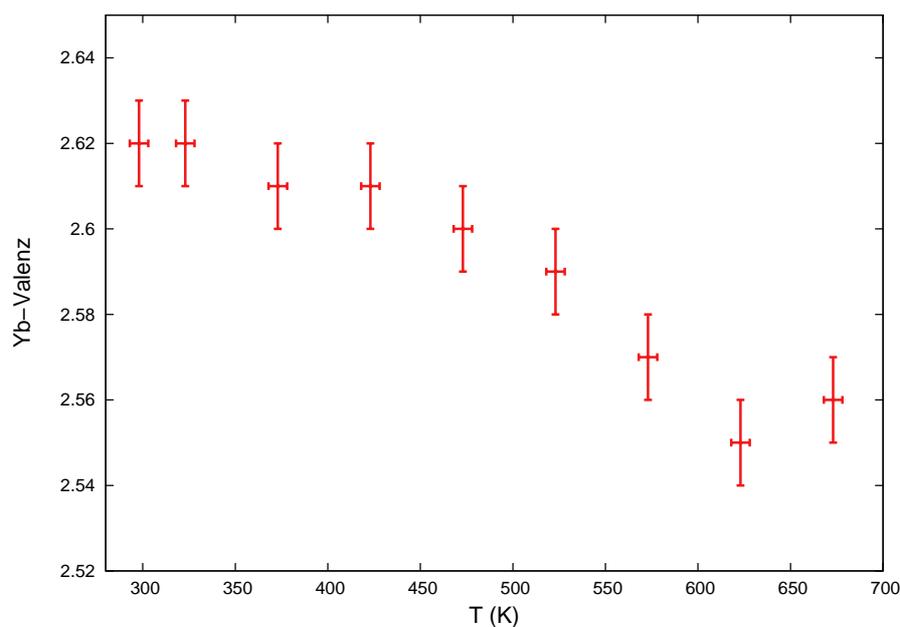


Abbildung 4.64: Mittlere Yb-Valenz in $\text{Yb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur.

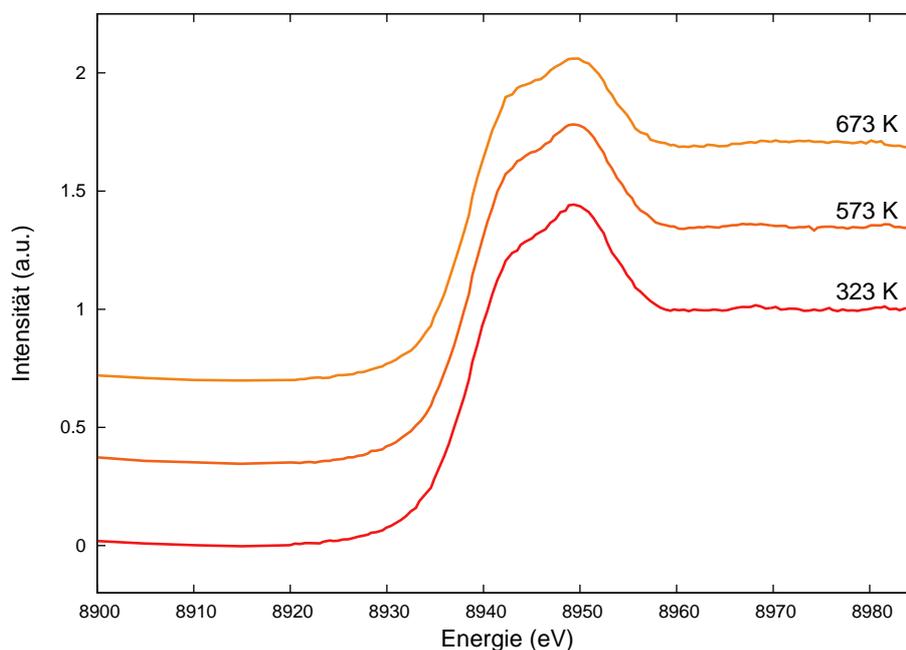


Abbildung 4.65: Yb-L_{III}-XANES-Spektren von $\text{Yb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{C}_2$ bei hohen Temperaturen.

$\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$

Die interessanteste der untersuchten Verbindungen stellt schließlich $\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$ dar. Sie konnte sowohl bei tiefen Temperaturen (10–298 K, 30 K Schritte) an der Beamline ID26 des ESRF als auch bei hohen Temperaturen (298–673 K, 50 K Schritte) an der KMC-2-Beamline des BESSY analysiert werden. Am ESRF konnten dabei HERFD-Spektren mit hoher Energieauflösung erhalten werden, während die Spektren am BESSY in Standardauflösung detektiert wurden. Alle Messungen wurden während des Aufheizvorgangs durchgeführt. Die Reversibilität der beobachteten Valenzänderungen wurde durch eine abschließende RT-Messung sichergestellt.

Die Messungen belegen, dass in $\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$ eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Yb-Valenz vorliegt. Im Tieftemperaturbereich lässt sich ein leichter Anstieg der Valenz beobachten, unterhalb von 150 K ergibt sich schließlich ein konstanter Wert von 2,52 (*Abbildung 4.67*). Bei hohen Temperaturen nimmt die Oxidationsstufe dagegen drastisch

ab (Abbildung 4.67). Eine Erhöhung der Temperatur auf 423 K bewirkt bereits einen Abfall der Yb-Valenz auf 2,33. Bei der verwendeten Maximaltemperatur von 673 K ist schließlich die kleinstmögliche Valenz von 2,0 erreicht (Abbildung 4.66).

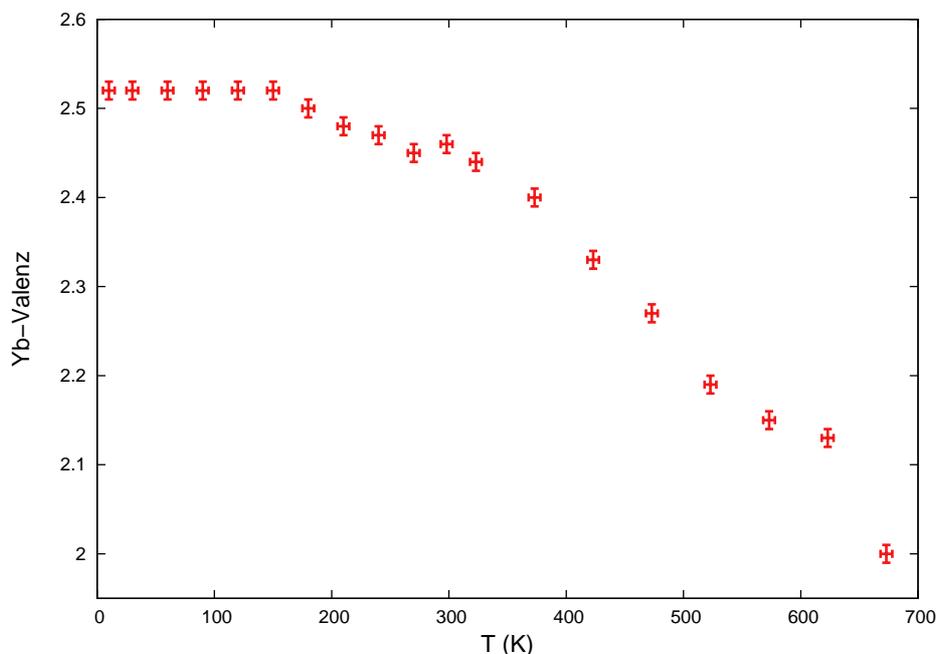


Abbildung 4.66: Mittlere Yb-Valenz in $\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur.

$\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$ stellt damit eine Verbindung dar, in der durch gezielte Steuerung der Zusammensetzung x eine starke Temperaturabhängigkeit der Yb-Valenz hervorgerufen werden kann. Das ICF-Modell ist auch hier nicht in der Lage, den temperaturabhängigen Wechsel in den zweiwertigen Valenzzustand theoretisch zu beschreiben. Die Erklärung für das beobachtete Phänomen muss daher im Rahmen dieser Arbeit offen bleiben.

Es ist jedoch einleuchtend, dass ein solch drastischer, kontinuierlicher Wechsel der Oxidationsstufe einen deutlichen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Verbindung haben sollte. So sollte man einen großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α erwarten, der mit Erreichen des zweiwertigen Zustandes bei 673 K eine sprunghafte Erniedrigung erfahren müsste. Leider konnte das temperaturabhängige Verhalten der Kristallstruktur von $\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$ im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden. Die vergleichbare Verbindung $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$, die ebenfalls kubisch kristallisiert und eine et-

was niedrigere RT-Valenz von 2,34 besitzt, zeigt allerdings genau dieses Verhalten (siehe Abschnitt 4.2.2.3). Hier konnten hingegen noch keine temperaturabhängigen XANES-Spektren zur Klärung der Ursache aufgenommen werden. Auch wenn damit ein analoges Verhalten der beiden Verbindungen nahe liegt, müssen die fehlenden Messungen zur eindeutigen Klärung ergänzt werden.

Die Anpassungsergebnisse ausgewählter Messpunkte sind in Anhang B.3 zu finden.

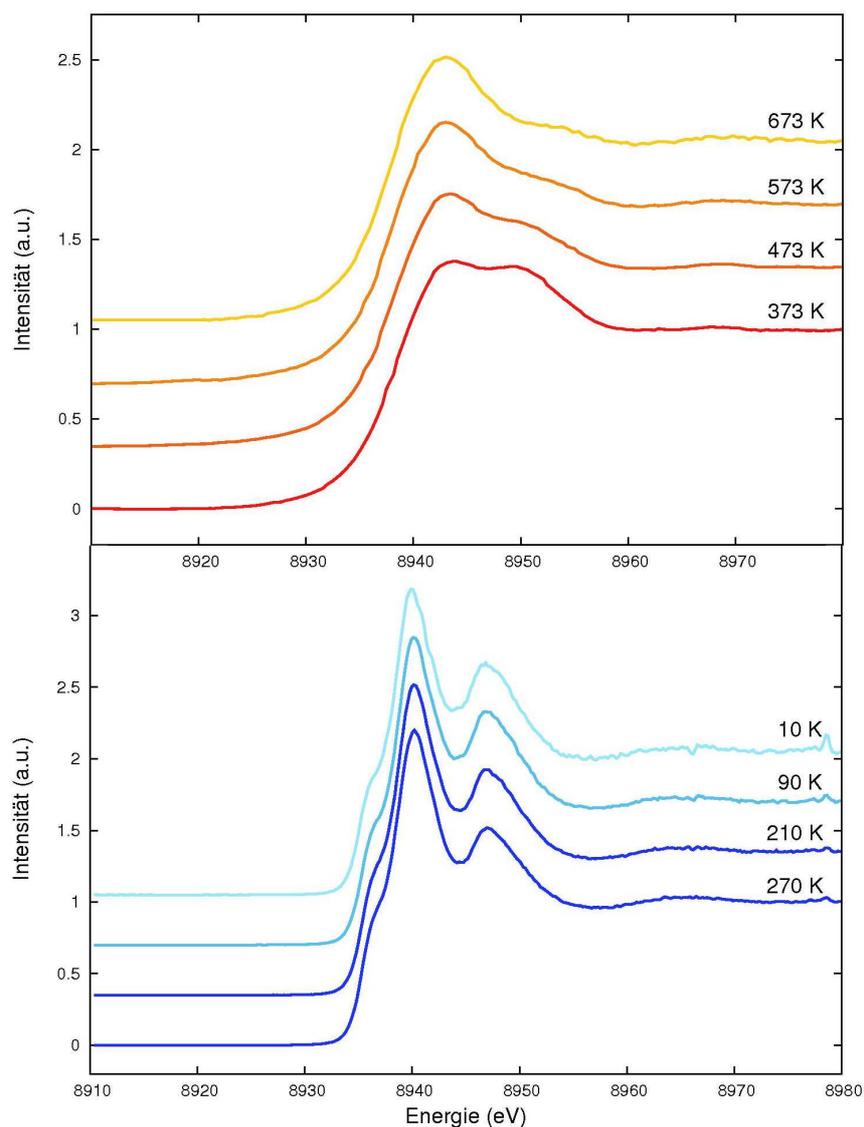


Abbildung 4.67: Yb-L_{III}-XANES-Spektren von $\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$ bei tiefen Temperaturen (unten, HERFD) sowie bei hohen Temperaturen (oben, TFY).

4.2.2.5 Thermische Analyse (DSC)

Die großen Radiendifferenzen in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ ($\Delta R/R = 21\%$ für Yb^{3+} und $\Delta R/R = 10\%$ für Yb^{2+}) ließen eine enorme Spannungsenergie E_S erwarten, die mittels DSC-Analyse ermittelt werden sollte. Dazu wurden alle dargestellten Verbindungen der Reihe sowie die Randglieder YbC_2 und SrC_2 im Temperaturbereich von 298–1073 K untersucht. Die Übergangswärmen ΔH_{Ph} der einzelnen Verbindungen konnten durch Ermittlung der Peakfläche bestimmt werden. Anschließend erfolgte die Berechnung der Spannungsenergien E_S nach Gleichung 1.5.

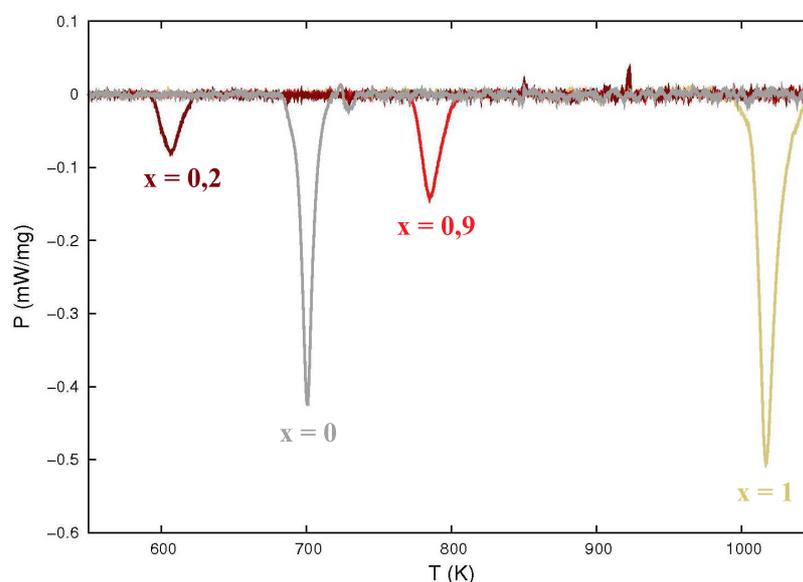


Abbildung 4.68: DSC-Kurven für $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ (Aufheizvorgang, Untergrund korrigiert). Das exotherme Signal der Verbindung $\text{Yb}_{0,30}\text{Sr}_{0,70}\text{C}_2$ ist nicht abgebildet.

Ein signifikantes Wärmesignal lässt sich lediglich für die Zusammensetzungen $x = 0,2$, $0,3$ und $0,9$ detektieren (*Abbildung 4.68*). Dass für $0,5 \leq x \leq 0,8$ kein Signal beobachtet werden kann, lässt sich damit erklären, dass hier die kubische CaC_2 -IV-Struktur schon bei RT vorliegt. Die Umwandlung muss daher unterhalb von 298 K stattfinden, dieser Temperaturbereich konnte aber bislang im Rahmen von DSC-Untersuchungen nicht erschlossen werden. Das Ausbleiben des Signals für die monokline Verbindung $\text{Yb}_{0,40}\text{Sr}_{0,60}\text{C}_2$ ist

dagegen weniger klar. In diesem Fall ist es denkbar, dass entweder die auftretende Übergangswärme zu klein oder aber das Signal zu breit ist, um vom Untergrund unterschieden werden zu können. Es bleibt zu erwähnen, dass auch die Verbindung $\text{Yb}_{0,30}\text{Sr}_{0,70}\text{C}_2$ kein erkennbares Aufheizsignal aufweist. Lediglich beim Abkühlen lässt sich ein winziger Peak erkennen, der für die folgende Auswertung verwendet wurde.

Auch in diesem System zeigt die Betrachtung der Abkühlkurven, dass die Phasenumwandlung reversibel verläuft. Sie ist allerdings mit einer deutlichen Hysterese verbunden, die exothermen Signale der Rückumwandlung sind im Vergleich zur endothermen Hinumwandlung um etwa 20 K abgesenkt. Zur weiteren Auswertung wurden daher i. A. die Aufheizkurven verwendet. Lediglich für $x = 0,3$ wurde die Abkühlkurve zur Auswertung herangezogen (s. o.). Die Auswertungsergebnisse sind in *Tabelle 4.10* zusammengestellt, die DSC-Kurven aller untersuchten Verbindungen finden sich in Anhang C.3.

Tabelle 4.10: Auswertungsergebnisse der DSC-Messungen an $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ (Aufheizvorgang).

x	T_{Ph} (K)	A (J/g)	FWHM (K)	ΔH_{Ph} (kJ/mol)	ΔH_{calc} (kJ/mol)	E_S (kJ/mol)
1	1008,1(5)	45(1)	12,0	8,9(2)	8,9(2)	0,0(2)
0,90(3)	775,2(5)	14(1)	14,0	2,6(2)	8,4(2)	5,8(2)
0,30(3) ^a	517,4(5)	3(1)	17,5	0,4(2)	5,3(2)	4,9(2)
0,20(3)	592,2(5)	7(1)	14,4	0,9(2)	4,8(2)	3,9(2)
0	693,3(5)	34(1)	9,0	3,8(2)	3,8(2)	0,0(2)

^a Hier wurde abweichend die Abkühlmessung zur Auswertung verwendet.

Die in *Abbildung 4.69* dargestellten Übergangstemperaturen T_{Ph} des Systems liefern bereits einen ersten Hinweis auf die enorme Spannungsenergie in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$. Im Vergleich zur $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe, in der keine Verbindung eine niedrigere Übergangstemperatur als CaC_2 aufweist, sinken die Übergangstemperaturen in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ deutlich unter die Temperatur von reinem SrC_2 ($T_{Ph} = 693$ K). Für $0,5 \leq x \leq 0,8$ liegt T_{Ph} , wie bereits erwähnt, sogar unterhalb von 298 K.

Eine quantitative Bestätigung liefern schließlich die Übergangsenthalpien ΔH_{Ph} und

Spannungsenergien E_S des Systems (*Abbildung 4.70*). Schon bei einer geringen Mischbesetzung von $x = 0,2$ und $0,3$ weisen die Verbindungen hohe Spannungsenergien von 4–5 kJ/mol auf. Im Vergleich dazu betragen die Spannungsenergien in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ bei gleicher Zusammensetzung nur knapp 1 kJ/mol. Will man abschätzen, ob die ermittelte Spannungsenergie mit der Existenz von Yb^{2+} -Ionen vereinbar ist, so ist man auf einen Vergleich mit diversen $\text{Ln}_x\text{Ln}'_{1-x}\text{C}_2$ -Systemen [20,23] angewiesen. Ein linearer Zusammenhang zwischen Radiendifferenz und Spannungsenergie lässt sich aber auf der Basis der $\text{Ln}_x\text{Ln}'_{1-x}\text{C}_2$ -Systeme nicht direkt herstellen, da diese weitaus größere Übergangsenthalpien aufweisen und damit auch höhere Spannungen erreichen können. Es ist daher sinnvoll, normierte Spannungsenergien $(E_S)_n$ zu verwenden, um $\text{Ln}_x\text{Ln}'_{1-x}\text{C}_2$ und $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$ vergleichen zu können. Zur Normierung wurden dabei alle Spannungsenergien durch die größte Übergangsenthalpie des Systems geteilt: $(E_S)_n = E_S/\Delta H_{max}$.

Mit einer Radiendifferenz von 9,5 % sollte die $\text{La}_x\text{Gd}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe mit $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ vergleichbare $(E_S)_n$ aufweisen, da die Radiendifferenz in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ mit 10 % nur geringfügig größer ausfällt. Für $\text{La}_x\text{Gd}_{1-x}\text{C}_2$ ergeben sich für $x = 0,2$ und $0,3$ normierte Spannungsenergien von 0,51 und 0,68 [20], in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ erhält man mit $(E_S)_n = 0,44$ und $0,55$ zumindest die gleiche Größenordnung. Für dreiwertiges Yb sollte man deutlich größere Spannungsenergien erwarten.

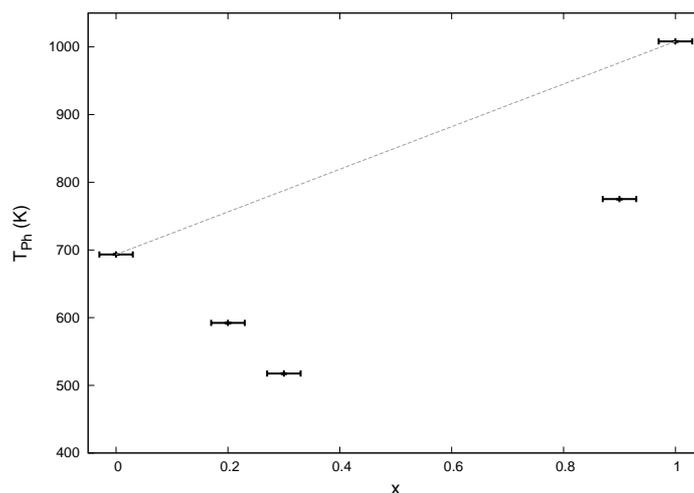


Abbildung 4.69: Übergangstemperaturen T_{Ph} von $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ als Funktion der Zusammensetzung. Die gestrichelte Linie beschreibt den idealen Verlauf für $\Delta R/R = 0$.

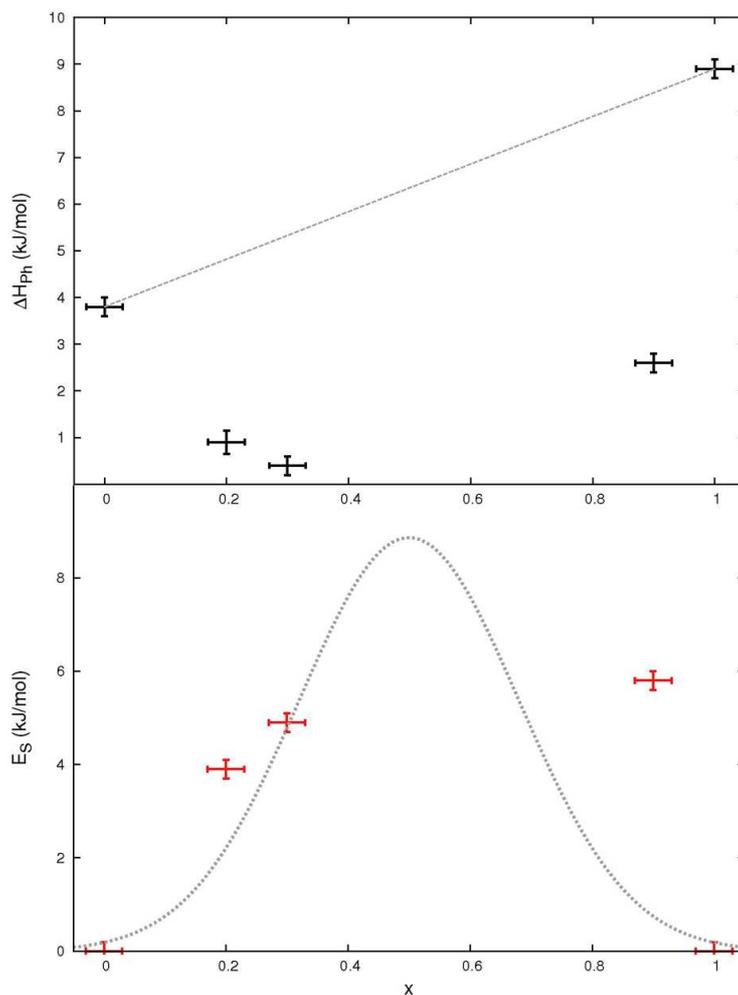


Abbildung 4.70: Phasenübergangsenthalpien ΔH_{Ph} (schwarz) und Spannungsenergien E_S (rot) in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ als Funktion der Zusammensetzung x . Die gestrichelte Gausskurve beschreibt den geschätzten Verlauf der Spannungsenergien im Falle einer konstanten Yb-Valenz, die gestrichelte Gerade den idealen Verlauf der ΔH_{Ph} für $\Delta R/R = 0$.

Die tetragonale Verbindung $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ besitzt schließlich, trotz der nur sehr geringen Mischbesetzung von 10 %, eine noch größere normierte Spannungsenergie von 0,65. Diese weicht stark von der abgeschätzten Yb^{2+} -Gauss-Kurve (Abbildung 4.70) ab, was zwanglos mit der erhöhten Valenz von 2,68 erklärt werden kann.

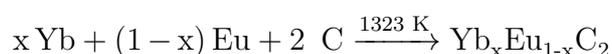
Auch in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ spiegelt sich damit das Verhalten der Yb-Valenz eindeutig in den thermodynamischen Charakteristika des Hochtemperaturphasenübergangs wider.

4.2.3 $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$

4.2.3.1 Synthese und Kristallstruktur

Auch das Mischkristallsystem $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ ließ sich durch direkte Umsetzung der Elemente darstellen. Hochreines Yb- und Eu-Metall wurden hierzu im gewünschten, stöchiometrischen Verhältnis x (mit $0 < x < 1$) mit Graphitpulver vermischt und in einer Ta-Ampulle auf 1323 K (1050 °C) erhitzt. Die Reaktion konnte, aufgrund der vorhandenen Metallschmelze, bereits nach 24 h beendet werden. Details der Synthese sind Kapitel 6 zu entnehmen.

In allen durchgeführten Synthesen konnte eine vollständige Umsetzung zu mikrokristallinen Pulvern beobachtet werden, die Bildung von Einkristallen konnte nicht festgestellt werden. Die Pulver erschienen dabei je nach Zusammensetzung schwarz, braun oder golden, wobei die braunen Verbindungen verschiedenste Farbabstufungen aufwiesen. Nicht umgesetzte Ausgangsstoffe konnten weder optisch noch röntgenographisch beobachtet werden.



Schema 4.4: Darstellung von $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ aus den Elementen.

Die Kristallstrukturanalyse der erhaltenen Verbindungen erfolgte auf der Basis von Röntgenpulverdiffraktogrammen, wobei zum einen ein Laborgerät mit Image-Plate-Detektor, zum anderen ein Pulverdiffraktometer mit linearem PSD-Detektor an der PDIFF-Beamline des ANKA Synchrotrons verwendet wurde. Beide Geräte lieferten Diffraktogramme von mäßiger Qualität, im Falle des Synchrotrondiffraktometers wurde diese durch einen elektronischen Defekt verursacht (siehe Abschnitt 2.1.2). Rietveld-Verfeinerungen der Daten lieferten dennoch die wichtigsten strukturellen Parameter der $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe. Die Aufnahme von Synchrotron-Pulverdiffraktogrammen mit höherer Winkelauflösung erscheint allerdings zur Überprüfung der erhaltenen Ergebnisse durchaus sinnvoll.

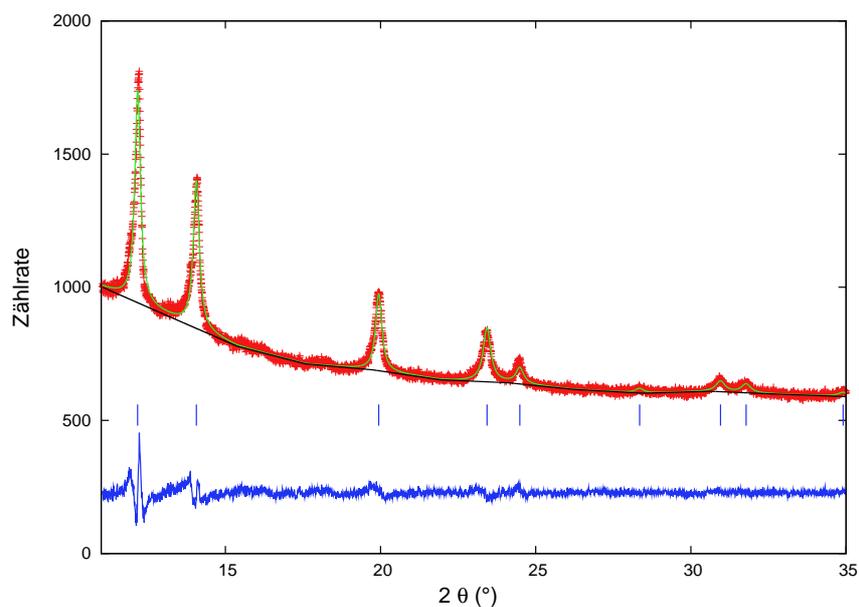


Abbildung 4.71: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ (G670/Huber, Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC_2 -IV-Typ).

Aufgrund der fast identischen Ionenradien von Eu^{2+} und Sr^{2+} wurde zunächst vermutet, dass $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ eine große Ähnlichkeit zu $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ aufweist. Tatsächlich findet man aber für $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ ein deutlich anderes Verhalten.

Zunächst lässt sich auch hier, trotz der enormen Differenz der Zellvolumina von YbC_2 und EuC_2 ($\Delta V_n/V_n = 29 \%$), eine heterotype Mischkristallreihe mit unbegrenzter Mischbarkeit darstellen. Verbindungen mit $x \geq 0,70$ kristallisieren im CaC_2 -Strukturtyp, in dem auch YbC_2 bei RT vorliegt. Für $x \leq 0,20$ liegt hingegen der monokline ThC_2 -Typ vor, in dem EuC_2 bei RT kristallisiert. Im Zusammensetzungsbereich $0,20 < x < 0,70$ führt die große Differenz der Zellvolumina jedoch, wie auch in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$, zu einer Stabilisierung des kubischen CaC_2 -IV-Typs, der in den reinen Dicarbiden nur bei hohen Temperaturen existent ist. Zunächst weist die $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe daher eine deutliche Ähnlichkeit zu $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ auf. Betrachtet man jedoch die normierten Volumina der dargestellten Verbindungen, so werden die Unterschiede zwischen beiden Systemen offensichtlich. Während

in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ alle Verbindungen eine deutliche Abweichung von der Vegard-Geraden aufweisen, gehorchen in $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ alle kubischen und tetragonalen Verbindungen der Vegardschen Regel. Nur für die monoklinen Verbindungen lässt sich auch hier eine klare Abweichung von der Geraden beobachten (*Abbildung 4.72*). Aufgrund dieser Beobachtungen liegt die Vermutung nahe, dass nur die beiden monoklinen Verbindungen einen erhöhten Yb^{2+} -Anteil aufweisen. Die übrigen dagegen sollten eine mittlere Valenz von etwa 2,81 besitzen, wie sie auch in reinem YbC_2 zu finden ist. Ein solches Verhalten ist sehr verwunderlich, wenn man den großen Radienunterschied zwischen den Kationen Yb^{3+} und Eu^{2+} von $\Delta R/R = 21\%$ berücksichtigt. Das Auftreten von Yb^{3+} neben Eu^{2+} sollte eine enorme Spannung im System hervorrufen, die durch einen Wechsel des Yb-Ions in den zweiwertigen Valenzzustand deutlich erniedrigt werden könnte (so z. B. in $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ zu finden, siehe Abschnitt 4.2.2).

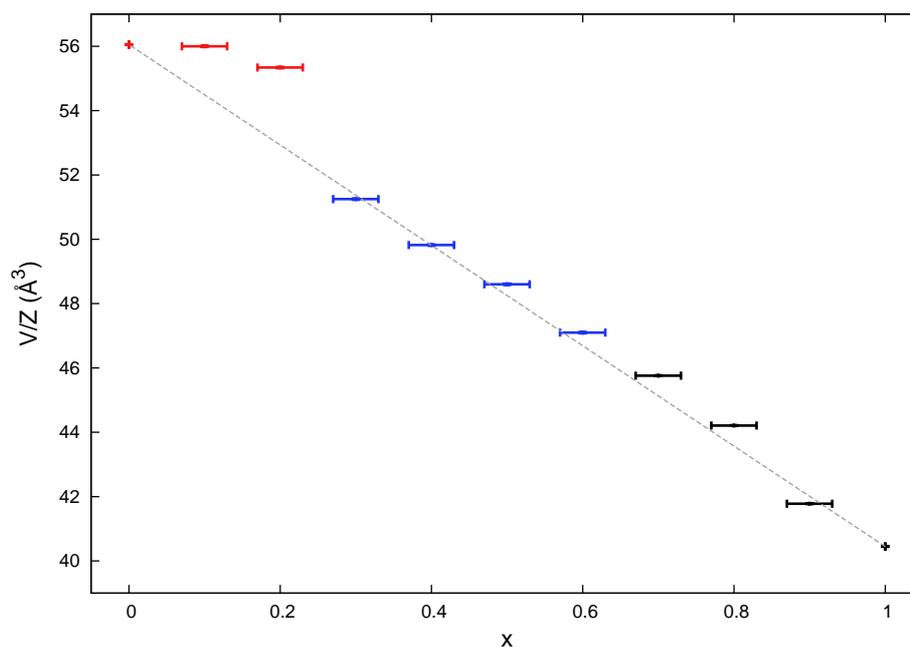


Abbildung 4.72: Normierte Zellvolumina V/Z der dargestellten Mischkristallverbindungen im System $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ als Funktion von x . Dargestellt sind Verbindungen im CaC_2 -Typ (schwarz), im ThC_2 -Typ (rot) sowie im CaC_2 -IV-Typ (blau), das Volumen für $x = 0$ ist der Literatur entnommen [7]. Zusätzlich dargestellt ist die hypothetische Vegard-Gerade (grau, gestrichelt).

In den bisherigen Ausführungen wurde allerdings nicht beachtet, dass auch das Eu-Ion in zwei unterschiedlichen Oxidationszuständen vorliegen kann. Die beobachteten Zellvolumina könnten daher auch durch eine Änderung der Eu-Valenz zustande kommen. Letztlich lässt sich die Frage nach den Ursachen des Volumenverlaufs nur durch eine genaue Analyse der Valenzzustände von Yb und Eu klären. XANES-spektroskopische Untersuchungen lieferten hierbei die entscheidenden Informationen (siehe Abschnitte 4.2.3.3 und 4.2.3.4).

Als Beispiel für die Qualität der durchgeführten Rietveldverfeinerungen ist die Verfeinerung der Verbindung $\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ in *Abbildung 4.71* dargestellt. Die Verfeinerungsergebnisse aller übrigen Verbindungen sind in Anhang A.3 zu finden. Aufgrund der mäßigen Datenqualität wurde i. A. auf die freie Verfeinerung von isotropen Temperaturfaktoren oder Atomlagen verzichtet. Auch die Zusammensetzung x wurde, wie bei allen anderen Systemen, fixiert. Ihr Betrag wurde aus den entsprechenden Einwaagen ermittelt und mit einer Ungenauigkeit von $\pm 0,03$ behaftet. Alle Verbindungen konnten ohne merkliche Sauerstoffverunreinigungen dargestellt werden. Die wichtigsten strukturellen Daten der $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe sind in *Tabelle 4.11* zusammengefasst.

Tabelle 4.11: Strukturelle Daten des Systems $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$, ermittelt aus Röntgen- und Synchrotron-Pulverbeugungsdaten (Rietveld-Methode).

x	Raumgruppe, Z	Gew.-%	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
0,90(3)	I4/mmm, 2	100	3,7013(4)	—	6,099(2)	—	83,56(2)
0,80(3)	I4/mmm, 2	100	3,8234(6)	—	6,049(2)	—	88,42(3)
0,70(3)	I4/mmm, 2	100	3,9201(6)	—	5,956(2)	—	91,52(3)
0,60(3)	Fm $\bar{3}$ m, 4	100	5,7329(5)	—	—	—	188,41(5)
0,50(3)	Fm $\bar{3}$ m, 4	100	5,7928(2)	—	—	—	194,39(3)
0,40(3)	Fm $\bar{3}$ m, 4	100	5,8410(4)	—	—	—	199,28(5)
0,30(3)	Fm $\bar{3}$ m, 4	100	5,8964(5)	—	—	—	205,01(5)
0,20(3)	C2/c, 4	100	7,020(2)	4,3620(9)	7,588(2)	107,71(2)	221,36(6)
0,10(3)	C2/c, 4	100	7,031(2)	4,3970(9)	7,590(2)	107,34(2)	223,98(6)

4.2.3.2 Temperaturabhängige Strukturanalyse

Die Strukturen von drei Verbindungen der $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe konnten mittels Synchrotronpulverdiffraktometrie an der PDIFF-Beamline des ANKA bei hohen Temperaturen untersucht werden. Da die kubischen Verbindungen im System $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ bei hohen Temperaturen einen kontinuierlichen Wechsel der Yb-Valenz durchlaufen, war es für $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ von großem Interesse, ob auch hier ein Wechsel der Yb- oder Eu-Valenz zu einem anomalen Verhalten der Zellvolumina führt. Weiterhin sollten die relativen Stabilitäten der verschiedenen Modifikationen des Systems anhand des temperaturabhängigen Phasenverhaltens analysiert werden.

$\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$

Von der tetragonalen Verbindung $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ wurden Synchrotron-Pulverdiffraktogramme im Temperaturbereich von 393–873 K (30 K Schritte) aufgenommen, wobei nur der Aufheizvorgang betrachtet wurde. Eine abschließende RT-Messung konnte die Reversibilität der auftretenden Umwandlungen belegen.

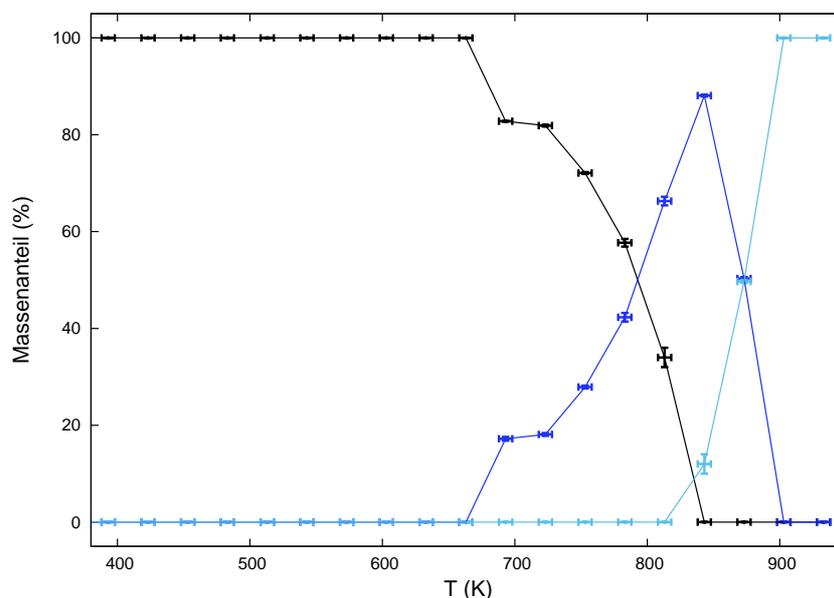


Abbildung 4.73: Massenanteile der verschiedenen Modifikationen in $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz) und CaC_2 -IV-Typ (I, blau / II, hellblau).

Wie erwartet zeigt die Verbindung bei hohen Temperaturen einen Phasenübergang in die kubische Hochtemperaturphase. Der Übergang erfolgt allerdings nicht scharf. Er erstreckt sich über einen Temperaturbereich von 693–843 K, in welchem tetragonale und kubische Modifikation nebeneinander vorliegen (*Abbildung 4.73*). Es ist interessant zu beobachten, dass die Verlangsamung der Umwandlung scheinbar in allen untersuchten Yb-haltigen Systemen auftritt. So lässt sich in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ für $x = 0,91$ ebenfalls eine extrem langsame Umwandlung des tetragonalen CaC_2 -Typs in den kubischen CaC_2 -IV-Typ beobachten. $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ zeigt für $x = 0,90$ zumindest eine leicht erniedrigte Umwandlungsgeschwindigkeit. DSC-Messungen an $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ (siehe Abschnitt 4.2.3.5) stützen die beobachtete Verlangsamung zusätzlich, da kein signifikantes Wärmesignal detektiert werden kann.

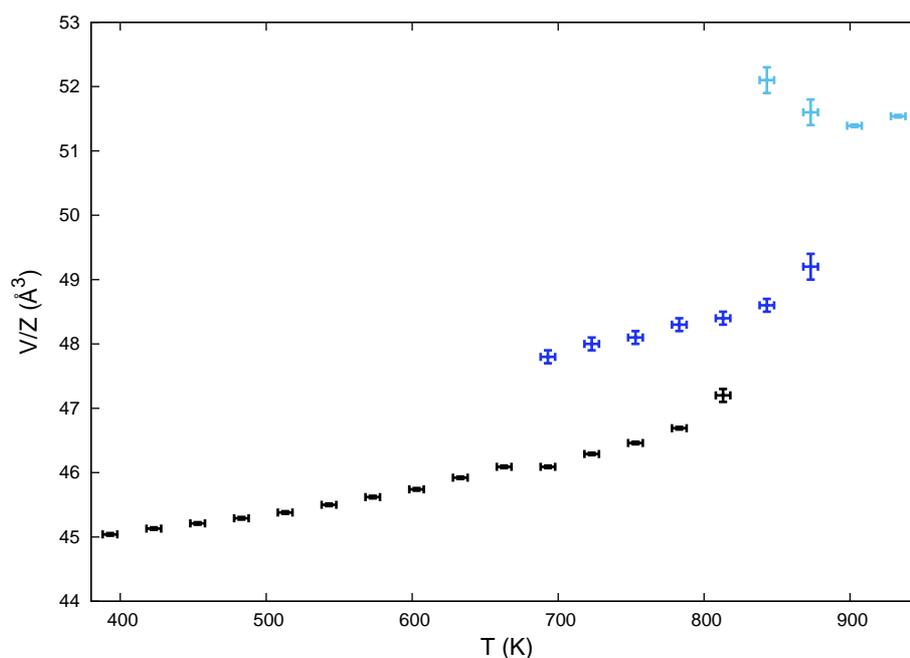


Abbildung 4.74: Normierte Volumina V/Z der verschiedenen Modifikationen in $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz) und CaC_2 -IV-Typ (I, blau / II, hellblau).

Die relative Änderung des normierten Zellvolumens während dieses Phasenübergangs beträgt lediglich 4 % (*Abbildung 4.74*). Vergleiche mit $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ ($\Delta V_n/V_n = 16$ %) und $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ ($\Delta V_n/V_n = 8$ %) legen die Vermutung nahe, dass in $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ keine

großen Valenzunterschiede zwischen tetragonaler und kubischer Phase vorliegen. Diese Annahme wird durch die Zellvolumina der Mischkristallreihe gestützt, da hier sowohl die tetragonalen als auch die kubischen Verbindungen der Vegardschen Regel folgen (siehe Abschnitt 4.2.3.1).

Oberhalb von 843 K lässt sich für $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ jedoch ein Phänomen beobachten, welches bislang in keinem anderen Mischkristallsystem auftrat. Ab 843 K tritt eine zweite kubische Phase auf, die ein deutlich erhöhtes Zellvolumen aufweist (*Abbildung 4.75*). Die Umwandlung der ersten kubischen Phase (I) in die zweite Modifikation (II) ist schließlich bei 903 K vollständig abgeschlossen. Die Volumendifferenz zwischen Phase II und der tetragonalen Modifikation beträgt nun 9,5 %, für die beiden kubischen Verbindungen gilt $\Delta V_n/V_n = 6$ %. $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ zeigt damit eine Hochtemperatur-Phasenumwandlung, bei der es nicht zu einer Änderung der Symmetrie, sondern lediglich zu einer Änderung des Zellvolumens kommt.

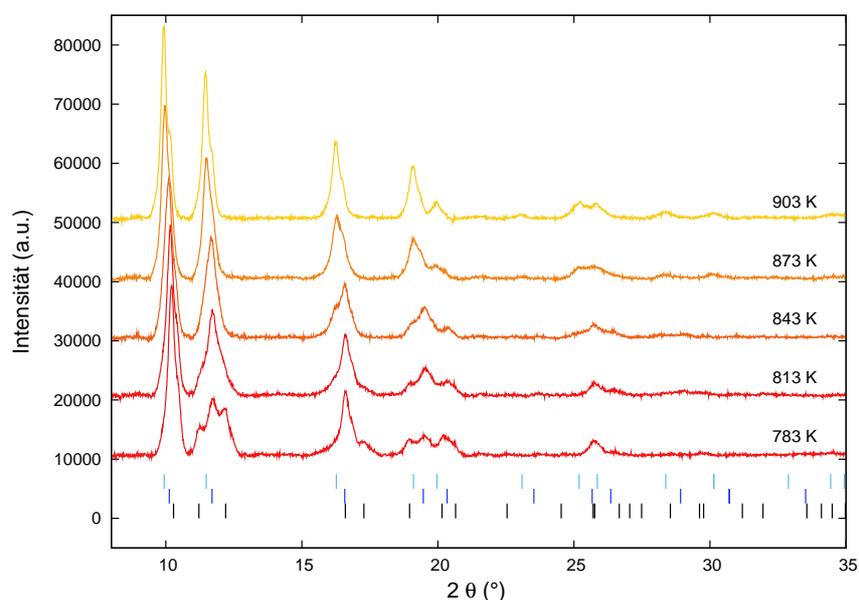


Abbildung 4.75: Pulverdiffraktogramme (Untergrund korrigiert) von $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ bei verschiedenen Temperaturen (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055$ Å). Die Reflexlagen der vorhandenen Modifikationen sind als vertikale Striche dargestellt (CaC₂-Typ bei 783 K (schwarz), CaC₂-IV-Typ bei 843 K (I, blau) und 903 K (II, hellblau)).

Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieser Volumensprung durch einen sprunghaften Wechsel der Yb-Valenz hervorgerufen wird. Zur Bestätigung dieser Annahme konnten zwar temperaturabhängige XANES-Messungen an der KMC-2-Beamline des BESSY Synchrotron durchgeführt werden, die benötigten Temperaturen von über 843 K ließen sich jedoch mit dem vorhandenen Kapillarenheizer nicht realisieren. Die Ursache der auftretenden Volumensprünge bleibt daher vorerst ungeklärt.

Die Verfeinerungsergebnisse ausgewählter Messpunkte sind in Anhang A.4 zu finden.

$\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$

Auch die kubische Verbindung $\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ konnte im Temperaturbereich von 393–873 K (30 K Schritte) pulverdiffraktometrisch untersucht werden. Die Messungen wurden nur während des Aufheizvorgangs durchgeführt, die auftretenden strukturellen Änderungen konnten aber durch eine abschließende RT-Messung als reversibel erkannt werden.

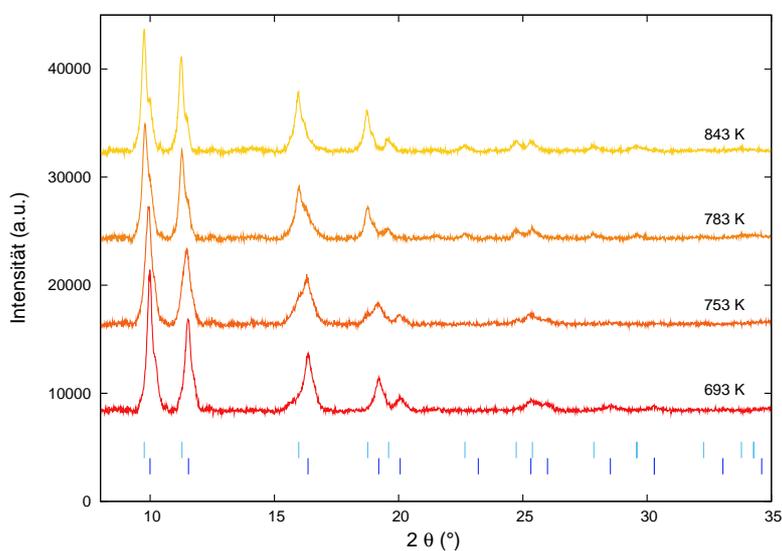


Abbildung 4.76: Pulverdiffraktogramme (Untergrund korrigiert) von $\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ bei verschiedenen Temperaturen (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Die Reflexlagen der vorhandenen Modifikationen sind als vertikale Striche dargestellt (CaC₂-IV-Typ bei 693 K (I, blau) und 843 K (II, hellblau)).

Da die untersuchte Verbindung schon bei RT im kubischen CaC_2 -IV-Typ vorliegt, wurde keine weitere Phasenumwandlung bei hohen Temperaturen erwartet. Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme zeigen aber, dass auch in dieser Verbindung, analog zu $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$, eine Umwandlung der kubischen Modifikation (I) in eine isotype Phase mit deutlich erhöhtem Volumen (II) stattfindet (*Abbildung 4.76*). Bis zu einer Temperatur von 723 K liegt ausschließlich Modifikation I vor, während von 753–783 K beide Modifikationen nebeneinander existieren (*Abbildung 4.78*). Modifikation II ist schließlich oberhalb von 813 K die einzig stabile Phase. Auch $\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ zeigt daher eine Phasenumwandlung, die lediglich durch eine Erhöhung des Zellvolumens gekennzeichnet ist und keinerlei Symmetrieänderung beinhaltet.

Der Phasenübergang ist auch hier, analog zu $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$, mit einem Volumensprung von 6 % verbunden (*Abbildung 4.77*). Da die Verbindung bei hohen Temperaturen bislang nicht XANES-spektroskopisch untersucht werden konnte, lässt sich über die Ursache für diesen Volumensprung zunächst keine Aussage treffen. Ein Valenzwechsel ist aber auch hier sehr wahrscheinlich.

Die Verfeinerungsergebnisse ausgewählter Messpunkte sind in Anhang A.4 zu finden.

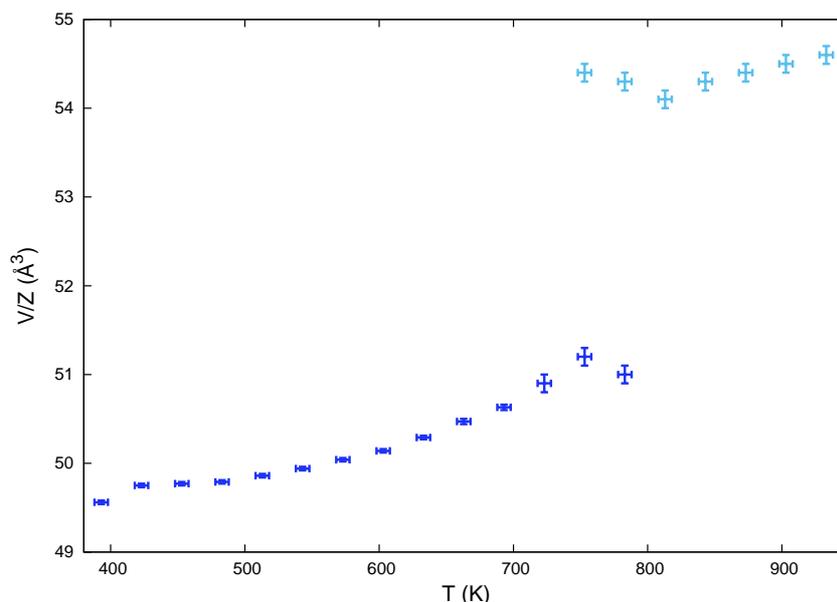


Abbildung 4.77: Normierte Volumina V/Z der verschiedenen Modifikationen in $\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -IV-Typ (I, blau / II, hellblau).

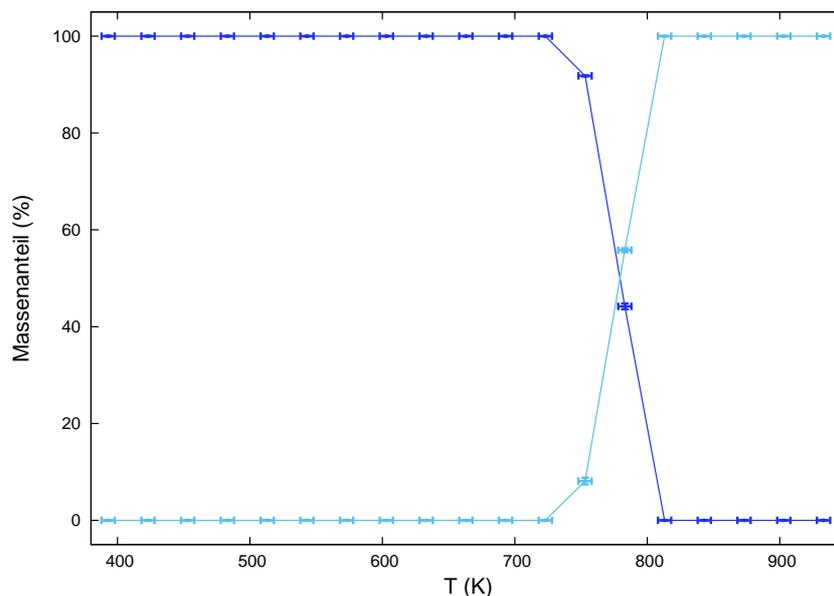


Abbildung 4.78: Massenanteile der verschiedenen Modifikationen in $\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -IV-Typ (I, blau / II, hellblau).

$\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$

Die pulverdiffraktometrische Analyse der Verbindung $\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ erfolgte im Temperaturbereich von 393–663 K (30 K Schritte), wobei nur der Aufheizvorgang betrachtet wurde. Die Reversibilität der auftretenden Umwandlung wurde aber durch eine abschließende RT-Messung sichergestellt.

In grober Übereinstimmung mit der DSC-Analyse (siehe Abschnitt 4.2.3.5) konnte zwischen 573 K und 603 K eine scharfe Umwandlung des monoklinen ThC_2 -Typs in den kubischen CaC_2 -IV-Typ beobachtet werden (*Abbildung 4.79*). Diese Umwandlung beinhaltet nur einen minimalen Volumensprung von 0,8 % (*Abbildung 4.80*) und sollte daher nicht mit einer Valenzänderung verbunden sein. Ob die kubische Phase auch in diesem System eine weitere Phasenumwandlung bei Temperaturen oberhalb von 700 K durchläuft, konnte aufgrund der verwendeten Maximaltemperatur von 663 K bisher nicht geklärt werden. $\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ zeigt damit ein wenig interessantes Phasenverhalten, einzig die relativ niedrige Übergangstemperatur T_{Ph} ist hier ungewöhnlich. Sie wird in Abschnitt 4.2.3.5 näher diskutiert.

Die Verfeinerungsergebnisse ausgewählter Messpunkte sind in Anhang A.4 zu finden.

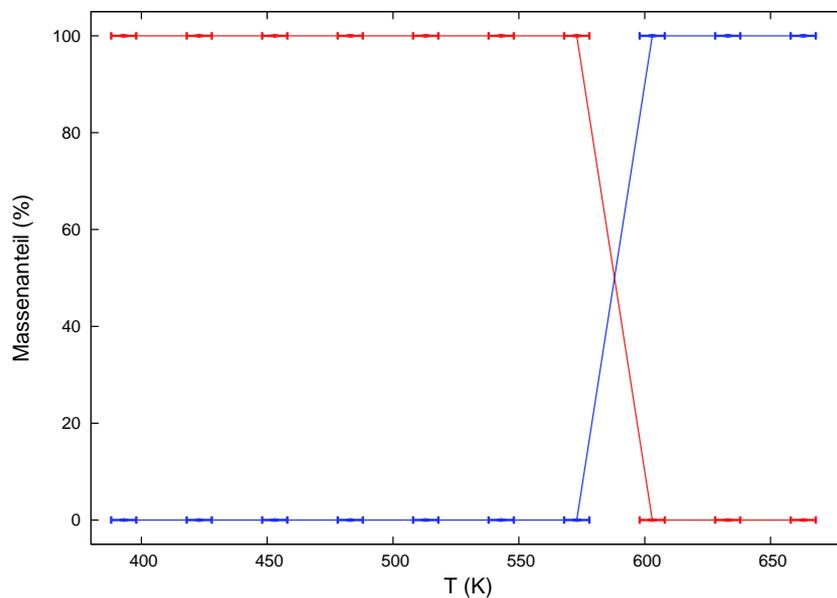


Abbildung 4.79: Massenanteile der verschiedenen Modifikationen in $\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -IV-Typ (blau).

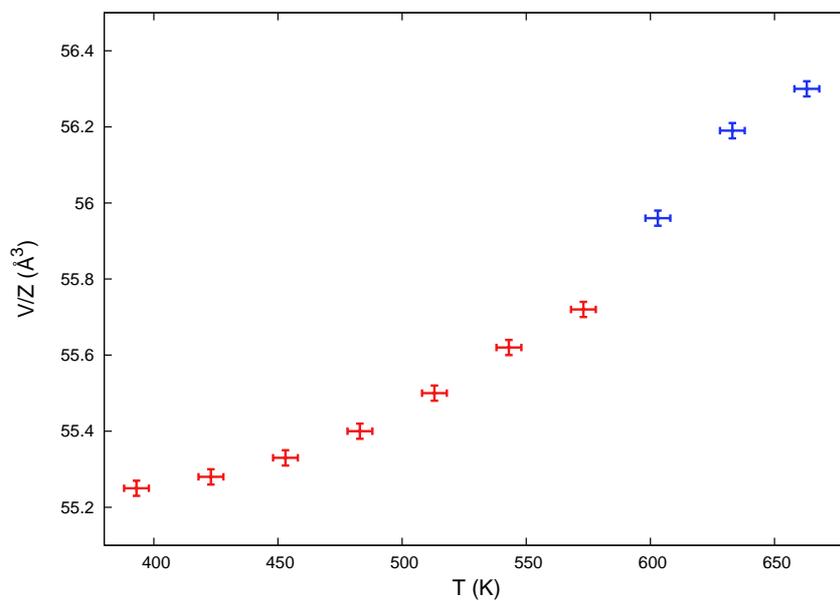


Abbildung 4.80: Normierte Volumina V/Z der verschiedenen Modifikationen in $\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -IV-Typ (blau).

4.2.3.3 XANES-Spektroskopie bei RT

Durch die Aufnahme von TFY-XANES-Spektren am BESSY Synchrotron (KMC-2-Beamline) ließen sich die Oxidationsstufen der Yb- und Eu-Kationen quantitativ bestimmen und mit den beobachteten Zellvolumina in Beziehung setzen. Die Detektion der Yb-L_{III}-Spektren erfolgte mit einer Photodiode (TFY), für die Eu-L_{III}-Spektren wurde hingegen ein energiedispersiver Detektor verwendet. Beide Methoden lieferten eine normale Auflösung, die Verwendung des energiedispersiven Detektors führte lediglich zu einer Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses. Für die Verbindung Yb_{0,20}Eu_{0,80}C₂ konnte zusätzlich ein hochaufgelöstes (HERFD) Yb-L_{III}-Spektrum, für Yb_{0,70}Eu_{0,30}C₂ ein hochaufgelöstes (HERFD) Eu-L_{III}-Spektrum an der Beamline ID26 des ESRF aufgenommen werden.

Die erhaltenen Daten belegen, dass die Yb-Valenzen in Yb_xEu_{1-x}C₂ deutlich von den Oxidationsstufen in Yb_xSr_{1-x}C₂ abweichen, obwohl die Mischkristallreihe ausschließlich Eu²⁺-Ionen enthält, deren Ionenradius mit dem von Sr²⁺ nahezu übereinstimmt.

Die erhaltenen Eu-Spektren zeigen eine einzelne white line, die zur dreiwertigen Linie der Referenzsubstanz Eu₂O₃ um etwa 8 eV verschoben ist (*Abbildung 4.81*). Alle untersuchten Verbindungen enthalten daher ausschließlich Eu²⁺-Ionen, wie *Abbildung 4.82* deutlich zeigt.

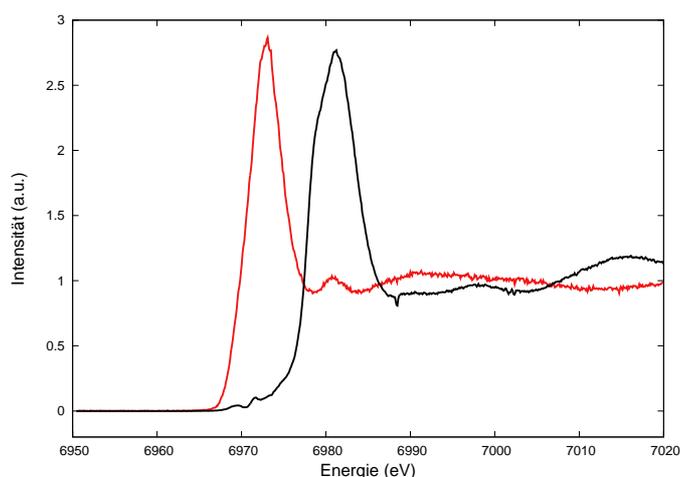


Abbildung 4.81: Hochaufgelöstes (HERFD) Eu-L_{III}-XANES-Spektrum von Yb_{0,70}Eu_{0,30}C₂ bei RT (rot) im Vergleich mit Eu₂O₃ (schwarz).

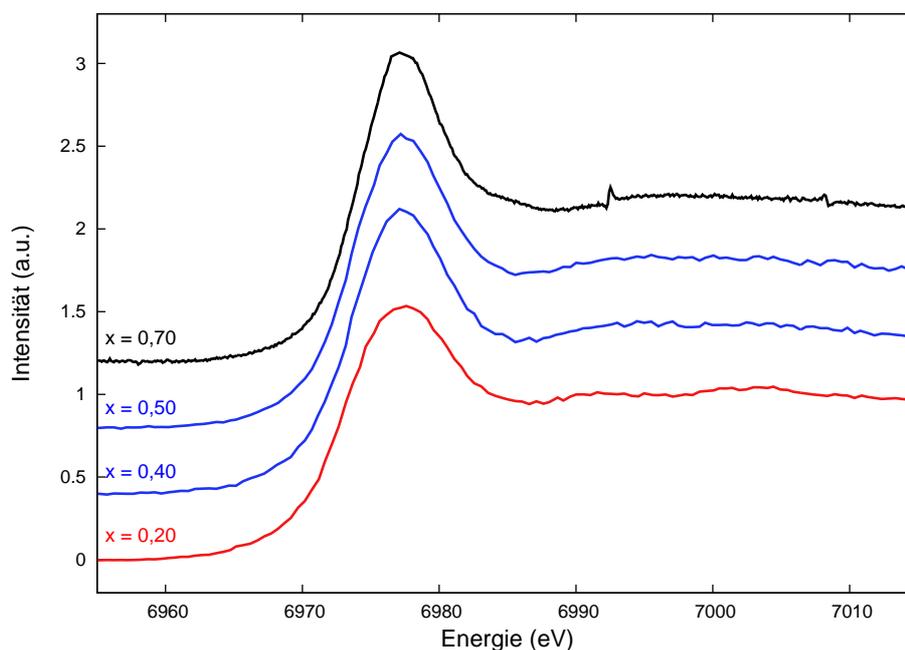


Abbildung 4.82: Eu-L_{III}-XANES-Spektren von $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ für verschiedene Zusammensetzungen x .

Die Yb-Spektren zeigen dagegen, dass die Oxidationsstufe der Yb-Ionen eindeutig für den Verlauf der Zellvolumina verantwortlich ist (*Abbildung 4.85*).

Die Spektren der monoklinen Verbindungen mit $x = 0,1$ und $0,2$ enthalten eindeutig die white line des Yb^{2+} -Ions. Diese weist aber eine Schulter auf, die mit einer Yb^{3+} -Linie beschrieben werden könnte. Um sicher zu gehen, dass die Schulter nicht vollständig mit einem EXAFS-Signal beschrieben werden kann, wurde das TFY-Spektrum von $\text{Yb}_{0,2}\text{Eu}_{0,8}\text{C}_2$ mit dem entsprechenden HERFD-Spektrum verglichen (*Abbildung 4.83*). Es zeigt sich, dass hier eindeutig eine dreiwertige white line vorliegt. Die Least-Squares-Anpassung des HERFD-Spektrums führt zu einer mittleren Valenz von 2,25, das TFY-Spektrum liefert einen ähnlichen Wert von 2,24, wenn man zusätzlich ein schwaches EXAFS-Signal berücksichtigt. Dieser EXAFS-Anteil wurde im Folgenden für alle Verbindungen des Systems berücksichtigt. Für die zweite monokline Verbindung mit $x = 0,1$ ergibt sich somit eine mittlere Oxidationsstufe von 2,20.

Die monoklinen Verbindungen im System $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ unterscheiden sich damit deutlich von den monoklinen Verbindungen der beiden anderen Yb-haltigen Mischkristallsysteme.

Während diese ausschließlich Yb^{2+} -Ionen enthalten, besitzen die monoklinen Modifikationen in $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ einen dreiwertigen Anteil von 20–25 %.

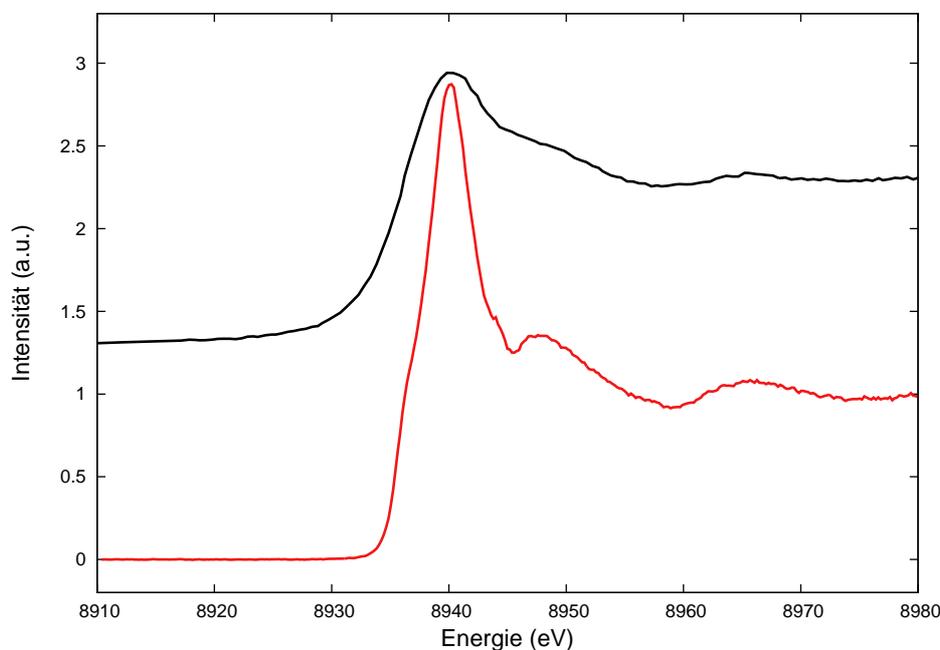


Abbildung 4.83: Hocho aufgelöstes (HERFD) Yb-L_{III} -XANES-Spektrum von $\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ bei RT (rot) im Vergleich mit einem XANES-Spektrum in Standardauflösung (schwarz, TFY).

Für die kubischen Verbindungen mit $x = 0,3, 0,4, 0,5$ und $0,6$ ergeben sich ebenfalls Yb -Valenzen, die deutlich von den Ergebnissen des $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ -Systems abweichen. Hier konnten erstmals mittlere Oxidationsstufen nachgewiesen werden, die die Yb -Valenz in reinem YbC_2 übersteigen. Während für YbC_2 eine mittlere Valenz von 2,81 nachgewiesen werden konnte, besitzen alle kubischen Verbindungen der $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe eine mittlere Oxidationsstufe von etwa 2,90.

Die Oxidationsstufen der tetragonalen Verbindungen ($x = 0,7, 0,8$ und $0,9$) liegen schließlich zwischen 2,76 und 2,82. Sie ähneln daher stark den tetragonalen Verbindungen des $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ -Systems.

Der Zusammenhang zwischen ermittelter Yb -Valenz und normiertem Zellvolumen in $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ wird in *Abbildung 4.84* verdeutlicht. Dem großen Volumen der monoklinen

Verbindungen entspricht eine niedrige Yb-Valenz. Die Valenz der kubischen und tetragonalen Verbindungen hingegen weicht nur geringfügig von der Valenz des reinen YbC_2 ab, ihre Zellvolumina verlaufen daher entlang der Vegard-Geraden.

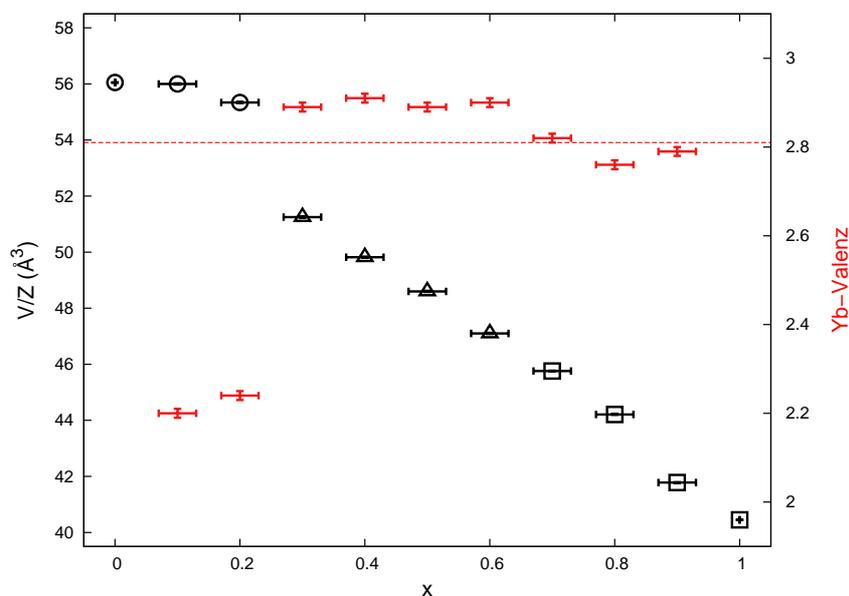


Abbildung 4.84: Vergleich von Volumina (schwarz) und Yb-Valenz (rot) in $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$. Die unterschiedlichen Modifikationen sind durch Symbole gekennzeichnet: CaC_2 -Typ (\square), ThC_2 -Typ (\circ) und CaC_2 -IV-Typ (Δ). Zusätzlich ist die Yb-Valenz in reinem YbC_2 als rote, gestrichelte Linie dargestellt.

Die Least-Squares-Anpassung der Spektren wurde, wie in Abschnitt 1.2.1 beschrieben, mit einer Arcustangensfunktion sowie drei Gauss-Funktionen durchgeführt. Die dritte Gauss-Funktion diente der Beschreibung des beobachteten EXAFS-Signals. Ihre energetische Lage, ihre Halbwertsbreite sowie ihre Intensität war für alle Verbindungen identisch. Die energetischen Lagen der white lines sowie ihre Halbwertsbreiten zeigten in den untersuchten Verbindungen nur leichte Unterschiede. Die Berechnung der mittleren Valenz erfolgte schließlich durch Auswertung der Peakflächen nach *Gleichung 2.2*. Details der Auswertung aller untersuchten Verbindungen sind *Tabelle 4.12* zu entnehmen. Eine beispielhafte Anpassung für $\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ zeigt *Abbildung 4.86*, alle übrigen Anpassungen sind in Anhang B.4 zu finden.

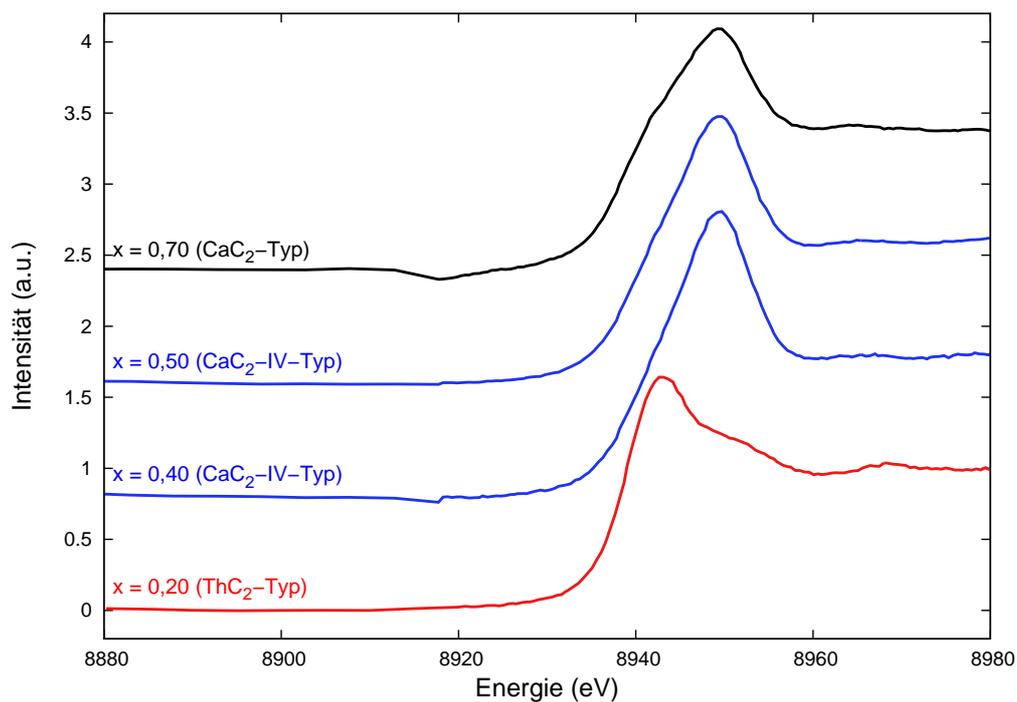


Abbildung 4.85: Yb-L_{III}-XANES-Spektren von Yb_xEu_{1-x}C₂ für verschiedene Zusammensetzungen x .

Tabelle 4.12: Auswertungsparameter der Least-Squares-Anpassung aller Yb-L_{III}-XANES-Spektren im System Yb_xEu_{1-x}C₂ bei RT.

x		Funktion	E_{max} (eV)	A (a. u.)	FWHM (eV)	Valenz
0,90	Kante	atan	8937,0	1,05	2,91	2,79
	Yb ²⁺	gauss	8942,8	1,21	2,70	
	Yb ³⁺	gauss	8949,1	4,60	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	0,70	3,80	
0,80	Kante	atan	8937,5	1,05	2,34	2,76
	Yb ²⁺	gauss	8942,8	1,43	2,70	
	Yb ³⁺	gauss	8949,1	4,63	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	0,70	3,80	
0,70	Kante	atan	8937,5	1,05	2,26	2,82
	Yb ²⁺	gauss	8942,8	1,24	2,80	
	Yb ³⁺	gauss	8949,1	5,58	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	0,70	3,80	

Tabelle 4.12 – Fortsetzung

x		Funktion	E_{max} (eV)	A (a. u.)	FWHM (eV)	Valenz
0,60	Kante	atan	8937,9	1,05	2,82	2,90
	Yb ²⁺	gauss	8942,8	0,84	2,80	
	Yb ³⁺	gauss	8949,1	7,27	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	0,70	3,80	
0,50	Kante	atan	8938,3	1,05	2,69	2,89
	Yb ²⁺	gauss	8942,8	0,97	2,80	
	Yb ³⁺	gauss	8949,3	7,31	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	0,70	3,80	
0,40	Kante	atan	8938,5	1,05	2,58	2,91
	Yb ²⁺	gauss	8942,8	0,83	2,80	
	Yb ³⁺	gauss	8949,3	8,38	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	0,70	3,80	
0,30	Kante	atan	8938,8	1,05	2,05	2,89
	Yb ²⁺	gauss	8943,1	1,16	2,80	
	Yb ³⁺	gauss	8949,7	9,24	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	0,70	3,80	
0,20	Kante	atan	8936,8	1,05	2,41	2,24
	Yb ²⁺	gauss	8942,8	5,01	2,80	
	Yb ³⁺	gauss	8949,3	1,61	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	0,70	3,80	
0,10	Kante	atan	8936,7	1,05	1,93	2,20
	Yb ²⁺	gauss	8942,8	5,68	2,51	
	Yb ³⁺	gauss	8949,3	1,43	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	0,70	3,80	

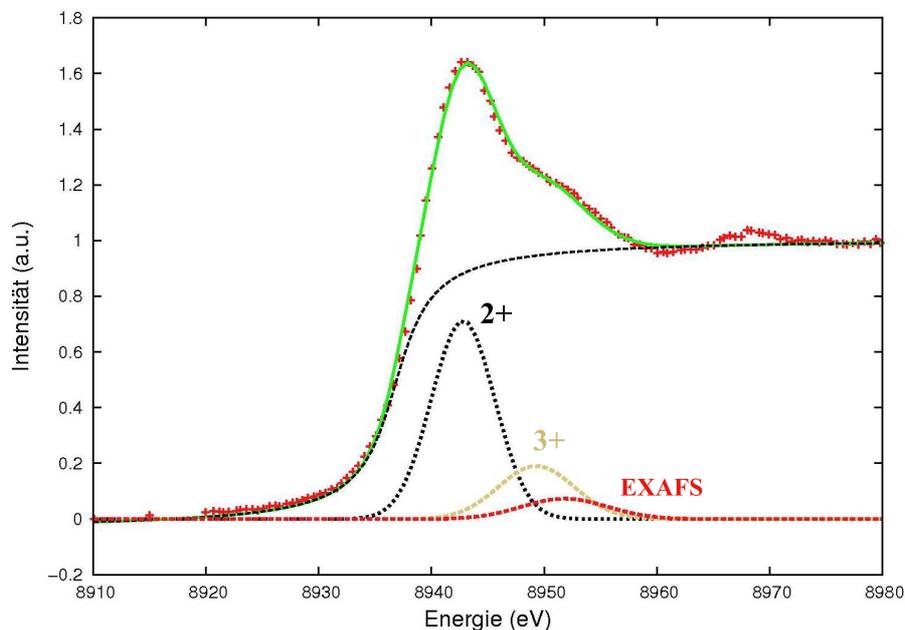


Abbildung 4.86: Least-Squares-Anpassung des XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

4.2.3.4 Temperaturabhängige XANES-Spektroskopie

$\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$

Bislang konnten lediglich von der Verbindung $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ temperaturabhängige Yb- L_{III} -XANES-Spektren aufgenommen werden. Dabei war für die Verbindung ein interessantes Valenzverhalten zu erwarten, da temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme zwei Volumensprünge bei hohen Temperaturen zeigten, deren Ursache in einem Wechsel der Valenz begründet sein könnte (siehe Abschnitt 4.2.3.2). Leider ließ sich an der KMC-2-Beamline des BESSY Synchrotron eine Maximaltemperatur von nur 723 K erreichen, die erste auftretende Phasenumwandlung setzt jedoch erst bei einer Temperatur von 753 K merklich ein. Die Ursache der beobachteten Volumensprünge ließ sich daher nicht ermitteln. Stattdessen wurde die Valenz der Verbindung im Temperaturbereich von

298–723 K (50 K Schritte) untersucht. Die Messungen wurden dabei nur während des Aufheizvorgangs durchgeführt.

Die Verbindung zeigt im untersuchten Temperaturbereich mit steigender Temperatur eine leichte Abnahme der Yb-Valenz (*Abbildung 4.88*). Während sie bei RT 2,76 beträgt, weist sie bei 723 K einen Wert von 2,69 auf. Diese geringe Abnahme um 0,07 verläuft kontinuierlich und kann als signifikant angesehen werden (*Abbildung 4.87*). $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ verhält sich damit analog zu den tetragonalen Verbindungen des $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ -Systems, die ebenfalls eine leichte Abnahme der Yb-Oxidationsstufe zeigen (siehe Abschnitt 4.2.2.4). Die Anpassungsergebnisse ausgewählter Messpunkte sind in Anhang B.4 zu finden.

Für die Zukunft ist es aber dringend notwendig, auch den Temperaturbereich oberhalb von 723 K XANES-spektroskopisch zu erschließen, da hier deutlichere Änderungen der Yb-Valenz zu erwarten sind.

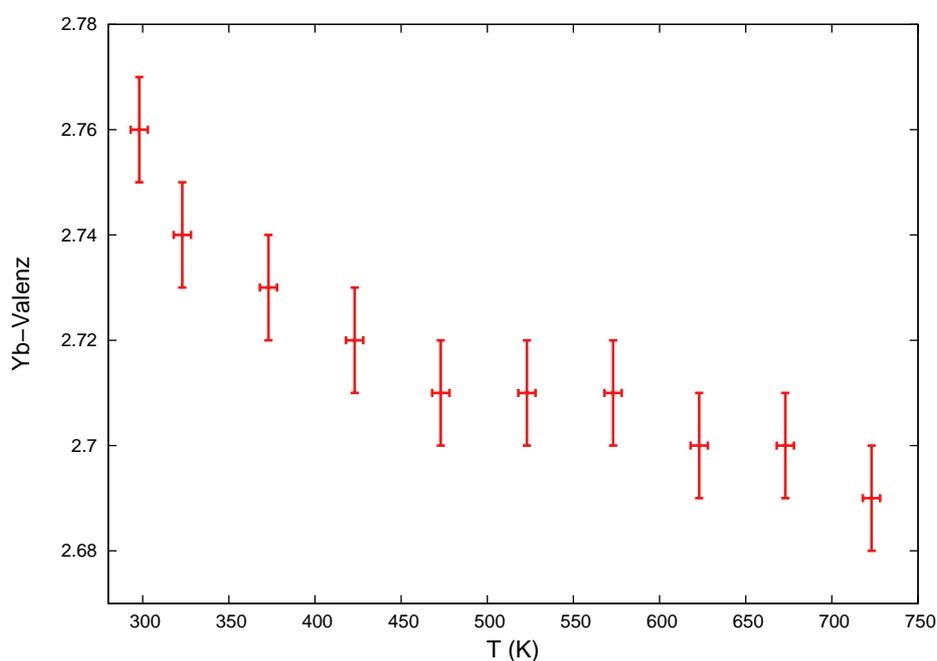


Abbildung 4.87: Mittlere Yb-Valenz in $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur.

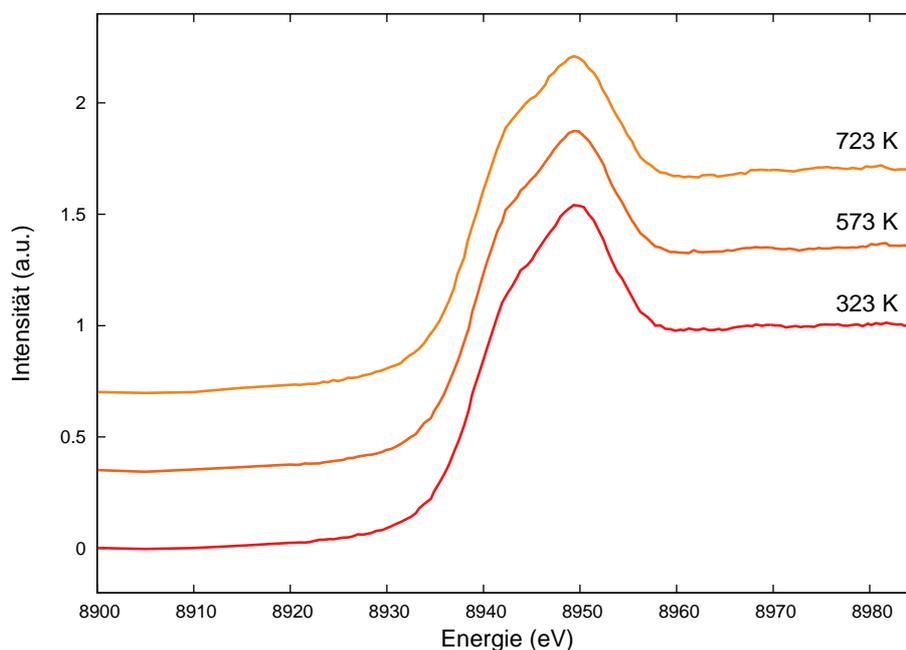


Abbildung 4.88: Yb-L_{III}-XANES-Spektren von $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ bei hohen Temperaturen.

4.2.3.5 Thermische Analyse (DSC)

Wie mit Hilfe der XANES-Spektroskopie eindeutig gezeigt werden konnte, weisen die Yb-Oxidationsstufen der monoklinen Verbindungen in $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ einen merklichen dreiwertigen Anteil auf, wohingegen die monoklinen Verbindungen in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ nur zweiwertiges Yb enthalten. Man sollte daher für die $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe eine große Gitterspannung erwarten, da Yb^{3+} und Eu^{2+} eine Radiendifferenz von 21 % besitzen. Diese Annahme sollte durch DSC-Messungen experimentell überprüft werden. Dazu wurden alle dargestellten Verbindungen der Reihe sowie die Randglieder YbC_2 und EuC_2 im Temperaturbereich von 298–1073 K thermisch untersucht.

Wie in *Abbildung 4.89* zu sehen ist, lassen sich für die Zusammensetzungen $x = 0,9, 0,7, 0,2$ und $0,1$ eindeutige Wärmesignale detektieren, die der Phasenumwandlung in den kubischen CaC_2 -IV-Typ zugeordnet werden können. Für $0,3 \leq x \leq 0,6$ kann im untersuchten Temperaturbereich kein Signal detektiert werden, da die Verbindungen schon

bei RT im kubischen CaC_2 -IV-Typ vorliegen und die Phasenumwandlung daher unterhalb von RT erfolgen muss. Auch für die tetragonale Verbindung $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ lässt sich kein Wärmesignal erkennen. Temperaturabhängige Röntgenbeugungsexperimente an dieser Verbindung zeigen, dass die Umwandlung des tetragonalen CaC_2 -Typs in die kubische Hochtemperaturphase sehr langsam verläuft (siehe Abschnitt 4.2.3.2). Der entsprechende DSC-Peak kann daher als sehr breit angenommen werden, so dass er nicht mehr vom Untergrund unterschieden werden kann.

Die Reversibilität der Umwandlung konnte auch hier durch Betrachtung der Abkühlkurven bestätigt werden. Die Hysterese ist in diesem System jedoch besonders groß, sie liegt zwischen 20 K und 40 K. Zur quantitativen Auswertung wurden ausschließlich die Aufheizkurven verwendet. Die Auswertungsergebnisse sind in *Tabelle 4.13* zusammengestellt, die DSC-Kurven aller untersuchten Verbindungen sind in Anhang C.4 zu finden.

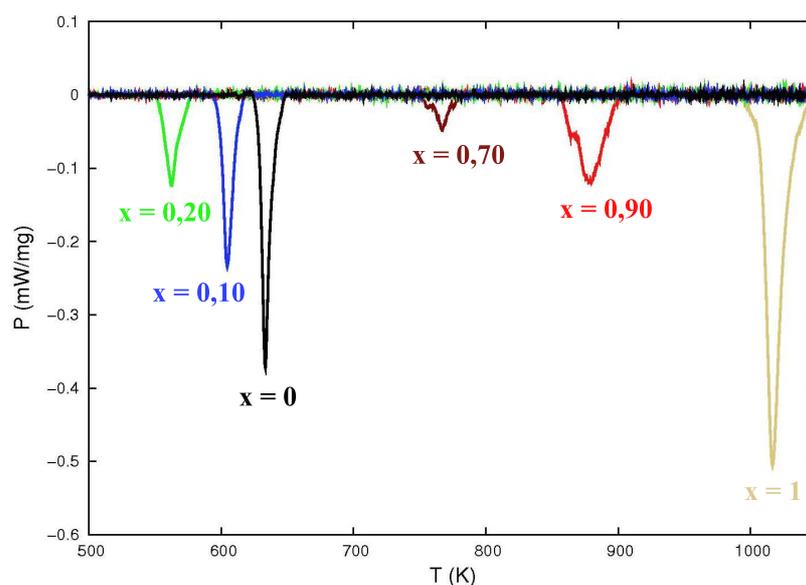


Abbildung 4.89: DSC-Kurven für $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ (Aufheizvorgang, Untergrund korrigiert).

Die detaillierte Analyse der Messdaten liefert die in *Abbildung 4.91* gezeigten Übergangstemperaturen T_{Ph} . Analog zu $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ liegen die Werte der monoklinen Verbindungen unterhalb von reinem EuC_2 , was auf eine große Spannung hindeutet. Die Absenkung der Übergangstemperatur von $\text{Yb}_{0,70}\text{Eu}_{0,30}\text{C}_2$ erscheint hingegen etwas zu klein. Hier sollte

man eine deutlich größere Absenkung erwarten.

Vergleicht man weiterhin die berechneten Spannungsenergien E_S in $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$, so lässt sich in $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ eine etwas niedrigere Spannung beobachten (*Abbildung 4.90*). Dies ist insofern verwunderlich, als alle Verbindungen einen erhöhten Yb^{3+} -Anteil aufweisen und man daher eine erhöhte Spannung erwarten sollte. Ein direkter, quantitativer Vergleich der beiden Systeme scheint daher nicht möglich zu sein. Die im Vergleich zu $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ und $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ hohe Spannung zeigt aber zumindest, dass die Radien der beteiligten Kationen sehr unterschiedlich sein müssen.

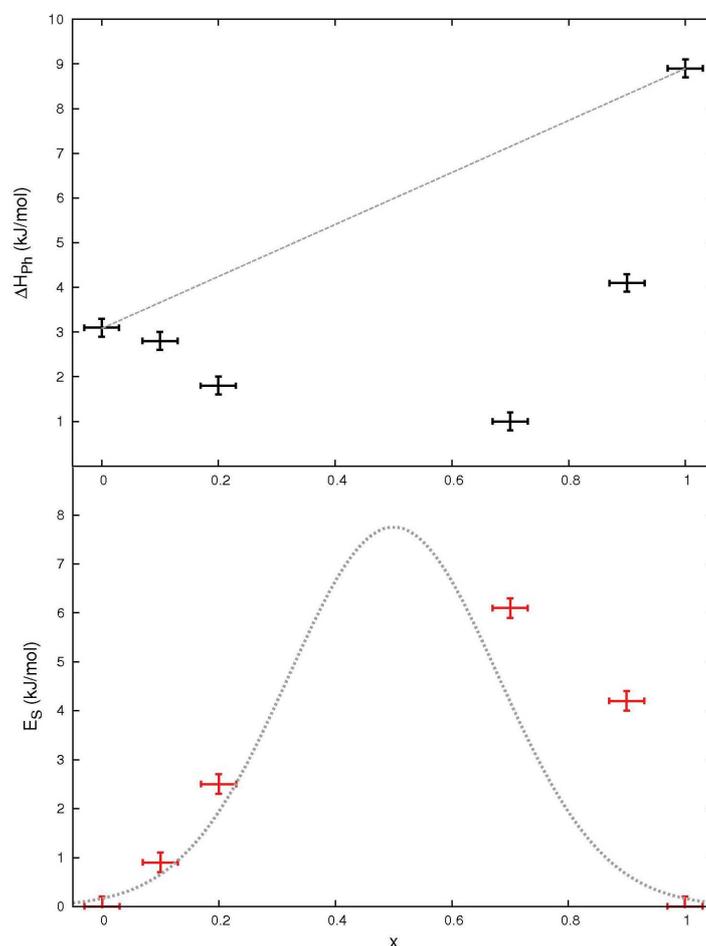


Abbildung 4.90: Phasenübergangsenthalpien ΔH_{Ph} (schwarz) und Spannungsenergien E_S (rot) in $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ als Funktion der Zusammensetzung x . Die gestrichelte Gauss-Kurve beschreibt den geschätzten Verlauf der Spannungsenergien im Falle einer konstanten Yb-Valenz, die gestrichelte Gerade den idealen Verlauf der ΔH_{Ph} für $\Delta R/R = 0$.

Die Spannungsenergien der tetragonalen Verbindungen weichen, wie schon in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$, deutlich vom abgeschätzten Gauss-Verlauf der monoklinen Verbindungen ab. Auch hier lässt sich daher der Valenzunterschied zwischen monoklinen und tetragonalen Verbindungen am Verlauf der Gitterspannung eindeutig erkennen.

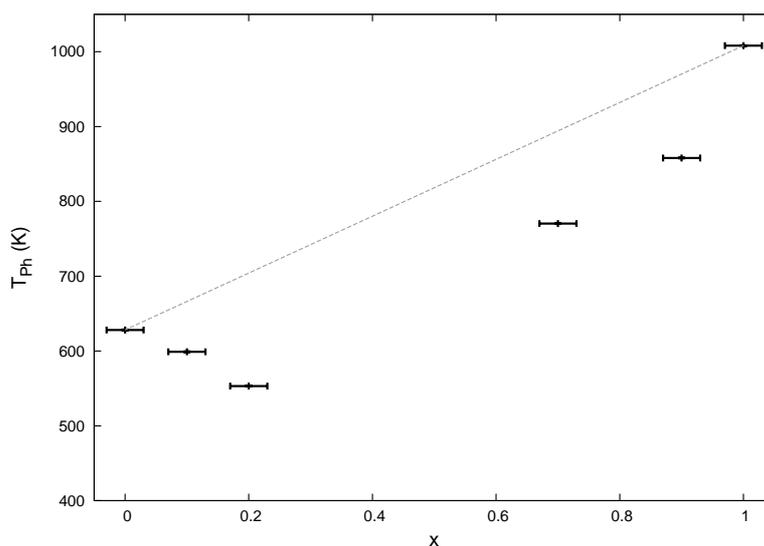


Abbildung 4.91: Übergangstemperaturen T_{Ph} von $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ als Funktion der Zusammensetzung. Die gestrichelte Linie beschreibt den idealen Verlauf für eine Ionenradiendifferenz $\Delta R/R = 0$.

Tabelle 4.13: Auswertungsergebnisse der DSC-Messungen an $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ (Aufheizvorgang).

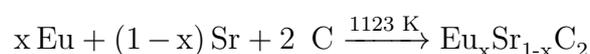
x	T_{Ph} (K)	A (J/g)	FWHM (K)	ΔH_{Ph} (kJ/mol)	ΔH_{calc} (kJ/mol)	E_S (kJ/mol)
1	1008,1(5)	45(1)	12,0	8,9(2)	8,9(2)	0,0(2)
0,90(3)	858,0(5)	21(1)	23,8	4,1(2)	8,3(2)	4,2(2)
0,70(3)	770,4(5)	5(1)	13,0	1,0(2)	7,2(2)	6,1(2)
0,20(3)	553,2(5)	10(1)	12,0	1,8(2)	4,3(2)	2,5(2)
0,10(3)	599,1(5)	15(1)	8,7	2,8(2)	3,7(2)	0,9(2)
0	628,2(5)	18(1)	6,5	3,1(2)	3,1(2)	0,0(2)

4.2.4 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$

4.2.4.1 Synthese und Kristallstruktur

Die Mischkristallreihe $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ konnte durch Umsetzung der elementaren Metalle Eu und Sr mit Graphitpulver dargestellt werden. Hierzu wurden hochreines Eu- und Sr-Metall im gewünschten, stöchiometrischen Verhältnis x (mit $0 < x < 1$) mit Graphitpulver vermischt und in einer Ta-Ampulle auf 1123 K (850 °C) erhitzt. Die gewählte Synthesetemperatur entspricht der Synthesetemperatur von reinem SrC_2 . Sie war dabei hoch genug, um beide Metalle in die Schmelze zu überführen. Unter diesen Bedingungen konnte die Umsetzung bereits nach 24 h beendet werden. Details der Synthese sind Kapitel 6 zu entnehmen.

Für alle gewählten Zusammensetzungen x konnte eine vollständige Umsetzung der Ausgangsstoffe beobachtet werden. Man erhielt ausschließlich mikrokristalline, schwarze Pulver, die für $x < 0,2$ einen leichten Violettschimmer aufweisen konnten. Die Bildung von Einkristallen konnte in keiner der Umsetzungen beobachtet werden.



Schema 4.5: Darstellung von $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ aus den Elementen.

Die Kristallstrukturen der dargestellten Verbindungen wurden an der Beamline BL 9 des DELTA-Elektronenspeicherrings mittels Synchrotronstrahlung aufgeklärt. Wie aufgrund der geringen Differenz der normierten Zellvolumina zu erwarten war ($\Delta V_n/V_n = 2 \%$), bilden EuC_2 und SrC_2 eine lückenlose Mischkristallreihe mit perfektem Vegard-Verhalten. Auch in diesem System verläuft die Mischkristallbildung heterotyp. Für $x > 0,5$ liegt ausschließlich der für EuC_2 bei RT stabile ThC_2 -Typ vor. Für $x \leq 0,5$ hingegen koexistiert der monokline ThC_2 -Typ mit dem tetragonalen CaC_2 -Typ, welcher in reinem SrC_2 bei RT vorliegt. Das Massenverhältnis der beiden Phasen hängt dabei entscheidend von x ab. Je mehr Sr das System enthält, desto größer ist der Massenanteil der tetragonalen Modifikation (*Abbildung 4.92*).

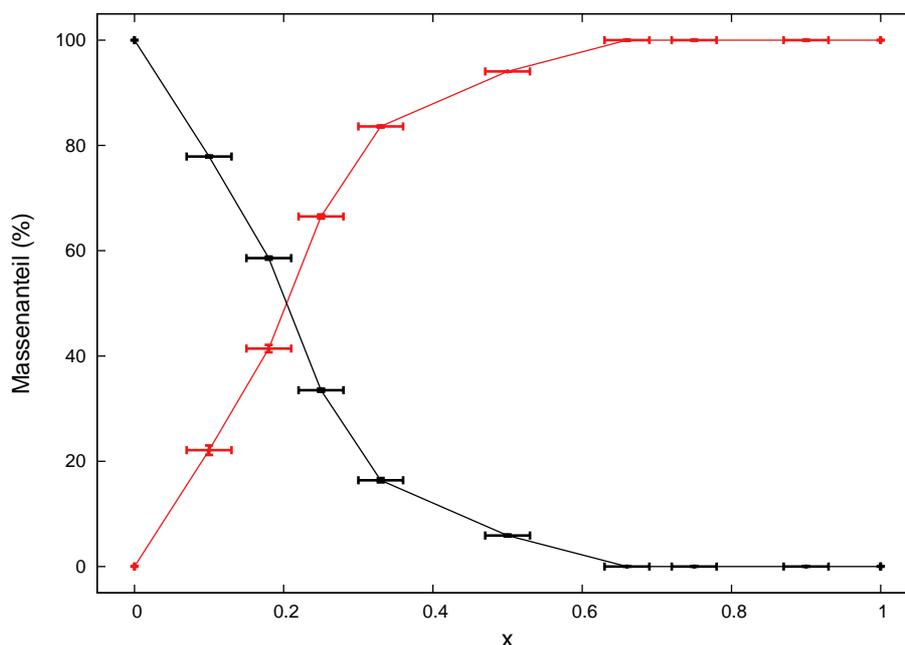


Abbildung 4.92: Massenanteile der beobachteten Modifikationen im System $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ als Funktion von x . Dargestellt sind Verbindungen im CaC_2 -Typ (schwarz) sowie im ThC_2 -Typ (rot). Die Anteile für $x = 0$ und 1 sind der Literatur entnommen [7, 43].

Die Volumina beider Modifikationen (*Abbildung 4.93*) zeigen nur minimale Abweichungen von der Vegard-Geraden. Die größte Abweichung liegt mit $\Delta V = 0,22 \text{ \AA}^3$ für $x = 0,18$ vor. Diese Differenz von 0,4 % ist vergleichbar mit den tetragonalen Verbindungen des $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ -Systems, die Abweichungen von 0,1–0,3 % aufweisen. Die monoklinen Verbindungen in $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ weichen dagegen um 3–14 % ($1,4\text{--}5,8 \text{ \AA}^3$) von der Vegard-Geraden ab. $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ lässt sich daher als Mischkristallsystem mit nahezu perfektem Vegard-Verhalten beschreiben.

Dieses Verhalten lässt vermuten, dass alle Verbindungen der Reihe ausschließlich Eu^{2+} -Ionen enthalten. Da sowohl SrC_2 als auch EuC_2 zweiwertige Ionen enthalten, sollten die Mischkristallverbindungen bei Gültigkeit der Vegard-Beziehung ebenfalls Eu^{2+} -Ionen aufweisen. Das Vorhandensein von dreiwertigem Eu sollte dagegen zu einer deutlichen Erniedrigung des Zellvolumens führen. Die Differenz der Ionenradien ist im Falle der zweiwertigen Ionen mit $\Delta R/R = 1 \%$ sehr gering, so dass eine perfekte Mischbarkeit resultiert. Als weitere Folge sollte die Gitterspannung dieses Mischkristallsystems nur

minimal sein, dies konnte durch thermoanalytische Messungen bestätigt werden (siehe Abschnitt 4.2.4.5).

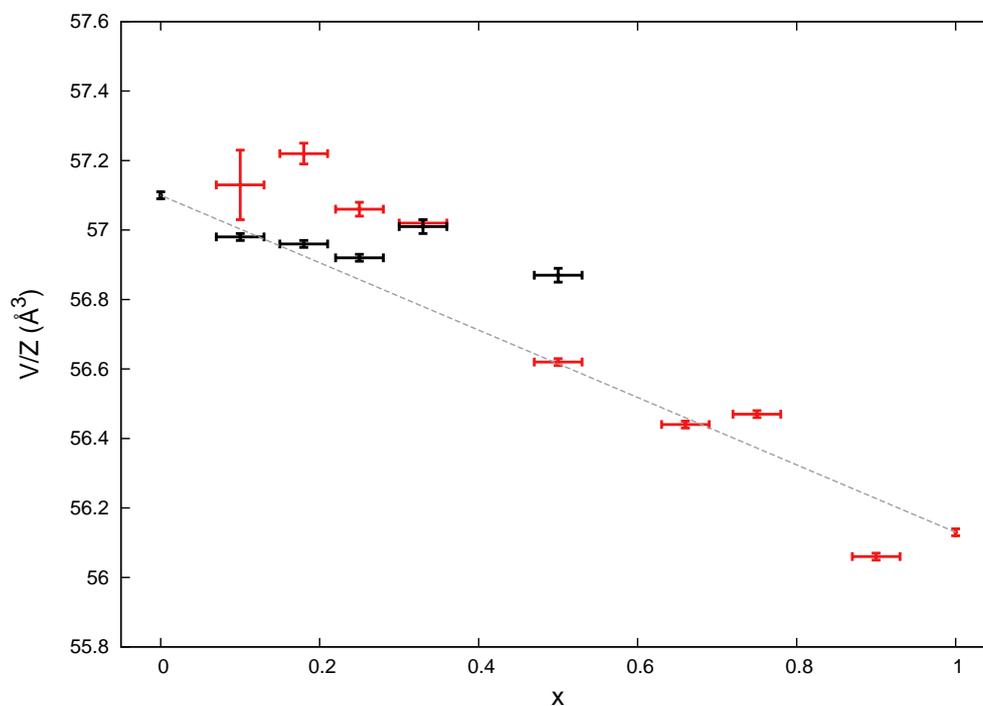


Abbildung 4.93: Normierte Zellvolumina V/Z der dargestellten Mischkristallverbindungen im System $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ als Funktion von x . Dargestellt sind Verbindungen im CaC_2 -Typ (schwarz) sowie im ThC_2 -Typ (rot), die Volumina für $x = 0$ und 1 sind der Literatur entnommen [7, 43]. Zusätzlich dargestellt ist die hypothetische Vegard-Gerade (grau, gestrichelt).

Die Rietveld-Verfeinerungen der erhaltenen Pulverdiffraktogramme wurden, wie bei allen dargestellten Mischkristallsystemen, mit fixierten Zusammensetzungen und Kohlenstoffpositionen durchgeführt. Die aus den Einwaagen bestimmten Zusammensetzungen x wurden, wie üblich, mit einer Standardabweichung von $\pm 0,03$ versehen. *Abbildung 4.94* zeigt die Rietveld-Verfeinerung von $\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ als Beispiel für die Qualität der Daten sowie der Verfeinerung. Die Verfeinerungsergebnisse aller übrigen Verbindungen sind in Anhang A.5 zu finden. Die wichtigsten strukturellen Daten der $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe sind in *Tabelle 4.14* zusammengefasst.

Oxidische Verunreinigungen konnten erstaunlicher Weise nur für $x = 0,90$ gefunden werden. In allen anderen Verbindungen konnten röntgenographisch keine Oxide nachgewiesen werden.

Tabelle 4.14: Strukturelle Daten des Systems $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$, ermittelt aus Synchrotron-Pulverbeugungsdaten (Rietveld-Methode).

x	Raumgruppe, Z	Gew-%	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
0,90(3)	C 2/c, 4	100	7,0070(4)	4,4086(3)	7,5892(4)	106,970(5)	224,23(2)
0,75(3)	C 2/c, 4	100	7,0243(4)	4,4211(3)	7,6062(4)	107,014(4)	225,88(2)
0,67(3)	C 2/c, 4	100	7,0228(4)	4,4209(3)	7,6057(5)	107,063(5)	225,74(2)
0,50(3)	C 2/c, 4	94,05(4)	7,0313(4)	4,4274(3)	7,6129(4)	107,122(5)	226,49(2)
	I 4/m m m, 2	5,9(2)	4,1168(9)	—	6,711(3)	—	113,74(5)
0,33(3)	C 2/c, 4	83,6(2)	7,0479(4)	4,4395(3)	7,6309(5)	107,219(5)	228,06(2)
	I 4/m m m, 2	16,4(4)	4,1131(7)	—	6,740(2)	—	114,02(4)
0,25(3)	C 2/c, 4	66,5(4)	7,0495(6)	4,4403(4)	7,6346(7)	107,245(7)	228,24(3)
	I 4/m m m, 2	33,5(3)	4,1079(3)	—	6,7458(7)	—	113,84(2)
0,18(3)	C 2/c, 4	41,4(7)	7,058(2)	4,444(2)	7,640(2)	107,24(2)	228,87(6)
	I 4/m m m, 2	58,6(3)	4,1077(2)	—	6,7511(5)	—	113,91(2)
0,10(3)	C 2/c, 4	22,1(9)	7,062(4)	4,435(3)	7,638(4)	107,17(4)	228,5(2)
	I 4/m m m, 2	77,9(2)	4,1077(2)	—	6,7532(5)	—	113,95(1)

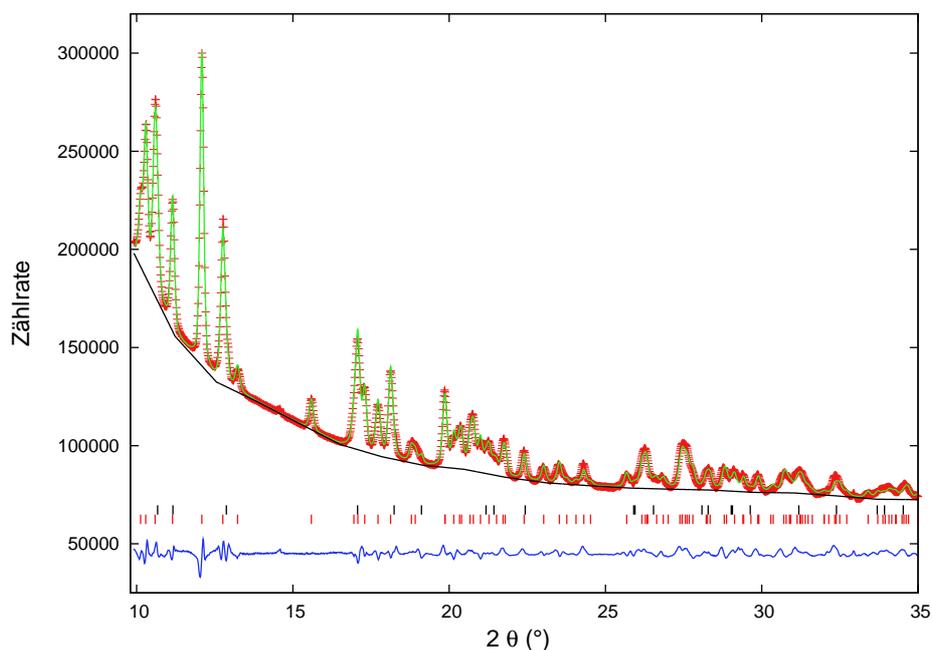


Abbildung 4.94: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ (BL 9/DELTA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,65255 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC_2 -Typ (unten), CaC_2 -Typ (oben)).

4.2.4.2 Temperaturabhängige Strukturanalyse

Das Auftreten unterschiedlicher Kristallstrukturen ließ auch für $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ eine Untersuchung des temperaturabhängigen Phasenverhaltens sinnvoll erscheinen. Dabei sollte zunächst die relative Stabilität der auftretenden Modifikationen ermittelt werden. Für $x \leq 0,5$ war außerdem von Interesse, ob sich das Verhältnis von tetragonaler und monokliner Phase mit Erhöhung der Temperatur zu Gunsten einer der beiden Modifikationen verschiebt. Zuletzt konnten auch die Übergangstemperaturen in die kubische Hochtemperaturphase durch temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie grob bestimmt werden.

$\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$

Temperaturabhängige Synchrotronpulverdiffraktogramme von $\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$ konnten an der Beamline BL 9 des DELTA Synchrotron im Temperaturbereich von 298–802 K aufgenommen werden. Die verwendeten Temperaturschritte waren dabei nicht konstant, da die gemessene Ofentemperatur erst nach den durchgeführten Messungen exakt kalibriert werden konnte. Der Abstand der einzelnen Messpunkte variiert daher zwischen 25 K und 75 K. Für die Messungen wurde nur der Aufheizvorgang berücksichtigt. Die Reversibilität der auftretenden Phasenumwandlungen konnte jedoch durch eine abschließende RT-Messung sichergestellt werden. Die Verfeinerungsergebnisse ausgewählter Messpunkte sind in Anhang A.5 zu finden.

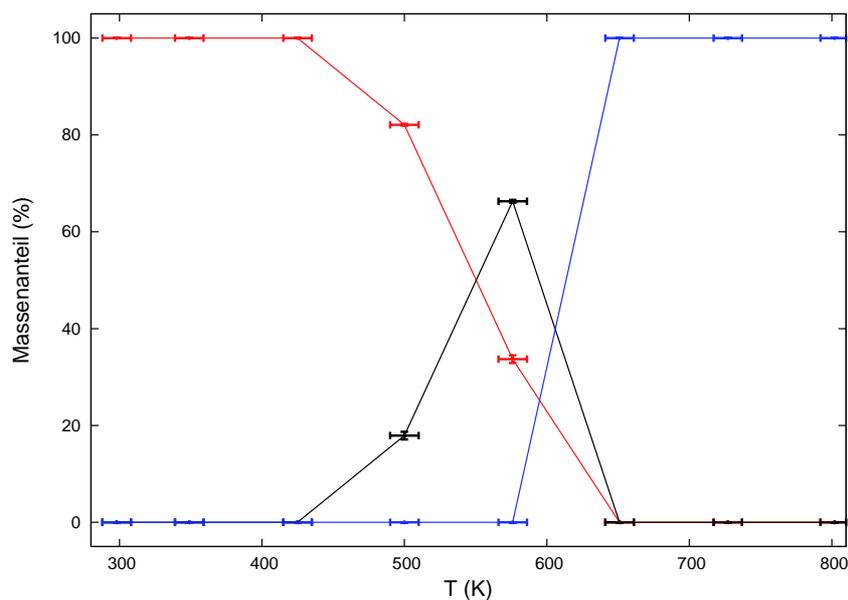


Abbildung 4.95: Massenanteile der Modifikationen in $\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz) und ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -IV-Typ (blau).

Das durch Rietveld-Verfeinerung erhaltene, temperaturabhängige Phasenverhalten der Verbindung zeigt *Abbildung 4.95*. Man erkennt, dass der bei RT stabile, monokline ThC_2 -Typ ab einer Temperatur von 500 K eine langsame Umwandlung in den tetragonalen CaC_2 -Typ durchläuft. Der maximale Anteil der tetragonalen Phase (66,3 %) ist bei 576 K erreicht, zwischen 576 K und 651 K kann schließlich die scharfe Umwandlung in die kubi-

sche Hochtemperaturphase beobachtet werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Stabilität der einzelnen Phasen mit der Stabilität in reinem SrC_2 übereinstimmt. Die monokline Phase stellt die bei tieferen Temperaturen stabile Modifikation dar, die tetragonale Phase ist dagegen bei höheren Temperaturen existent (*Abbildung 4.97*). Die kubische Modifikation ist schließlich bei sehr hohen Temperaturen die einzig stabile Phase. Die Koexistenz von CaC_2 - und ThC_2 -Typ lassen weiterhin vermuten, dass die Umwandlung der beiden Phasen nur langsam erfolgt. Die Umwandlung in den kubischen CaC_2 -IV-Typ scheint hingegen deutlich schneller abzulaufen.

Durch die teilweise großen Temperaturschritte lässt sich die Übergangstemperatur der Hochtemperaturumwandlung nicht genau bestimmen. Die DTA-Analyse (siehe Abschnitt 4.2.4.5) zeigt aber, dass $T_{Ph} = 635$ K beträgt und damit fast mit der Übergangstemperatur von reinem EuC_2 ($T_{Ph} = 633$ K) übereinstimmt.

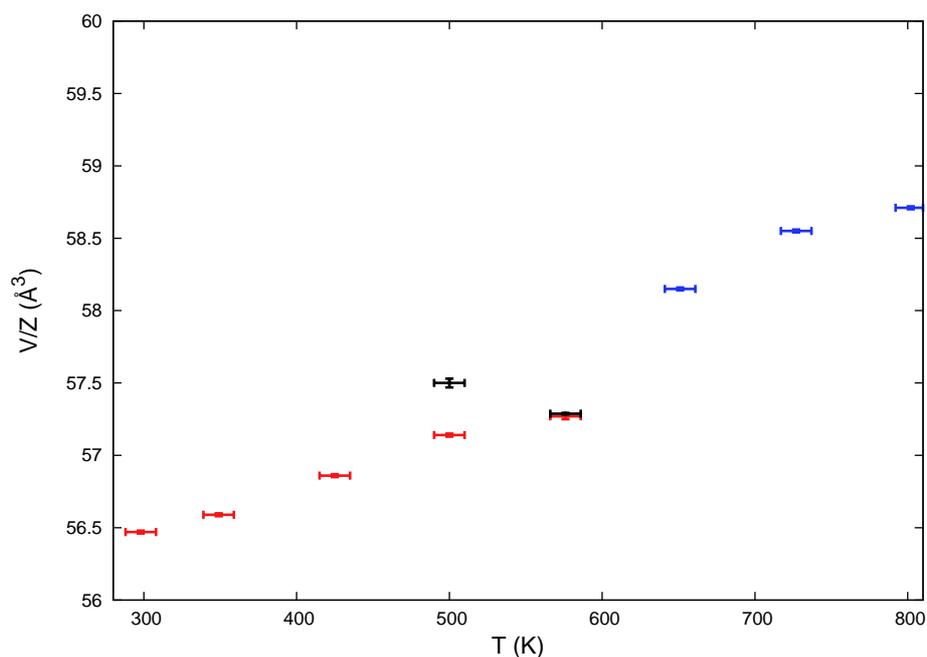


Abbildung 4.96: Normierte Volumina V/Z der verschiedenen Modifikationen in $\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz), ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -IV-Typ (blau).

Das normierte Zellvolumen der Verbindung (*Abbildung 4.96*) zeigt keinerlei Auffälligkeiten. Der Volumenunterschied zwischen CaC_2 -IV-Typ und CaC_2 - bzw. ThC_2 -Typ liegt mit 2,5 % im für Phasenübergänge erster Ordnung üblichen Bereich. Es lassen sich daher auch aus den Hochtemperaturuntersuchungen keinerlei Hinweise auf eine Valenzänderung des Eu-Ions ableiten.

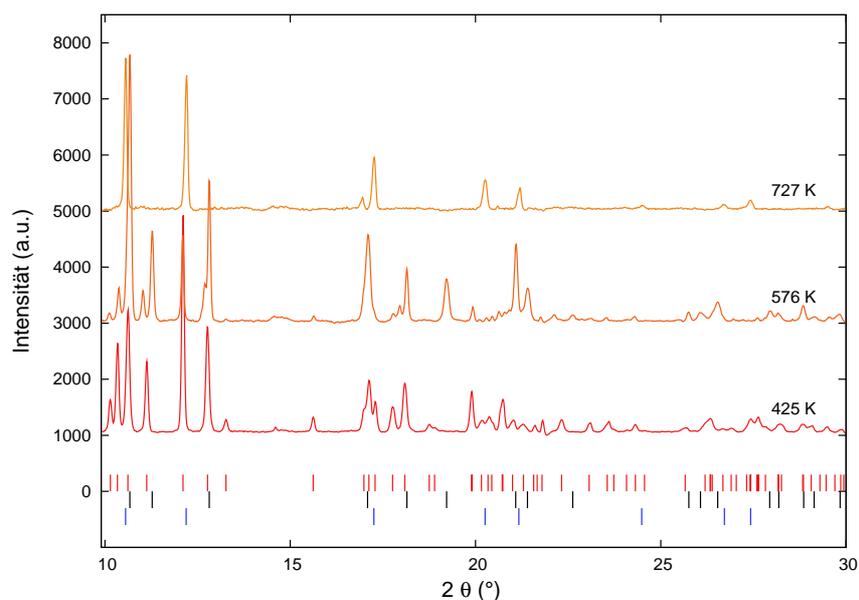


Abbildung 4.97: Pulverdiffraktogramme (Untergrund korrigiert) von $\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$ bei verschiedenen Temperaturen (BL 9/DELTA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,65255 \text{ \AA}$). Die Reflexlagen der vorhandenen Modifikationen sind als vertikale Striche dargestellt (ThC_2 -Typ bei 425 K (rot), CaC_2 -Typ bei 576 K (schwarz) und CaC_2 -IV-Typ bei 727 K (blau)).

$\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$

Die Verbindung $\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ konnte im Temperaturbereich von 298–878 K an der Beamline BL 9 des DELTA pulverdiffraktometrisch untersucht werden. Auch hier konnte die exakte Ofentemperatur erst nach der Messung ermittelt werden, die Temperaturschrittweite ist daher nicht konstant. Gemessen wurde nur während des Aufheizvorgangs, eine abschließende RT-Messung stellte jedoch die Reversibilität der beobachteten Phasenumwandlungen sicher.

Das temperaturabhängige Phasenverhalten von $\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ ist dem der Verbindung

$\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$ sehr ähnlich. Auch hier kommt es zu einer langsamen Umwandlung des monoklinen ThC_2 -Typs in den tetragonalen CaC_2 -Typ, gefolgt von einer schnellen Phasenumwandlung in die kubische Hochtemperaturmodifikation (*Abbildung 4.99*). Monokline und tetragonale Modifikation liegen allerdings schon bei RT nebeneinander vor, die Umwandlung setzt daher schon bei 298 K ein. Bei 651 K ist die monokline Modifikation schließlich nur noch zu 18 % vorhanden (*Abbildung 4.98*). Der Stabilitätsbereich des ThC_2 -Typs wird damit offenbar zu tieferen Temperaturen verschoben. Auch der Hochtemperaturübergang weist eine im Vergleich zu $\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$ höhere Umwandlungstemperatur auf. Der beobachtete Temperaturbereich von 651–727 K stimmt dabei gut mit der aus DTA-Messungen bestimmten Übergangstemperatur von $T_{Ph} = 662$ K überein.

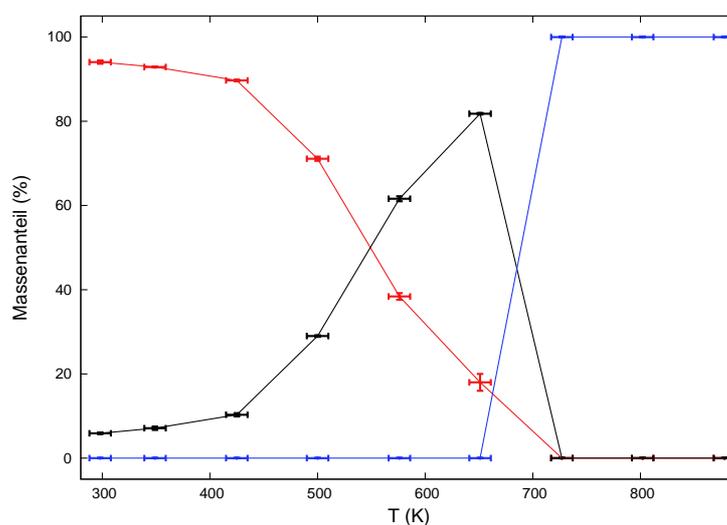


Abbildung 4.98: Massenanteile der Modifikationen in $\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz), ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -IV-Typ (blau).

Das normierte Zellvolumen zeigt auch in dieser Verbindung keinerlei Auffälligkeiten (*Abbildung 4.100*). Das Volumen der tetragonalen Modifikation ist gegenüber dem Volumen der monoklinen Modifikation nur leicht erhöht. Dieser geringe Volumenunterschied ist z. B. auch in reinem SrC_2 zu finden, wobei hier die monokline Phase das höhere Volumen besitzt. Der Volumensprung, der beim Wechsel in die kubische Phase zu beobachten ist, ist mit 2,1 % sogar kleiner als in $\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$.

Zusammenfassend lässt sich also in $\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ lediglich eine leichte Verschiebung der

Stabilitätsbereiche aller auftretenden Modifikationen feststellen.

Die Verfeinerungsergebnisse ausgewählter Messpunkte sind in Anhang A.5 zu finden.

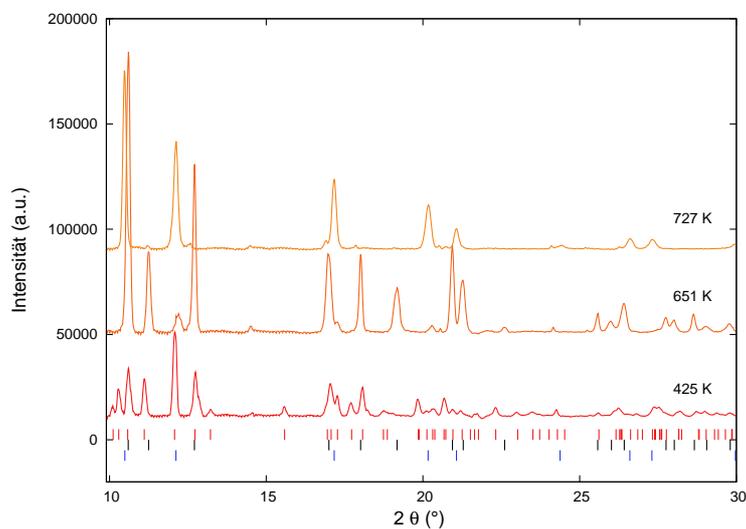


Abbildung 4.99: Pulverdiffraktogramme (Untergrund korrigiert) von $\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei verschiedenen Temperaturen (BL 9/DELTA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,65255 \text{ \AA}$). Die Reflexlagen der vorhandenen Modifikationen sind als vertikale Striche dargestellt (ThC_2 -Typ bei 425 K (rot), CaC_2 -Typ bei 651 K (schwarz) und CaC_2 -IV-Typ bei 727 K (blau)).

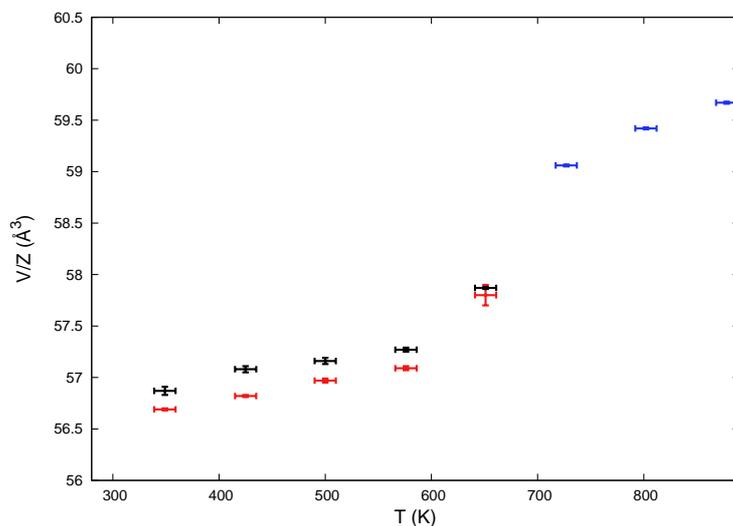


Abbildung 4.100: Normierte Volumina V/Z der verschiedenen Modifikationen in $\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz), ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -IV-Typ (blau).

$\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$

Zuletzt wurde die Verbindung $\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$ im Temperaturbereich von 298–803 K untersucht. Auch diese pulverdiffraktometrischen Messungen wurden an der Beamline BL 9 des DELTA durchgeführt. Alle Messungen wurden während des Aufheizprozesses mit nicht konstanter Schrittweite durchgeführt (s. o.). Die Reversibilität der auftretenden Phasenumwandlungen wurde durch eine abschließende RT-Messung sichergestellt. Im Vergleich zur RT-Messung wurde die Strahlgeometrie bei dieser Ofenmessung leicht verändert, die erhaltenen Gitterkonstanten sind daher im Vergleich zur RT-Messung etwas zu niedrig. Die RT-Messung wurde daher aufgrund der fehlenden Vergleichbarkeit für die weitere Betrachtung nicht berücksichtigt. Die Verfeinerungsergebnisse ausgewählter Messpunkte sind in Anhang A.5 zu finden.

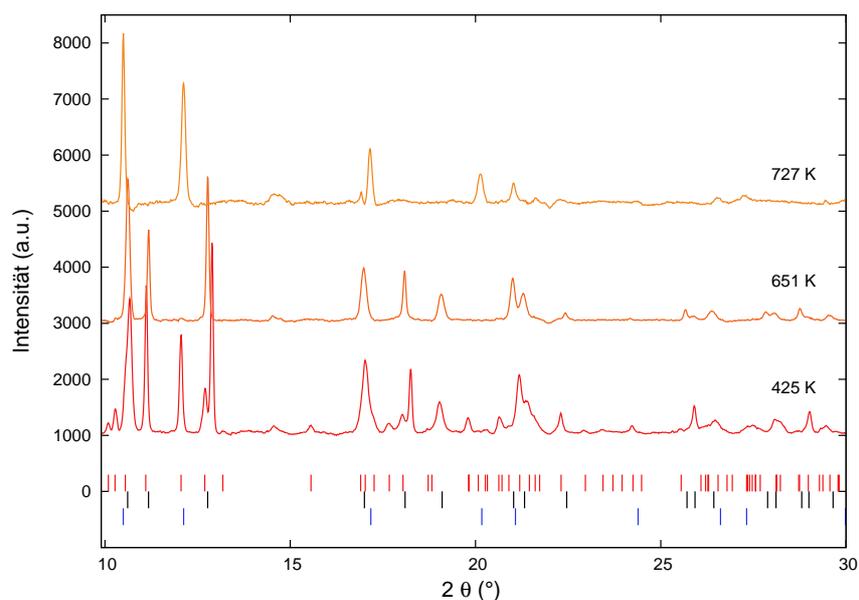


Abbildung 4.101: Pulverdiffraktogramme (Untergrund korrigiert) von $\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$ bei verschiedenen Temperaturen (BL 9/DELTA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,65255 \text{ \AA}$). Die Reflexlagen der vorhandenen Modifikationen sind als vertikale Striche dargestellt (ThC_2 -Typ bei 425 K (rot), CaC_2 -Typ bei 656 K (schwarz) und CaC_2 -IV-Typ bei 727 K (blau)).

$\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$ zeigt schon bei RT eine Koexistenz von monokliner und tetragonaler Modifikation, wobei der CaC_2 -Typ mit 58 % Massenanteil deutlich überwiegt. Wie auch in den beiden anderen Verbindungen nimmt der Anteil der tetragonalen Modifikation mit steigender Temperatur weiter zu, bei 576 K ist die Umwandlung schließlich vollständig abgeschlossen (*Abbildung 4.101*). Diese Beobachtungen zeigen, dass der Stabilitätsbereich der monoklinen Modifikation im Vergleich zu $\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ offenbar zu noch tieferen Temperaturen verschoben wurde. Ein weiterer Unterschied zeigt sich bei der anschließenden Umwandlung in den kubischen CaC_2 -IV-Typ. Wie in *Abbildung 4.102* zu sehen, erfolgt diese deutlich langsamer als in $\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$. Bei 651 K liegen tetragonale und kubische Phase nebeneinander vor, erst bei 727 K lässt sich ausschließlich die kubische Modifikation beobachten. DTA-Messungen liefern eine Übergangstemperatur von 685 K, die sich mit dem hier beschriebenen Temperaturbereich gut vereinbaren lässt. Eine detaillierte Diskussion der Umwandlungsgeschwindigkeit findet sich in Abschnitt 4.2.4.5.

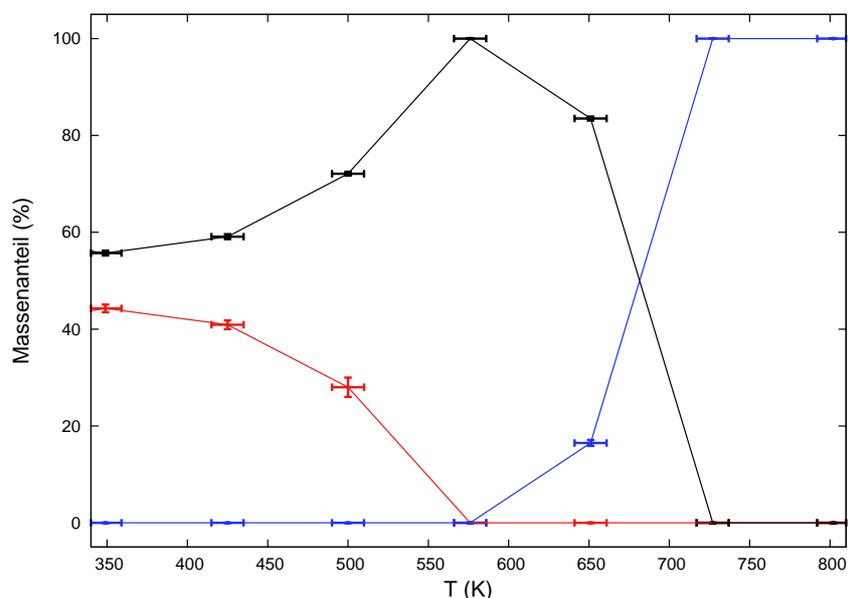


Abbildung 4.102: Massenanteile der Modifikationen in $\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz), ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -IV-Typ (blau).

Das normierte Zellvolumen der Verbindung (*Abbildung 4.103*) entspricht erneut den Erwartungen. Alle Modifikationen zeigen eine positive thermische Ausdehnung, wobei das

Volumen der monoklinen Modifikation geringfügig höher als das der tetragonalen Modifikation ist. Durch die Koexistenz von CaC_2 - und CaC_2 -IV-Typ lässt sich ein Volumenunterschied von lediglich 0,5 % zwischen diesen Modifikationen erkennen.

Auch $\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$ zeigt daher, neben einer leichten Verschiebung der Stabilitätsbereiche der drei Modifikationen, keine besonderen Auffälligkeiten.

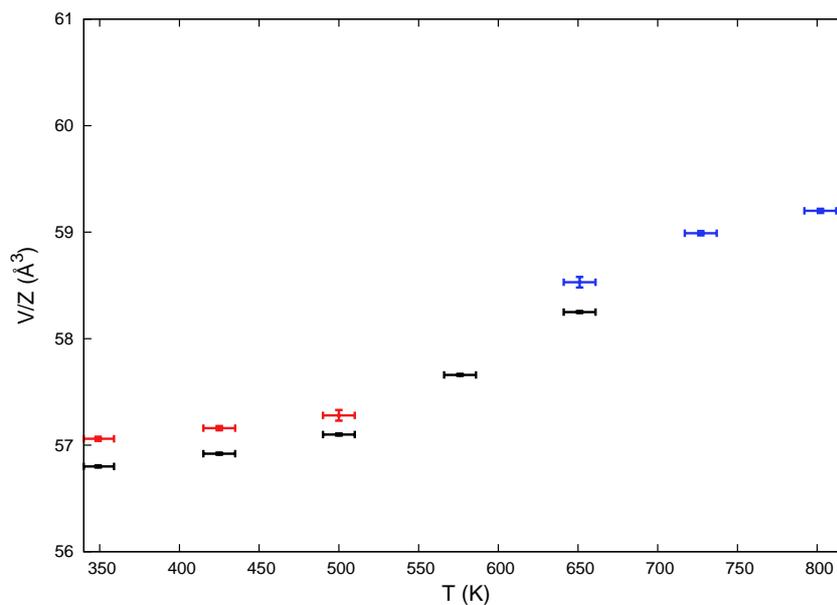


Abbildung 4.103: Normierte Volumina V/Z der verschiedenen Modifikationen in $\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$ als Funktion der Temperatur. CaC_2 -Typ (schwarz), ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -IV-Typ (blau).

4.2.4.3 XANES-Spektroskopie bei RT

Die strukturellen Charakteristika der $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe deuten an, dass eine Beeinflussung der Eu-Valenz in diesem System nicht möglich ist. Eu sollte daher in allen dargestellten Verbindungen als Eu^{2+} -Ion vorliegen. Zur Überprüfung dieser Annahme konnten Eu-L_{III}-XANES-Spektren von vier Verbindungen der Reihe an der ID26-Beamline des ESRF aufgenommen werden. Die Detektion der Spektren erfolgte nach der HERFD-Methode, die white lines von Eu^{2+} und Eu^{3+} konnten daher eindeutig unterschieden werden.

Als Eu^{3+} -Referenzsubstanz wurde zusätzlich Eu_2O_3 untersucht. Das erhaltene HERFD-Spektrum von Eu_2O_3 , verglichen mit der Verbindung $\text{Eu}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{C}_2$, zeigt *Abbildung 4.104*. Analog zu Yb_2O_3 weist die Eu^{3+} -Linie des Eu_2O_3 eine Feinstruktur auf, die allerdings nur als Schulter sichtbar ist. Zusätzlich sind zwei Signale im Vorkantenbereich zu erkennen, die jedoch deutlich weniger ausgeprägt sind als in Yb_2O_3 .

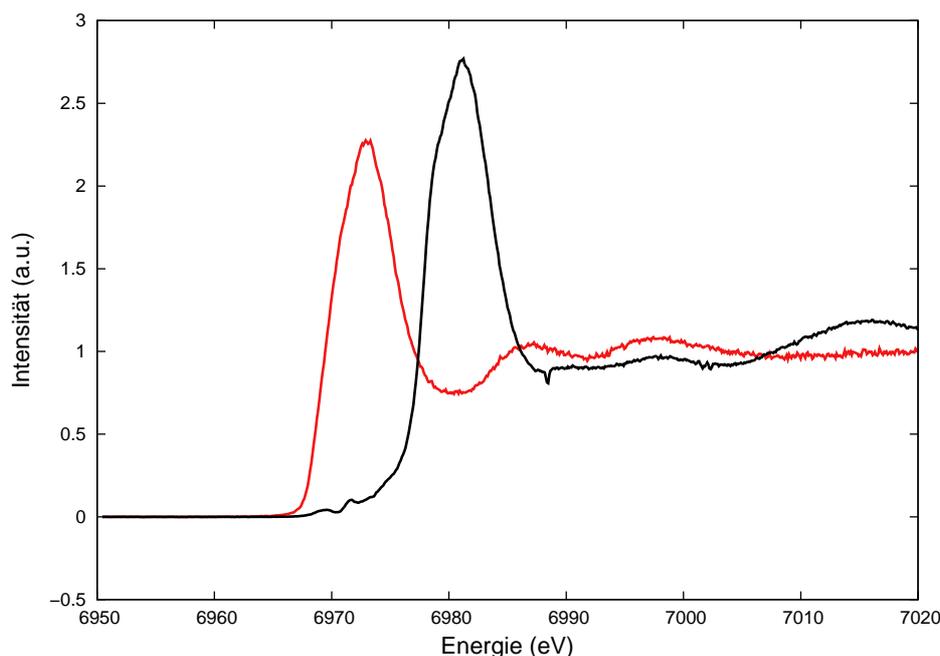


Abbildung 4.104: Hochaufgelöstes (HERFD) Eu-L_{III}-XANES-Spektrum von $\text{Eu}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{C}_2$ bei RT (rot) im Vergleich mit Eu_2O_3 (schwarz).

Die Energien der white lines von $\text{Eu}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{C}_2$ und Eu_2O_3 unterscheiden sich deutlich um etwa 8 eV, wobei die $\text{Eu}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{C}_2$ -Linie die niedrigere Energie besitzt. Es handelt sich daher eindeutig um die Eu^{2+} -Linie. Die white line des dreiwertigen Zustandes fehlt dagegen völlig, die Eu-Oxidationsstufe in $\text{Eu}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{C}_2$ ergibt sich daher zu 2,0.

Auch für $x = 0,33$, $x = 0,25$ und $x = 0,10$ lässt sich ausschließlich das Signal des zweiwertigen Valenzzustandes beobachten (*Abbildung 4.105*). Die Spektren belegen damit, dass $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ eine konstante Eu-Valenz von 2,0 aufweist und sich damit analog zu reinem EuC_2 verhält.

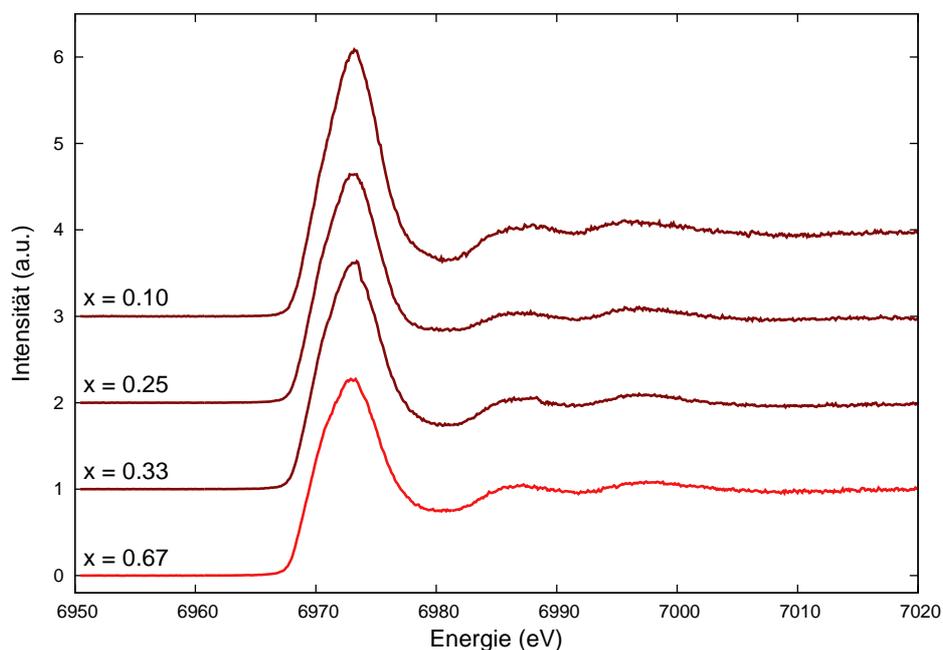


Abbildung 4.105: Hochaufgelöste (HERFD) Eu-L_{III}-XANES-Spektren von Eu_xSr_{1-x}C₂ für verschiedene Zusammensetzungen x .

4.2.4.4 Mößbauer-Spektroskopie bei 77 K

Die Zweiwertigkeit des Eu-Ions konnte auch durch die Aufnahme von ¹⁵¹Eu-Mößbauer-Spektren nachgewiesen werden. Hierzu wurden 5 Verbindungen mit $x = 0,90, 0,75, 0,50, 0,25$ und $0,10$ in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rainer Pöttgen bei einer Temperatur von 77 K untersucht. Alle Spektren weisen eine einzelne Linie mit einer Isomerieverschiebung δ von etwa -12 mm/s und einer Halbwertsbreite Γ von etwa $2,7$ mm/s auf (*Abbildung 4.106*). Die durch die nicht-kubische Koordinationsumgebung der Eu-Ionen hervorgerufene Quadrupolaufspaltung ist dagegen mit etwa 4 mm/s sehr gering.

Die Isomerieverschiebung von -12 mm/s zeigt eindeutig, dass hier rein zweiwertiges Eu vorliegt. Vergleicht man außerdem die Anpassungsparameter der untersuchten Verbindungen mit den Parametern von reinem EuC₂ (*Tabelle 4.15*), so lässt sich eine gute Übereinstimmung feststellen. Die elektronische Situation in Eu_xSr_{1-x}C₂ und EuC₂ kann daher als nahezu identisch betrachtet werden.

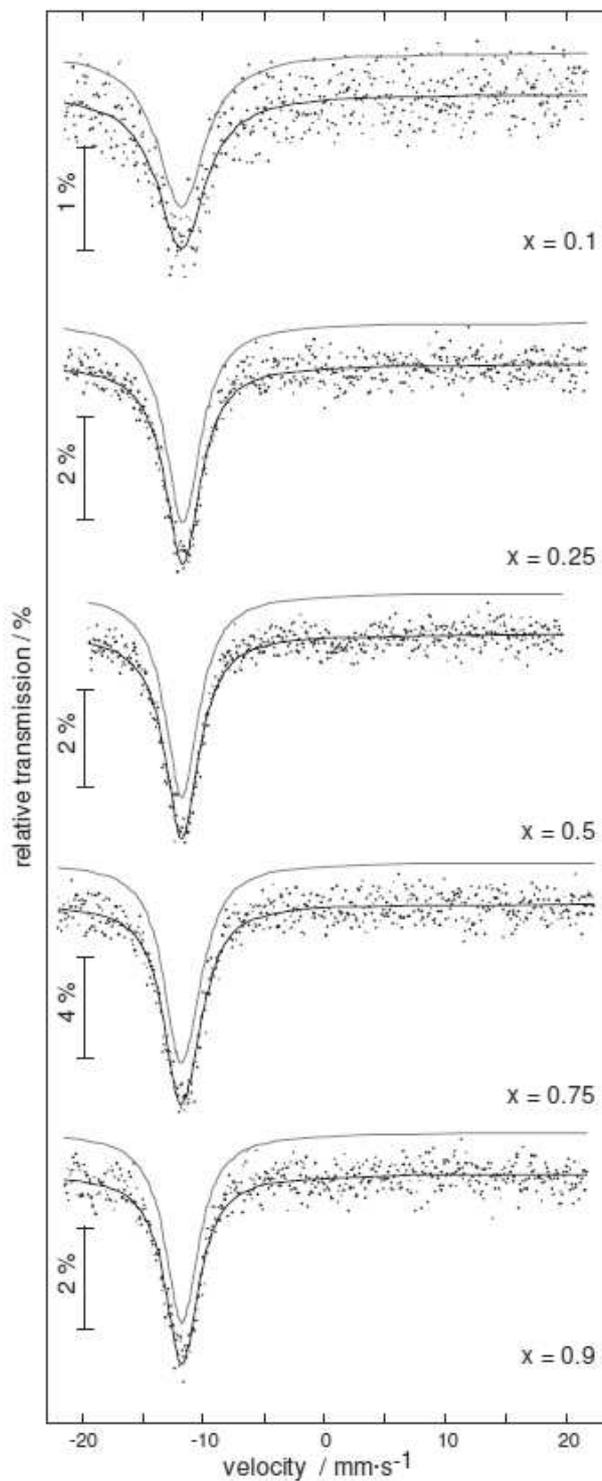


Abbildung 4.106: ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ für verschiedene Zusammensetzungen x . Die theoretische Anpassung der Messdaten ist als durchgezogene Linie dargestellt.

Die Kristallstruktur der untersuchten Verbindungen bei einer Temperatur von 77 K ist bislang nicht bekannt. Die durchgeführten Strukturuntersuchungen bei hohen Temperaturen (siehe Abschnitt 4.2.4.2) lassen allerdings vermuten, dass alle Verbindungen bei 77 K im ThC_2 -Typ vorliegen, da dieser offensichtlich die Tieftemperaturmodifikation darstellt. In diesem Fall würden die Mößbauer-Spektren belegen, dass auch die Phasenumwandlung von CaC_2 - zu ThC_2 -Typ nicht mit einer Valenzänderung verbunden ist. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung des Tieftemperaturbereichs erscheint daher als zukünftige Ergänzung durchaus sinnvoll.

Tabelle 4.15: Auswertungsparameter der theoretischen Anpassung aller ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren im System $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ bei 77 K.

x	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)
1 ^a	-11,92(3)	2,7(1)	4,3(3)
0,90	-11,91(4)	2,4(1)	4,2(3)
0,75	-11,87(4)	2,7(1)	4,3(4)
0,50	-11,91(3)	2,7(1)	3,7(3)
0,25	-11,86(4)	2,6(1)	4,4(4)
0,10	-11,95(7)	2,7(fix)	2,5(fix)

^a Daten aus [7]

4.2.4.5 Thermische Analyse (DTA)

Abschließend konnten die Hochtemperaturphasenumwandlungen der $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe durch die Aufnahme von DTA-Kurven thermisch analysiert werden. DTA-Messungen sind dabei, verglichen mit der DSC-Analyse, deutlich ungenauer, da nur Temperaturdifferenzen und nicht der direkte Wärmefluss detektiert wird. Zudem war das Signal/Untergrund-Verhältnis der DTA-Messungen sehr schlecht, was eine Auswertung der Signale zusätzlich erschwerte. Dennoch konnten die gesuchten thermodynamischen Daten aus den Messungen erhalten werden, die Ungenauigkeit der Auswertung spiegelt sich dabei in den großen Fehlern der ermittelten Größen wieder. Alle Verbindungen wurden im Temperaturbereich von 473–823 K untersucht, wobei sowohl während der Aufheizvorgangs als auch

während des Abkühlvorgangs Messwerte aufgenommen wurden. Neben den synthetisierten Mischkristallen wurden außerdem die Randglieder EuC_2 und SrC_2 untersucht, um die Spannungsenergie E_S berechnen zu können.

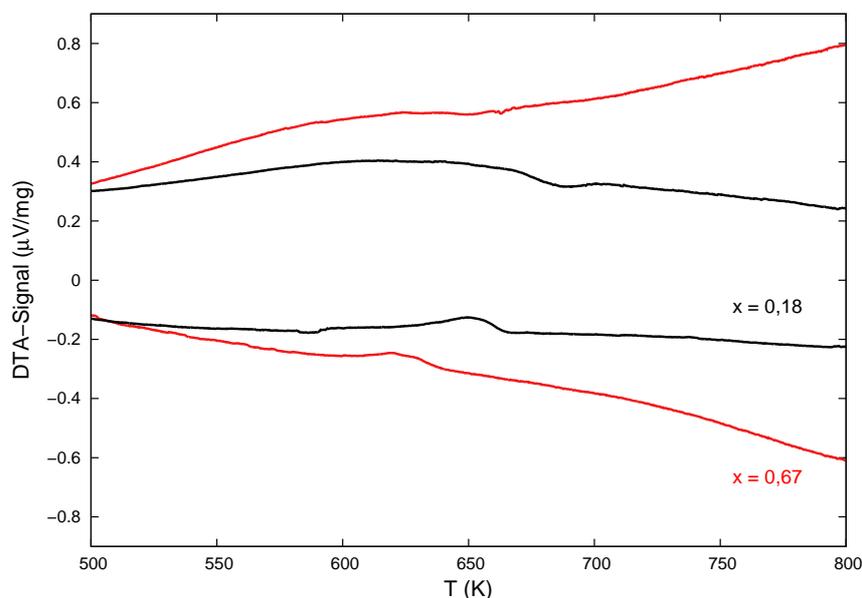


Abbildung 4.107: DTA-Kurven von $\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$ (rot) und $\text{Eu}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{C}_2$ (schwarz). Im oberen Teil der Abbildung sind die Aufheizkurven, im unteren Teil die Abkühlkurven dargestellt.

Interessanterweise ist zunächst eine deutliche Verbreiterung der Signale im Bereich $0,18 \leq x \leq 0,67$ zu beobachten. Diese Verbreiterung deutet auf eine Verlangsamung der Phasenumwandlung hin, welche für $x = 0,18$ auch in temperaturabhängigen Röntgenbeugungsexperimenten beobachtet werden konnte (siehe Abschnitt 4.2.4.2). Die Aufheiz-Signale sind dabei noch einmal deutlich breiter als die Signale beim Abkühlen (*Abbildung 4.107*), zusätzlich zeigt sich eine deutliche Hysterese, bei der sich die Umwandlungstemperaturen von Aufheiz- und Abkühlsignal um 15–40 K unterscheiden.

Die ermittelten Umwandlungstemperaturen T_{Ph} beider Vorgänge zeigt *Abbildung 4.108*. Sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen liegen die Übergangstemperaturen dabei annähernd auf einer Geraden zwischen den Randgliedern EuC_2 und SrC_2 . Nach der Spannungstheorie von *McCollm* sollte eine deutliche Erniedrigung von T_{Ph} zu beobach-

ten sein, falls sich die vorhandenen Kationen in ihren Ionenradien unterscheiden. Die fehlende Absenkung von T_{Ph} spricht daher für einen nahezu identischen Radius der beiden Kationen, was für Eu^{2+} und Sr^{2+} ($\Delta R/R = 1\%$) sehr gut erfüllt ist. Der Verlauf der Übergangstemperaturen bestätigt damit qualitativ die Ergebnisse von XANES- und Mößbauer-Spektroskopie.

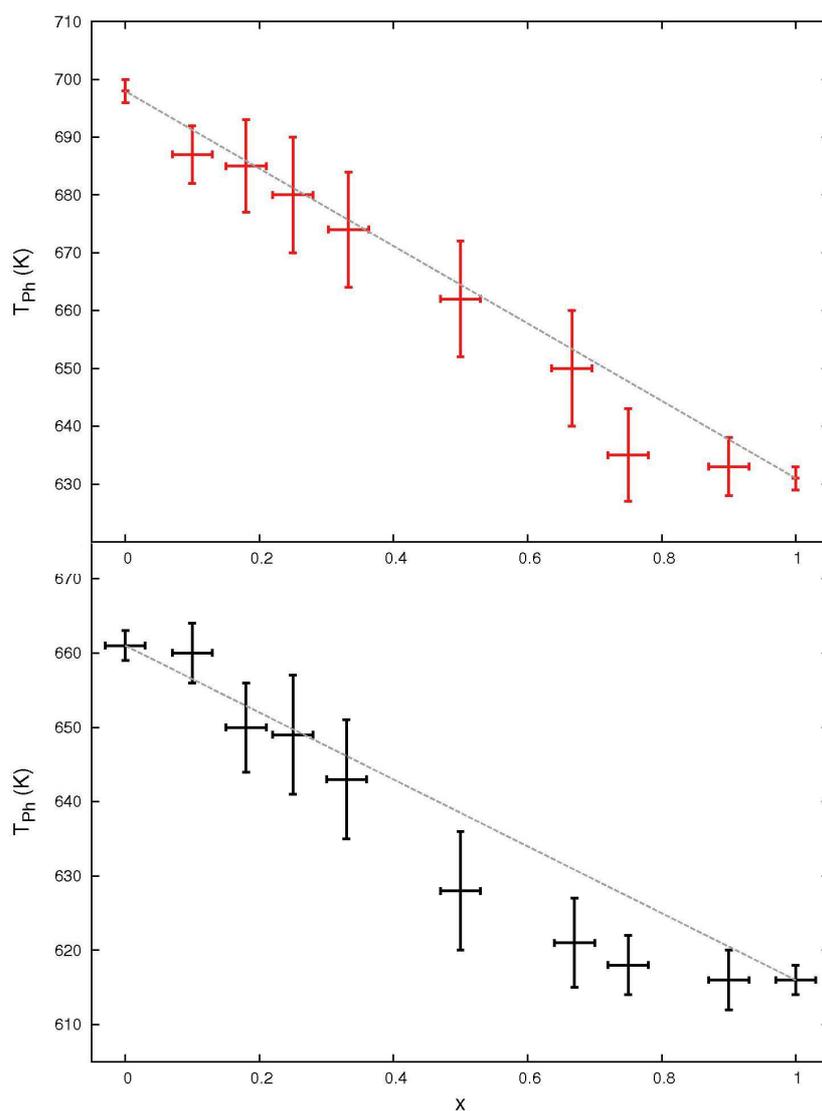


Abbildung 4.108: Übergangstemperaturen T_{Ph} von $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ als Funktion der Zusammensetzung. Aufheizvorgang (rot) sowie Abkühlvorgang (schwarz). Die gestrichelte Linie beschreibt den idealen Verlauf für eine Ionenradiendifferenz $\Delta R/R = 0$.

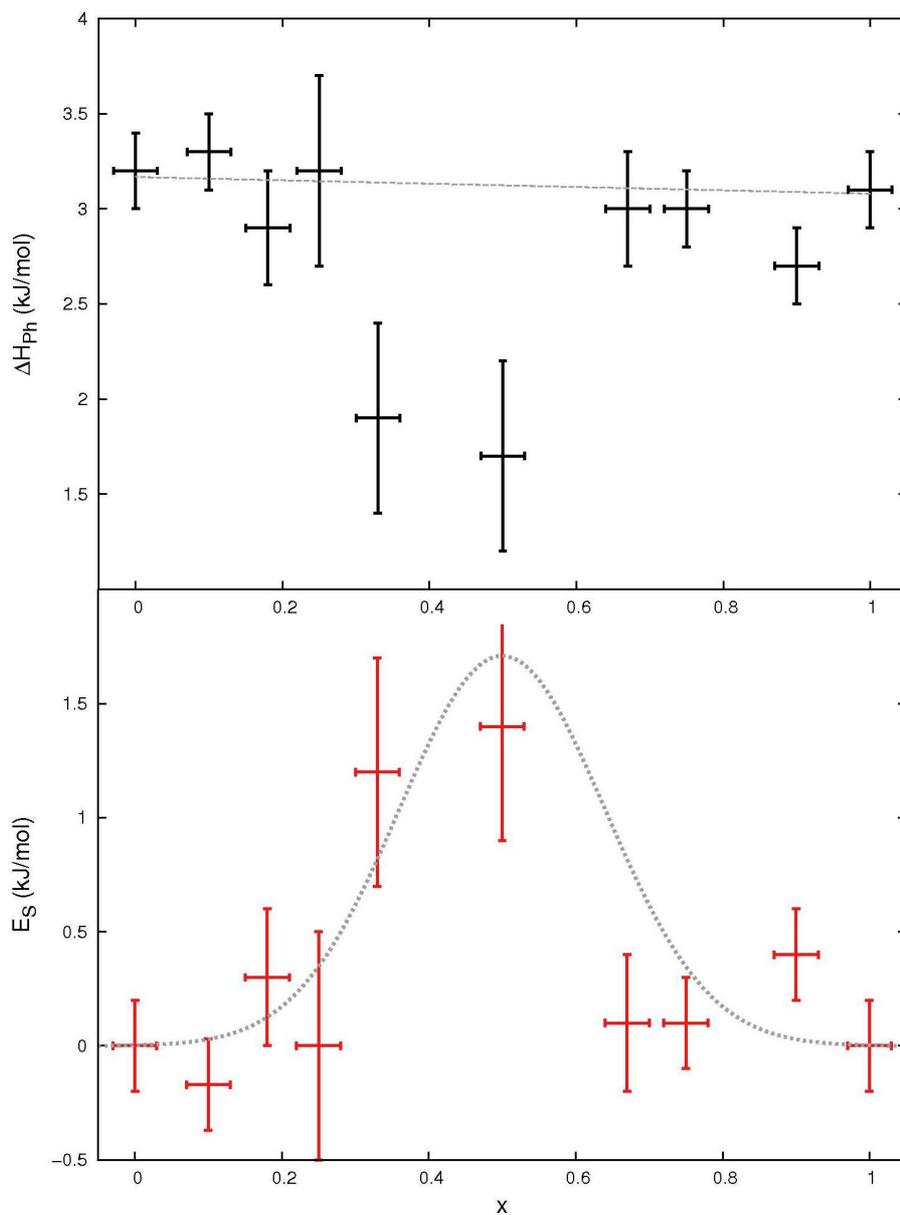


Abbildung 4.109: Phasenübergangsenthalpien ΔH_{Ph} (schwarz) und Spannungsenergien E_S (rot) in $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ als Funktion der Zusammensetzung x . Die gestrichelte Gaus-Kurve beschreibt den abgeschätzten Verlauf der Spannungsenergien im Falle einer konstanten Eu-Valenz.

Eine quantitative Bestätigung sollte schließlich die Bestimmung der Spannungsenergie E_S liefern, welche durch Ermittlung der Übergangswärmen ΔH_{Ph} aus den Flächen der

DTA-Signale nach *Gleichung 1.5* errechnet werden kann. Die Auswertung der Abkühl-Messungen war der Auswertung der Aufheiz-Messungen dabei eindeutig vorzuziehen, da die sehr breiten Signale der Aufheiz-Kurven eine Ermittlung der Signal-Fläche nicht ermöglichten. Auch die Flächen der Abkühl-Signale ließen sich nur verhältnismäßig grob ermitteln, sie wurden daher mit einem entsprechend großen Fehler versehen (*Tabelle 4.16*). Da die DTA keinen Wärmestrom als direkte Messgröße liefert, wurden die ermittelten Flächen in Übergangswärmen umgerechnet, wobei die durch DSC bestimmte Übergangswärme von EuC_2 ($\Delta H_{Ph} = 3,08 \text{ kJ/mol}$) als Referenzgröße diente. Die DTA-Kurven aller untersuchten Verbindungen sind in Anhang C.5 zu finden.

Tabelle 4.16: Auswertungsergebnisse der DTA-Messungen an $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ (Abkühlvorgang).

x	T_{Ph} (K)	A ($\mu\text{V}/\text{mg}$)	FWHM (K)	ΔH_{Ph} (kJ/mol)	ΔH_{calc} (kJ/mol)	E_S (kJ/mol)
1	616(2)	0,82(4)	11,3	3,1(2)	3,08	0,0(2)
0,90(3)	616(4)	0,75(5)	15,3	2,7(2)	3,09	0,4(2)
0,75(3)	618(4)	0,89(5)	18,4	3,0(2)	3,10	0,1(2)
0,67(3)	621(6)	0,90(8)	23,4	3,0(3)	3,11	0,1(3)
0,50(3)	628(8)	0,6(2)	27,0	1,7(5)	3,12	1,4(5)
0,33(3)	643(8)	0,7(2)	28,0	1,9(5)	3,14	1,2(5)
0,25(3)	649(8)	1,2(2)	30,5	3,2(5)	3,15	0,0(5)
0,18(3)	650(6)	1,10(8)	23,6	2,9(3)	3,15	0,3(3)
0,10(3)	660(4)	1,32(5)	17,2	3,3(2)	3,16	0,2(2)
0	661(2)	1,33(5)	15,7	3,2(2)	3,17	0,0(2)

Abbildung 4.109 zeigt, dass in $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ tatsächlich nur eine minimale Gitterspannung vorliegt. Trotz der Ungenauigkeit der Auswertung ist die berechnete Spannung der meisten Verbindungen vernachlässigbar klein. Nur für $x = 0,33$ und $x = 0,5$ ergibt sich eine, noch immer geringe, Spannung von 1,2 kJ/mol bzw. 1,4 kJ/mol. Der Vergleich mit $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ zeigt, dass diese Werte absolut realistisch sind. $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ besitzt mit $\Delta R/R = 2 \%$ ein Spannungsmaximum von 3,3 kJ/mol, das Maximum in $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ steht daher hervorragend mit der erwarteten Radiendifferenz von 1 % in Einklang. Auch für

$\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ lassen sich die Messwerte annähernd mit einer abgeschätzten Gauss-Funktion beschreiben, deren Maximum bei $x = 0,5$ liegt (*Abbildung 4.109*). Auch hier entsprechen die Ergebnisse also den Vorhersagen der Gitterspannungstheorie.

Zusammenfassend liefern Strukturanalyse, XANES-Spektroskopie, Mößbauer-Spektroskopie und thermische Analyse ein vollständiges Bild der Mischkristallreihe $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$. Es handelt sich um eine heterotype Mischkristallreihe, die neben Sr^{2+} - ausschließlich Eu^{2+} -Ionen enthält. Das System weist aufgrund des annähernd identischen Ionenradius der Kationen nur eine minimale Gitterspannung auf und zeigt ein nahezu perfektes Vegard-Verhalten.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte durch die Verwendung von Synchrotron-Pulverdiffraktometrie und Yb-L_{III}-XANES-Spektroskopie gezeigt werden, dass sich die mittlere Yb-Oxidationsstufe von 2,81 in YbC₂ durch die Bildung von Mischkristallsystemen des Typs Yb_xM_{1-x}C₂ (mit M = Ca, Sr, Eu; 0 < x < 1) entscheidend beeinflussen lässt.

So konnten z. B. **strukturabhängige Valenzveränderungen** beobachtet werden, welche auf der Heterotypie der dargestellten Mischkristallreihen beruhen (*Abbildung 5.1*).

Der monokline ThC₂-Strukturtyp, der für reines YbC₂ nicht existent ist, scheint dabei eine Stabilisierung des zweiwertigen Valenzzustandes des Yb-Ions hervorzurufen. Die monoklinen Verbindungen der Systeme Yb_xCa_{1-x}C₂ und Yb_xSr_{1-x}C₂ besitzen beispielsweise ausschließlich Yb²⁺-Ionen, in Yb_xEu_{1-x}C₂ kann eine leicht erhöhte Yb-Valenz von 2,25 beobachtet werden. Dagegen liegt im tetragonalen CaC₂-Typ, in dem auch reines YbC₂ kristallisiert, eine leichte Bevorzugung des dreiwertigen Valenzzustandes vor. Die Yb-Valenz der dargestellten Mischkristallverbindungen liegt daher bei den tetragonalen Verbindungen in der Nähe des reinen YbC₂. Für Yb_xCa_{1-x}C₂ und Yb_xEu_{1-x}C₂ kann eine mittlere Valenz von etwa 2,76, in Yb_xSr_{1-x}C₂ hingegen von 2,68 beobachtet werden.

Neben strukturabhängigen Valenzwechseln ruft die Mischkristallbildung in einigen Fällen auch eine deutliche **Temperaturabhängigkeit der Yb-Valenz** hervor, die in reinem YbC₂ nicht beobachtet werden kann. Einen besonders deutlichen Effekt zeigt dabei die Verbindung Yb_{0,60}Sr_{0,40}C₂, die schon bei RT im kubischen CaC₂-IV-Strukturtyp vorliegt. Mit Erhöhung der Temperatur lässt sich eine langsame, **kontinuierliche Abnahme der Yb-Oxidationsstufe** von 2,58 nach 2,0 beobachten, die schließlich bei 673 K vollständig abgeschlossen ist. Mit diesem Valenzwechsel ist dabei keine strukturelle Änderung verbunden, die kubische Struktur bleibt über den gesamten Temperaturbereich erhalten. Auch für andere Verbindungen der Yb_xSr_{1-x}C₂-Reihe lässt sich eine ähnliche Valenzab-

nahme erkennen, die jedoch weniger stark ausgeprägt ist. Allen gemeinsam ist jedoch, dass die experimentell ermittelten Valenzwechsel nicht mit dem von *Sales und Wohlleben* entwickelten ICF-Modell erklärt werden können. Eine andere theoretische Beschreibung konnte bislang nicht gefunden werden. Eine **sprunghafte Abnahme der Yb-Valenz** lässt sich hingegen im System $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ vermuten. Hier kann in zwei Verbindungen eine Phasenumwandlung festgestellt werden, die jedoch nicht mit einer Änderung der kubischen Symmetrie der Verbindungen, sondern lediglich mit einem sprunghaften Anstieg des Zellvolumens verbunden ist. Ein eindeutiger Beweis, dass eine Valenzänderung für diesen Volumensprung verantwortlich ist, liegt jedoch bisher nicht vor.

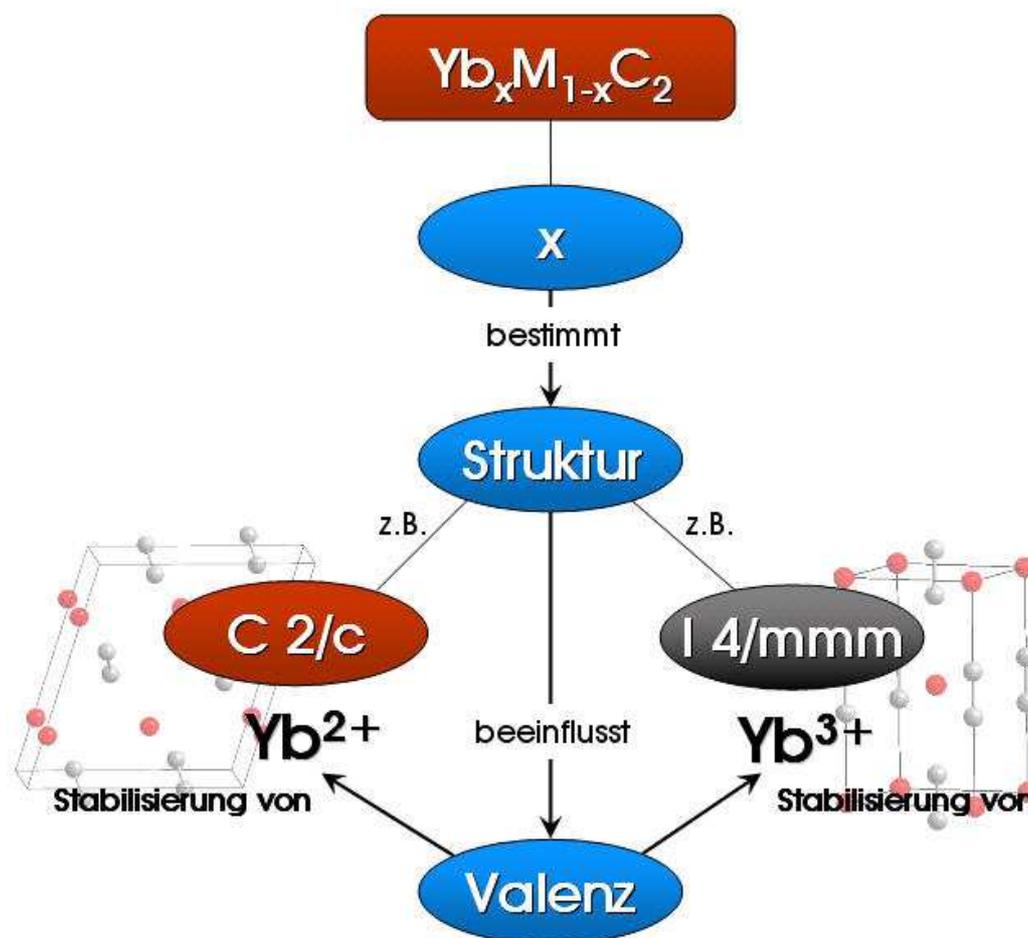


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Strukturabhängigkeit der Yb-Valenz in $\text{Yb}_x\text{M}_{1-x}\text{C}_2$ -Systemen (mit $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$).

Zuletzt kann auch der **Ionenradius sowie der Typ des M-Kations** die Yb-Valenz beeinflussen. So konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von Erdalkalikationen offenbar zu einer Stabilisierung des zweiwertigen Zustandes führt, die außerdem mit steigendem Ionenradius zunimmt. Die Verwendung eines Lanthanoidkations wie Eu^{2+} führt hingegen zu einem konträren Verhalten, in $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ kommt es zu einer verstärkten Stabilisierung des dreiwertigen Valenzzustandes.

Die gemeinsame Betrachtung aller aufgezeigten Effekte macht deutlich, dass die Beeinflussung der Yb-Valenz durch eine komplexe, wechselseitige Abhängigkeit der Einflussgrößen Zusammensetzung x , Struktur, Temperatur, Ionenradiendifferenz und Kationentyp hervorgerufen wird. Eine detaillierte theoretische Ergründung der vorliegenden Beeinflussungsmechanismen ist daher sehr schwierig und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen.

Eine **Beeinflussung der zweiwertigen Eu-Valenz** in EuC_2 ließ sich durch die Darstellung von Mischcarbiden des Typs $\text{Eu}_x\text{M}_{1-x}\text{C}_2$ (mit $\text{M} = \text{Sr}, \text{Yb}; 0 < x < 1$) hingegen nicht erreichen. Sowohl in $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ als auch in $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ betrug die Eu-Oxidationsstufe **in allen Verbindungen 2,0**. Dieser Zustand scheint daher für das Eu-Ion in Dicarbidsystemen besonders stabil zu sein, sodass eine Änderung der Valenz nicht einfach zu erreichen ist.

Neben den erwähnten Mischkristallverbindungen wurde auch die binäre Verbindung **YbC_2** untersucht, um den Valenzzustand des Yb-Ions zweifelsfrei zu klären. XANES-spektroskopische Untersuchungen konnten dabei zeigen, dass YbC_2 eine **konstante Yb-Valenz von 2,81** aufweist, die sich auch durch Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur nicht merklich verändert. Magnetismus und elektrischer Widerstand der Verbindung lassen sich jedoch mit diesem experimentellen Befund nicht erklären, sodass in Zukunft eine umfassende Untersuchung der physikalischen Eigenschaften durchgeführt werden muss.

Nachdem im Rahmen dieser Arbeit eine Vielzahl von Valenzeffekten aufgezeigt werden konnte, sollten sich zukünftige Forschungsbemühungen vor allem auf die **physikalischen Eigenschaften** der dargestellten Mischkristallsysteme konzentrieren, die bislang nur am Rande untersucht werden konnten. Da Dicarbide des Typs MC_2 , je nach Oxidationsstu-

fe des Metallkations, unterschiedliche Eigenschaften aufweisen (siehe hierzu Abschnitt 1.3.1), sollten die beobachteten Valenzänderungen zu interessanten physikalischen Effekten führen. So müssten sich temperatur- und strukturabhängige Änderungen des Magnetismus sowie des elektrischen Widerstandes zeigen, die eventuell für zukünftige technische Anwendungen interessant sein könnten. Ein erster Vorstoß in dieses Gebiet konnte bereits durch die Messung der magnetischen Suszeptibilitäten von $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{C}_2$ realisiert werden. Hier zeigt sich, dass die vorliegenden Valenzunterschiede ein unterschiedliches magnetisches Verhalten der beiden Verbindungen bedingen. Während $\text{Yb}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{C}_2$ mit einer mittleren Yb-Valenz von 2,75 paramagnetische Eigenschaften zeigt, ist $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ eindeutig ein Diamagnet.

Die vorliegende Arbeit macht allerdings auch deutlich, dass noch nicht alle aufgezeigten Valenzeffekte experimentell hinreichend belegt werden konnten. Weitere **analytische Untersuchungen** sollten daher unbedingt durchgeführt werden. So liegen z. B. für das System $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ noch keine temperaturabhängigen XANES-Spektren vor, in anderen Systemen konnte die Untersuchung des temperaturabhängigen Phasenverhaltens einiger Verbindungen bislang nicht durchgeführt werden. So ist es durchaus wahrscheinlich, dass sich auch für weitere Verbindungen interessante Effekte nachweisen lassen, die bislang aufgrund von fehlenden experimentellen Daten nicht identifiziert werden konnten.

Schließlich bietet sich für zukünftige Arbeiten auch die **Synthese neuer Mischkristallsysteme** an. BaC_2 wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Mischkristallbildung verwendet. Es bietet sich aber ebenfalls zur Synthese an, da es analog zu SrC_2 im CaC_2 - und ThC_2 -Strukturtyp kristallisiert. Der sehr große Ionenradius des Ba^{2+} -Ions von 1.42 Å (KZ = 8, [79]) macht eine Mischkristallbildung zwar einerseits noch unwahrscheinlicher als im Falle von SrC_2 , andererseits könnte eine gelungene Synthese weitere interessante Effekte mit sich bringen. Auch das System $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ wurde im Rahmen dieser Arbeit noch nicht detailliert untersucht. Die Synthese der Reihe konnte zwar bereits erfolgreich durchgeführt werden, eine umfassende Analytik steht jedoch noch aus. Zu guter Letzt ist auch eine Ausweitung der Untersuchungen auf weitere Lanthanoidmetalle denkbar, die analog zu Ytterbium und Europium als zweiwertige Kationen vorliegen können. Samarium und Thulium bieten sich hier besonders an.

6 Experimenteller Teil

6.1 Arbeitstechniken und Chemikalien

Während sich die Carbide der Alkalimetalle überwiegend auf nasschemischem Wege in flüssigem Ammoniak darstellen lassen, bietet sich für die Carbide der Erdalkali- und Lanthanoidmetalle die Festkörpersynthese als Darstellungsmethode besonders an. Der Grund hierfür ist die hohe thermische Stabilität der resultierenden Metallcarbide, welche sich somit auch bei den für Festkörperreaktionen benötigten hohen Temperaturen synthetisieren lassen. Auch die in dieser Arbeit synthetisierten Mischkristallverbindungen konnten durch die direkte Umsetzung der beteiligten Elemente bei Temperaturen oberhalb von 1123 K (850 °C) synthetisiert werden. Der Vorteil der Festkörpersynthese besteht vor allem in der Möglichkeit, Reaktionen in abgeschlossenen inerten Systemen durchführen zu können. Dieser Vorteil war von besonderer Bedeutung, da sowohl die darzustellenden Carbide als auch ein Großteil der Ausgangsstoffe (z. B. Yb-, Eu-, Ca- und Sr-Metall) eine hohe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit aufweisen. Alle Umsetzungen sowie die weitere Handhabung der Produkte mussten daher unter Schutzgas erfolgen. Als Konsequenz wurden sämtliche präparativen Arbeiten in einem Handschuhkasten (MB 200B, Firma MBraun) unter Ar-Atmosphäre durchgeführt (*Abbildung 6.1*).

Die allgemeinen Arbeitsabläufe waren für alle dargestellten Mischkristallsysteme identisch, lediglich die eingesetzten Metalle sowie das verwendete Temperaturprogramm variierten von System zu System. Zunächst wurden die jeweiligen Metalle mit Hilfe einer Metallfeile zu Spänen geraspelt und im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis x ($0 < x < 1$) vermischt. Das resultierende Metallpulver wurde anschließend gründlich mit etwa der doppelten Stoffmenge an Graphitpulver vermischt und in eine einseitig ver-

schlossene Ampulle aus Tantalmetall überführt, welche als Reaktionsbehälter fungierte. Als Ampullenmaterial wurde Tantal verwendet, weil es auch bei hohen Temperaturen als chemisch äußerst inert gilt. Die Ampullen wurden aus Tantalrohren der Firma Plansee ($\varnothing = 10$ mm, Wandstärke = 1 mm) gefertigt, indem die Rohre zunächst in 4,5 cm lange Stücke gesägt und anschließend einseitig mit einem Schraubstock verschlossen wurden. Das endgültige Verschließen der zusammengedrückten Seite erfolgte durch Verschweißen im Lichtbogenofen (800 mbar He-Atmosphäre) bei einem Schweißstrom von 10 A. Um eine absolut saubere Reaktionsumgebung zu gewährleisten, wurden die Roh-Ampullen vor dem Überführen in den Handschuhkasten in einem Säuregemisch aus konzentrierter Schwefelsäure, konzentrierter Salpetersäure und 40 % iger Flußsäure (im Verhältnis 2:1:1) für etwa 30 s gereinigt, gründlich mit destilliertem Wasser gespült und anschließend über Nacht im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet.

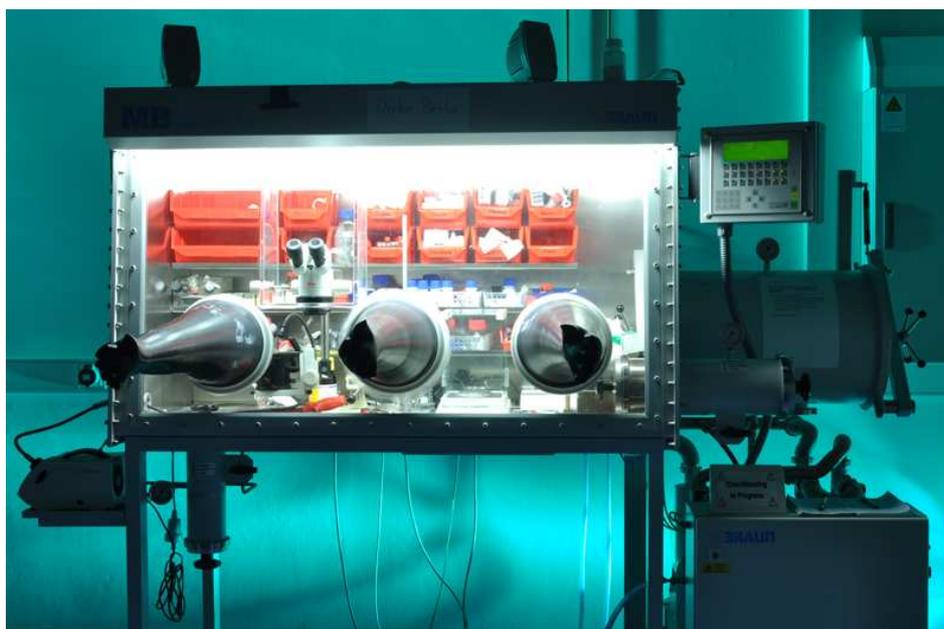


Abbildung 6.1: Handschuhkasten MB 200B der Firma MBraun. Foto: Stefan Liebig.

Nach dem Befüllen wurden die Tantalampullen im Handschuhkasten mit einer Kombizange möglichst dicht zugeedrückt und mit Hilfe eines Schlenkgefäßes aus dem Handschuhkasten geschleust. Das endgültige Verschließen der Ampullen erfolgte im Lichtbogenofen (800 mbar He-Atmosphäre) bei einem Schweißstrom von 10 A, wobei die Ampullen für

etwa 30 s an die Luft gelangten. Das Eindringen von Luftsauerstoff sollte jedoch aufgrund der hohen Dichte von Argon und dem möglichst dichten Zudrücken der Ampullen zu vernachlässigen sein. Um eine Korrosion des Ampullenmaterials bei den im Ofen herrschenden hohen Synthesetemperaturen zu vermeiden, wurden die verschlossenen Tantalampullen zusätzlich unter Vakuum in Quarzglas eingeschmolzen. Hierbei fanden Quarzglasrohre mit einem Innendurchmesser von 1,6 cm und einer Wandstärke von 1,7 mm Verwendung. Einen nach dieser Methode hergestellten Reaktionsbehälter zeigt *Abbildung 6.2*.



Abbildung 6.2: Verwendeter Reaktionsbehälter bestehend aus einer Tantalampulle mit evakuierter Quarzglasummantelung.

Die Reaktionsansätze wurden anschließend, je nach Reaktionstemperatur, entweder in einem Röhrenofen (Ni/Cr-Ni-Thermoelemente, Steuerelement Typ 3416 der Firma Eurotherm) oder in einem Hochtemperaturofen (HTRH, Firma GERO Hot Solutions, *Abbildung 6.3*) geheizt. Reaktionen bis 1223 K (950 °C) konnten im Röhrenofen, Reaktionen oberhalb von 1223 K im Hochtemperaturofen durchgeführt werden. Die verwendeten Heizraten und Reaktionstemperaturen variierten von System zu System. Sie sind daher in Abschnitt 6.2 für jede Mischkristallreihe aufgeführt.

Nach der Umsetzung wurde zunächst die Quarzummantelung mit einem Hammer zerstört. Anschließend wurden die Tantalampullen in den Handschuhkasten überführt und dort

geöffnet. Die erhaltenen Produktgemische wurden zunächst optisch untersucht und in einem Achat-Mörser zu einem homogenen Pulver zerrieben. Abschließend wurden die Proben für diverse analytische Untersuchungen präpariert (siehe hierzu Kapitel 2).

Als Ausgangsstoffe wurden in allen Umsetzungen hochreine Metalle sowie Graphitpulver eingesetzt. Die Metalle wurden in Form von dendritischen Stücken eingesetzt und mussten daher vor der Umsetzung mit einer Metallfeile zerkleinert werden. Das verwendete Graphitpulver wurde vor der Überführung in den Handschuhkasten für 48 Stunden bei 1073 K (800 °C) im dynamischen Vakuum ausgeheizt, um Einlagerungen von O₂ und H₂O vollständig zu entfernen. Reinheit und Bezugsquellen der Chemikalien sind in *Tabelle 6.1* aufgeführt.

Tabelle 6.1: Verwendete Chemikalien.

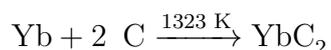
Substanz	Summenformel	Korngröße	Reinheit	Bezugsquelle
Argon	Ar	—	BIP®-Qualität	Air Products
Calcium	Ca	dendritische Stücke	99,99 %	Sigma-Aldrich
Europium	Eu	dendritische Stücke	99,99 %	Chempur
Graphit	C	Pulver	99,9998 %	Sigma-Aldrich
Strontium	Sr	dendritische Stücke	99,99 %	Sigma-Aldrich
Ytterbium	Yb	dendritische Stücke	99,99 %	Chempur

6.2 Synthesevorschriften

Da der Arbeitsablauf zur Synthese aller dargestellten Mischkristallsysteme im Wesentlichen gleich war, sollen im Folgenden vor allem die Einwaagen der Ausgangsstoffe sowie das verwendete Temperaturprogramm für die einzelnen Systeme aufgeführt werden. Der allgemeine Arbeitsablauf ist in allen Fällen Abschnitt 6.1 zu entnehmen. Für die Angabe des Temperaturprogramms wurde dabei eine abkürzende Nomenklatur der Form R1/H1/R2 verwendet. Dabei steht R1 für die Aufheizzeit (in h) von RT auf Reaktionstemperatur, H1 für die Haltezeit (in h) bei Reaktionstemperatur und R2 für die Abkühlzeit (in h) von Reaktionstemperatur auf RT. Zusätzlich sind die Heizraten in K/h angegeben.

6.2.1 YbC₂

Die Darstellung von YbC₂ erfolgte nach der in Abschnitt 6.1 beschriebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift. In einem typischen Experiment wurden 346,1 mg (2 mmol) Yb mit 49,2 mg Graphit (4,1 mmol) umgesetzt. Dabei wurde ein Graphitüberschuß von 2,5 % gewählt, um Verluste beim Abfüllen des Eduktgemisches auszugleichen. Für Neutronenbeugungsuntersuchungen wurden dagegen deutlich größere Stoffmengen umgesetzt. Üblicherweise wurden für diese Experimente 865,2 mg (5 mmol) Yb und 123,1 mg (10,25 mmol) Graphit eingewogen. Der Reaktionsansatz wurde in einem Hochtemperaturofen mit einer Heizrate von 250 K/h auf die Reaktionstemperatur von 1323 K (1050 °C) erhitzt und dort für 24 h belassen. Anschließend wurde der Ofen ausgeschaltet, so dass die Probe in etwa 3 h auf RT abkühlen konnte (4/24/3). Das Produkt der Umsetzung war ein gold-glänzendes, homogenes Pulver.



Schema 6.1: Darstellung von YbC₂ aus den Elementen.



Abbildung 6.3: Hochtemperaturofen der Firma GERO Hot Solutions.

6.2.2 $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$

Die Darstellung der Mischkristallreihe $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ erfolgte nach der in Abschnitt 6.1 beschriebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift. Typische Einwaagen sowie die Farbe der Produktpulver sind *Tabelle 6.2* zu entnehmen. In allen Umsetzungen wurde ein Graphitüberschuß von 5 % gewählt, um Verluste beim Abfüllen des Eduktgemisches auszugleichen. Die Reaktionsansätze wurden in einem Hochtemperaturofen mit einer Heizrate von 250 K/h auf die Reaktionstemperatur von 1323 K (1050 °C) erhitzt und dort für 24 h belassen. Anschließend wurde der Ofen ausgeschaltet, so dass die Proben in etwa 3 h auf RT abkühlen konnten (4 / 24 / 3).



Schema 6.2: Darstellung von $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ aus den Elementen.

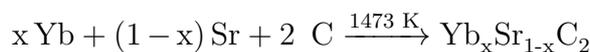
Tabelle 6.2: Typische Einwaagen zur Synthese der $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe.

x	Yb		Ca		Graphit		Farbe
	m (mg)	n (mmol)	m (mg)	n (mmol)	m (mg)	n (mmol)	
0,91(3)	173,0	1	4,0	0,1	27,1	2,26	gold
0,83(3)	173,0	1	8,0	0,2	29,5	2,46	gold
0,75(3)	173,0	1	13,4	0,33	32,8	2,73	bronze
0,75(3) ^a	1297,8	7,5	100,2	2,5	246,2	20,5	bronze
0,67(3)	173,0	1	20,0	0,5	36,9	3,08	schwarz
0,67(3) ^a	1152,4	6,67	133,5	3,33	246,2	20,5	schwarz
0,50(3)	173,0	1	40,0	1	49,2	4,1	schwarz
0,33(3)	86,5	0,5	40,0	1	36,9	3,08	schwarz
0,25(3)	57,7	0,33	40,0	1	32,8	2,73	schwarz
0,17(3)	34,6	0,2	40,0	1	29,5	2,46	schwarz

^a Reaktionsansätze dieser Größenordnung wurden für Neutronenbeugungsexperimente verwendet.

6.2.3 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$

Die Darstellung der Mischkristallreihe $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ erfolgte nach der in Abschnitt 6.1 beschriebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift. Typische Einwaagen sowie die Farbe der Produktpulver sind *Tabelle 6.3* zu entnehmen. In allen Umsetzungen wurde ein Graphitüberschuß von 2,5 % gewählt, um Verluste beim Abfüllen des Eduktgemisches auszugleichen. Die Reaktionsansätze wurden in einem Hochtemperaturofen mit einer Heizrate von 230 K/h auf die Reaktionstemperatur von 1473 K (1200 °C) erhitzt und dort für 24 h belassen. Anschließend wurde der Ofen mit einer Abkühlrate von 115 K/h auf RT abgekühlt (5 / 24 / 10).



Schema 6.3: Darstellung von $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ aus den Elementen.

Tabelle 6.3: Typische Einwaagen zur Synthese der $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe.

x	Yb		Sr		Graphit		Farbe
	m (mg)	n (mmol)	m (mg)	n (mmol)	m (mg)	n (mmol)	
0,90(3)	155,7	0,9	8,8	0,1	25,2	2,1	gold
0,80(3)	138,4	0,8	17,5	0,2	25,2	2,1	rot-braun
0,70(3)	121,1	0,7	26,3	0,3	25,2	2,1	braun
0,60(3)	103,8	0,6	35,0	0,4	25,2	2,1	dunkelbraun
0,50(3)	86,5	0,5	43,8	0,5	25,2	2,1	schwarz
0,40(3)	69,2	0,4	52,6	0,6	25,2	2,1	schwarz
0,27(3)	51,9	0,3	61,3	0,7	25,2	2,1	schwarz
0,20(3)	34,6	0,2	70,1	0,8	25,2	2,1	schwarz

6.2.4 $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$

Die Darstellung der Mischkristallreihe $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ erfolgte nach der in Abschnitt 6.1 beschriebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift. Typische Einwaagen sowie die Farbe der Produktpulver sind *Tabelle 6.4* zu entnehmen. In allen Umsetzungen wurde ein Graphitüberschuß von 5 % gewählt, um Verluste beim Abfüllen des Eduktgemisches auszugleichen. Die Reaktionsansätze wurden in einem Hochtemperaturofen mit einer Heizrate von 250 K/h auf die Reaktionstemperatur von 1323 K (1050 °C) erhitzt und dort für 24 h belassen. Anschließend wurde der Ofen ausgeschaltet, so dass die Proben in etwa 3 h auf RT abkühlen konnten (4 / 24 / 3).



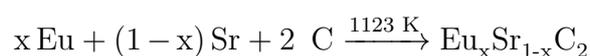
Schema 6.4: Darstellung von $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ aus den Elementen.

Tabelle 6.4: Typische Einwaagen zur Synthese der $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe.

x	Yb		Eu		Graphit		Farbe
	m (mg)	n (mmol)	m (mg)	n (mmol)	m (mg)	n (mmol)	
0,90(3)	233,6	1,35	22,8	0,15	37,8	3,15	gold
0,80(3)	207,6	1,2	45,6	0,3	37,8	3,15	gold
0,70(3)	181,7	1,05	68,4	0,45	37,8	3,15	hellbraun
0,60(3)	155,7	0,9	91,2	0,6	37,8	3,15	braun
0,50(3)	129,8	0,75	114,0	0,75	37,8	3,15	dunkelbraun
0,40(3)	103,8	0,6	136,8	0,9	37,8	3,15	dunkelbraun
0,30(3)	77,9	0,45	159,6	1,05	37,8	3,15	dunkelbraun
0,20(3)	51,9	0,3	182,4	1,2	37,8	3,15	schwarz
0,10(3)	26,0	0,15	205,2	1,35	37,8	3,15	schwarz

6.2.5 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$

Die Darstellung der Mischkristallreihe $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ erfolgte nach der in Abschnitt 6.1 beschriebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift. Typische Einwaagen sowie die Farbe der Produktpulver sind *Tabelle 6.5* zu entnehmen. In allen Umsetzungen wurde ein Graphitüberschuß von 5 % gewählt, um Verluste beim Abfüllen des Eduktgemisches auszugleichen. Die Reaktionsansätze wurden in einem Röhrenofen mit einer Heizrate von 206 K/h auf die Reaktionstemperatur von 1123 K (850 °C) erhitzt und dort für 24 h belassen. Anschließend wurde der Ofen mit einer Abkühlrate von 103 K/h auf RT abgekühlt (4/24/8).



Schema 6.5: Darstellung von $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ aus den Elementen.

Tabelle 6.5: Typische Einwaagen zur Synthese der $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ -Reihe.

x	Eu		Sr		Graphit		Farbe
	m (mg)	n (mmol)	m (mg)	n (mmol)	m (mg)	n (mmol)	
0,90(3)	205,2	1,35	13,1	0,15	37,8	3,15	schwarz
0,75(3)	190,0	1,25	36,5	0,42	42,1	3,5	schwarz
0,67(3)	152,0	1	43,8	0,5	37,8	3,15	schwarz
0,50(3)	114,0	0,75	65,7	0,7	37,8	3,15	schwarz
0,33(3)	76,0	0,5	87,6	1	37,8	3,15	schwarz
0,25(3)	63,8	0,42	109,5	1,25	42,1	3,5	schwarz
0,18(3)	41,0	0,27	107,8	1,23	37,8	3,15	schwarz
0,10(3)	22,8	0,15	118,3	1,35	37,8	3,15	schwarz

7 Literaturverzeichnis

- [1] F. H. Spedding, K. Gschneidner, Jr. und A. H. Daane. The Crystal Structures of Some of the Rare Earth Carbides. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4499-4503.
- [2] T. Sakai, G. Adachi, T. Yoshida und J. Shiokawa. Magnetic and Electrical Properties of LaC_2 , CeC_2 , PrC_2 , NdC_2 and SmC_2 . *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 3027-3032.
- [3] R. C. Vickery, R. Sedlacek und A. Ruben. Rare-Earth Carbides. Part I. *J. Chem. Soc.* **1959**, 498-502.
- [4] R. C. Vickery, R. Sedlacek und A. Ruben. Rare-Earth Carbides. Part II. *J. Chem. Soc.* **1959**, 503-505.
- [5] R. C. Vickery, R. Sedlacek und A. Ruben. Rare-Earth Carbides. Part III. *J. Chem. Soc.* **1959**, 505-510.
- [6] T. Sakai, G. Adachi, T. Yoshida und J. Shiokawa. Magnetic and Electrical Properties of Rare Earth Dicarbides and Their Solid Solutions. *J. Less-Common Met.* **1981**, *81*, 91-102.
- [7] D. Wandner, P. Link, O. Heyer, J. Mydosh, M. A. Ahmida, M. M. Abd-Elmeguid, M. Speldrich, H. Lueken und U. Ruschewitz. Structural Phase Transitions in EuC_2 . *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 312-318.
- [8] R. Gebelt und H. A. Eick. The Preparation and Some Properties of a Europium Dicarbide Phase. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 335-337.
- [9] R. L. Faircloth, R. H. Flowers und F. C. W. Pummery. Vaporization of Some Rare-Earth Dicarbides. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 499-518.

- [10] D. E. Wandner. Synthese, strukturelle und physikalische Charakterisierung von Seltenerdcarbiden. *Dissertation*. Universität zu Köln, **2007**.
- [11] M. Atoji. Neutron Diffraction Studies of CaC_2 , YC_2 , LaC_2 , CeC_2 , TbC_2 , YbC_2 , LuC_2 , and UC_2 . *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1950-1960.
- [12] M. Atoji und R. H. Flowers. Neutron Diffraction Study of YbC_2 at 300-2° K. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 6430-6431.
- [13] B. C. Sales und D. K. Wohlleben. Susceptibility of Interconfiguration-Fluctuation Compounds. *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *35*, 1240-1244.
- [14] ICSD Database: FindIt. Version 1.7.0, **2010**.
- [15] M. Knapp und U. Ruschewitz. Structural Phase Transitions in CaC_2 . *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 874-880.
- [16] B. Hájek, V. Brožek und M. Popl. Herstellung und Hydrolyse von Mischkristallen im System CaC_2 - YC_2 . *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **1971**, *36*, 1537-1545.
- [17] T. Gulden. Supraleitende Carbide der Seltenerdelemente. *Dissertation*. Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **1997**.
- [18] I. J. McColm, I. Colquhoun und N. J. Clark. The Cubic-Tetragonal Transformation in Metal Dicarbides – I. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 3809-3819.
- [19] I. J. McColm, T. A. Quigley und N. J. Clark. The Cubic-Tetragonal Transformation in Metal Dicarbides – II. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 1931-1940.
- [20] I. R. Low, I. J. McColm und T. A. Quigley. Cubic to Tetragonal Transformations in Dicarbides III. *J. Less-Common Met.* **1976**, *46*, 217-227.
- [21] G. Adachi, T. Nishihata und J. Shiokawa. Rare-Earth Mixed Dicarbides. *J. Less-Common Met.* **1973**, *32*, 301-306.
- [22] G. Adachi, Y. Shibata, K. Ueno und J. Shiokawa. Heats of the Tetragonal-Cubic Transformation in Rare Earth Dicarbides and Mixed Rare Earth Dicarbide Solid Solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 1023-1026.

- [23] G. Adachi, F. Tonomura, Y. Shibata und J. Shiokawa. Phase Transformations of Rare Earth Dicarbide Solid Solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 489-491.
- [24] E. Riedel. *Anorganische Chemie*. 5. Auflage, de Gruyter, **2002**.
- [25] A. Jayaraman. Änderungen des Valenzzustandes in lanthanoidhaltigen Systemen unter hohem Druck. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 626-631.
- [26] B. C. Sales. A Model for the Thermodynamic Properties of Metallic Rare Earth Systems with Unstable Valence. *J. Low Temp. Phys.* **1977**, *28*, 107-126.
- [27] H. Lueken. *Magnetochemie*. 1. Auflage, Teubner, **1999**.
- [28] A. Jayaraman. Pressure-Induced Electronic Collapse and Semiconductor-to-Metal Transition in EuO. *Phys. Rev. Lett.* **1972**, *29*, 1674-1676.
- [29] H. Oesterreicher und F. T. Parker. Magnetic Properties of the Intermediate Valence Compounds YbInAu₂ and YbNi₂Ge₂. *Phys. Rev. B.* **1977**, *16*, 5009-5011.
- [30] N. Lossau, H. Kierspel, J. Langen, W. Schlabitz, D. Wohlleben, A. Mewis und Ch. Sauer. EuPtP: A New Mixed Valent Europium-System. *Z. Phys. B: Condens. Matter.* **1989**, *74*, 227-232.
- [31] D. T. Adroja, S. K. Malik, B. D. Padalia, S. N. Bhatia, R. Walia und R. Vijayaraghavan. Valence-Fluctuation Behavior of Yb Ions in YbCuGa. *Phys. Rev. B.* **1990**, *42*, 2700-2703.
- [32] D. Johrendt, C. Felser, C. Huhnt, G. Michels, W. Schäfer und A. Mewis. Tuning The Valence in Ternary Eu-Pnictides: The Series EuPd_{1-x}Ag_xP and EuPd_{1-x}Au_xAs. *J. Alloys Compd.* **1997**, *241*, 21-26.
- [33] H.-J. Hesse, R. Lübbbers, M. Winzenick, H. W. Neuling und G. Wortmann. Pressure and Temperature Dependence of the Eu Valence in EuNi₂Ge₂ and Related Systems Studied by Mössbauer Effect, X-Ray Absorption and X-Ray Diffraction. *J. Alloys Compd.* **1997**, *246*, 220-231.
- [34] B. K. Cho, F. J. DiSalvo, J. S. Kim, G. R. Stewart und S. L. Bud'ko. Intermediate Valence Behavior of Yb in Yb₂Ni₁₂(P,As)₇. *Physica B.* **1998**, *253*, 40-46.

- [35] U. Schwarz, R. Giedigkeit, R. Niewa, M. Schmidt, W. Schnelle, R. Cardoso, M. Hanfland, Z. Hu, K. Klementiev und Yu. Grin. Pressure-Induced Oxidation State Change of Ytterbium in YbGa_2 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2249-2256.
- [36] A. Fuse, G. Nakamoto, M. Kuriso, N. Ishimatsu und H. Tanida. The Valence State of Yb Metal Under High Pressure Determined by XANES Measurements up to 34.6 GPa. *J. Alloys Compd.* **2004**, *376*, 34-37.
- [37] E. Annese, J.-P. Rueff, G. Vankó, M. Grioni, L. Braicovich, L. Degiorgi, R. Gusmeroli und C. Dallera. Valence of YbS Under Pressure: A Resonant Inelastic X-Ray Emission Study. *Phys. Rev. B.* **2004**, *70*, 075117-1–075117-6.
- [38] R. S. Kumar, A. Svane, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, E. D. Bauer, M. Hu, M. F. Nicol und A. L. Cornelius. Pressure-Induced Valence Change in YbAl_3 : A Combined High-Pressure Inelastic X-Ray Scattering and Theoretical Investigation. *Phys. Rev. B.* **2008**, *78*, 075117-1–075117-7.
- [39] R. Gumeniuk, E. Bischoff, U. Burkhardt, Yu. Prots, W. Schnelle, L. Vasylechko, M. Schmidt, Yu. Kuzma und Yu. Grin. Order-Disorder Transition and Valence State of Ytterbium in $\text{YbAu}_x\text{Ga}_{2-x}$. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 3374-3382.
- [40] T. Harmening, W. Hermes, M. Eul und R. Pöttgen. Mixed Valent Stannide EuRuSn_3 – Structure, Magnetic Properties and Mössbauer Spectroscopic Investigations. *Solid State Sci.* **2010**, *12*, 284-290.
- [41] A. C. Hewson. *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. 1. Auflage, Cambridge University Press, **1997**.
- [42] V. Vohn, W. Kockelmann und U. Ruschewitz. On the Synthesis and Crystal Structure of BaC_2 . *J. Alloys Compd.* **1999**, *284*, 132-137.
- [43] V. Vohn, M. Knapp und U. Ruschewitz. Synthesis and Crystal Structure of SrC_2 . *J. Solid State Chem.* **2000**, *151*, 111-116.
- [44] J. Glaser, S. Dill, M. Marzini, H. A. Mayer und H.-J. Meyer. (Meta)stabiles CaC_2 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1090-1094.

- [45] O. Reckeweg, A. Baumann, H. A. Mayer, J. Glaser und H.-J. Meyer. Über die Koexistenz von tetragonalem und monoklinem CaC_2 : Strukturelle und spektroskopische Untersuchungen an Erdalkalimetallacetylidien, MC_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1686-1692.
- [46] P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang und V. L. Karen. The Crystal Structure of Magnesium Dicarbide. *J. Alloys Compd.* **1999**, 282, 72-75.
- [47] C. Janiak, T. M. Klapötke und H.-J. Meyer. *Moderne Anorganische Chemie*. 1. Auflage, de Gruyter, **1999**.
- [48] R. Czekalla, T. Hüfken, W. Jeitschko, R.-D. Hoffmann und R. Pöttgen. The Rare Earth Carbides R_4C_5 with $\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{and Ho}$. *J. Solid State Chem.* **1997**, 132, 294-299.
- [49] R. Pöttgen und W. Jeitschko. Sc_3C_4 , a Carbide with C_3 Units Derived from Propadiene. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 427-431.
- [50] M. C. Krupka und N. H. Krikorian. High-Pressure Synthesis of New Heavy Rare-Earth Carbides. *Proc. Rare Earth Res. Conf., 8th.* **1970**, 2, 382.
- [51] M. Atoji, K. A. jr. Gschneidner, A. H. Daane, R. E. Rundle und F. H. Spedding. The Structures of Lanthanum Dicarbide and Sesquicarbide by X-Ray and Neutron Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1804-1808.
- [52] H. Mattausch, T. Gulden, R. K. Kremer, J. Horakh und A. Simon. Ho_4C_7 , Y_4C_7 : Carbide mit C_3^{4-} - und C^{4-} -Ionen *Z. Naturforsch.* **1994**, 49 b, 1439-1443.
- [53] R. Czekalla, W. Jeitschko, R.-D. Hoffmann und H. Rabeneck. Preparation, Crystal Structure and Properties of the Lanthanoid Carbides Ln_4C_7 with $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ and Lu . *Z. Naturforsch.* **1996**, 51 b, 646-654.
- [54] D. Guérard und A. Hérold. Insertion of Lanthanides into Graphite. *C. R. Acad. Sci., Ser. C.* **1975**, 281, 929-931.
- [55] M. El Makrini, D. Guérard, P. LaGrange und A. Hérold. Intercalation of Rare-Earth Metals into Graphite. *Physica B.* **1980**, 99, 481-485.

- [56] M. Knapp, V. Joco, C. Baehtz, H. H. Brecht, A. Berghaeuser, H. Ehrenberg, H. von Seggern und H. Fuess. Position-Sensitive Detector System OBI for High Resolution X-Ray Powder Diffraction Using On-Site Readable Image Plates. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* **2004**, 521, 565.
- [57] M. Knapp, C. Baehtz, H. Ehrenberg und H. Fuess. The Synchrotron Powder Diffractometer at Beamline B2 at HASYLAB/DESY: Status and Capabilities. *J. Synchrotron Rad.* **2004**, 11, 328.
- [58] C. Krywka, M. Paulus, C. Sternemann, M. Volmer, A. Remhof, G. Nowak, A. Nefedov, B. Pöter, M. Spiegel und M. Tolan. The New Diffractometer for Surface X-Ray Diffraction at Beamline BL9 of DELTA. *J. Synchrotron Rad.* **2006**, 13, 8-13.
- [59] J. Hammersley. *Fit2d User Manual.* **1996**, ESRF.
- [60] STOE WinXPow. Version 1.07, ©**2000** STOE & Cie GmbH, Darmstadt.
- [61] Match!. Version 1.6, ©**2003-2007** Crystal Impact GbR, Bonn.
- [62] GSAS - General Structure Analysis System. ©**2001** Regents of the University of California.
- [63] JANA 2006. Version 11/07/2010. Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha.
- [64] Diamond. Version 3.0a, ©**1997-2004** Crystal Impact GbR, Bonn.
- [65] G. Will. Kristallstrukturanalyse und Neutronenbeugung I. *Angew. Chem.* **1969**, 81, 307-320.
- [66] S. Hull, R. I. Smith, W. I. F. David, A. C. Hannon, J. Mayers und R. Cywinski. The POLARIS Powder Diffractometer at ISIS. *Physica B.* **1992**, 180 & 181, 1000-1002.
- [67] R. I. Smith und S. Hull. User Guide for the Polaris Powder Diffractometer at ISIS. *Rutherford Appleton Laboratory Report.* **1997**, RAL-TR-97-038.
- [68] G. Sankar, P. R. Sarode und C. N. R. Rao. A XANES Study of Mixed-Valence Transition-Metal Oxides and Rare-Earth Alloys. *Chem. Phys.* **1983**, 76, 435-442.
- [69] D. C. Koningsberger, R. Prins. *X-Ray Absorption. Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES.* Volume 92, Wiley-Interscience, **1988**.

- [70] K. Kvashnina, S. Butorin und P. Glatzel. Direct identification of the valence shell electron configuration of lanthanide systems using hard X-ray spectroscopy. **2010**, *eingereicht*.
- [71] IFEFFIT. Version 1.2.11c, ©2008 Matt Newville, University of Chicago.
- [72] Gnuplot. Version 4.4.0, Open Source.
- [73] P. Gütlich. Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie I. *Chem. unserer Zeit*. **1970**, *4*, 133-144.
- [74] P. Gütlich. Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie II. *Chem. unserer Zeit*. **1971**, *5*, 131-141.
- [75] J. M. Cadogan und D. H. Ryan. An Overview of ^{166}Er , ^{169}Tm and ^{170}Yb Mössbauer Spectroscopy. *Hyperfine Interact.* **2004**, *153*, 25-41.
- [76] R. A. Brand. *Normos Mössbauer fitting Program*. ©2002 Universität Duisburg.
- [77] NETZSCH Proteus –Thermal Analysis–. Version 4.8.5., ©1999–2008 NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb.
- [78] A. F. Holleman und N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage, de Gruyter, **1995**.
- [79] D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 81st Edition, CRC Press, **2000**.
- [80] J. M. Haschke und H. A. Eick. A Phase Investigation of the Ytterbium-Carbon System. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1526-1530.
- [81] A. L. Bowman, N. H. Krikorian, G. P. Arnold, T. C. Wallace und N. G. Nereson. The Crystal Structures of LaC_2 . *Acta Crystallogr., Sect. B*. **1968**, *24*, 459.
- [82] A. L. Bowman, N. H. Krikorian, G. P. Arnold, T. C. Wallace und N. G. Nereson. The Crystal Structures of ThC_2 . *Acta Crystallogr., Sect. B*. **1968**, *24*, 1121-1123.
- [83] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, **2009**.

A Rietveld-Verfeinerungen

A.1 YbC_2

$T = 5 \text{ K}$, Neutronenbeugung

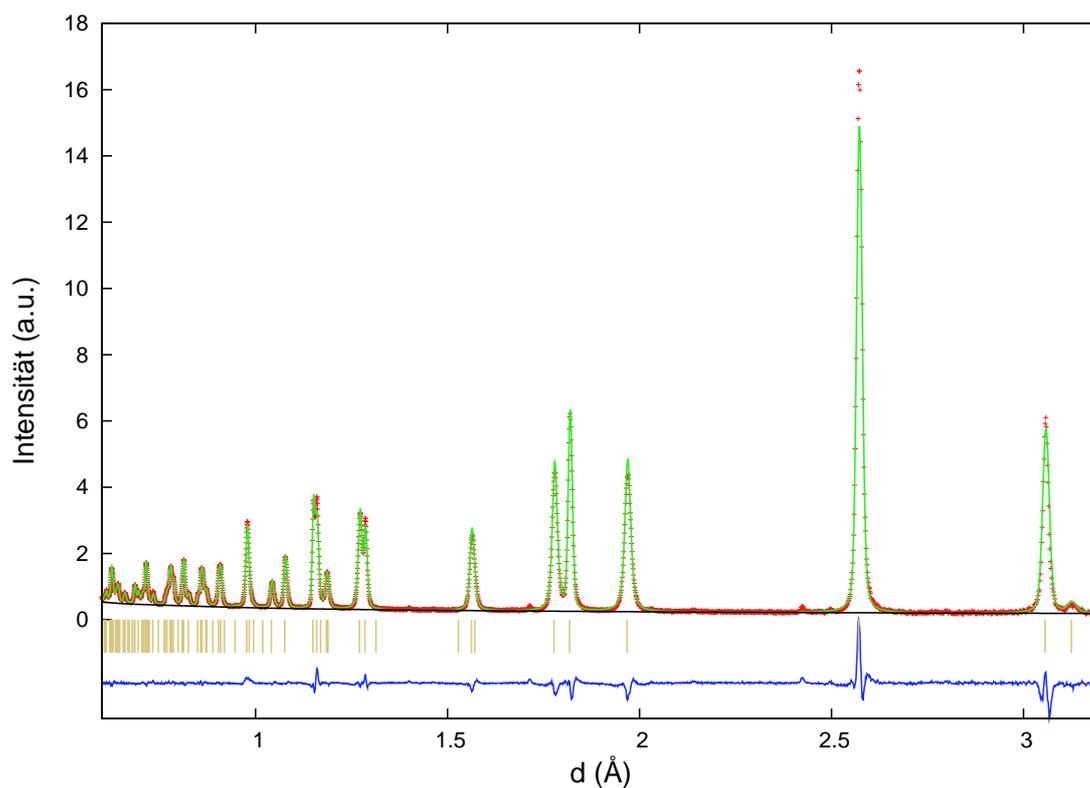


Abbildung A.1: Rietveld-Verfeinerung von YbC_2 bei $T = 5 \text{ K}$ (POLARIS/ISIS, Neutronenstrahlung, TOF, C-Bank). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen (goldene, vertikale Striche).

Tabelle A.1: Kristallographische Daten von YbC₂ bei T = 5 K (Rietveld-Verfeinerung, Neutronen-TOF-Pulverdiffraktion, ISIS).

YbC₂ bei 5 K			
Instrument	POLARIS Neutronen-Pulverdiffraktometer, ISIS		
Rechnerprogramm	GSAS		
Detektor-Bänke	A	E	C
Messtemperatur (K)	5		
Verfeinerte Parameter	42		
Verfeinerter Bereich (Å)	$0,6 \leq d \leq 9,3$	$0,5 \leq d \leq 4,4$	$0,6 \leq d \leq 3,2$
R_p	0,0426	0,0463	0,0414
wR_p	0,0271	0,0205	0,0126
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2		
a (Å)	3,62726(3)		
c (Å)	6,10772(8)		
V (Å ³)	80,359(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb (1,00)	0	0	0
C (1,00)	0	0	0,39487(5)
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb	0,0009(1)		
C	0,0042(1)		
Abstände (Å)			
C–C	1,2842(5)		
Anzahl der Reflexe	104	156	94
R_b	0,0271	0,0205	0,0126

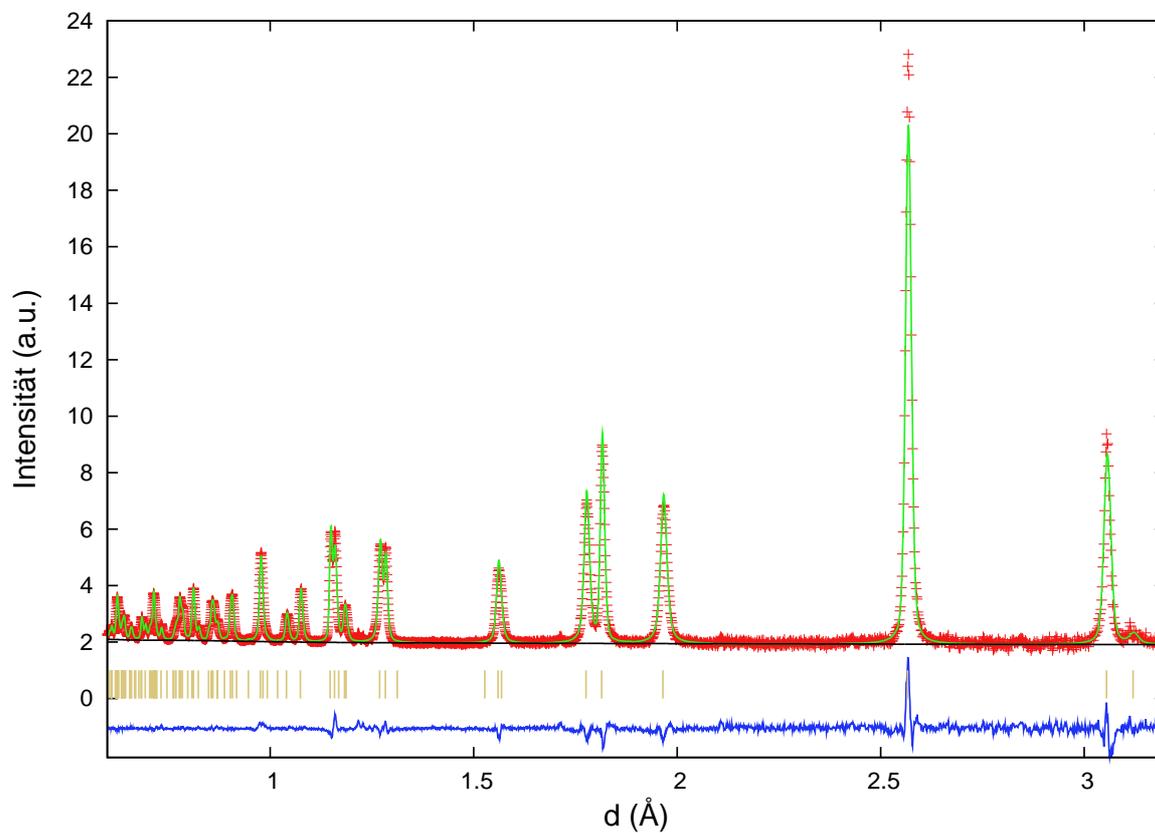
T = 100 K, Neutronenbeugung

Abbildung A.2: Rietveld-Verfeinerung von YbC₂ bei T = 100 K (POLARIS/ISIS, Neutronenstrahlung, TOF, C-Bank). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen (goldene, vertikale Striche).

Tabelle A.2: Kristallographische Daten von YbC_2 bei $T = 100$ K (Rietveld-Verfeinerung, Neutronen-TOF-Pulverdiffraktion, ISIS).

YbC_2 bei 100 K			
Instrument	POLARIS Neutronen-Pulverdiffraktometer, ISIS		
Rechnerprogramm	GSAS		
Detektor-Bänke	A	E	C
Messtemperatur (K)	100		
Verfeinerte Parameter	42		
Verfeinerter Bereich (\AA)	$0,6 \leq d \leq 9,3$	$0,5 \leq d \leq 4,4$	$0,6 \leq d \leq 3,2$
R_p	0,0411	0,0471	0,0437
wR_p	0,0308	0,0269	0,0293
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2		
a (\AA)	3,62894(3)		
c (\AA)	6,10968(8)		
V (\AA^3)	80,460(3)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb (1,00)	0	0	0
C (1,00)	0	0	0,39483(6)
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb	0,0019(2)		
C	0,0047(2)		
Abstände (\AA)			
C–C	1,2855(6)		
Anzahl der Reflexe	104	156	95
R_b	0,0254	0,0240	0,0138

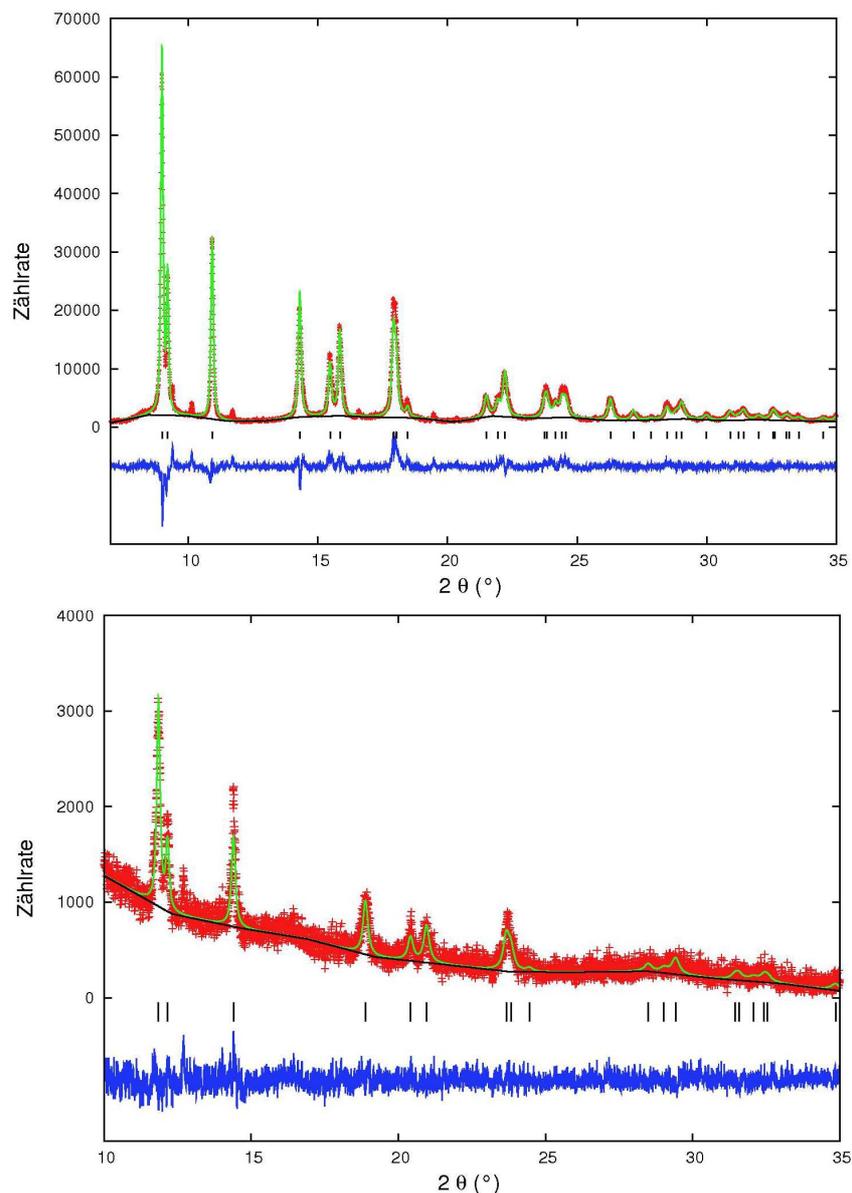
A.2 $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.3: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ bei $T = 298\text{ K}$ und 623 K (B2/HASYLAB, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,49328\text{ \AA}$ bzw. $\lambda = 0,65133\text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC_2 -Typ (schwarz)).

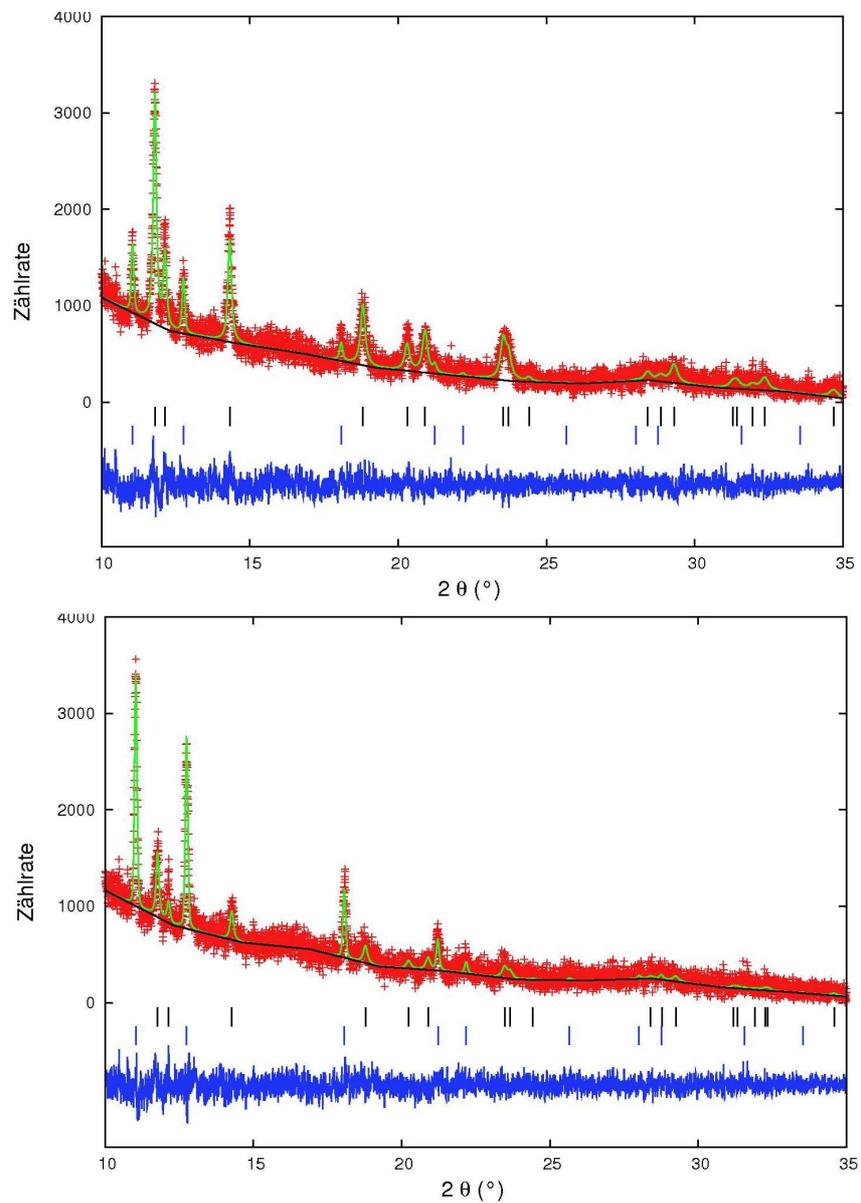


Abbildung A.4: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ bei $T = 823 \text{ K}$ und 973 K (B2/HASYLAB, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,65133 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC_2 -II-Typ (schwarz) und CaC_2 -IV-Typ (blau)).

Tabelle A.3: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ bei $T = 298$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ bei 298 K	
Instrument	OBI-Detektor, B2, HASYLAB
Rechnerprogramm	GSAS
Wellenlänge (\AA)	0,49328
Messtemperatur (K)	298
Verfeinerte Parameter	28
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$
R_p	0,1085
wR_p	0,1353
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2
a (\AA)	3,6657(2)
c (\AA)	6,1507(4)
V (\AA^3)	82,648(9)
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)	
Yb / Ca (0,91 / 0,09)	0 0 0
C (1,00)	0 0 0,40
Temperaturfaktoren (\AA^2)	
Yb / Ca	0,004(fix)
C	0,013(fix)
Anzahl der Reflexe	35
R_b	0,0393

Tabelle A.4: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ bei $T = 623$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ bei 623 K			
Instrument	OBI-Detektor, B2, HASYLAB		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (Å)	0,65133		
Messtemperatur (K)	623		
Verfeinerte Parameter	19		
Verfeinerter Bereich	$10^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,1293		
wR_p	0,1884		
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2		
a (Å)	3,6756(5)		
c (Å)	6,151(2)		
V (Å ³)	83,09(3)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Ca (0,91 / 0,09)	0	0	0
C (1,00)	0	0	0,40
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Ca	0,015(fix)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	24		
R_b	0,1815		

Tabelle A.5: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ bei $T = 823$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ bei 823 K						
Instrument	OBI-Detektor, B2, HASYLAB					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,65133					
Messtemperatur (K)	823					
Verfeinerte Parameter	19					
Verfeinerter Bereich	$10^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$					
R_p	0,1483					
wR_p	0,2234					
Raumgruppe, Z	I4/mmm, 2			Fm $\bar{3}$ m, 4		
a (Å)	3,6952(5)			5,862(2)		
c (Å)	6,161(2)			—		
V (Å ³)	84,12(2)			201,5(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Yb / Ca (0,91 / 0,09)	0	0	0	0	0	0
C (1,00 bzw. 0,25)	0	0	0,40	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (Å²)						
Yb / Ca	0,015(fix)			0,015(fix)		
C	0,025(fix)			0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	24			15		
R_b	0,2161			0,2252		
Gewichtsanteil (%)	72,7(3)			27,3(9)		

Tabelle A.6: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ bei $T = 973$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ bei 973 K						
Instrument	OBI-Detektor, B2, HASYLAB					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,65133					
Messtemperatur (K)	973					
Verfeinerte Parameter	19					
Verfeinerter Bereich	$10^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$					
R_p	0,1467					
wR_p	0,2256					
Raumgruppe, Z	I4/mmm, 2			Fm $\bar{3}$ m, 4		
a (Å)	3,707(2)			5,8661(4)		
c (Å)	6,16(4)			—		
V (Å ³)	84,66(6)			201,86(5)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Yb / Ca (0,91 / 0,09)	0	0	0	0	0	0
C (1,00 bzw. 0,25)	0	0	0,40	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (Å²)						
Yb / Ca	0,015(fix)			0,015(fix)		
C	0,025(fix)			0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	24			15		
R_b	0,4295			0,2709		
Gewichtsanteil (%)	18,1(6)			81,9(3)		

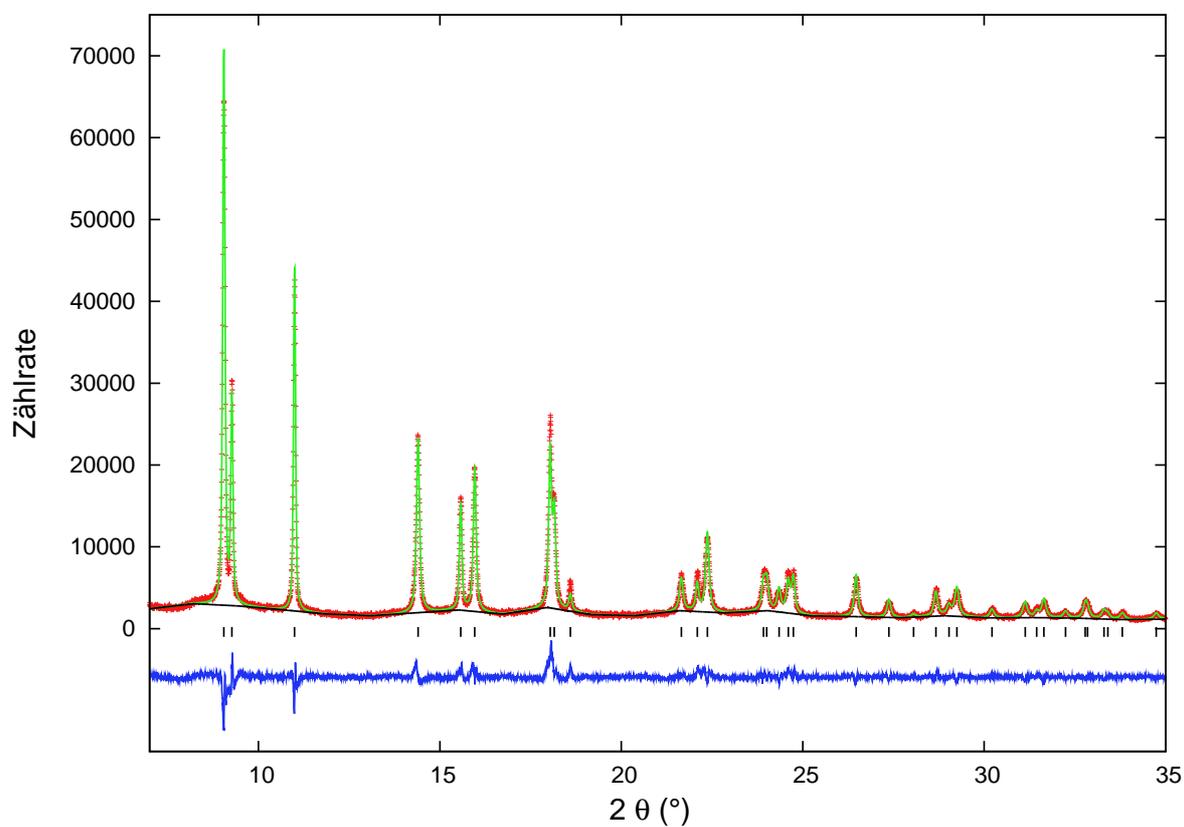
Yb_{0,83}Ca_{0,17}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.5: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,83}Ca_{0,17}C₂ bei T = 298 K (B2/HASYLAB, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,49901 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC₂-Typ (schwarz)).

Tabelle A.7: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{C}_2$ bei $T = 298$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{C}_2$	
Instrument	OBI-Detektor, B2, HASYLAB
Rechnerprogramm	GSAS
Wellenlänge (Å)	0,49901
Messtemperatur (K)	298
Verfeinerte Parameter	30
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$
R_p	0,0926
wR_p	0,0744
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2
a (Å)	3,68312(5)
c (Å)	6,1767(2)
V (Å ³)	83,790(3)
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)	
Yb / Ca (0,83 / 0,17)	0 0 0
C (1,00)	0 0 0,40
Temperaturfaktoren (Å²)	
Yb / Ca	0,004(fix)
C	0,01(fix)
Anzahl der Reflexe	34
R_b	0,0242

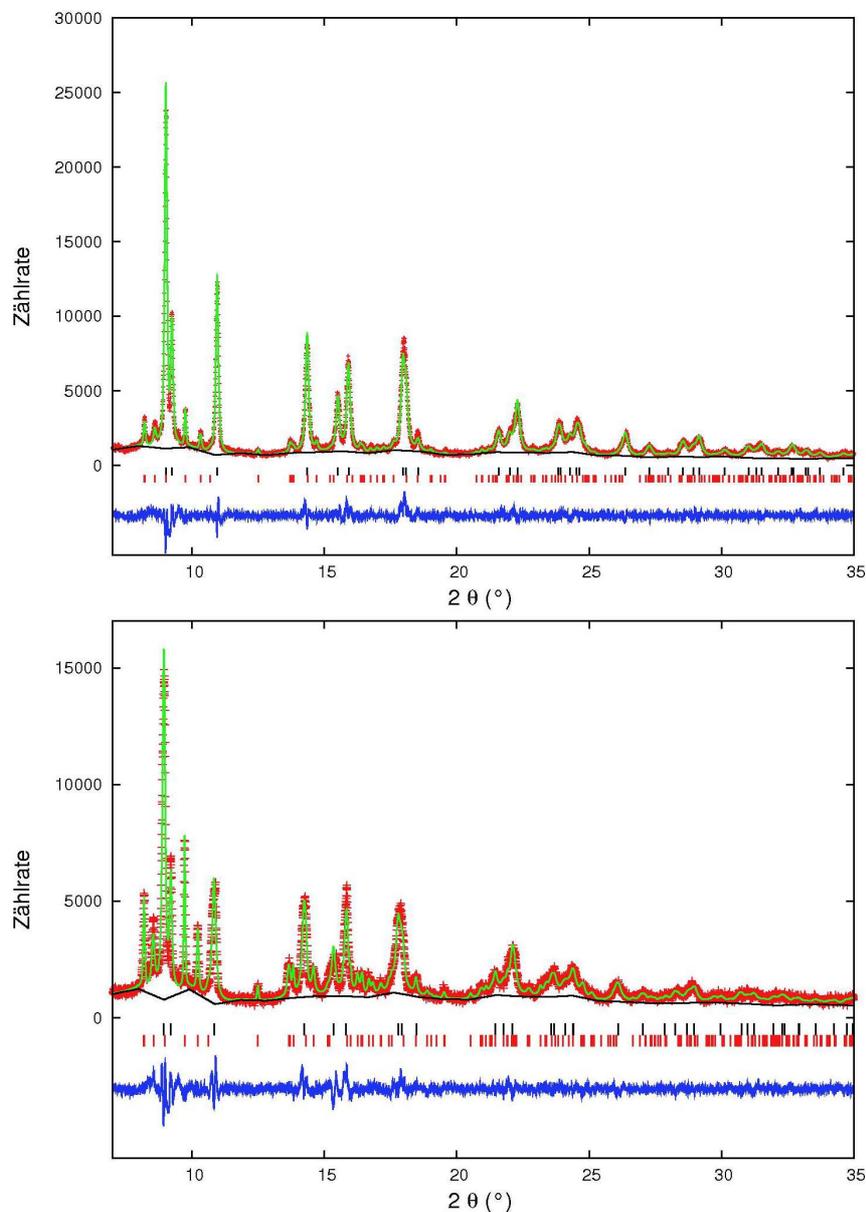
$\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.6: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei $T = 298$ K und 548 K (B2/HASYLAB, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,49901$ Å). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC_2 -Typ (schwarz) und ThC_2 -Typ (rot)).

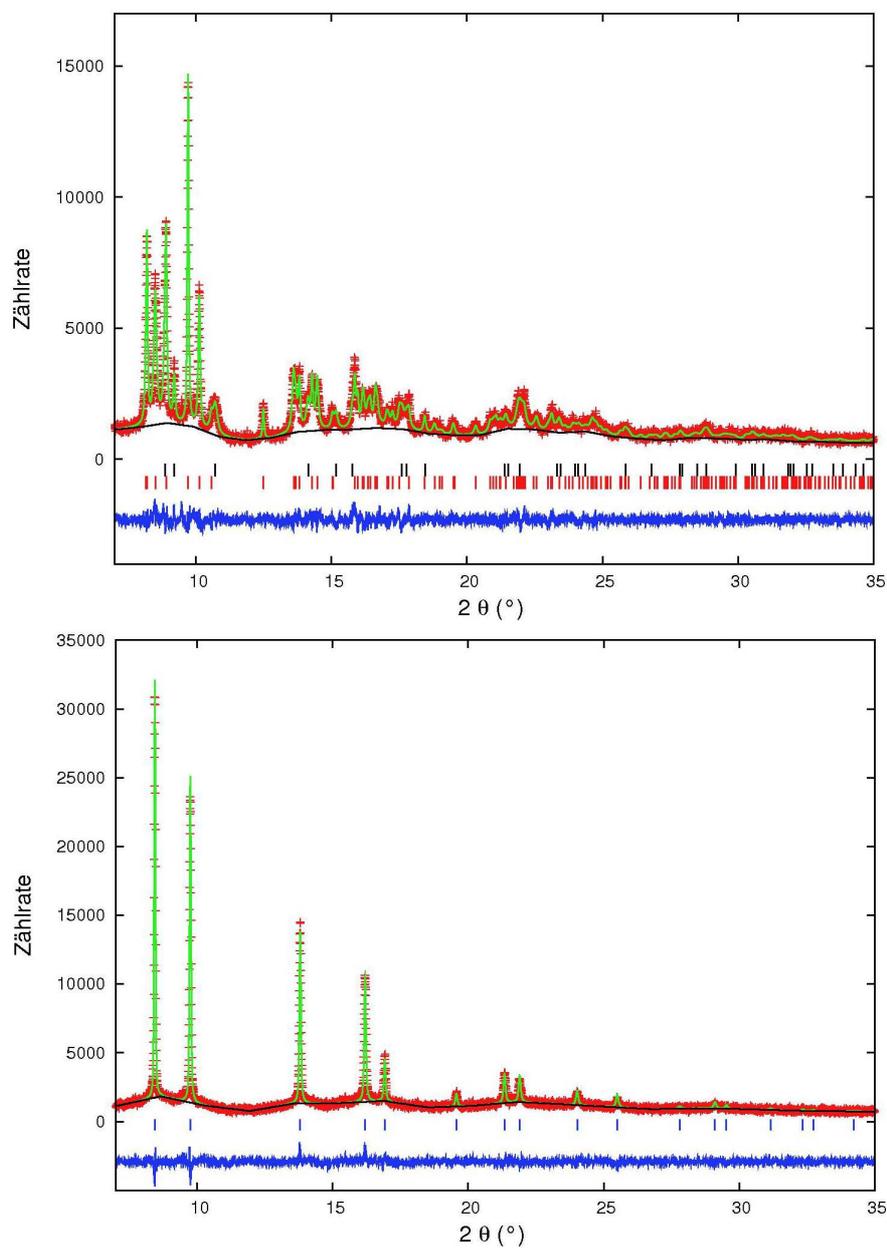


Abbildung A.7: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei $T = 698$ K und 898 K (B2/HASYLAB, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,49901$ Å). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC_2 -Typ (schwarz), ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -IV-Typ (blau)).

Tabelle A.8: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei 298 K						
Instrument	OBI-Detektor, B2, HASYLAB					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,49901					
Messtemperatur (K)	298					
Verfeinerte Parameter	41					
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$					
R_p	0,0954					
wR_p	0,0778					
Raumgruppe, Z	I4/mmm, 2			C2/c, 4		
a (Å)	3,6980(2)			6,618(2)		
b (Å)	—			4,1609(9)		
c (Å)	6,1935(2)			7,280(2)		
β (°)	—			106,53(2)		
V (Å ³)	84,698(6)			192,19(5)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Yb / Ca (0,75 / 0,25)	0	0	0	0	0,185	0,25
C (1,00)	0	0	0,40	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)						
Yb / Ca	0,004(fix)			0,01(fix)		
C	0,02(4)			0,02(fix)		
Anzahl der Reflexe	34			174		
R_b	0,0193			0,0371		
Gewichtsanteil (%)	89,13(2)			10,8(2)		

Tabelle A.9: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei $T = 548$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei 548 K						
Instrument	OBI-Detektor, B2, HASYLAB					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,49901					
Messtemperatur (K)	548					
Verfeinerte Parameter	48					
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$					
R_p	0,0811					
wR_p	0,1040					
Raumgruppe, Z	I4/mmm, 2			C2/c, 4		
a (Å)	3,7373(3)			6,6794(8)		
b (Å)	—			4,1826(5)		
c (Å)	6,2198(5)			7,3046(8)		
β (°)	—			107,076(7)		
V (Å ³)	86,87(2)			195,07(4)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Yb / Ca (0,75 / 0,25)	0	0	0	0	0,185	0,25
C (1,00)	0	0	0,40	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren ^a(Å²)						
Yb / Ca	0,0041(6)			0,0041(6)		
C	0,045(6)			0,045(6)		
Anzahl der Reflexe	36			178		
R_b	0,0156			0,0273		
Gewichtsanteil (%)	68,78(3)			31,2(3)		

^a Die Temperaturfaktoren der Metalle beider Phasen sowie der Kohlenstoffatome beider Phasen wurden als constraints verfeinert.

Tabelle A.10: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei $T = 698 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei 698 K						
Instrument	OBI-Detektor, B2, HASYLAB					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,49901					
Messtemperatur (K)	698					
Verfeinerte Parameter	48					
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$					
R_p	0,0625					
wR_p	0,0736					
Raumgruppe, Z	I4/mmm, 2			C2/c, 4		
a (Å)	3,7799(5)			6,7453(5)		
b (Å)	—			4,1899(3)		
c (Å)	6,2232(9)			7,3275(5)		
β (°)	—			107,552(5)		
V (Å ³)	88,91(3)			197,45(3)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Yb / Ca (0,75 / 0,25)	0	0	0	0	0,185	0,25
C (1,00)	0	0	0,40	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren ^a(Å²)						
Yb / Ca	0,014(3)			0,014(3)		
C	0,081(6)			0,081(6)		
Anzahl der Reflexe	36			182		
R_b	0,0286			0,0299		
Gewichtsanteil (%)	23,1(2)			76,9(2)		

^a Die Temperaturfaktoren der Metalle beider Phasen sowie der Kohlenstoffatome beider Phasen wurden als constraints verfeinert.

Tabelle A.11: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei $T = 898$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei 898 K			
Instrument	OBI-Detektor, B2, HASYLAB		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (Å)	0,49901		
Messtemperatur (K)	898		
Verfeinerte Parameter	26		
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0661		
wR_p	0,0683		
Raumgruppe, Z	Fm $\bar{3}$ m, 4		
a (Å)	5,8744(2)		
V (Å ³)	202,72(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Ca (0,75 / 0,25)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Ca	0,0537(6)		
C	0,055(5)		
Anzahl der Reflexe	19		
R_b	0,0635		

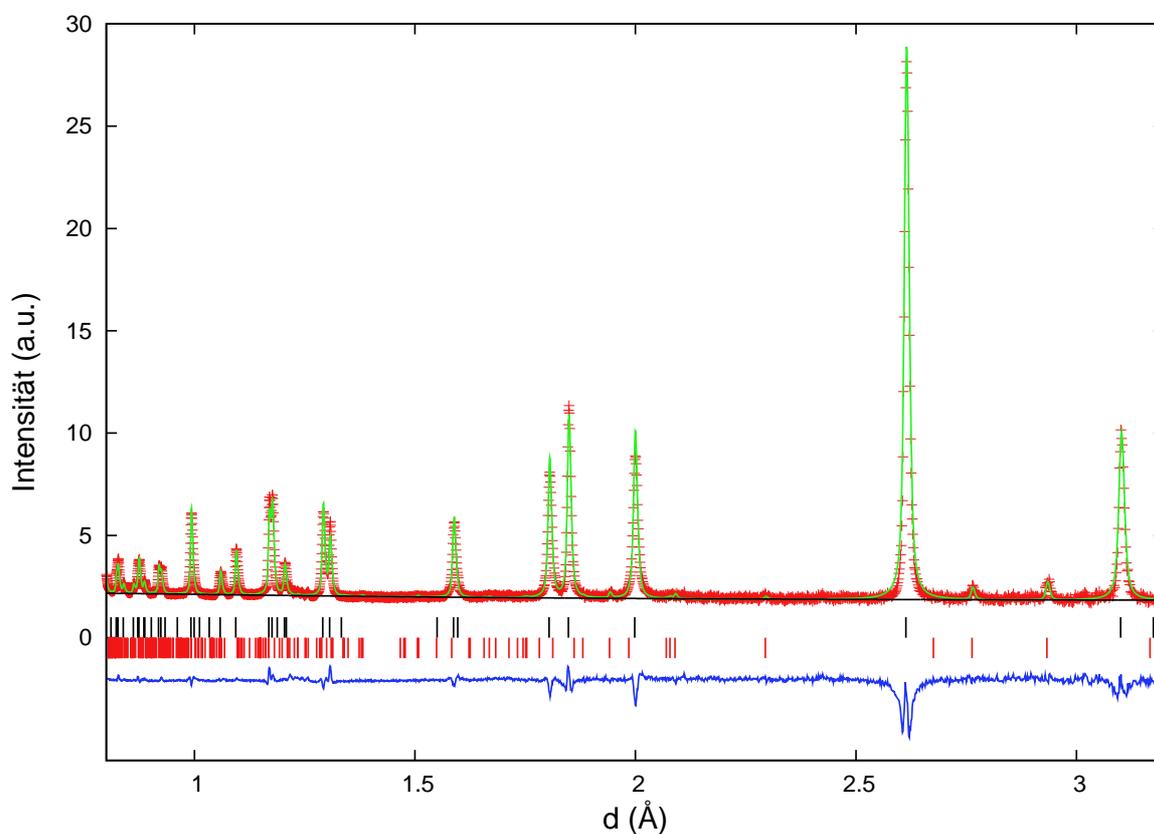
Yb_{0,75}Ca_{0,25}C₂, Neutronen-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.8: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,75}Ca_{0,25}C₂ bei T = 120 K (POLARIS/ISIS, Neutronenstrahlung, TOF, C-Bank). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC₂-Typ (schwarz) und ThC₂-Typ (rot)).

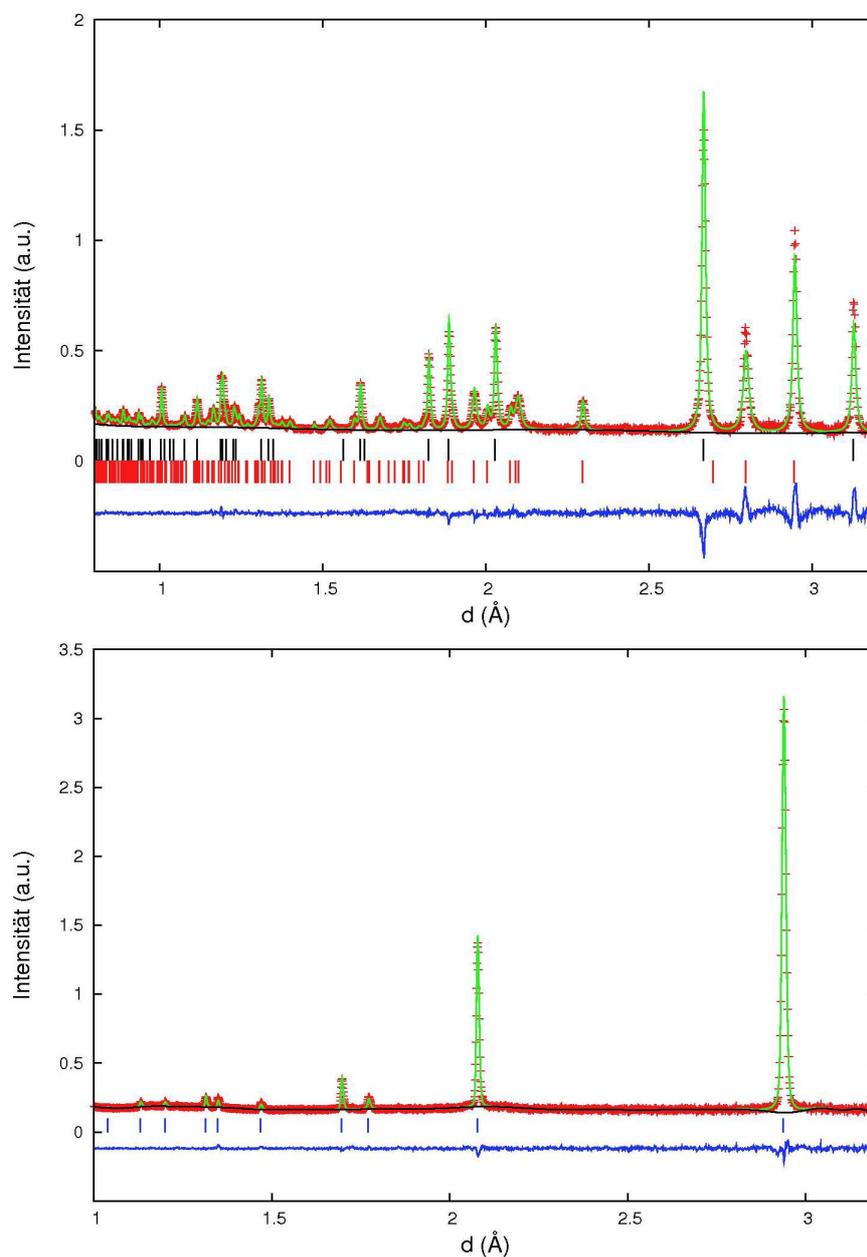


Abbildung A.9: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei $T = 480\text{ K}$ und 840 K (POLARIS/ISIS, Neutronenstrahlung, TOF, C-Bank). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC_2 -Typ (schwarz), ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -IV-Typ (blau)).

Tabelle A.12: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei $T = 120$ K (Rietveld-Verfeinerung, Neutronen-TOF-Pulverdiffraktion, ISIS).

$\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei 120 K			
Instrument	POLARIS Neutronen-Pulverdiffraktometer, ISIS		
Rechnerprogramm	GSAS		
Detektor-Bänke	A	E	C
Messtemperatur (K)	120		
Verfeinerte Parameter	42		
Verfeinerter Bereich (\AA)	$0,6 \leq d \leq 9,3$	$0,5 \leq d \leq 4,4$	$0,6 \leq d \leq 3,2$
R_p	0,0665	0,0391	0,0591
wR_p	0,0424	0,0244	0,0428
Raumgruppe, Z	I 4/m m m, 2		
a (\AA)	3,69557(3)		
c (\AA)	6,20084(7)		
V (\AA^3)	84,686(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Ca (0,75 / 0,25)	0	0	0
C (1,00)	0	0	0,39741(6)
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Ca	0,0032(2)		
C	0,0063(2)		
Abstände (\AA)			
C–C	1,2723(6)		
Anzahl der Reflexe	130	130	130
R_b	0,0214	0,0286	0,0233
Gewichtsanteil (%)	97,27(1)		
Raumgruppe, Z	C 2/c, 2		
a (\AA)	6,596(2)		
b (\AA)	4,140(2)		

Tabelle A.12 – Fortsetzung			
c (Å)	7,294(5)		
β (°)	106,20(3)		
V (Å ³)	191,24(6)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Ca (0,75 / 0,25)	0	0,185	0,25
C (1,00)	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Ca	0,005(fix)		
C	0,005(fix)		
Abstände (Å)			
C–C	1,2096(fix)		
Anzahl der Reflexe	804	804	807
R_b	0,0835	0,0793	0,0721
Gewichtsanteil (%)	2,7(2)		

Tabelle A.13: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei $T = 480$ K (Rietveld-Verfeinerung, Neutronen-TOF-Pulverdiffraktion, ISIS).

$\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei 480 K		
Instrument	POLARIS Neutronen-Pulverdiffraktometer, ISIS	
Rechnerprogramm	GSAS	
Detektor-Bänke	A	C
Messtemperatur (K)	480	
Verfeinerte Parameter	49	
Verfeinerter Bereich (Å)	$0,8 \leq d \leq 9,3$	$0,8 \leq d \leq 3,2$
R_p	0,0635	0,0552
wR_p	0,0305	0,0377
Raumgruppe, Z	I 4/m m m, 2	
a (Å)	3,77013(6)	

Tabelle A.13 – Fortsetzung

c (Å)	6,2514(2)		
V (Å ³)	88,857(4)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Ca (0,75 / 0,25)	0	0	0
C (1,00)	0	0	0,3998(2)
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Ca	0,0142(4)		
C	0,0180(4)		
Abstände (Å)			
C–C	1,253(2)		
Anzahl der Reflexe	38		39
R_b	0,0201		0,0224
Gewichtsanteil (%)	58,2(2)		
Raumgruppe, Z	C 2/c, 2		
a (Å)	6,6709(6)		
b (Å)	4,1820(4)		
c (Å)	7,3016(5)		
β (°)	106,917(6)		
V (Å ³)	194,88(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Ca (0,75 / 0,25)	0	0,1842(5)	0,25
C (1,00)	0,2835(4)	0,1429(6)	0,0573(3)
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Ca	0,0101(6)		
C	0,0096(7)		
Abstände (Å)			
C–C	1,219(5)		
Anzahl der Reflexe	193		196
R_b	0,0317		0,0352
Gewichtsanteil (%)	41,8(2)		

Tabelle A.14: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei $T = 840$ K (Rietveld-Verfeinerung, Neutronen-TOF-Pulverdiffraktion, ISIS).

$\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei 840 K			
Instrument	POLARIS Neutronen-Pulverdiffraktometer, ISIS		
Rechnerprogramm	GSAS		
Detektor-Bänke	A	C	
Messtemperatur (K)	840		
Verfeinerte Parameter	57		
Verfeinerter Bereich (\AA)	$1, 0 \leq d \leq 9, 3$	$1, 0 \leq d \leq 3, 2$	
R_p	0,0270	0,0572	
wR_p	0,0398	0,0473	
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m, 4$		
a (\AA)	5,87468(8)		
V (\AA^3)	202,746(9)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Ca (0,75 / 0,25)	0	0	0
C (0,25)	0,4411(3)	0,4411(3)	0,4411(3)
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Ca	0,0754(7)		
C	0,079(2)		
Anzahl der Reflexe	11	12	
R_b	0,0300	0,0645	

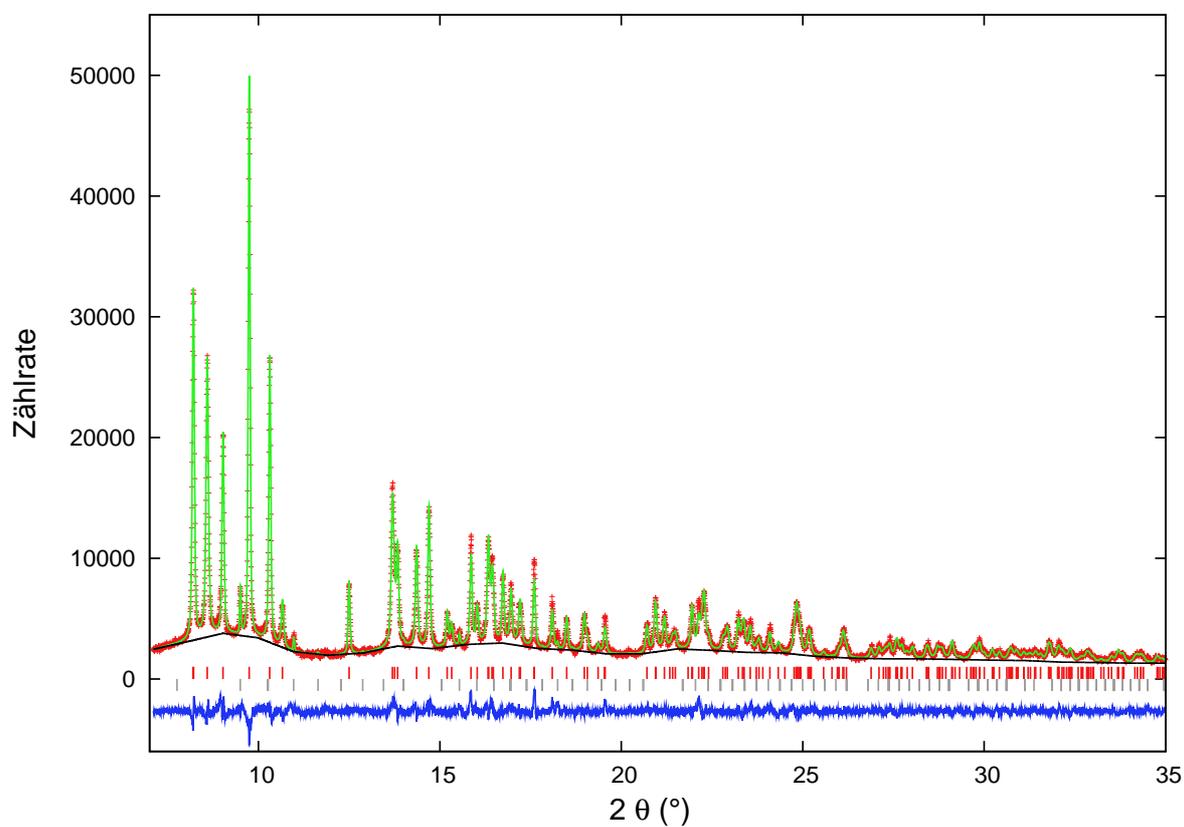
Yb_{0,67}Ca_{0,33}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.10: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,67}Ca_{0,33}C₂ bei T = 298 K (B2/HASYLAB, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,49901 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC₂-Typ (rot), Yb₂O₃ (grau)).

Tabelle A.15: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ bei $T = 298$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$			
Instrument	OBI-Detektor, B2, HASYLAB		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (Å)	0,49901		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	46		
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0604		
wR_p	0,0497		
Raumgruppe, Z	C 2/c, 4		
a (Å)	6,6233(2)		
b (Å)	4,16783(9)		
c (Å)	7,2883(2)		
β (°)	106,630(2)		
V (Å ³)	192,777(6)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Ca (0,67 / 0,33)	0	0,1764(2)	0,25
C (1,00)	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Ca	0,0019(3)		
C	0,015(3)		
Anzahl der Reflexe	175		
R_b	0,0239		
Gewichtsanteil C 2/c (%)	97,305(3)		
Gewichtsanteil Yb_2O_3 (%)	2,7(1)		

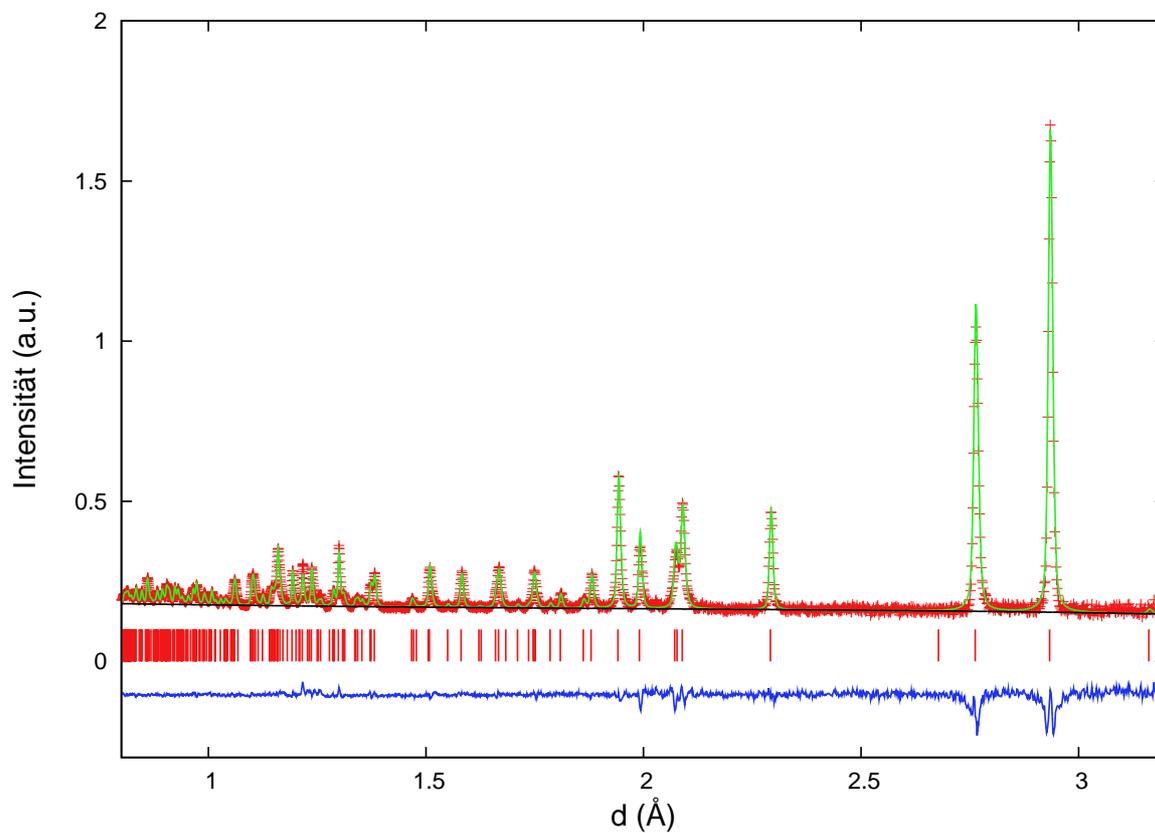
Yb_{0,67}Ca_{0,33}C₂, Neutronen-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.11: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,67}Ca_{0,33}C₂ bei T = 120 K (POLARIS/ISIS, Neutronenstrahlung, TOF, C-Bank). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC₂-Typ (rot)).

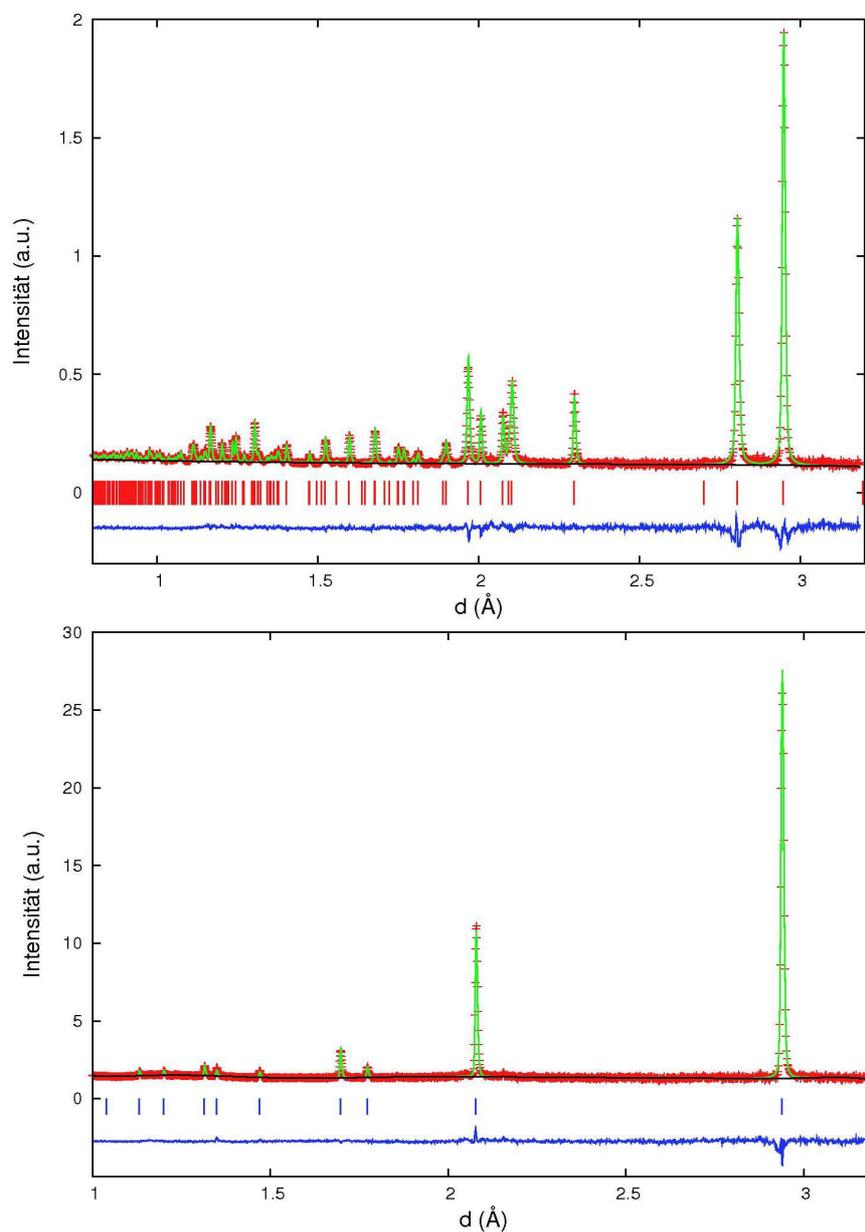


Abbildung A.12: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ bei $T = 510\text{ K}$ und 840 K (POLARIS/ISIS, Neutronenstrahlung, TOF, C-Bank). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -IV-Typ (blau)).

Tabelle A.16: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ bei $T = 120$ K (Rietveld-Verfeinerung, Neutronen-TOF-Pulverdiffraktion, ISIS).

$\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ bei 120 K			
Instrument	POLARIS Neutronen-Pulverdiffraktometer, ISIS		
Rechnerprogramm	GSAS		
Detektor-Bänke	A	C	
Messtemperatur (K)	120		
Verfeinerte Parameter	37		
Verfeinerter Bereich (\AA)	$0,8 \leq d \leq 9,3$	$0,8 \leq d \leq 3,2$	
R_p	0,0495	0,0436	
wR_p	0,0331	0,0252	
Raumgruppe, Z	C 2/c, 2		
a (\AA)	6,5892(2)		
b (\AA)	4,15362(9)		
c (\AA)	7,2794(2)		
β ($^\circ$)	106,346(2)		
V (\AA^3)	191,176(5)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Ca (0,67 / 0,33)	0	0,1750(3)	0,25
C (1,00)	0,2851(2)	0,1409(3)	0,0594(2)
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Ca	0,0013(3)		
C	0,0018(3)		
Abstände (\AA)			
C–C	1,248(2)		
Anzahl der Reflexe	194	197	
R_b	0,0326	0,0191	

Tabelle A.17: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ bei $T = 510$ K (Rietveld-Verfeinerung, Neutronen-TOF-Pulverdiffraktion, ISIS).

$\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ bei 510 K			
Instrument	POLARIS Neutronen-Pulverdiffraktometer, ISIS		
Rechnerprogramm	GSAS		
Detektor-Bänke	A	C	
Messtemperatur (K)	510		
Verfeinerte Parameter	37		
Verfeinerter Bereich (\AA)	$0,8 \leq d \leq 9,3$	$0,8 \leq d \leq 3,2$	
R_p	0,0406	0,0605	
wR_p	0,0340	0,0430	
Raumgruppe, Z	C 2/c, 2		
a (\AA)	6,6817(2)		
b (\AA)	4,18615(9)		
c (\AA)	7,3150(2)		
β ($^\circ$)	107,065(2)		
V (\AA^3)	195,596(6)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Ca (0,67 / 0,33)	0	0,1824(3)	0,25
C (1,00)	0,2812(2)	0,1436(3)	0,0574(2)
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Ca	0,0125(4)		
C	0,0201(4)		
Abstände (\AA)			
C–C	1,212(2)		
Anzahl der Reflexe	194	197	
R_b	0,0489	0,0394	

Tabelle A.18: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ bei $T = 840$ K (Rietveld-Verfeinerung, Neutronen-TOF-Pulverdiffraktion, ISIS).

$\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ bei 840 K			
Instrument	POLARIS Neutronen-Pulverdiffraktometer, ISIS		
Rechnerprogramm	GSAS		
Detektor-Bänke	A	C	
Messtemperatur (K)	840		
Verfeinerte Parameter	41		
Verfeinerter Bereich (\AA)	$1, 0 \leq d \leq 9, 3$	$1, 0 \leq d \leq 3, 2$	
R_p	0,0406	0,0664	
wR_p	0,0482	0,0407	
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m, 4$		
a (\AA)	5,87713(6)		
V (\AA^3)	203,000(6)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Ca (0,67 / 0,33)	0	0	0
C (0,25)	0,4422(3)	0,4422(3)	0,4422(3)
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Ca	0,0704(6)		
C	0,077(2)		
Anzahl der Reflexe	11	12	
R_b	0,0576	0,0755	

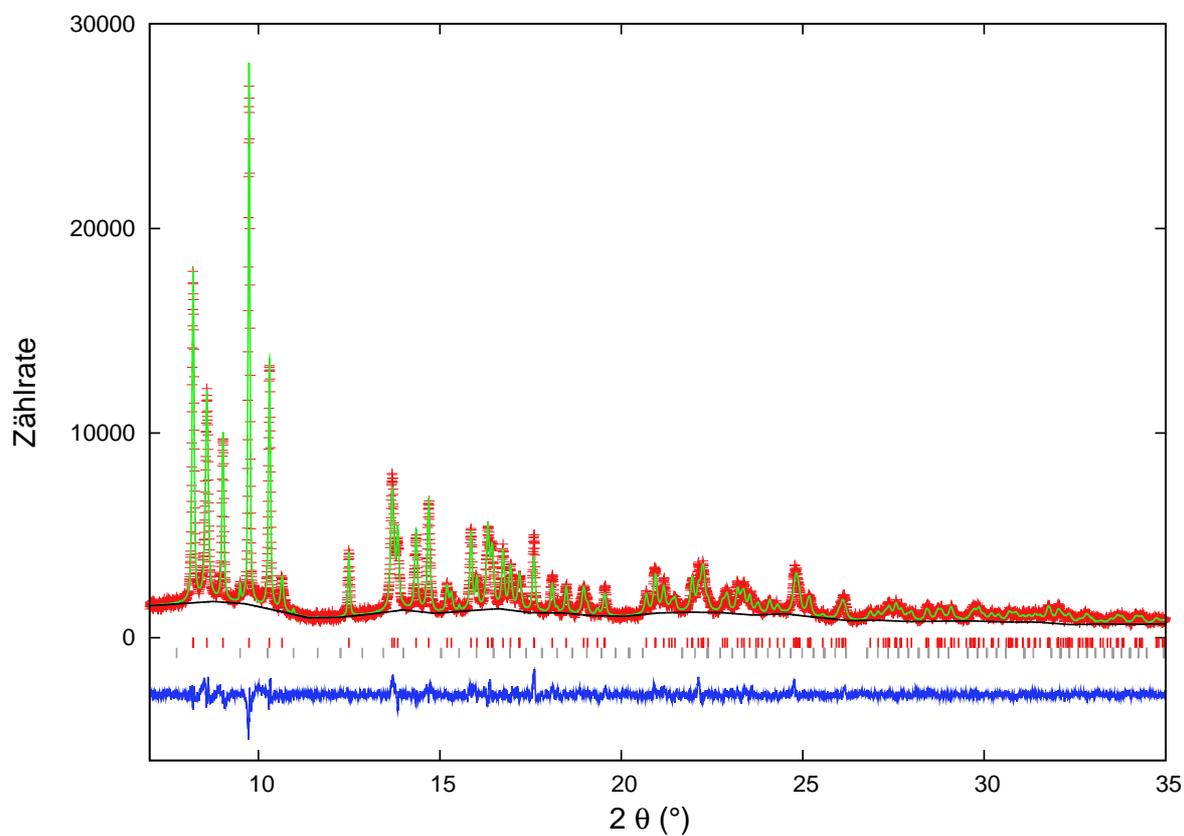
Yb_{0,50}Ca_{0,50}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.13: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,50}Ca_{0,50}C₂ bei T = 298 K (B2/HASYLAB, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,49901 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC₂-Typ (rot) und Yb₂O₃ (grau)).

Tabelle A.19: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,50}\text{Ca}_{0,50}\text{C}_2$ bei $T = 298\text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,50}\text{Ca}_{0,50}\text{C}_2$			
Instrument	OBI-Detektor, B2, HASYLAB		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (\AA)	0,49901		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	45		
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0620		
wR_p	0,0767		
Raumgruppe, Z	C 2/c, 4		
a (\AA)	6,6253(2)		
b (\AA)	4,1719(2)		
c (\AA)	7,2928(3)		
β ($^\circ$)	106,692(2)		
V (\AA^3)	193,08(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Ca (0,50 / 0,50)	0	0,1774(3)	0,25
C (1,00)	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Ca	0,0013(4)		
C	0,063(4)		
Anzahl der Reflexe	175		
R_b	0,0268		
Gewichtsanteil C 2/c (%)	99,389(4)		
Gewichtsanteil Yb_2O_3 (%)	0,61(7)		

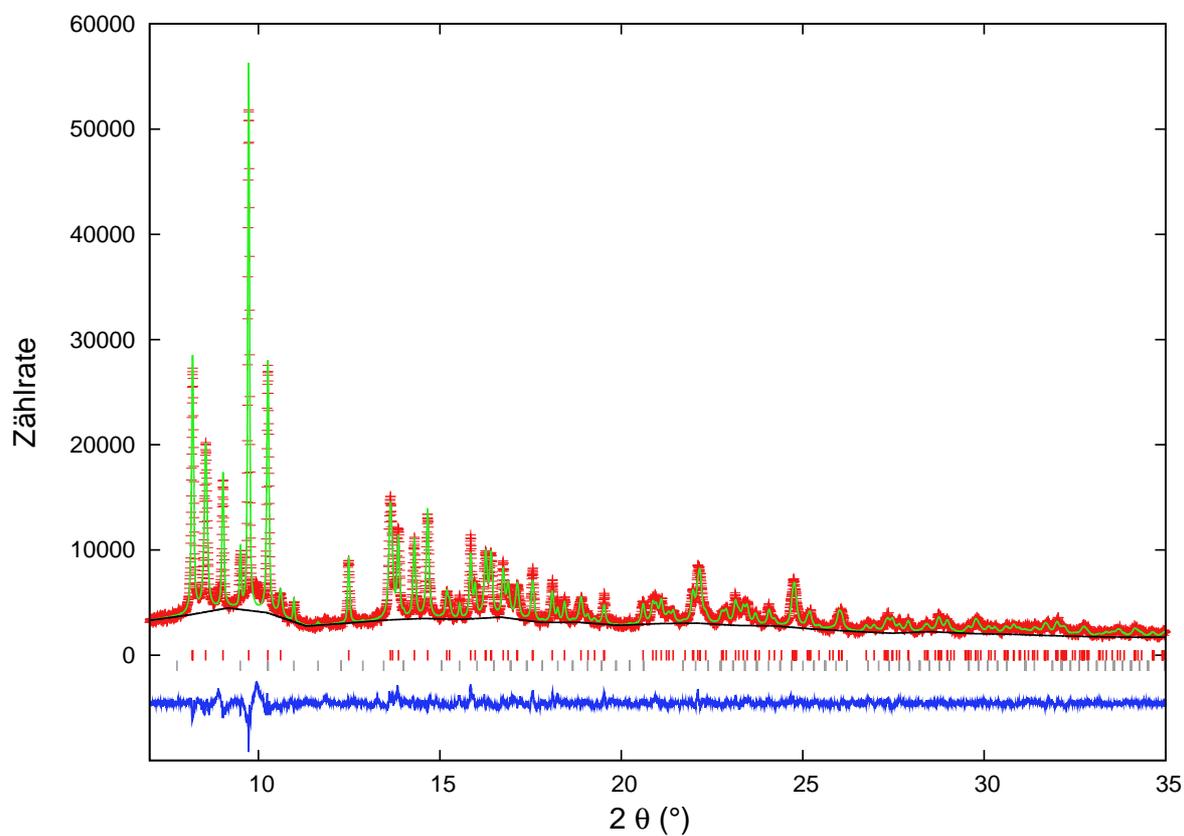
Yb_{0,33}Ca_{0,67}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.14: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,33}Ca_{0,67}C₂ bei T = 298 K (B2/HASYLAB, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,49901 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC₂-Typ (rot) und Yb₂O₃ (grau)).

Tabelle A.20: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,33}\text{Ca}_{0,67}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,33}\text{Ca}_{0,67}\text{C}_2$			
Instrument	OBI-Detektor, B2, HASYLAB		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (\AA)	0,49901		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	40		
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0501		
wR_p	0,0626		
Raumgruppe, Z	C 2/c, 4		
a (\AA)	6,6353(2)		
b (\AA)	4,1858(2)		
c (\AA)	7,3150(3)		
β ($^\circ$)	106,991(3)		
V (\AA^3)	194,30(1)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Ca (0,33 / 0,67)	0	0,1790(3)	0,25
C (1,00)	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Ca	0,0034(4)		
C	0,019(3)		
Anzahl der Reflexe	177		
R_b	0,0258		
Gewichtsanteil C 2/c (%)	97,835(9)		
Gewichtsanteil Yb_2O_3 (%)	2,17(6)		

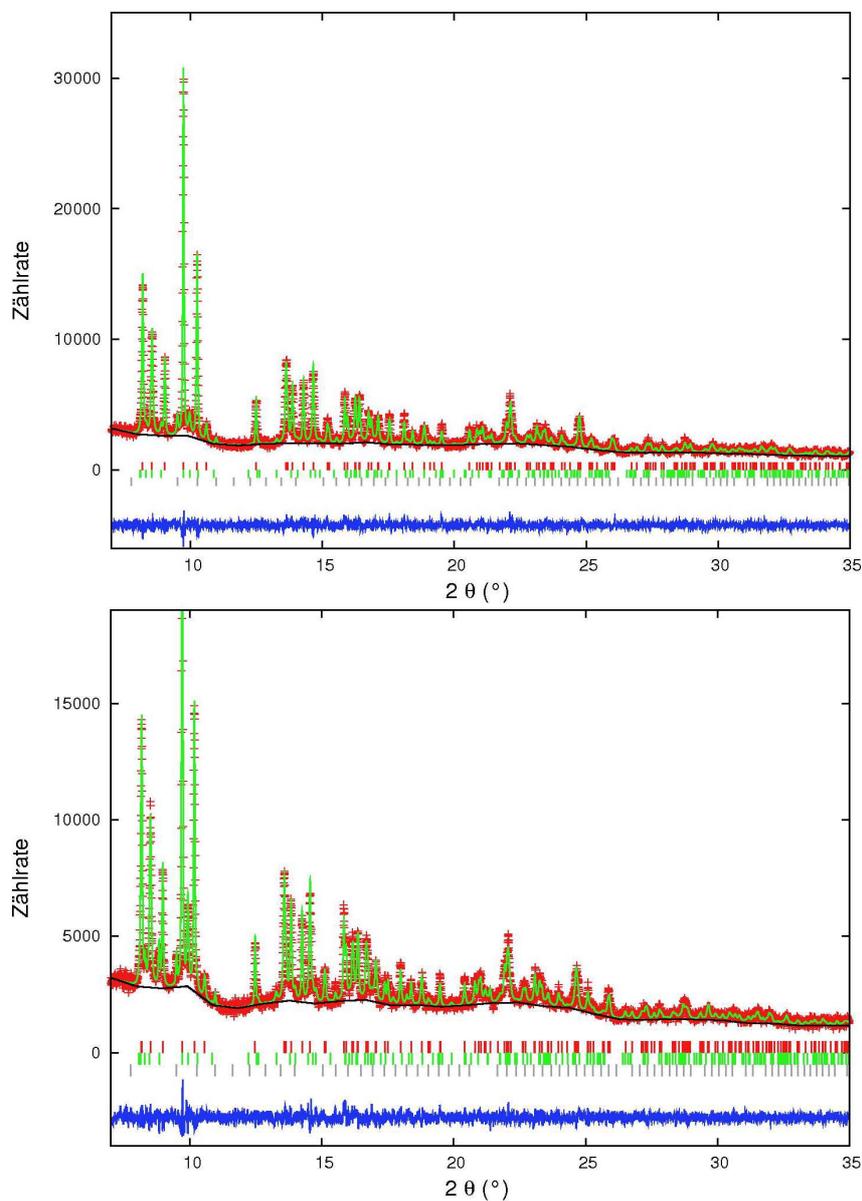
Yb_{0,25}Ca_{0,75}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.15: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,25}Ca_{0,75}C₂ bei T = 298 K und 498 K (B2/HASYLAB, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,49901 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC₂-Typ (rot), CaC₂-III-Typ (grün) und Yb₂O₃ (grau)).

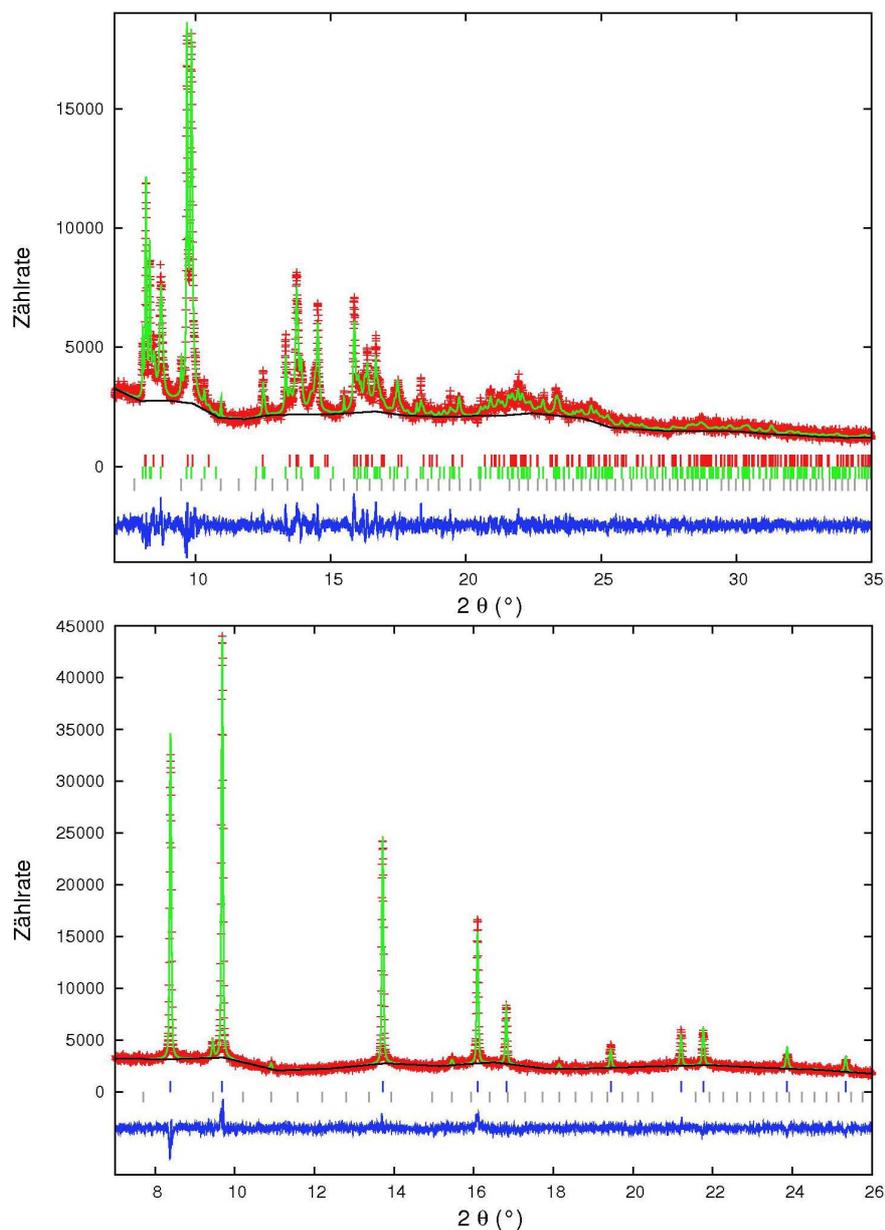


Abbildung A.16: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{C}_2$ bei $T = 748 \text{ K}$ und 998 K (B2/HASYLAB, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,49901 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC_2 -Typ (rot), CaC_2 -III-Typ (grün), CaC_2 -IV-Typ (blau) und Yb_2O_3 (grau)).

Tabelle A.21: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{C}_2$ bei 298 K						
Instrument	OBI-Detektor, B2, HASYLAB					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,49901					
Messtemperatur (K)	298					
Verfeinerte Parameter	49					
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$					
R_p	0,0480					
wR_p	0,0571					
Raumgruppe, Z	C 2/c, 4			C 2/m, 4		
a (Å)	6,6395(2)			7,212(4)		
b (Å)	4,1917(2)			3,851(2)		
c (Å)	7,3230(3)			7,392(4)		
β (°)	107,094(3)			107,45(4)		
V (Å ³)	194,81(2)			195,8(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Yb / Ca (0,25 / 0,75)	0	0,1782(3)	0,25	0,2086	0	0,2486
C1 (1,00)	0,284	0,145	0,058	0,439	0,065	0,07
C2 (1,00)				0,925	0,447	0,07
Temperaturfaktoren (Å²)						
Yb / Ca	0,0058(4)			0,0006(fix)		
C1	0,012(2)			0,01(fix)		
C2				0,01(fix)		
Anzahl der Reflexe	177			205		
R_b	0,0311			0,0403		
Gewichtsanteil (%)	88,316(6)			10,4(4)		
Gewichtsanteil Yb_2O_3 (%)	1,27(8)					

Tabelle A.22: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{C}_2$ bei $T = 498 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{C}_2$ bei 498 K						
Instrument	OBI-Detektor, B2, HASYLAB					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,49901					
Messtemperatur (K)	498					
Verfeinerte Parameter	51					
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$					
R_p	0,0443					
wR_p	0,0512					
Raumgruppe, Z	C 2/c, 4			C 2/m, 4		
a (Å)	6,6934(2)			7,241(2)		
b (Å)	4,2009(2)			3,8802(6)		
c (Å)	7,3445(3)			7,386(2)		
β (°)	107,416(3)			107,60(2)		
V (Å ³)	197,05(2)			197,83(5)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Yb / Ca (0,25 / 0,75)	0	0,1826(4)	0,25	0,205(2)	0	0,247(2)
C1 (1,00)	0,284	0,145	0,058	0,439	0,065	0,07
C2 (1,00)				0,925	0,447	0,07
Temperaturfaktoren ^a(Å²)						
Yb / Ca	0,0111(5)			0,0111(5)		
C1	0,034(3)			0,034(3)		
C2				0,034(3)		
Anzahl der Reflexe	182			206		
R_b	0,0300			0,0350		
Gewichtsanteil (%)	81,555(6)			17,6(4)		
Gewichtsanteil Yb_2O_3 (%)	0,86(5)					

^a Die Temperaturfaktoren der Metalle beider Phasen sowie der Kohlenstoffatome beider Phasen wurden als constraints verfeinert.

Tabelle A.23: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{C}_2$ bei $T = 748$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{C}_2$ bei 748 K						
Instrument	OBI-Detektor, B2, HASYLAB					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,49901					
Messtemperatur (K)	748					
Verfeinerte Parameter	53					
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$					
R_p	0,0560					
wR_p	0,0694					
Raumgruppe, Z	C 2/c, 4			C 2/m, 4		
a (Å)	6,883(3)			7,2560(5)		
b (Å)	4,178(2)			3,9524(3)		
c (Å)	7,410(3)			7,3816(4)		
β (°)	108,67(3)			108,007(4)		
V (Å ³)	201,87(9)			201,32(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Yb / Ca (0,25 / 0,75)	0	0,208(2)	0,25	0,2144(4)	0	0,248(5)
C1 (1,00)	0,284	0,145	0,058	0,439	0,065	0,07
C2 (1,00)				0,925	0,447	0,07
Temperaturfaktoren ^a(Å²)						
Yb / Ca	0,021(1)			0,021(1)		
C1	0,020(4)			0,020(4)		
C2				0,020(4)		
Anzahl der Reflexe	182			208		
R_b	0,0338			0,0424		
Gewichtsanteil (%)	27,39(2)			71,9(2)		
Gewichtsanteil Yb_2O_3 (%)	0,76(5)					

^a Die Temperaturfaktoren der Metalle beider Phasen sowie der Kohlenstoffatome beider Phasen wurden als constraints verfeinert.

Tabelle A.24: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{C}_2$ bei $T = 998 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{C}_2$ bei 998 K			
Instrument	OBI-Detektor, B2, HASYLAB		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (\AA)	0,49901		
Messtemperatur (K)	998		
Verfeinerte Parameter	24		
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0580		
wR_p	0,0677		
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m, 4$		
a (\AA)	5,911(2)		
V (\AA^3)	206,6(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Ca (0,25 / 0,75)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Ca	0,059(8)		
C	0,00(5)		
Anzahl der Reflexe	11		
R_b	0,0447		
Gewichtsanteil Yb_2O_3 (%)	2(2)		

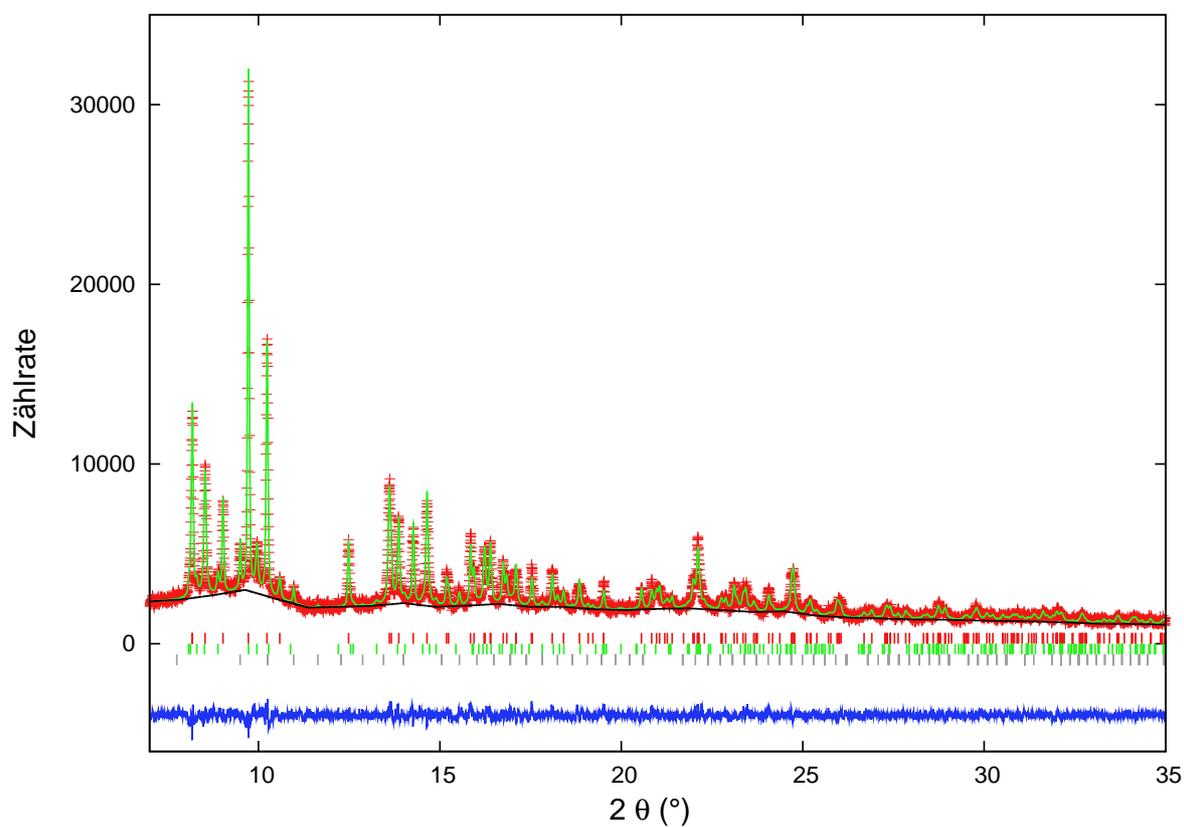
Yb_{0,17}Ca_{0,83}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.17: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,17}Ca_{0,83}C₂ bei T = 298 K (B2/HASYLAB, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,49901 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC₂-Typ (rot), CaC₂-III-Typ (grün) und Yb₂O₃ (grau)).

Tabelle A.25: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,17}\text{Ca}_{0,83}\text{C}_2$ bei $T = 298$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,17}\text{Ca}_{0,83}\text{C}_2$						
Instrument	OBI-Detektor, B2, HASYLAB					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,49901					
Messtemperatur (K)	298					
Verfeinerte Parameter	52					
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$					
R_p	0,0465					
wR_p	0,0549					
Raumgruppe, Z	C 2/c, 4			C 2/m, 4		
a (Å)	6,6410(2)			7,227(2)		
b (Å)	4,1951(2)			3,8506(9)		
c (Å)	7,3273(3)			7,382(2)		
β (°)	107,155(3)			107,41(2)		
V (Å ³)	195,053(9)			196,01(5)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Yb / Ca (0,17 / 0,83)	0	0,1791(3)	0,25	0,2086	0	0,2486
C1 (1,00)	0,284	0,145	0,058	0,439	0,065	0,07
C2 (1,00)				0,925	0,447	0,07
Temperaturfaktoren (Å²)						
Yb / Ca	0,0068(4)			0,0007(fix)		
C1	0,007(2)			0,01(fix)		
C2				0,01(fix)		
Anzahl der Reflexe	179			205		
R_b	0,0311			0,0451		
Gewichtsanteil (%)	85,423(6)			12,8(4)		
Gewichtsanteil Yb_2O_3 (%)	1,70(0)					

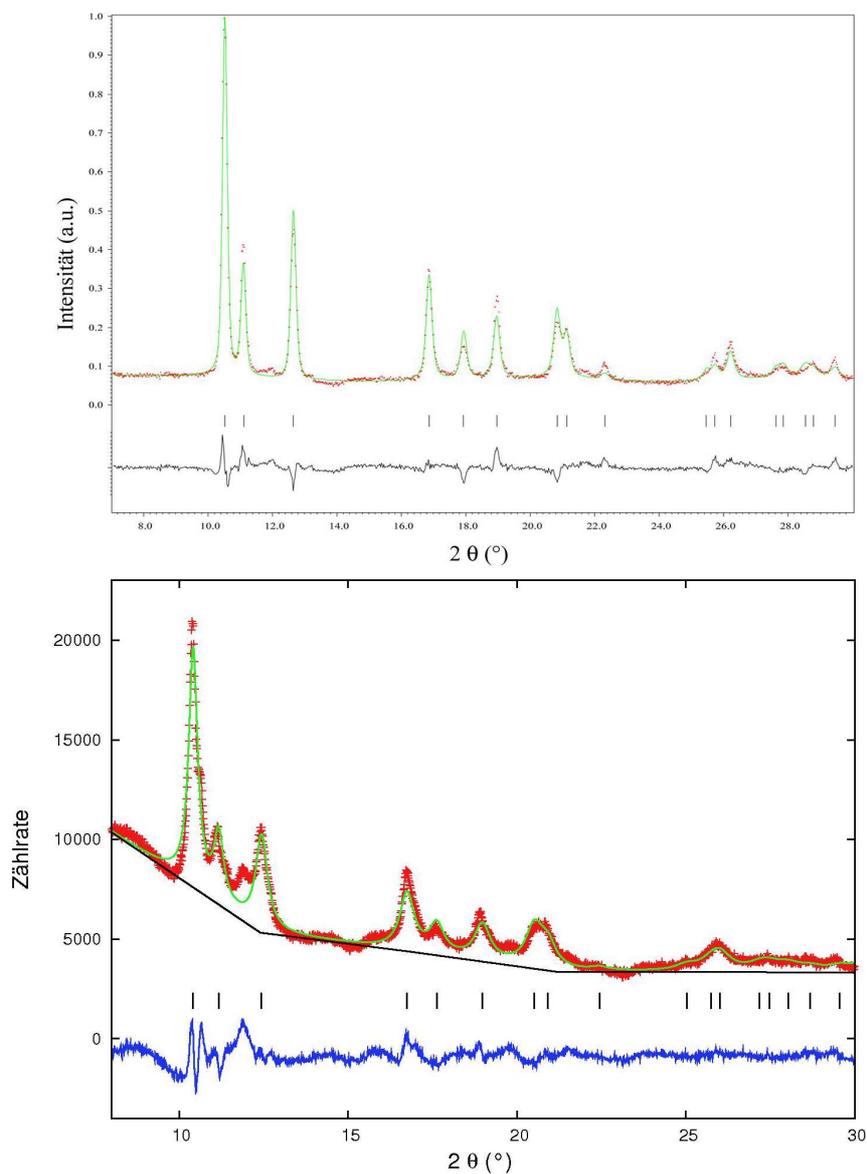
A.3 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.18: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei $T = 298\text{ K}$ und 693 K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055\text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote \cdot bzw. $+$), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie, unten), die Differenzkurve (schwarze (oben) bzw. blaue (unten) Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC_2 -Typ (schwarz)).

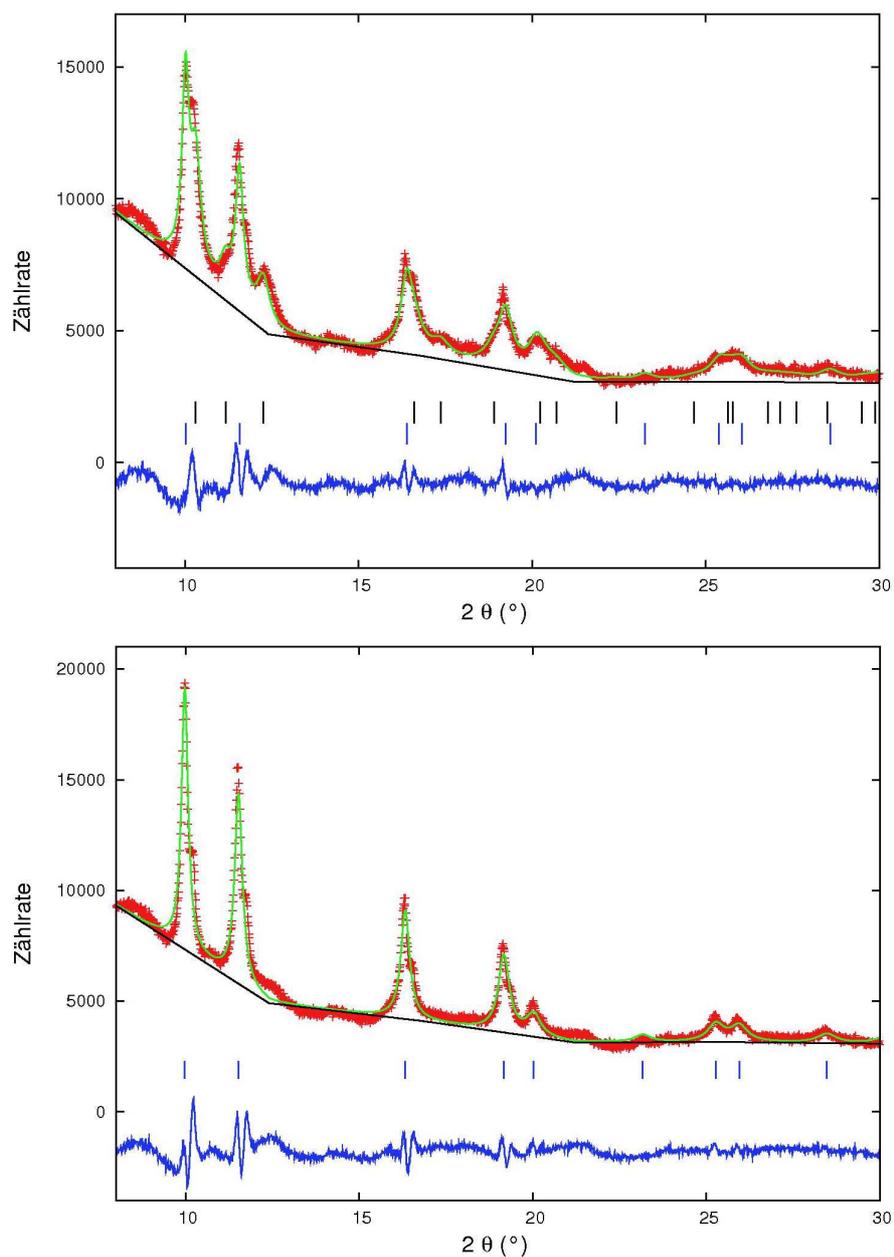


Abbildung A.19: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei $T = 813 \text{ K}$ und 873 K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC_2 -Typ (schwarz) und CaC_2 -IV-Typ (blau)).

Tabelle A.26: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei 298 K	
Instrument	NaI-Szintillator, PDIFF, ANKA
Rechnerprogramm	JANA 2006
Wellenlänge (\AA)	0,59055
Messtemperatur (K)	298
Verfeinerte Parameter	16
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
R_p	0,0677
wR_p	0,0860
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2
a (\AA)	3,7887(4)
c (\AA)	6,102(1)
V (\AA^3)	87,59(2)
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)	
Yb / Sr (0,90 / 0,10)	0 0 0
C (1,00)	0 0 0,40
Temperaturfaktoren (\AA^2)	
Yb / Sr	0,030(2)
C	0,01(2)
Anzahl der Reflexe	17
R_b	0,1459

Tabelle A.27: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei $T = 693$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei 693 K			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (Å)	0,59055		
Messtemperatur (K)	693		
Verfeinerte Parameter	11		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$		
R_p	0,0478		
wR_p	0,0648		
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2		
a (Å)	3,8551(9)		
c (Å)	6,069(3)		
V (Å ³)	90,20(4)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Sr (0,90 / 0,10)	0	0	0
C (1,00)	0	0	0,40
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Sr	0,018(2)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	17		
R_b	0,0316		

Tabelle A.28: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei $T = 813$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, HASYLAB).

$\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei 813 K						
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,59055					
Messtemperatur (K)	813					
Verfeinerte Parameter	13					
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$					
R_p	0,0417					
wR_p	0,0559					
Raumgruppe, Z	I4/mmm, 2			Fm $\bar{3}$ m, 4		
a (Å)	3,9120(3)			5,8602(9)		
c (Å)	6,071(6)			—		
V (Å ³)	92,91(9)			201,24(9)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Yb / Sr (0,90 / 0,10)	0	0	0	0	0	0
C (1,00 bzw. 0,25)	0	0	0,40	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (Å²)						
Yb / Sr	0,015(fix)			0,025(fix)		
C	0,025(fix)			0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	18			9		
R_b	0,0432			0,0431		
Gewichtsanteil (%)	47,4(7)			52,6(6)		

Tabelle A.29: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei $T = 873$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei 873 K			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (Å)	0,59055		
Messtemperatur (K)	873		
Verfeinerte Parameter	10		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$		
R_p	0,0547		
wR_p	0,0727		
Raumgruppe, Z	Fm $\bar{3}$ m, 4		
a (Å)	5,8824(6)		
V (Å ³)	203,54(7)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Sr (0,90 / 0,10)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Sr	0,038(2)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	9		
R_b	0,1030		

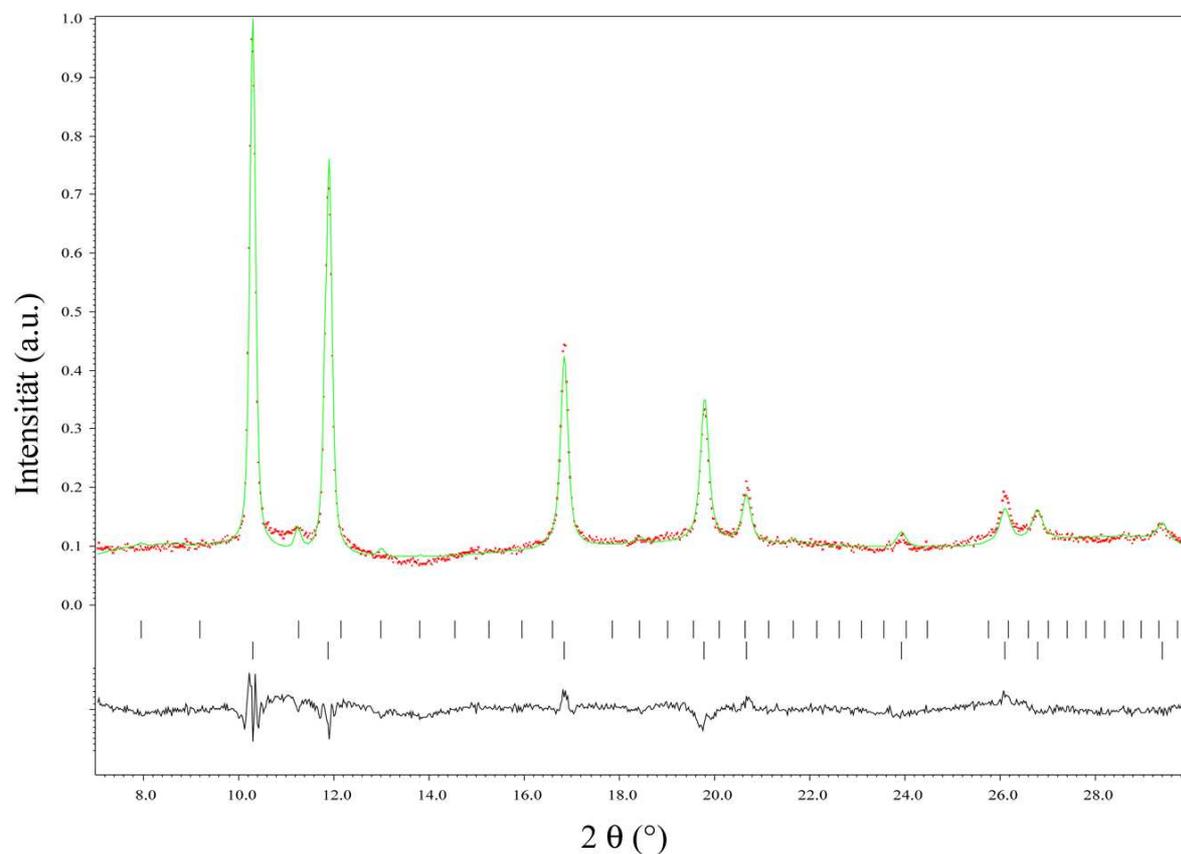
Yb_{0,80}Sr_{0,20}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.20: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,80}Sr_{0,20}C₂ bei T = 298 K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote \cdot), das berechnete Profil (grüne Linie), die Differenzkurve (schwarze Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC₂-IV-Typ (unten), Yb₂O₃-Verunreinigung (oben)).

Tabelle A.30: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{C}_2$ bei $T = 298$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{C}_2$			
Instrument	NaI-Szintillator, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	JANA 2006		
Wellenlänge (Å)	0,59055		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	13		
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$		
R_p	0,0522		
wR_p	0,0663		
Raumgruppe, Z	Fm $\bar{3}$ m, 4		
a (Å)	5,7000(3)		
V (Å ³)	185,19(1)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Sr (0,80 / 0,20)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Sr	0,050(2)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	9		
R_b	0,1047		
Gewichtsanteil (%)	97,5(2)		
Gewichtsanteil Yb_2O_3 (%)	2,5(2)		

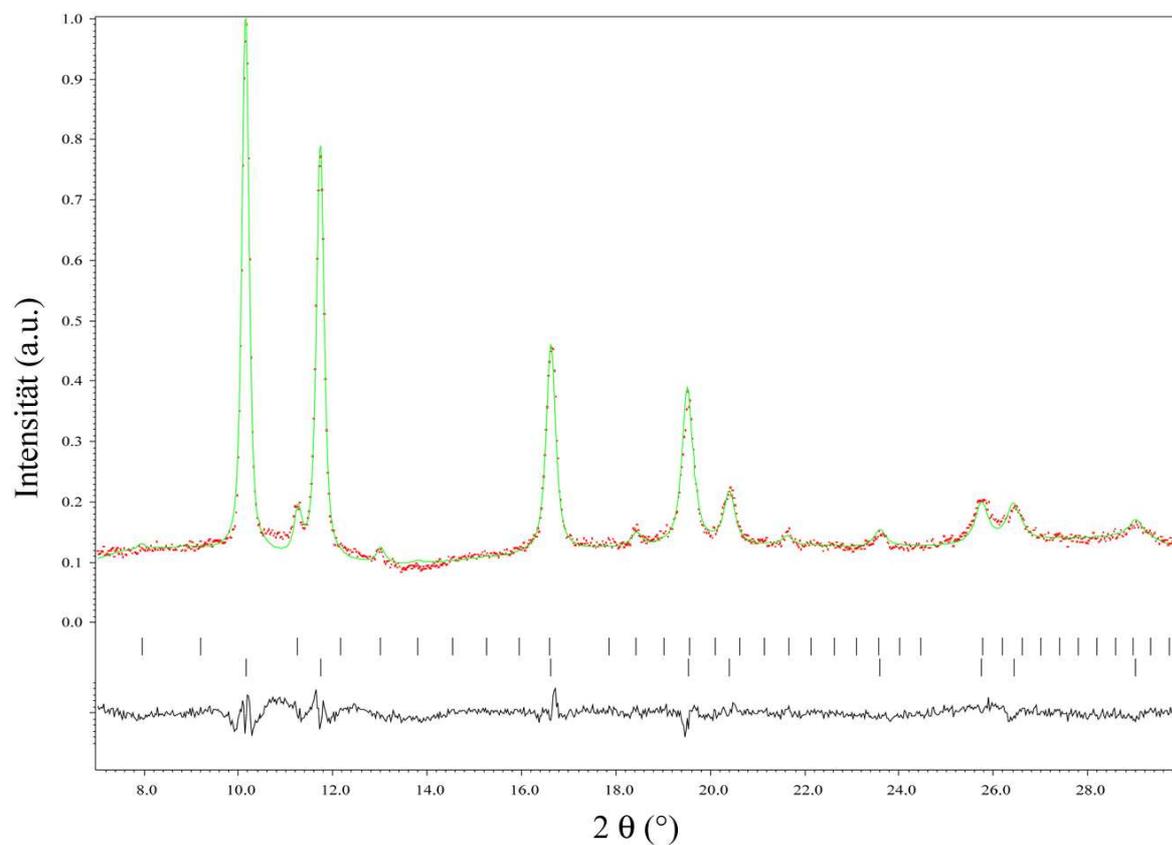
Yb_{0,70}Sr_{0,30}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.21: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,70}Sr_{0,30}C₂ bei T = 298 K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, λ = 0,59055 Å). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote ·), das berechnete Profil (grüne Linie), die Differenzkurve (schwarze Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC₂-IV-Typ (unten), Yb₂O₃-Verunreinigung (oben)).

Tabelle A.31: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{C}_2$ bei $T = 298$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{C}_2$			
Instrument	NaI-Szintillator, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	JANA 2006		
Wellenlänge (Å)	0,59055		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	13		
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$		
R_p	0,0395		
wR_p	0,0509		
Raumgruppe, Z	Fm $\bar{3}$ m, 4		
a (Å)	5,7757(4)		
V (Å ³)	192,67(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Sr (0,70 / 0,30)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Sr	0,045(2)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	9		
R_b	0,0554		
Gewichtsanteil (%)	95,3(2)		
Gewichtsanteil Yb_2O_3 (%)	4,7(2)		

Yb_{0,60}Sr_{0,40}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie**Tabelle A.32:** Kristallographische Daten von Yb_{0,60}Sr_{0,40}C₂ bei T = 298 K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

Yb_{0,60}Sr_{0,40}C₂			
Instrument	NaI-Szintillator, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	JANA 2006		
Wellenlänge (Å)	0,59055		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	13		
Verfeinerter Bereich	7° ≤ 2θ ≤ 30°		
R_p	0,0338		
wR_p	0,0394		
Raumgruppe, Z	Fm $\bar{3}$ m, 4		
a (Å)	5,8658(4)		
V (Å ³)	201,83(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Sr (0,60 / 0,40)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Sr	0,051(2)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	9		
R_b	0,0592		
Gewichtsanteil (%)	96,3(2)		
Gewichtsanteil Yb ₂ O ₃ (%)	3,7(3)		

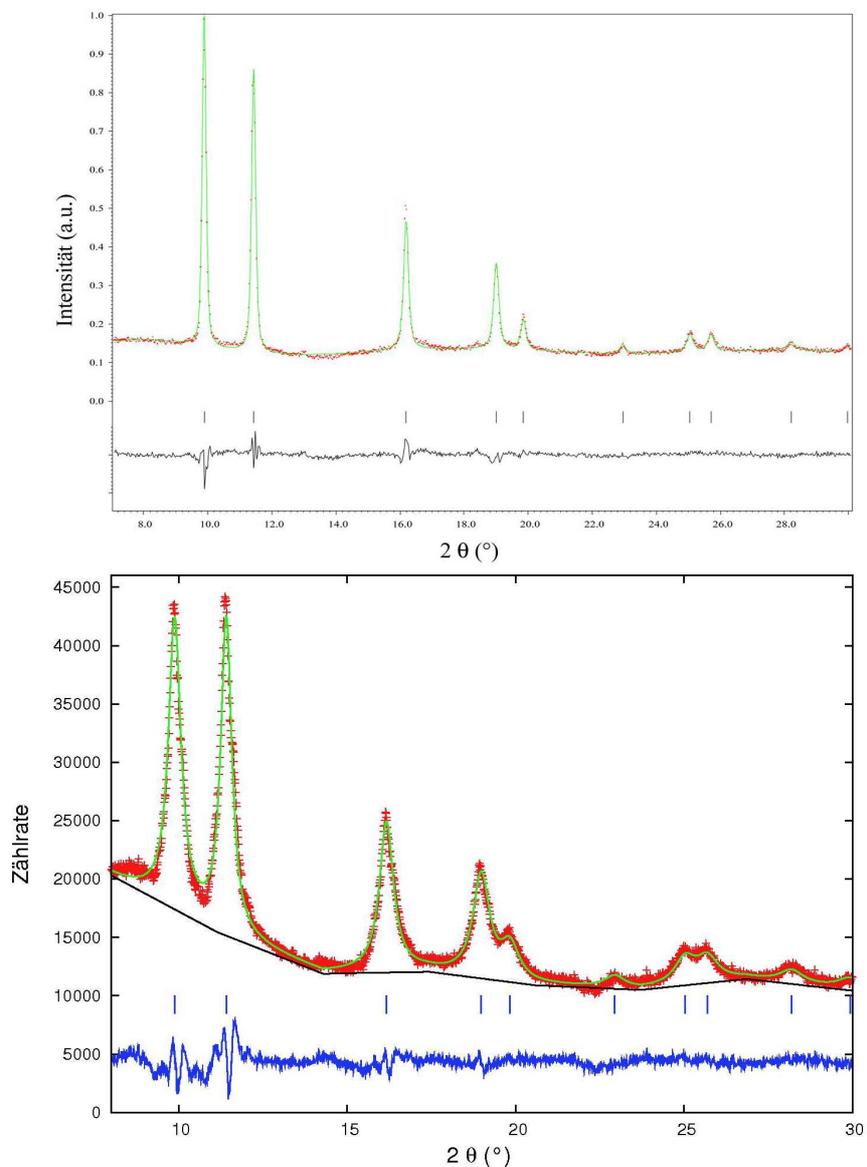
$\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.22: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei $T = 298\text{ K}$ und 363 K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055\text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote \cdot bzw. +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie, unten), die Differenzkurve (schwarze (oben) bzw. blaue (unten) Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC_2 -IV-Typ).

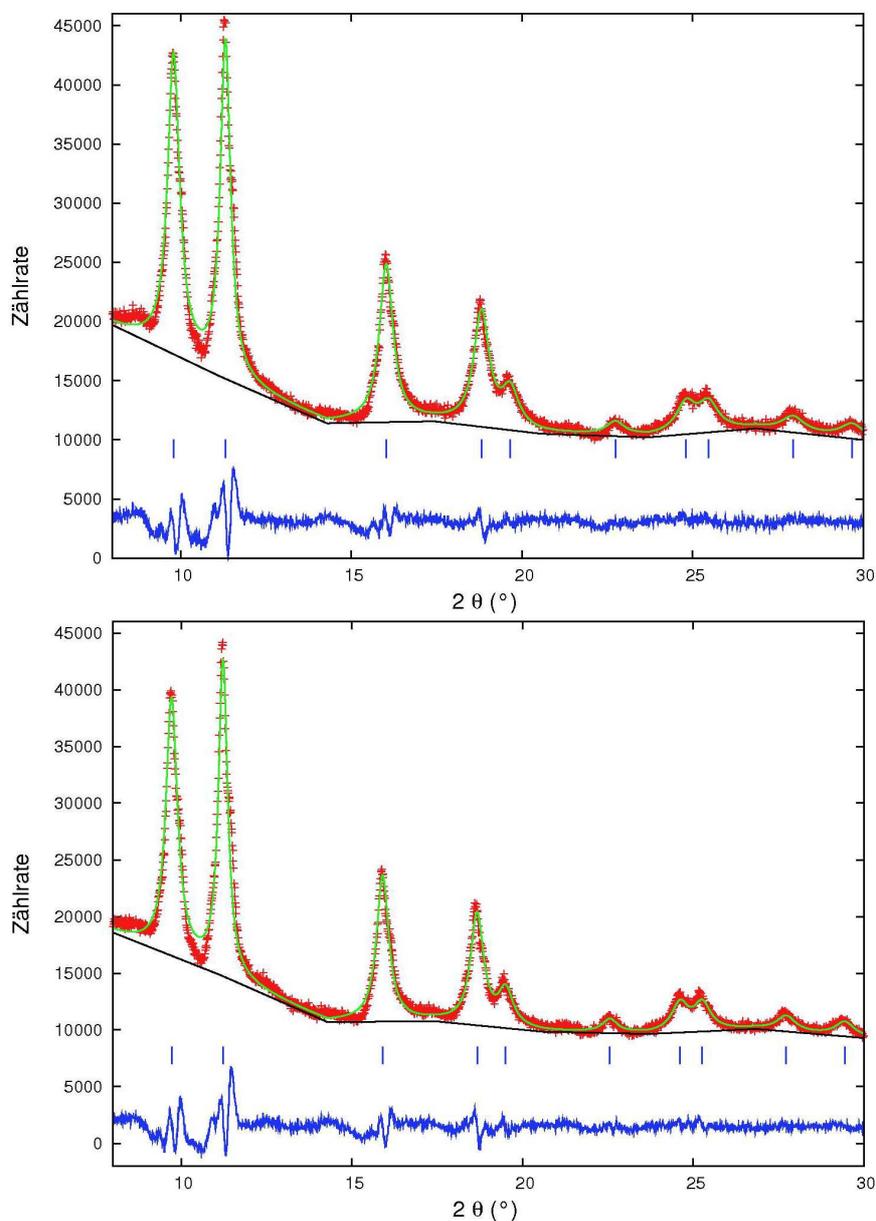


Abbildung A.23: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei $T = 543 \text{ K}$ und 873 K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, $\text{CaC}_2\text{-IV}$ -Typ (blau)).

Tabelle A.33: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei 298 K			
Instrument	NaI-Szintillator, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	JANA 2006		
Wellenlänge (\AA)	0,59055		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	13		
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$		
R_p	0,0303		
wR_p	0,0394		
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$, 4		
a (\AA)	5,9342(8)		
V (\AA^3)	208,97(3)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Sr (0,50 / 0,50)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Sr	0,071(2)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	11		
R_b	0,0637		

Tabelle A.34: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei $T = 363$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei 363 K			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (Å)	0,59055		
Messtemperatur (K)	363		
Verfeinerte Parameter	12		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$		
R_p	0,0310		
wR_p	0,0430		
Raumgruppe, Z	Fm $\bar{3}$ m, 4		
a (Å)	5,9400(5)		
V (Å ³)	209,39(5)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Sr (0,50 / 0,50)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Sr	0,048(2)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	11		
R_b	0,0289		

Tabelle A.35: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei $T = 543$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei 543 K			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (Å)	0,59055		
Messtemperatur (K)	543		
Verfeinerte Parameter	12		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$		
R_p	0,0352		
wR_p	0,0501		
Raumgruppe, Z	Fm $\bar{3}$ m, 4		
a (Å)	5,9924(6)		
V (Å ³)	215,18(6)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Sr (0,50 / 0,50)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Sr	0,045(2)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	11		
R_b	0,0241		

Tabelle A.36: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei $T = 873$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei 873 K			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (Å)	0,59055		
Messtemperatur (K)	873		
Verfeinerte Parameter	12		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$		
R_p	0,0383		
wR_p	0,0553		
Raumgruppe, Z	Fm $\bar{3}$ m, 4		
a (Å)	6,0384(6)		
V (Å ³)	220,18(6)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Sr (0,50 / 0,50)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Sr	0,046(2)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	11		
R_b	0,0168		

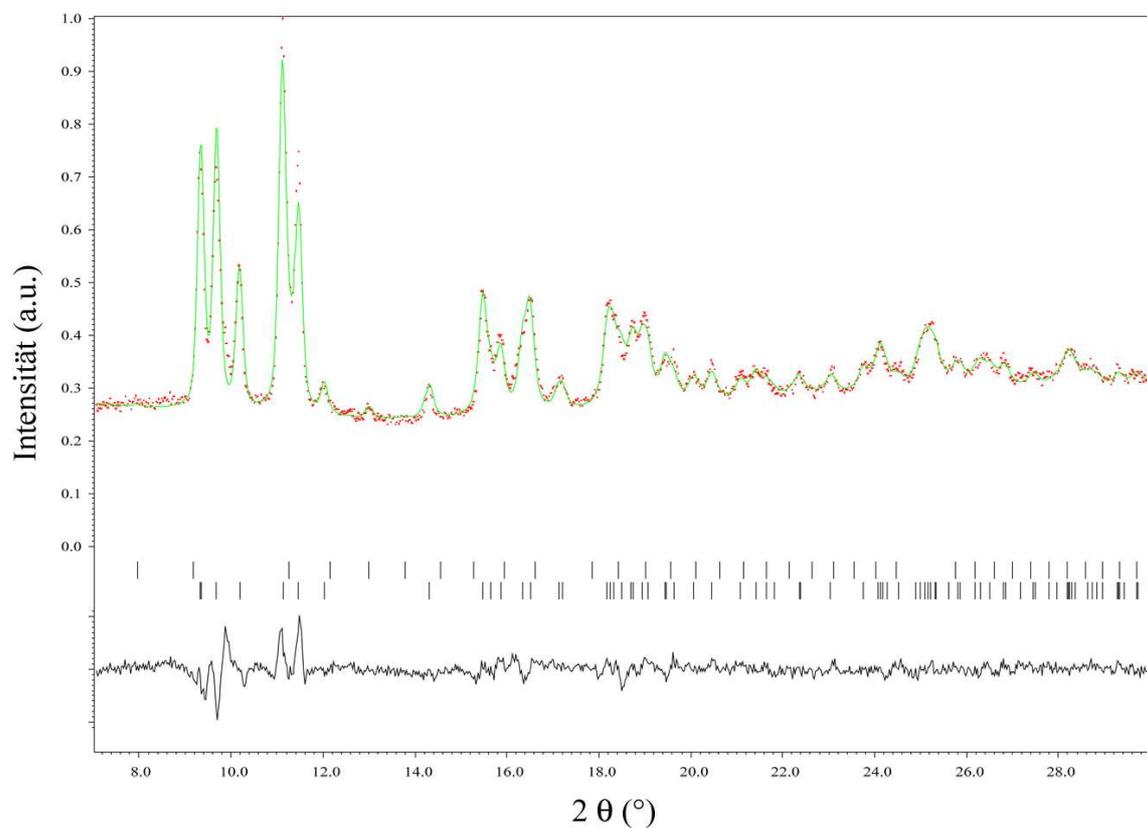
Yb_{0,40}Sr_{0,60}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.24: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,40}Sr_{0,60}C₂ bei T = 298 K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote \cdot), das berechnete Profil (grüne Linie), die Differenzkurve (schwarze Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC₂-Typ (unten), Yb₂O₃-Verunreinigung (oben)).

Tabelle A.37: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,40}\text{Sr}_{0,60}\text{C}_2$ bei $T = 298$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,40}\text{Sr}_{0,60}\text{C}_2$			
Instrument	NaI-Szintillator, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	JANA 2006		
Wellenlänge (Å)	0,59055		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	16		
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$		
R_p	0,0278		
wR_p	0,0378		
Raumgruppe, Z	C 2/c, 2		
a (Å)	7,008(2)		
b (Å)	4,3374(8)		
c (Å)	7,638(2)		
β (°)	108,31(2)		
V (Å ³)	220,44(5)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Sr (0,40 / 0,60)	0	0,1852	0,25
C (1,00)	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Sr	0,001(2)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	100		
R_b	0,0669		
Gewichtsanteil (%)	97,5(2)		
Gewichtsanteil Yb_2O_3 (%)	2,5(3)		

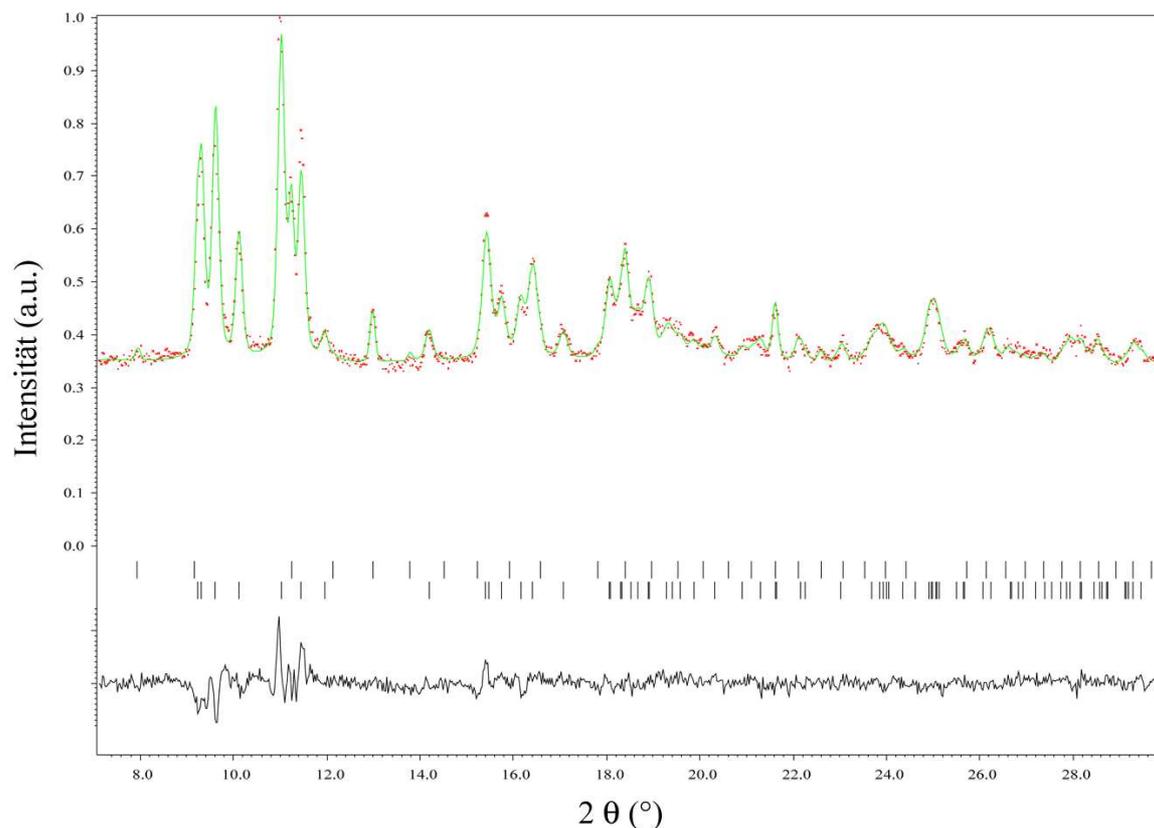
Yb_{0,27}Sr_{0,73}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.25: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,27}Sr_{0,73}C₂ bei T = 298 K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, λ = 0,59055 Å). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote ·), das berechnete Profil (grüne Linie), die Differenzkurve (schwarze Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC₂-Typ (unten), Yb₂O₃-Verunreinigung (oben)).

Tabelle A.38: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,27}\text{Sr}_{0,73}\text{C}_2$ bei $T = 298$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,27}\text{Sr}_{0,73}\text{C}_2$			
Instrument	NaI-Szintillator, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	JANA 2006		
Wellenlänge (Å)	0,59055		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	16		
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$		
R_p	0,0300		
wR_p	0,0483		
Raumgruppe, Z	C 2/c, 2		
a (Å)	7,035(2)		
b (Å)	4,386(2)		
c (Å)	7,650(3)		
β (°)	107,93(3)		
V (Å ³)	224,57(8)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Ca (0,27 / 0,73)	0	0,1852	0,25
C (1,00)	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Sr	0,007(3)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	105		
R_b	0,0913		
Gewichtsanteil (%)	93,74(7)		
Gewichtsanteil Yb_2O_3 (%)	6,3(2)		

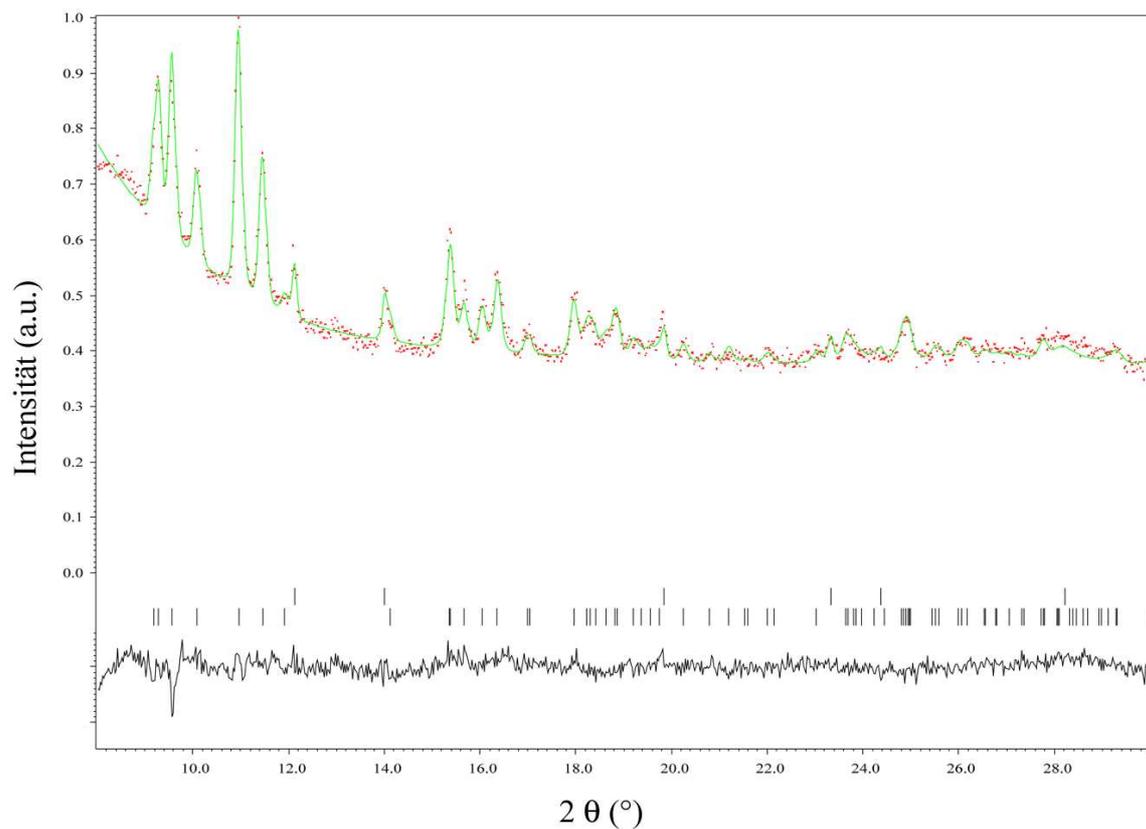
$\text{Yb}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{C}_2$, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.26: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{C}_2$ bei $T = 298$ K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055$ Å). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote ·), das berechnete Profil (grüne Linie), die Differenzkurve (schwarze Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC_2 -Typ (unten), YbO -Verunreinigung (oben)).

Tabelle A.39: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{C}_2$ bei $T = 298$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{C}_2$			
Instrument	NaI-Szintillator, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	JANA 2006		
Wellenlänge (Å)	0,59055		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	16		
Verfeinerter Bereich	$7^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$		
R_p	0,0240		
wR_p	0,0327		
Raumgruppe, Z	C 2/c, 2		
a (Å)	7,049(2)		
b (Å)	4,419(2)		
c (Å)	7,657(3)		
β (°)	107,63(2)		
V (Å ³)	227,33(7)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Ca (0,20 / 0,80)	0	0,1852	0,25
C (1,00)	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Sr	0,031(4)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	128		
R_b	0,1199		
Gewichtsanteil (%)	97,12(3)		
Gewichtsanteil YbO (%)	2,8(2)		

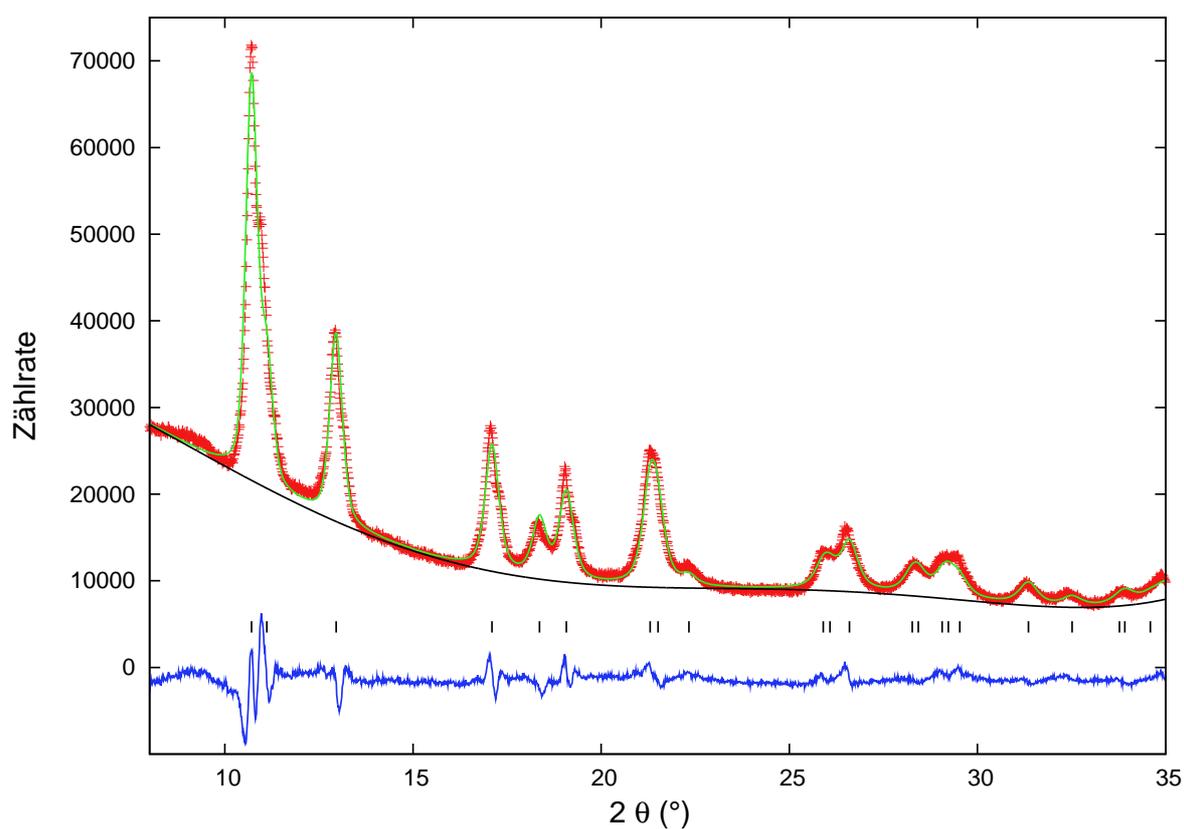
A.4 $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ $\text{Yb}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{C}_2$, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.27: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (PDIF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie) die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC_2 -Typ (schwarz)).

Tabelle A.40: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{C}_2$	
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA
Rechnerprogramm	GSAS
Wellenlänge (\AA)	0,59055
Messtemperatur (K)	298
Verfeinerte Parameter	19
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$
R_p	0,0474
wR_p	0,0646
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2
a (\AA)	3,7013(4)
c (\AA)	6,099(2)
V (\AA^3)	83,56(2)
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)	
Yb / Eu (0,90 / 0,10)	0 0 0
C (1,00)	0 0 0,40
Temperaturfaktoren (\AA^2)	
Yb / Eu	0,01(fix)
C	0,025(fix)
Anzahl der Reflexe	22
R_b	0,0343

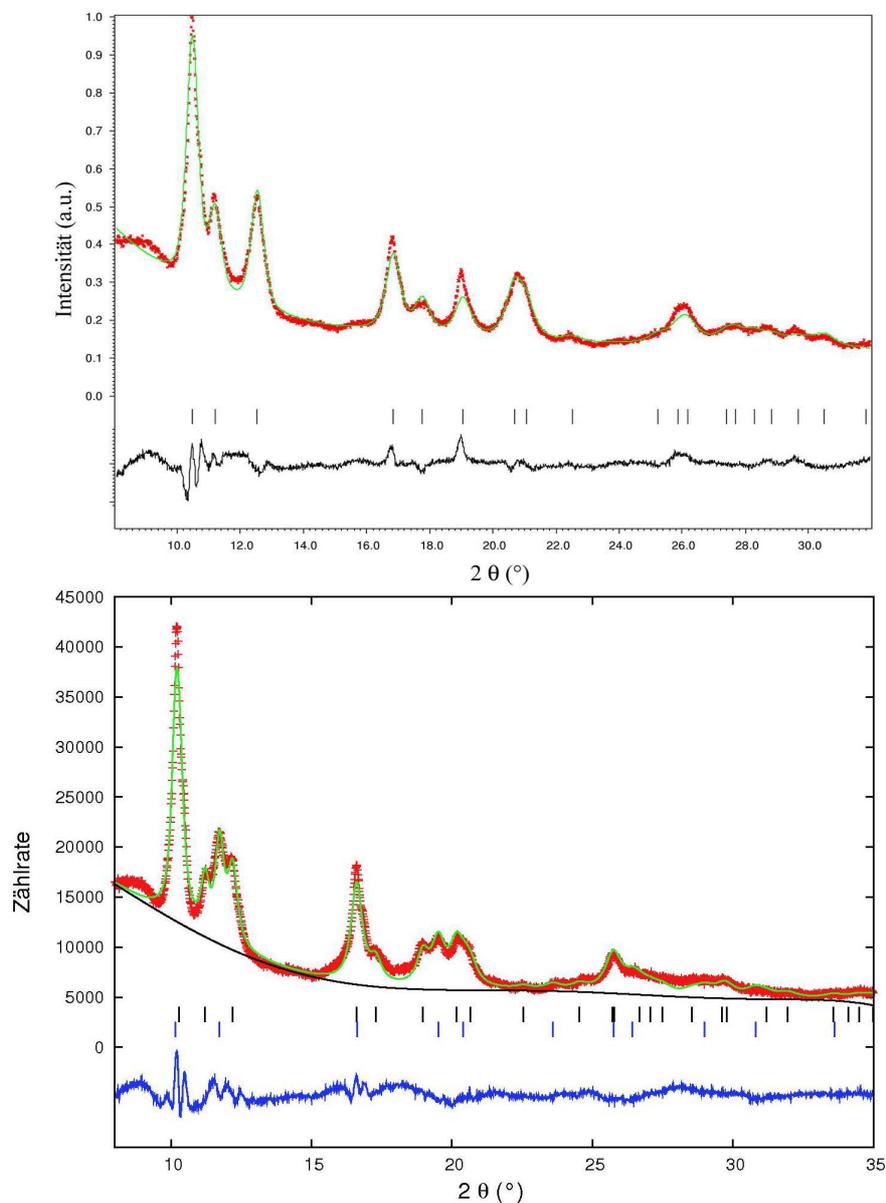
Yb_{0,80}Eu_{0,20}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.28: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,80}Eu_{0,20}C₂ bei T = 298 K und 783 K (PDIF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote \cdot bzw. +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie, unten), die Differenzkurve (schwarze (oben) bzw. blaue (unten) Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC₂-Typ (schwarz) und CaC₂-IV-Typ (I, blau)).

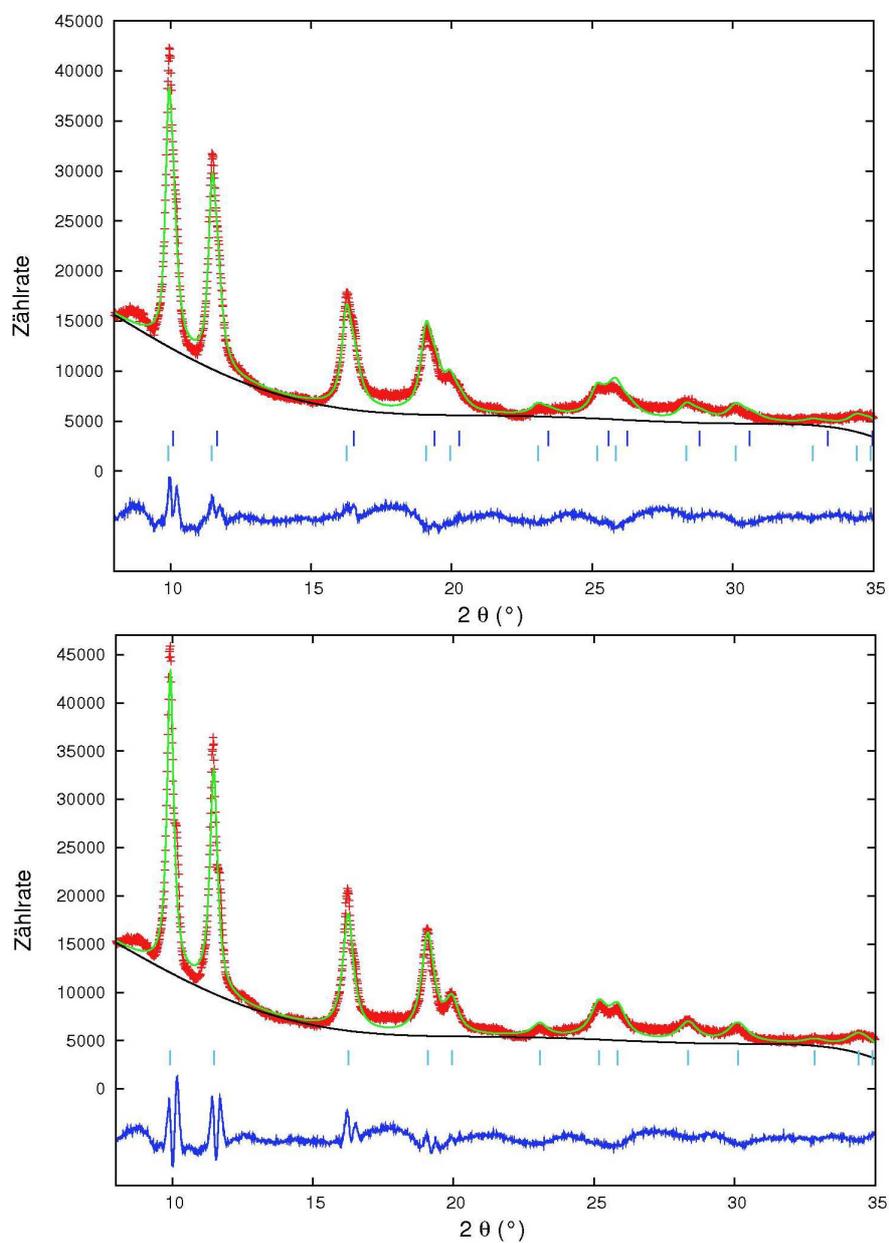


Abbildung A.29: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ bei $T = 813 \text{ K}$ und 933 K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC_2 -IV-Typ (I, blau bzw. II, hellblau)).

Tabelle A.41: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ bei 298 K			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	JANA 2006		
Wellenlänge (\AA)	0,59055		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	11		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0425		
wR_p	0,0554		
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2		
a (\AA)	3,8234(6)		
c (\AA)	6,049(2)		
V (\AA^3)	88,42(3)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Eu (0,80 / 0,20)	0	0	0
C (1,00)	0	0	0,40
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Eu	0,01(fix)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	19		
R_b	0,0967		

Tabelle A.42: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ bei $T = 783 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ bei 783 K						
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (\AA)	0,59055					
Messtemperatur (K)	783					
Verfeinerte Parameter	21					
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$					
R_p	0,0465					
wR_p	0,0568					
Raumgruppe, Z	I4/mmm, 2			Fm $\bar{3}$ m, 4		
a (\AA)	3,931(2)			5,778(2)		
c (\AA)	6,044(3)			—		
V (\AA^3)	93,38(4)			193,0(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Yb / Eu (0,80 / 0,20)	0	0	0	0	0	0
C (1,00 bzw. 0,25)	0	0	0,40	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (\AA^2)						
Yb / Eu	0,01(fix)			0,01(fix)		
C	0,025(fix)			0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	24			12		
R_b	0,0513			0,0448		
Gewichtsanteil (%)	57,7(8)			42,3(9)		

Tabelle A.43: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ bei $T = 813 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ bei 813 K						
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (\AA)	0,59055					
Messtemperatur (K)	813					
Verfeinerte Parameter	22					
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$					
R_p	0,0511					
wR_p	0,0601					
Raumgruppe, Z	F m $\bar{3}$ m, 4 (I)			F m $\bar{3}$ m, 4 (II)		
a (\AA)	5,815(7)			5,908(3)		
V (\AA^3)	196,7(8)			206,2(3)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Yb / Eu (0,80 / 0,20)	0	0	0	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (\AA^2)						
Yb / Eu	0,01(fix)			0,01(fix)		
C	0,025(fix)			0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	13			15		
R_b	0,0409			0,0440		
Gewichtsanteil (%)	50,3(3)			49,7(3)		

Tabelle A.44: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ bei $T = 933 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{C}_2$ bei 933 K			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (\AA)	0,59055		
Messtemperatur (K)	933		
Verfeinerte Parameter	15		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0646		
wR_p	0,0831		
Raumgruppe, Z	Fm $\bar{3}$ m, 4 (II)		
a (\AA)	5,9074(6)		
V (\AA^3)	206,15(6)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Eu (0,80 / 0,20)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Eu	0,01(fix)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	15		
R_b	0,0348		

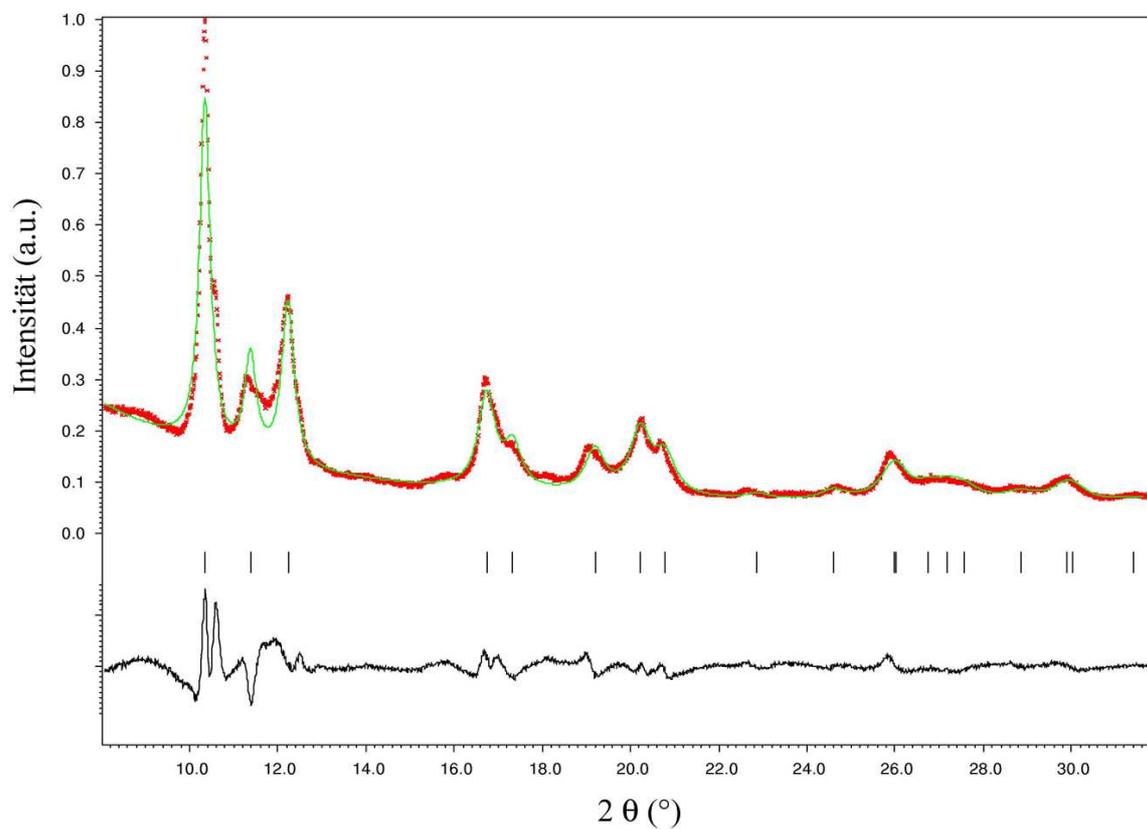
Yb_{0,70}Eu_{0,30}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.30: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,70}Eu_{0,30}C₂ bei T = 298 K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote \cdot), das berechnete Profil (grüne Linie), die Differenzkurve (schwarze Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC₂-Typ (schwarz)).

Tabelle A.45: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,70}\text{Eu}_{0,30}\text{C}_2$ bei $T = 298$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,70}\text{Eu}_{0,30}\text{C}_2$			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	JANA 2006		
Wellenlänge (Å)	0,59055		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	16		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0651		
wR_p	0,0854		
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2		
a (Å)	3,9201(6)		
c (Å)	5,956(2)		
V (Å ³)	91,52(3)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Eu (0,70 / 0,30)	0	0	0
C (1,00)	0	0	0,40
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Eu	0,01(fix)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	19		
R_b	0,0584		

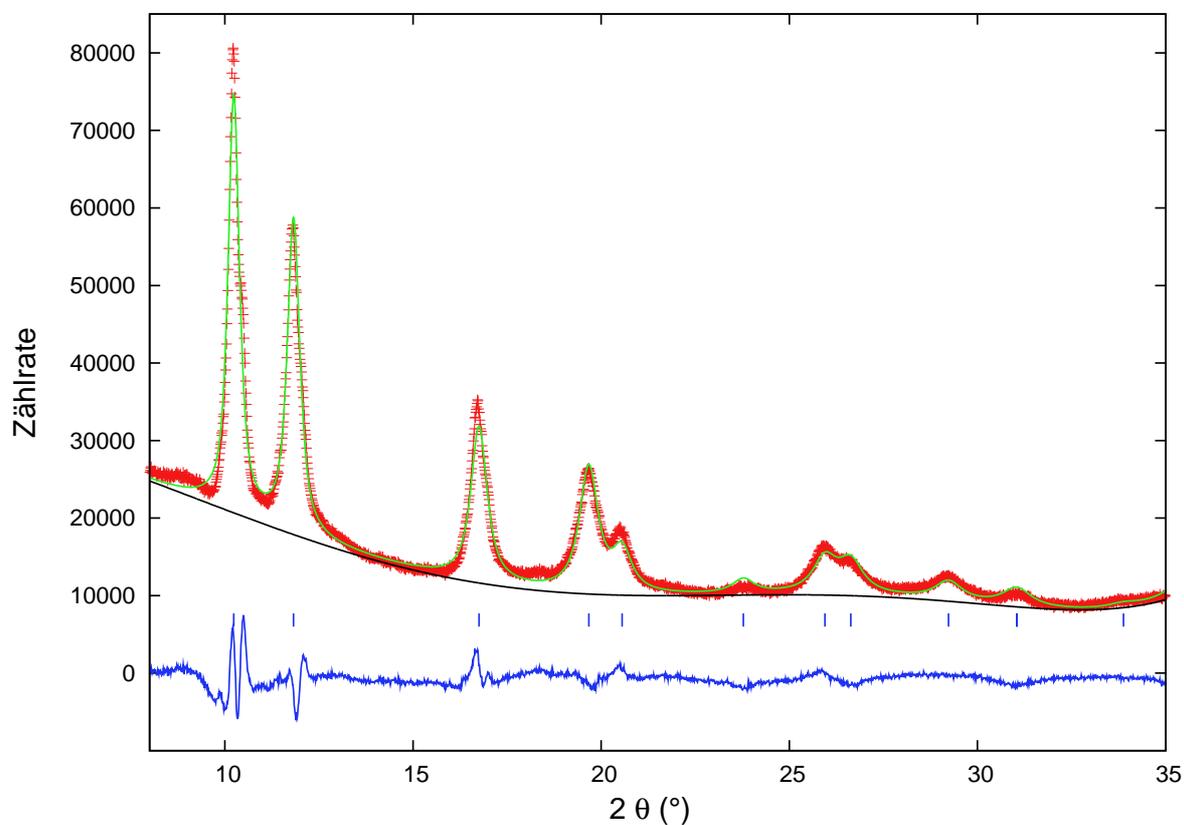
Yb_{0,60}Eu_{0,40}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.31: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,60}Eu_{0,40}C₂ bei T = 298 K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie) die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC₂-IV-Typ (blau)).

Tabelle A.46: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{C}_2$			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (\AA)	0,59055		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	14		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0451		
wR_p	0,0609		
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m, 4$		
a (\AA)	5,7329(5)		
V (\AA^3)	188,41(5)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Eu (0,60 / 0,40)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Eu	0,027(1)		
C	0,029(7)		
Anzahl der Reflexe	12		
R_b	0,0500		

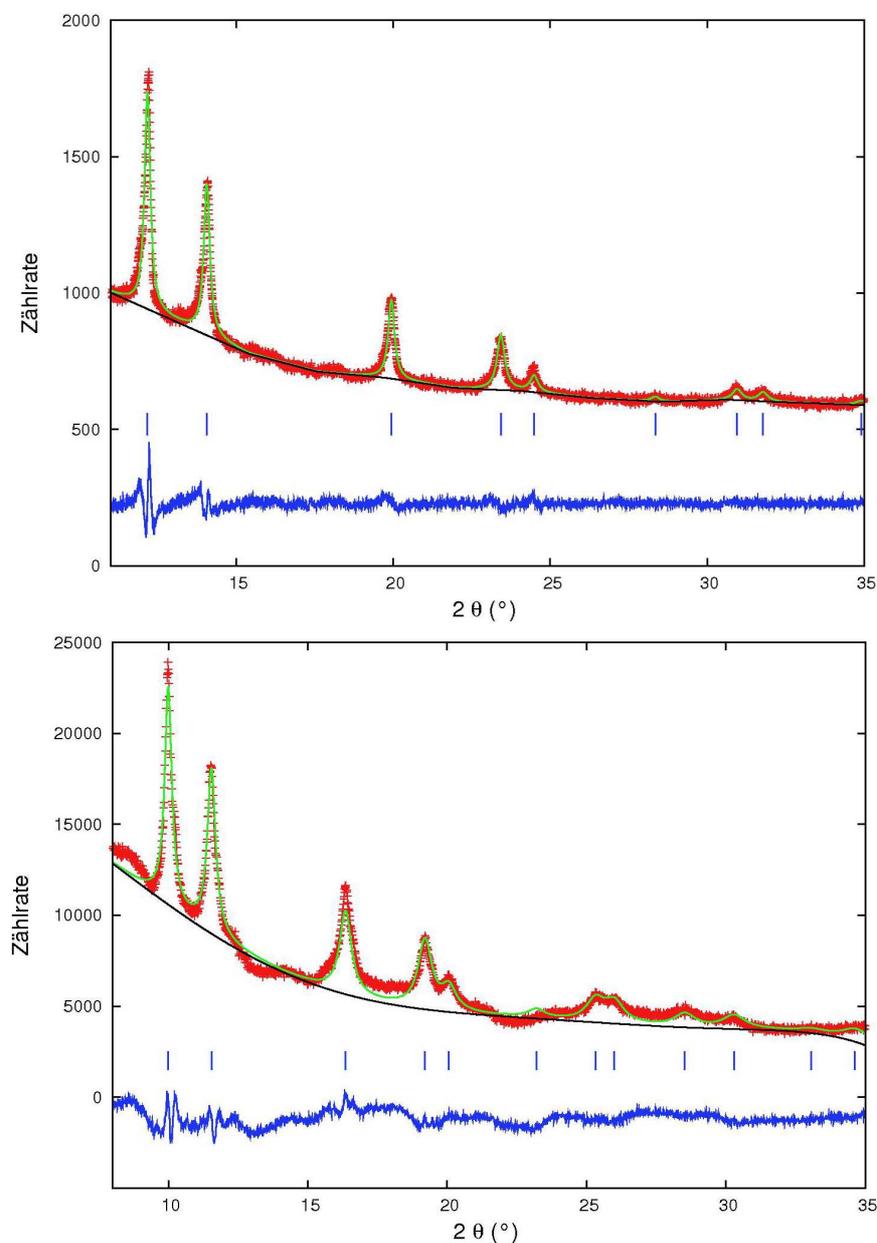
Yb_{0,50}Eu_{0,50}C₂, Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.32: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,50}Eu_{0,50}C₂ bei 298 K (G670/Huber, Mo-K_{α1}-Strahlung, $\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$) und 693 K (PDIF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC₂-IV-Typ (I, blau)).

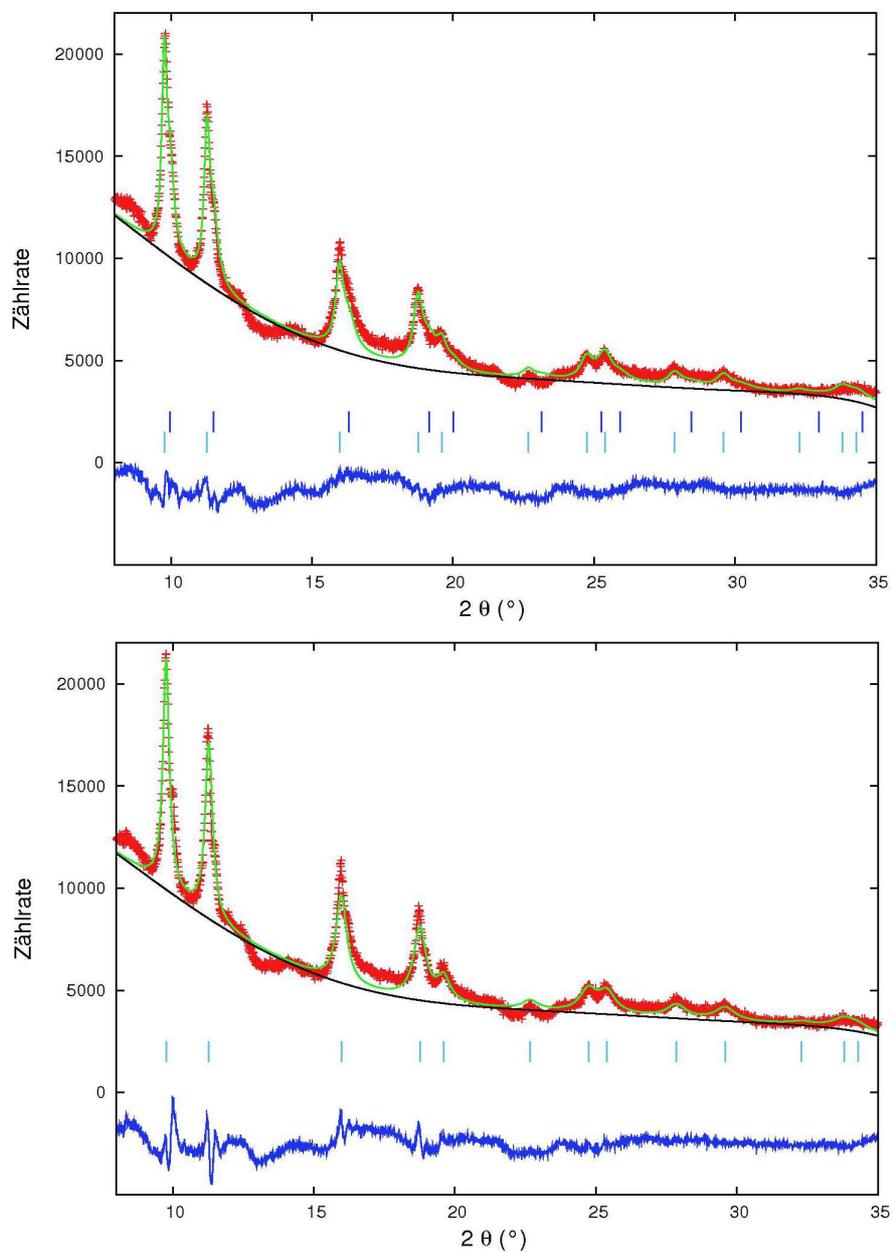


Abbildung A.33: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ bei 783 K und 843 K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC_2 -IV-Typ (I, blau bzw. II, hellblau)).

Tabelle A.47: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Röntgen-Pulverdiffraktion, Huber G670).

$\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ bei 298 K			
Instrument	G670, Huber		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (\AA)	0,70930		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	15		
Verfeinerter Bereich	$11^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0285		
wR_p	0,0476		
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$, 4 (I)		
a (\AA)	5,7928(2)		
V (\AA^3)	194,39(3)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Eu (0,50 / 0,50)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Eu	0,073(2)		
C	0,162(9)		
Anzahl der Reflexe	9		
R_b	0,0108		

Tabelle A.48: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ bei $T = 693$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ bei 693 K			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (Å)	0,59055		
Messtemperatur (K)	693		
Verfeinerte Parameter	16		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0456		
wR_p	0,0548		
Raumgruppe, Z	Fm $\bar{3}$ m, 4 (I)		
a (Å)	5,8724(9)		
V (Å ³)	202,51(9)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Eu (0,50 / 0,50)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Eu	0,012(2)		
C	0,01(fix)		
Anzahl der Reflexe	13		
R_b	0,0964		

Tabelle A.49: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ bei $T = 783 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ bei 783 K						
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (\AA)	0,59055					
Messtemperatur (K)	783					
Verfeinerte Parameter	20					
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$					
R_p	0,0444					
wR_p	0,0515					
Raumgruppe, Z	F m $\bar{3}$ m, 4 (I)			F m $\bar{3}$ m, 4 (II)		
a (\AA)	5,888(3)			6,0100(9)		
V (\AA^3)	204,1(3)			217,1(1)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Yb / Eu (0,50 / 0,50)	0	0	0	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (\AA^2)						
Yb / Eu	0,012(2)			0,01(fix)		
C	0,01(fix)			0,01(fix)		
Anzahl der Reflexe	13			15		
R_b	0,1175			0,1194		
Gewichtsanteil (%)	44(6)			56(4)		

Tabelle A.50: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ bei $T = 843$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{C}_2$ bei 843 K			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (Å)	0,59055		
Messtemperatur (K)	843		
Verfeinerte Parameter	16		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0532		
wR_p	0,0675		
Raumgruppe, Z	Fm $\bar{3}$ m, 4 (II)		
a (Å)	6,010(1)		
V (Å ³)	217,1(1)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Eu (0,50 / 0,50)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Eu	0,016(2)		
C	0,01(fix)		
Anzahl der Reflexe	15		
R_b	0,1413		

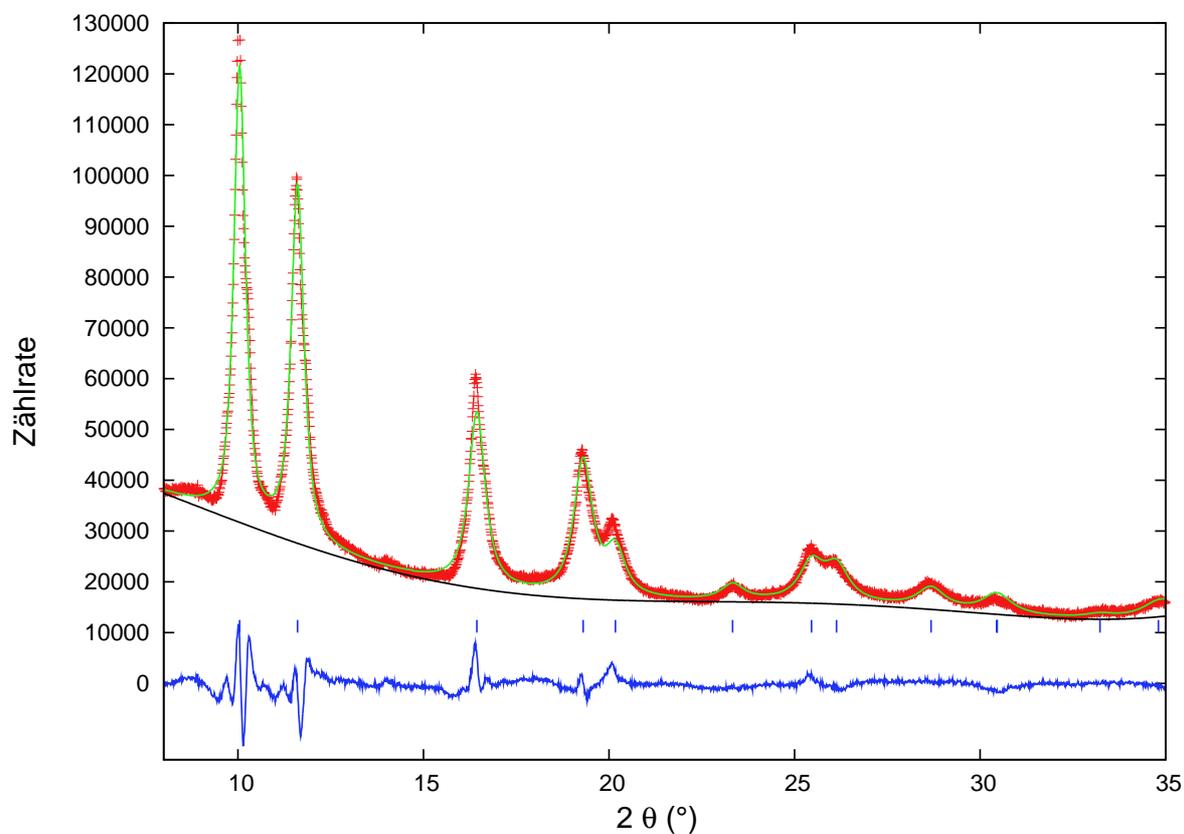
Yb_{0,40}Eu_{0,60}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.34: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,40}Eu_{0,60}C₂ bei T = 298 K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie) die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC₂-IV-Typ (blau)).

Tabelle A.51: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,40}\text{Eu}_{0,60}\text{C}_2$ bei $T = 298$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,40}\text{Eu}_{0,60}\text{C}_2$			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (\AA)	0,59055		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	18		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0440		
wR_p	0,0617		
Raumgruppe, Z	Fm $\bar{3}$ m, 4		
a (\AA)	5,8410(4)		
V (\AA^3)	199,28(5)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Eu (0,40 / 0,60)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Eu	0,0293(8)		
C	0,017(6)		
Anzahl der Reflexe	13		
R_b	0,0310		

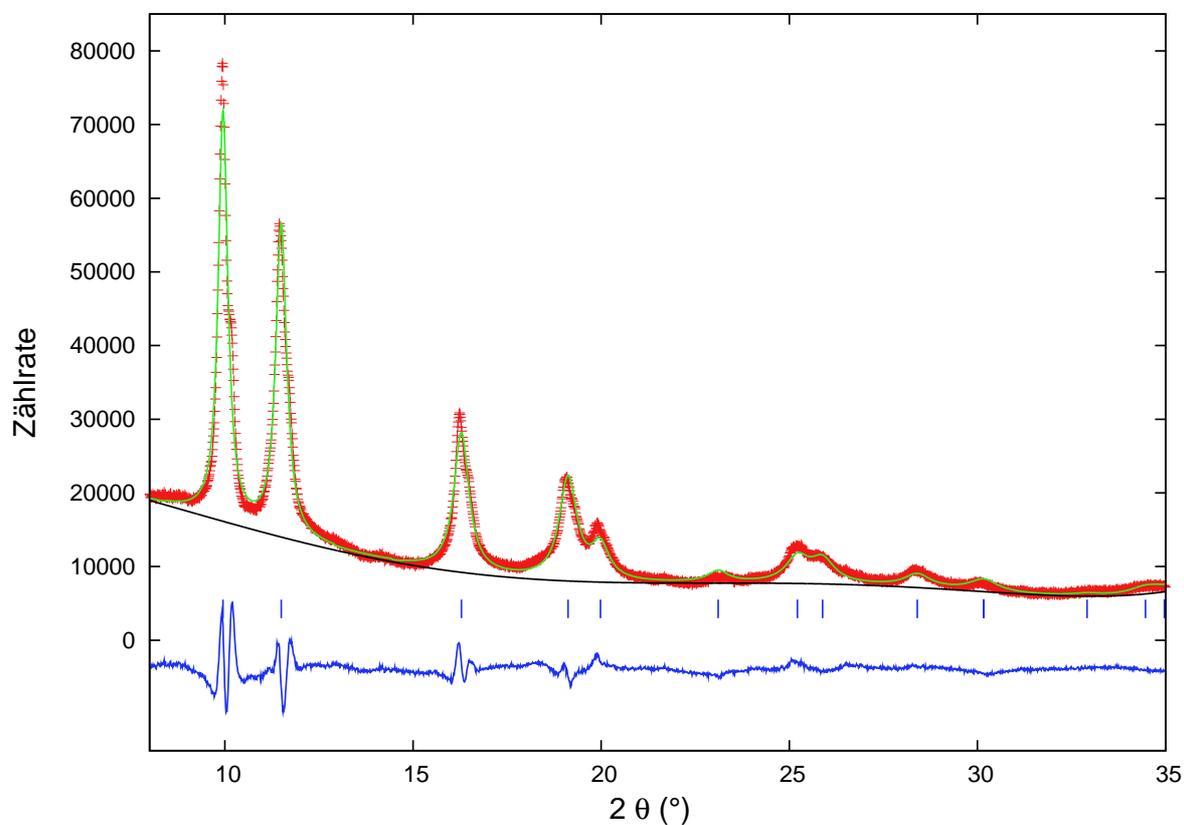
Yb_{0,30}Eu_{0,70}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.35: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,30}Eu_{0,70}C₂ bei T = 298 K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie) die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC₂-IV-Typ (blau)).

Tabelle A.52: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,30}\text{Eu}_{0,70}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,30}\text{Eu}_{0,70}\text{C}_2$			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (\AA)	0,59055		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	18		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0559		
wR_p	0,0766		
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m, 4$		
a (\AA)	5,8964(5)		
V (\AA^3)	205,01(5)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Eu (0,30 / 0,70)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Eu	0,042(1)		
C	0,026(7)		
Anzahl der Reflexe	13		
R_b	0,0543		

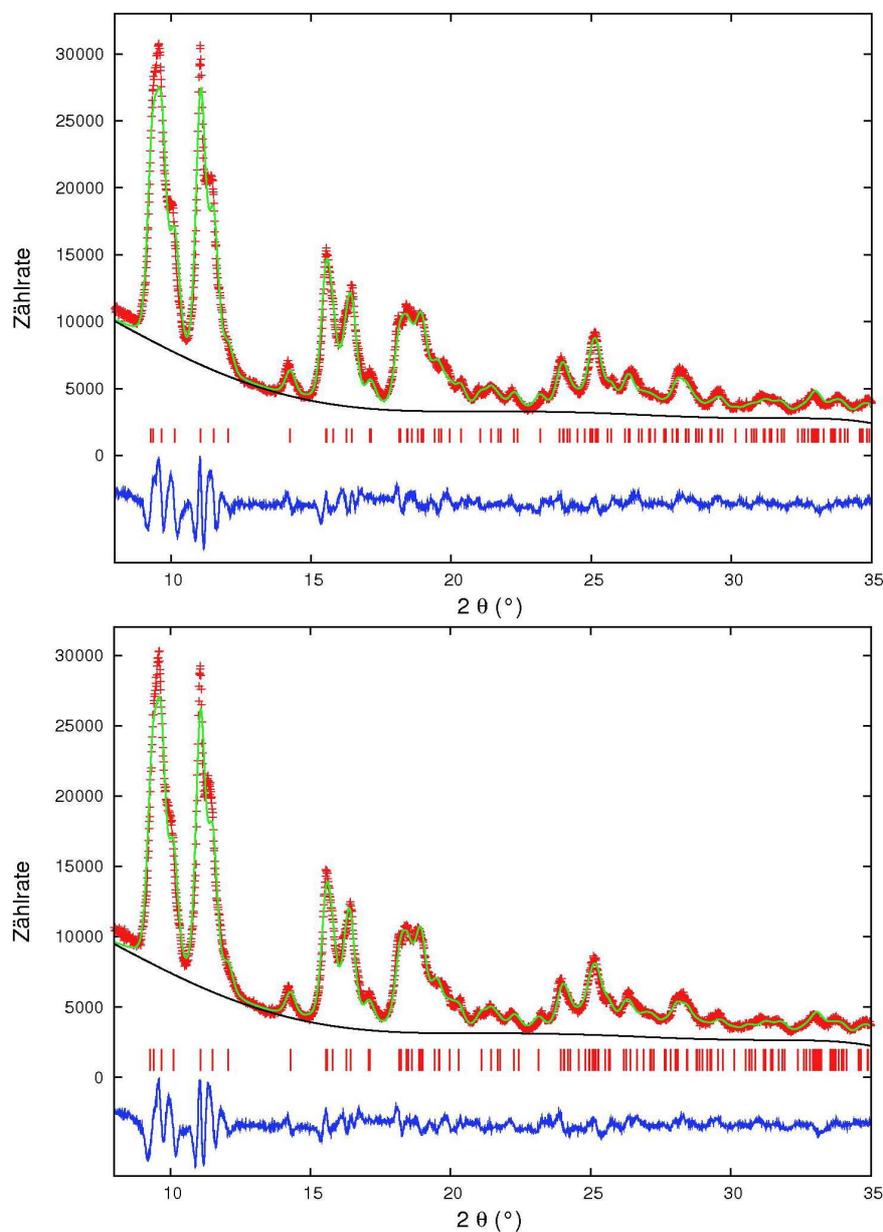
$\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.36: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ bei $T = 298\text{ K}$ und 393 K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055\text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie) die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC_2 -Typ (rot)).

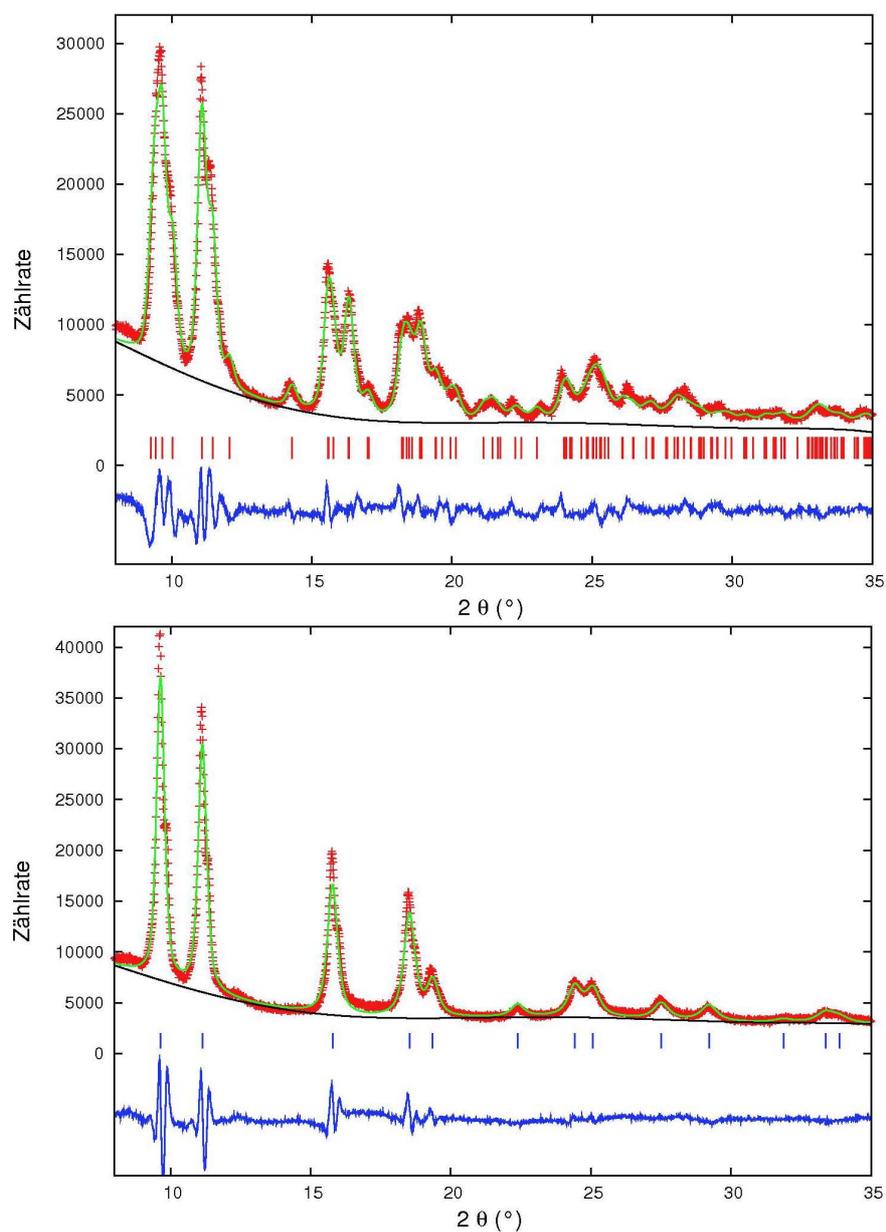


Abbildung A.37: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ bei $T = 513 \text{ K}$ und 663 K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie) die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -IV-Typ (blau)).

Tabelle A.53: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ bei 298 K			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (\AA)	0,59055		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	19		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0577		
wR_p	0,0703		
Raumgruppe, Z	C 2/c, 2		
a (\AA)	7,020(2)		
b (\AA)	4,3620(9)		
c (\AA)	7,588(2)		
β ($^\circ$)	107,71(2)		
V (\AA^3)	221,36(6)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Eu (0,20 / 0,80)	0	0,1852	0,25
C (1,00)	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Eu	0,01(fix)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	123		
R_b	0,0295		

Tabelle A.54: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ bei $T = 393 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ bei 393 K			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (\AA)	0,59055		
Messtemperatur (K)	393		
Verfeinerte Parameter	21		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0564		
wR_p	0,0694		
Raumgruppe, Z	C 2/c, 2		
a (\AA)	7,041(2)		
b (\AA)	4,354(1)		
c (\AA)	7,570(2)		
β ($^\circ$)	107,81(2)		
V (\AA^3)	220,99(6)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Eu (0,20 / 0,80)	0	0,1852	0,25
C (1,00)	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Eu	0,008(1)		
C	0,050(7)		
Anzahl der Reflexe	123		
R_b	0,0259		

Tabelle A.55: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ bei $T = 513 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ bei 513 K			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (\AA)	0,59055		
Messtemperatur (K)	513		
Verfeinerte Parameter	21		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0564		
wR_p	0,0700		
Raumgruppe, Z	C 2/c, 2		
a (\AA)	7,099(2)		
b (\AA)	4,351(2)		
c (\AA)	7,557(2)		
β ($^\circ$)	107,98(2)		
V (\AA^3)	222,00(6)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Eu (0,20 / 0,80)	0	0,1852	0,25
C (1,00)	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Yb / Eu	0,012(1)		
C	0,054(7)		
Anzahl der Reflexe	126		
R_b	0,0248		

Tabelle A.56: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ bei $T = 663$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ bei 663 K			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (Å)	0,59055		
Messtemperatur (K)	663		
Verfeinerte Parameter	18		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0807		
wR_p	0,1109		
Raumgruppe, Z	Fm $\bar{3}$ m, 4		
a (Å)	6,0839(5)		
V (Å ³)	225,19(6)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Eu (0,20 / 0,80)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Eu	0,034(1)		
C	0,025(9)		
Anzahl der Reflexe	15		
R_b	0,0382		

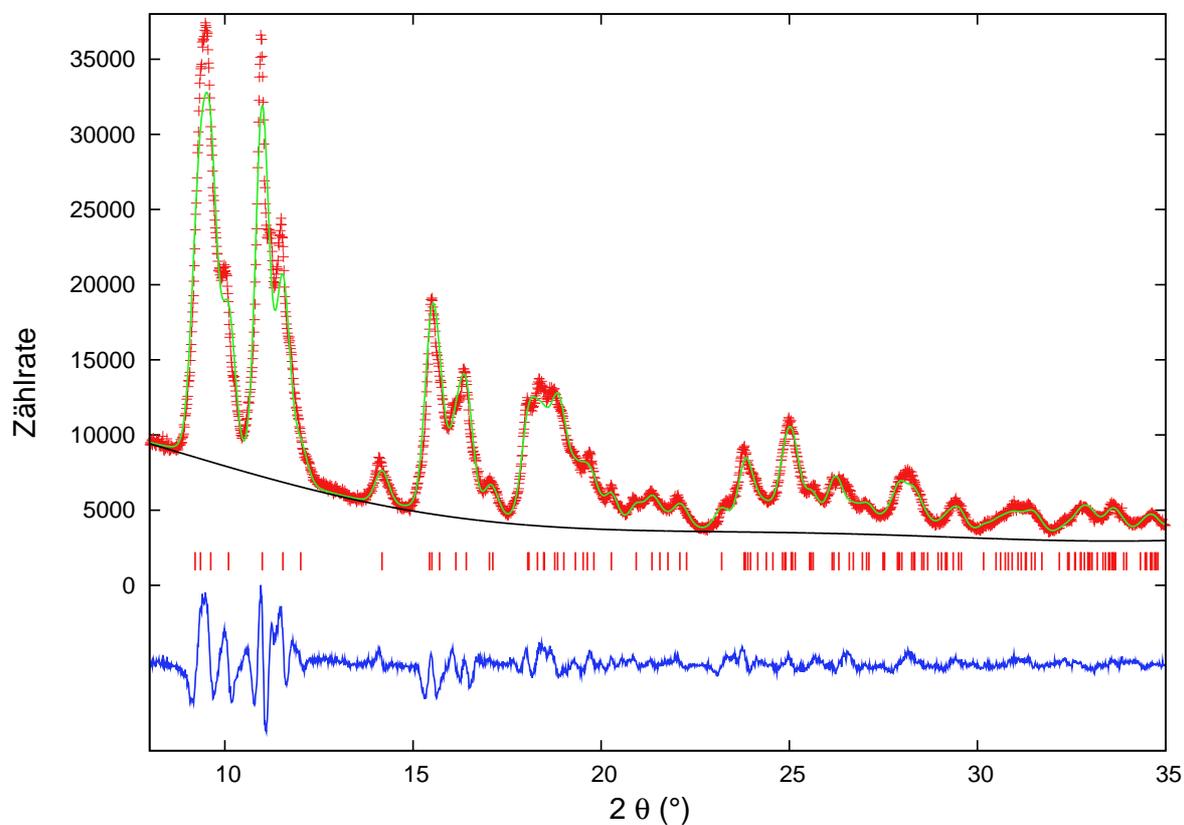
Yb_{0,10}Eu_{0,90}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.38: Rietveld-Verfeinerung von Yb_{0,10}Eu_{0,90}C₂ bei T = 298 K (PDIFF/ANKA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,59055 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie) die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC₂-Typ (rot)).

Tabelle A.57: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{0,10}\text{Eu}_{0,90}\text{C}_2$ bei $T = 298$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, ANKA).

$\text{Yb}_{0,10}\text{Eu}_{0,90}\text{C}_2$			
Instrument	INEL PSD, PDIFF, ANKA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (Å)	0,59055		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	19		
Verfeinerter Bereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0621		
wR_p	0,0795		
Raumgruppe, Z	C 2/c, 2		
a (Å)	7,031(2)		
b (Å)	4,3970(9)		
c (Å)	7,590(2)		
β (°)	107,34(2)		
V (Å ³)	223,98(6)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Yb / Eu (0,10 / 0,90)	0	0,1852	0,25
C (1,00)	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)			
Yb / Eu	0,01(fix)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	124		
R_b	0,0227		

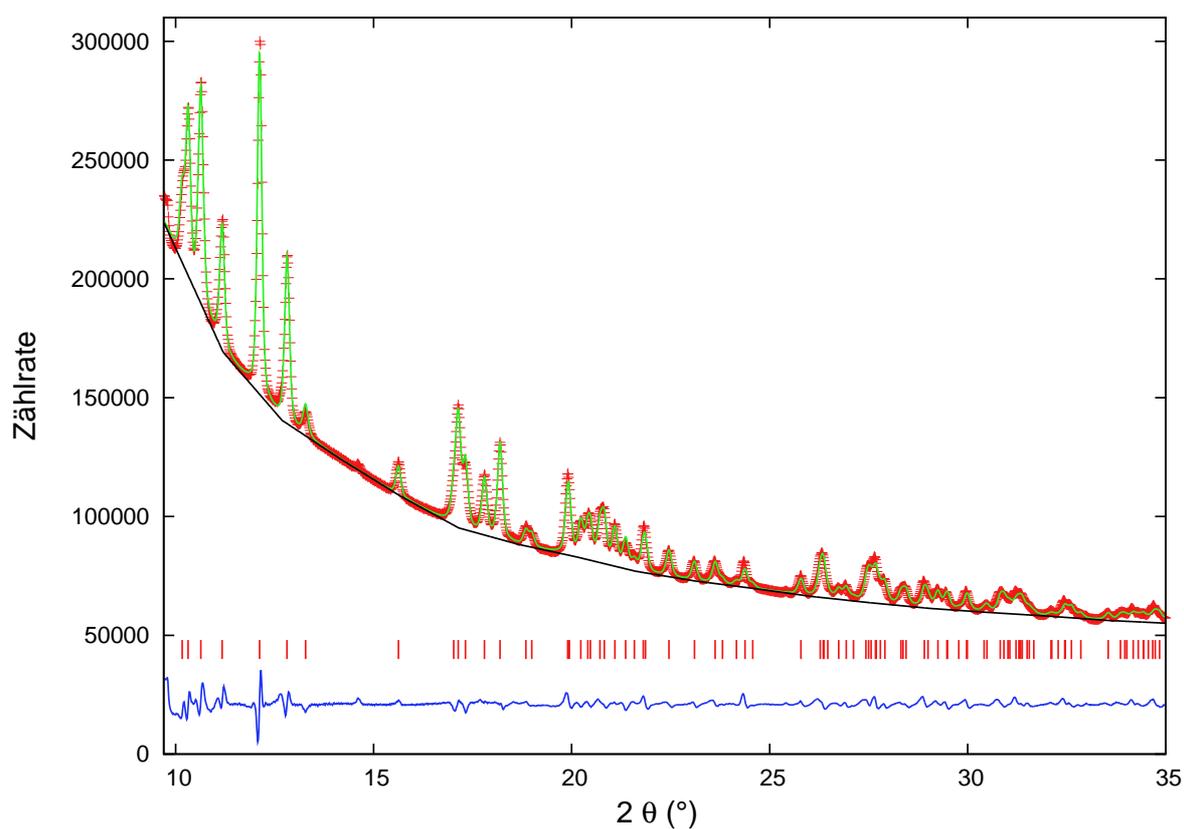
A.5 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ $\text{Eu}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.39: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Eu}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (BL 9/DELTA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,65255 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC_2 -Typ (rot)).

Tabelle A.58: Kristallographische Daten von $\text{Eu}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, DELTA).

$\text{Eu}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$			
Instrument	MAR 345 Flächendetektor, BL 9, DELTA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (Å)	0,65255		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	26		
Verfeinerter Bereich	$9,7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0146		
wR_p	0,0237		
Raumgruppe, Z	C 2/c, 4		
a (Å)	7,0070(4)		
b (Å)	4,4086(3)		
c (Å)	7,5892(4)		
β (°)	106,970(5)		
V (Å ³)	224,23(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Eu / Sr (0,90 / 0,10)	0	0,1842(4)	0,25
C (1,00)	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)			
Eu / Sr	0,0048(9)		
C	0,04(fix)		
Anzahl der Reflexe	92		
R_b	0,0289		

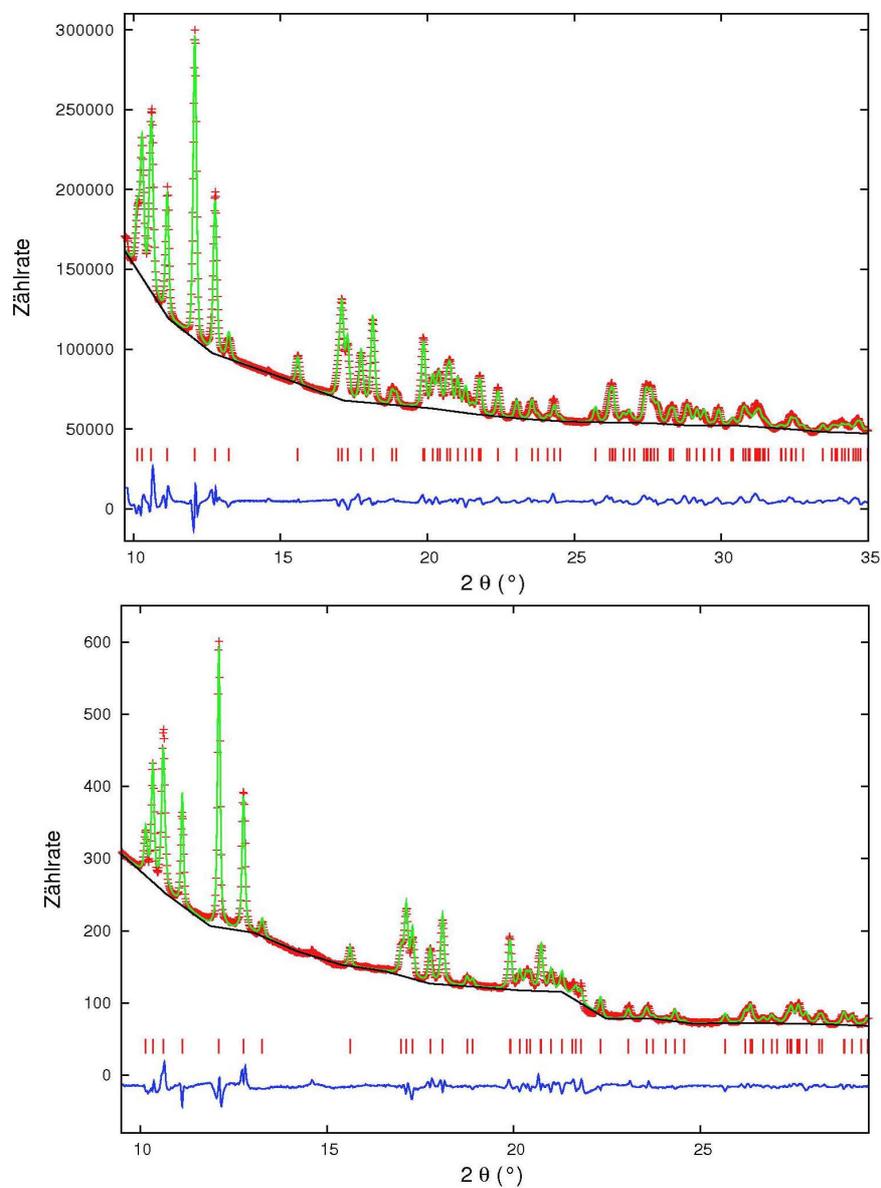
$\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.40: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$ bei $T = 298\text{ K}$ und 425 K (BL 9/DELTA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,65255\text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC_2 -Typ (rot)).

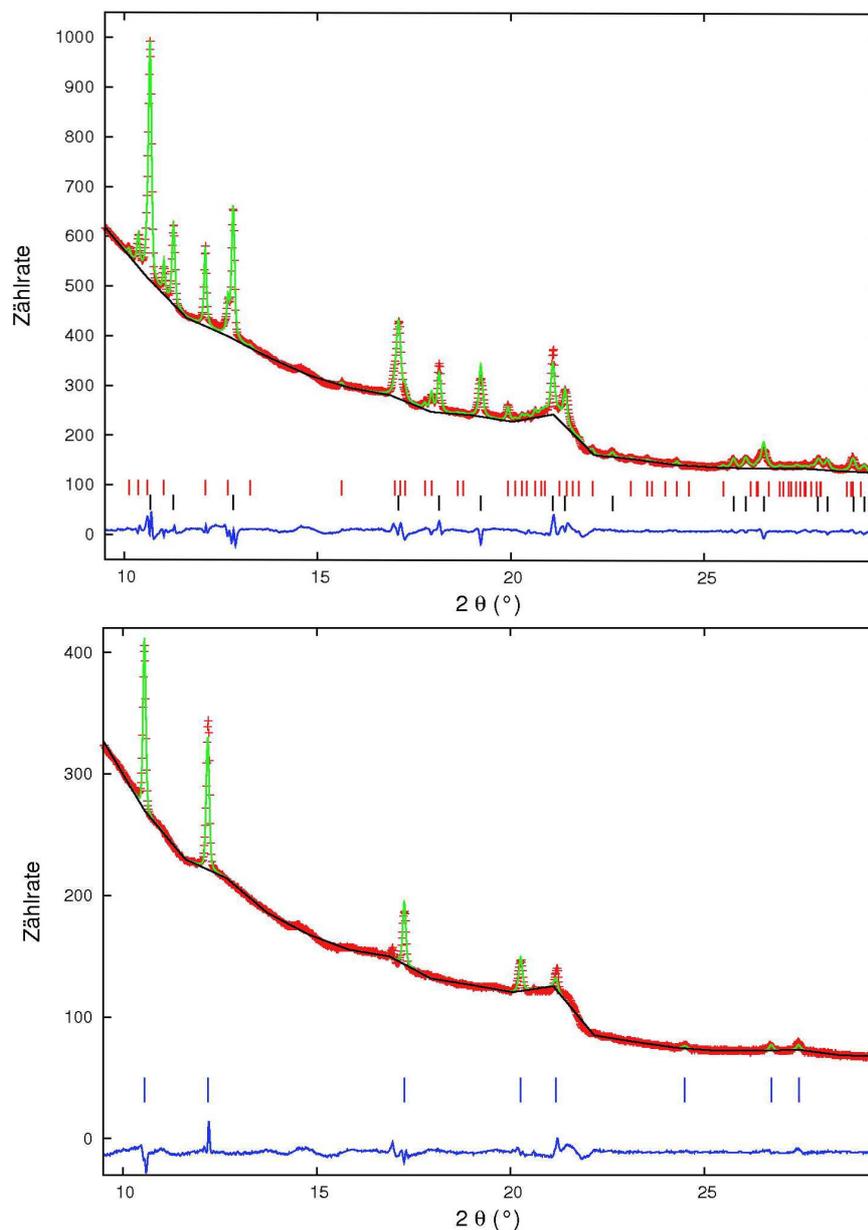


Abbildung A.41: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$ bei $T = 576 \text{ K}$ und 727 K (BL 9/DELTA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,65255 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC_2 -Typ (rot), CaC_2 -Typ (schwarz) und $\text{CaC}_2\text{-IV}$ -Typ (blau)).

Tabelle A.59: Kristallographische Daten von $\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, DELTA).

$\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$ bei 298 K			
Instrument	MAR 345 Flächendetektor, BL 9, DELTA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (Å)	0,65255		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	26		
Verfeinerter Bereich	$9,7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0225		
wR_p	0,0329		
Raumgruppe, Z	C 2/c, 4		
a (Å)	7,0243(4)		
b (Å)	4,4211(3)		
c (Å)	7,6062(4)		
β (°)	107,014(4)		
V (Å ³)	225,88(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Eu / Sr (0,75 / 0,25)	0	0,1834(4)	0,25
C (1,00)	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)			
Eu / Sr	0,01(fix)		
C	0,04(fix)		
Anzahl der Reflexe	92		
R_b	0,0430		

Tabelle A.60: Kristallographische Daten von $\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$ bei $T = 425$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, DELTA).

$\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$ bei 425 K			
Instrument	MAR 345 Flächendetektor, BL 9, DELTA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (Å)	0,65255		
Messtemperatur (K)	425		
Verfeinerte Parameter	27		
Verfeinerter Bereich	$9,5^\circ \leq 2\theta \leq 29,5^\circ$		
R_p	0,0269		
wR_p	0,0378		
Raumgruppe, Z	C 2/c, 4		
a (Å)	7,0660(4)		
b (Å)	4,428(3)		
c (Å)	7,6063(4)		
β (°)	107,109(5)		
V (Å ³)	227,43(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Eu / Sr (0,75 / 0,25)	0	0,1884(6)	0,25
C (1,00)	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)			
Eu / Sr	0,023(2)		
C	0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	57		
R_b	0,0401		

Tabelle A.61: Kristallographische Daten von $\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$ bei $T = 576$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, DELTA).

$\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$ bei 576 K						
Instrument	MAR 345 Flächendetektor, BL 9, DELTA					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,65255					
Messtemperatur (K)	576					
Verfeinerte Parameter	35					
Verfeinerter Bereich	$9,5^\circ \leq 2\theta \leq 29,5^\circ$					
R_p	0,0192					
wR_p	0,0296					
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2			C 2/c, 4		
a (Å)	4,1464(2)			7,139(1)		
b (Å)	—			4,4261(8)		
c (Å)	6,6643(4)			7,595(2)		
β (°)	—			107,35(2)		
V (Å ³)	114,575(9)			229,09(5)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Eu / Sr (0,75 / 0,25)	0	0	0	0	0,204(3)	0,25
C (1,00)	0	0	0,40	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)						
Eu / Sr	0,030(6)			0,020(2)		
C	0,025(fix)			0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	16			57		
R_b	0,0323			0,0913		
Gewichtsanteil (%)	33,7(8)			66,3(3)		

Tabelle A.62: Kristallographische Daten von $\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$ bei $T = 727 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, DELTA).

$\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$ bei 727 K			
Instrument	MAR 345 Flächendetektor, BL 9, DELTA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (\AA)	0,65255		
Messtemperatur (K)	727		
Verfeinerte Parameter	27		
Verfeinerter Bereich	$9,5^\circ \leq 2\theta \leq 29,5^\circ$		
R_p	0,0212		
wR_p	0,0354		
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$, 4		
a (\AA)	6,1639(2)		
V (\AA^3)	234,19(3)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Eu / Sr (0,75 / 0,25)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Eu / Sr	0,116(4)		
C	0,1(fix)		
Anzahl der Reflexe	8		
R_b	0,0614		

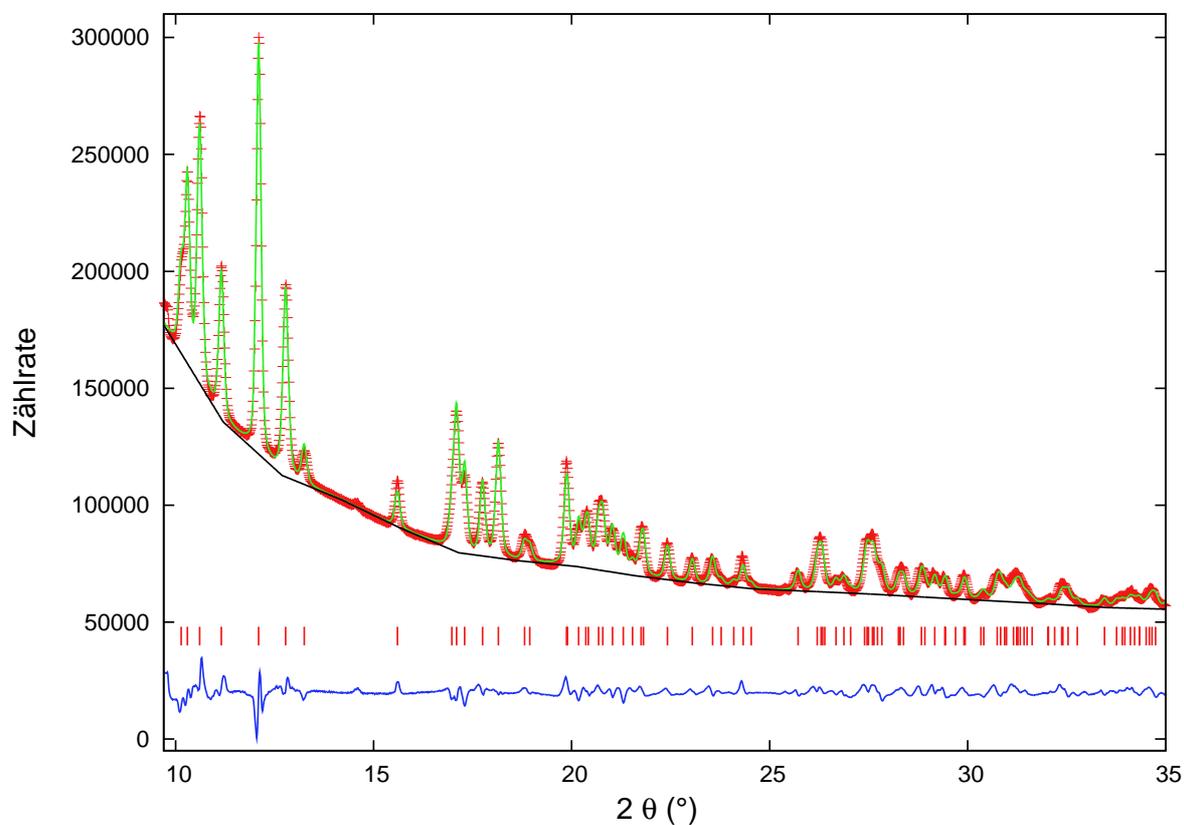
Eu_{0,67}Sr_{0,33}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.42: Rietveld-Verfeinerung von Eu_{0,67}Sr_{0,33}C₂ bei T = 298 K (BL 9/DELTA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,65255 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC₂-Typ (rot)).

Tabelle A.63: Kristallographische Daten von $\text{Eu}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, DELTA).

$\text{Eu}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{C}_2$			
Instrument	MAR 345 Flächendetektor, BL 9, DELTA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (Å)	0,65255		
Messtemperatur (K)	298		
Verfeinerte Parameter	26		
Verfeinerter Bereich	$9,7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		
R_p	0,0193		
wR_p	0,0288		
Raumgruppe, Z	C2/c, 4		
a (Å)	7,0228(4)		
b (Å)	4,4209(3)		
c (Å)	7,6057(5)		
β (°)	107,063(5)		
V (Å ³)	225,74(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Eu / Sr (0,67 / 0,33)	0	0,1844(4)	0,25
C (1,00)	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)			
Eu / Sr	0,01(fix)		
C	0,04(fix)		
Anzahl der Reflexe	92		
R_b	0,0391		

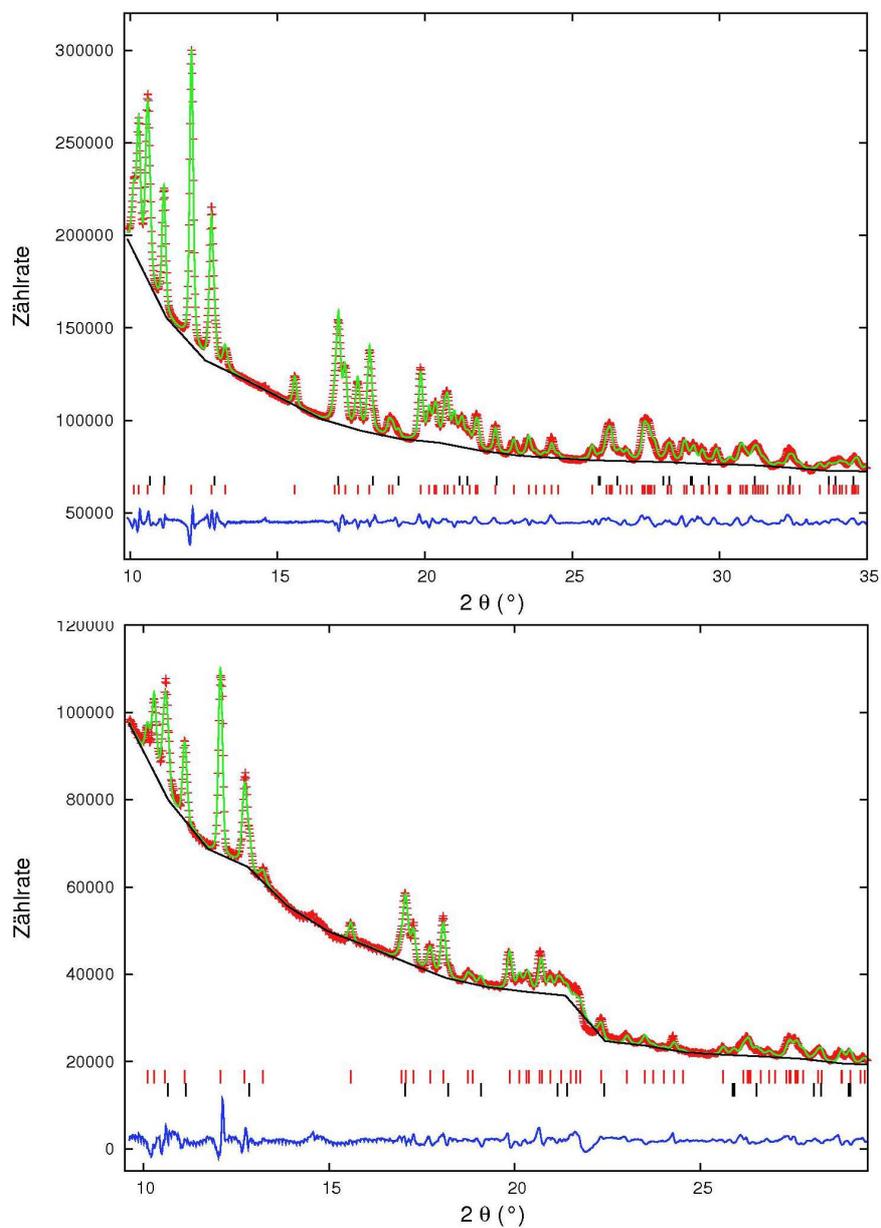
Eu_{0,50}Sr_{0,50}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.43: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei $T = 298\text{ K}$ und 425 K (BL 9/DELTA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,65255\text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC_2 -Typ (rot) und CaC_2 -Typ (schwarz)).

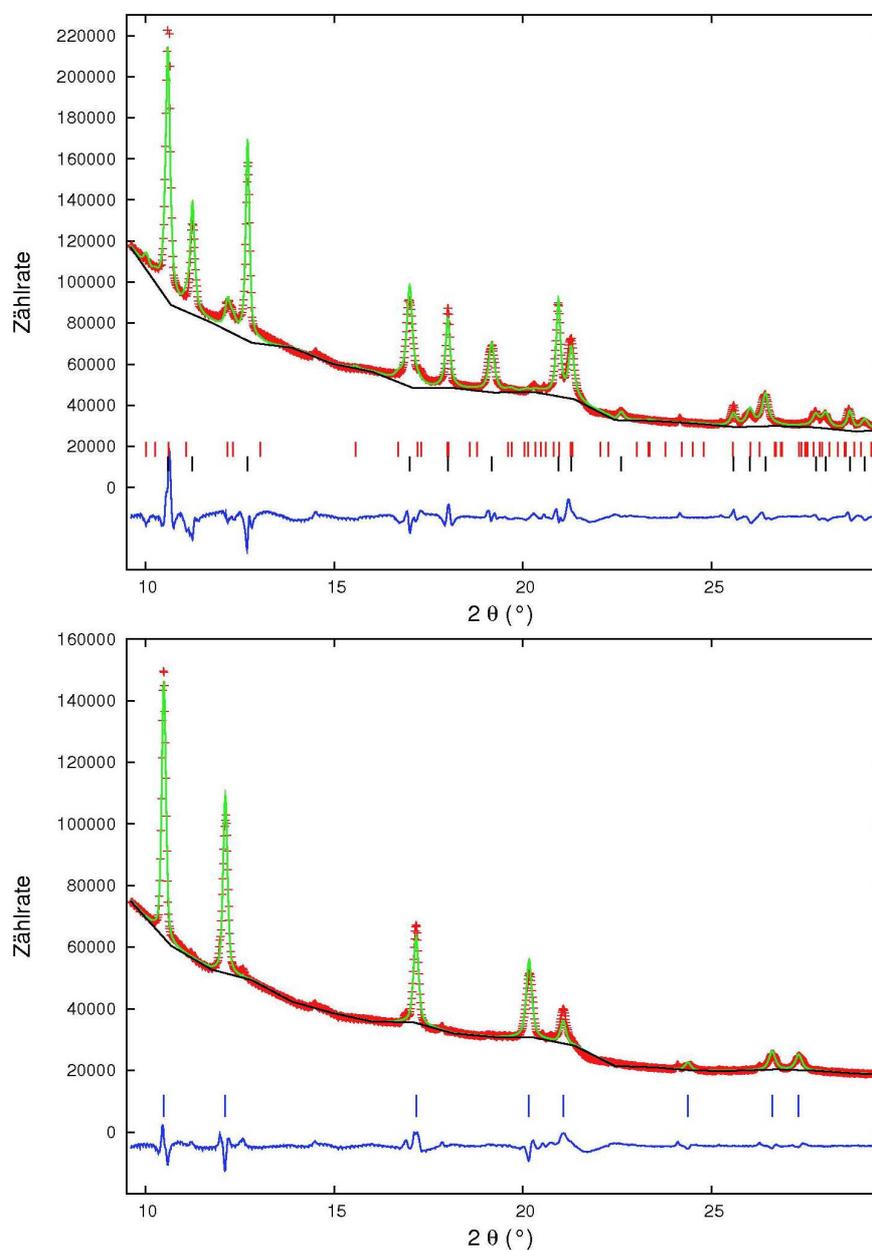


Abbildung A.44: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei $T = 651$ K und 727 K (BL 9/DELTA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,65255$ Å). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC_2 -Typ (rot), CaC_2 -Typ (schwarz) und CaC_2 -IV-Typ (blau)).

Tabelle A.64: Kristallographische Daten von $\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, DELTA).

$\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei 298 K						
Instrument	MAR 345 Flächendetektor, BL 9, DELTA					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,65255					
Messtemperatur (K)	298					
Verfeinerte Parameter	30					
Verfeinerter Bereich	$9,7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$					
R_p	0,0132					
wR_p	0,0195					
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2			C 2/c, 4		
a (Å)	4,1169(9)			7,0313(4)		
b (Å)	—			4,4274(3)		
c (Å)	6,711(3)			7,6129(4)		
β (°)	—			107,122(5)		
V (Å ³)	113,74(5)			226,49(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Eu / Sr (0,50 / 0,50)	0	0	0	0	0,184	0,25
C (1,00)	0	0	0,40	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)						
Eu / Sr	0,01(fix)			0,01(3)		
C	0,04(fix)			0,04(fix)		
Anzahl der Reflexe	22			93		
R_b	0,0396			0,0360		
Gewichtsanteil (%)	5,9(2)			94,05(4)		

Tabelle A.65: Kristallographische Daten von $\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei $T = 425 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, DELTA).

$\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei 425 K						
Instrument	MAR 345 Flächendetektor, BL 9, DELTA					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,65255					
Messtemperatur (K)	425					
Verfeinerte Parameter	33					
Verfeinerter Bereich	$9,5^\circ \leq 2\theta \leq 29,5^\circ$					
R_p	0,0194					
wR_p	0,0311					
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2			C 2/c, 4		
a (Å)	4,123(2)			7,0571(8)		
b (Å)	—			4,4278(6)		
c (Å)	6,717(3)			7,6135(9)		
β (°)	—			107,186(9)		
V (Å ³)	114,16(6)			227,28(4)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Eu / Sr (0,50 / 0,50)	0	0	0	0	0,184	0,25
C (1,00)	0	0	0,40	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)						
Eu / Sr	0,01(fix)			0,014(3)		
C	0,04(fix)			0,03(2)		
Anzahl der Reflexe	17			66		
R_b	0,0578			0,0542		
Gewichtsanteil (%)	10,3(4)			89,7(2)		

Tabelle A.66: Kristallographische Daten von $\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei $T = 651 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, DELTA).

$\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei 651 K						
Instrument	MAR 345 Flächendetektor, BL 9, DELTA					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,65255					
Messtemperatur (K)	651					
Verfeinerte Parameter	35					
Verfeinerter Bereich	$9,5^\circ \leq 2\theta \leq 29,5^\circ$					
R_p	0,0398					
wR_p	0,0680					
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2			C 2/c, 4		
a (Å)	4,1689(2)			7,141(8)		
b (Å)	—			4,3360(5)		
c (Å)	6,6591(7)			7,887(9)		
β (°)	—			108,79(8)		
V (Å ³)	115,73(2)			231,2(3)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Eu / Sr (0,50 / 0,50)	0	0	0	0	0,184	0,25
C (1,00)	0	0	0,40	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)						
Eu / Sr	0,018(2)			0,05(3)		
C	0,03(fix)			0,03(fix)		
Anzahl der Reflexe	18			68		
R_b	0,0304			0,0834		
Gewichtsanteil (%)	81,8(2)			18(2)		

Tabelle A.67: Kristallographische Daten von $\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei $T = 727 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, DELTA).

$\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$ bei 727 K			
Instrument	MAR 345 Flächendetektor, BL 9, DELTA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (\AA)	0,65255		
Messtemperatur (K)	727		
Verfeinerte Parameter	30		
Verfeinerter Bereich	$9,5^\circ \leq 2\theta \leq 29,5^\circ$		
R_p	0,0343		
wR_p	0,0466		
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$, 4		
a (\AA)	6,1819(2)		
V (\AA^3)	236,25(3)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Eu / Sr (0,50 / 0,50)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (\AA^2)			
Eu / Sr	0,060(2)		
C	0,37(2)		
Anzahl der Reflexe	9		
R_b	0,0236		

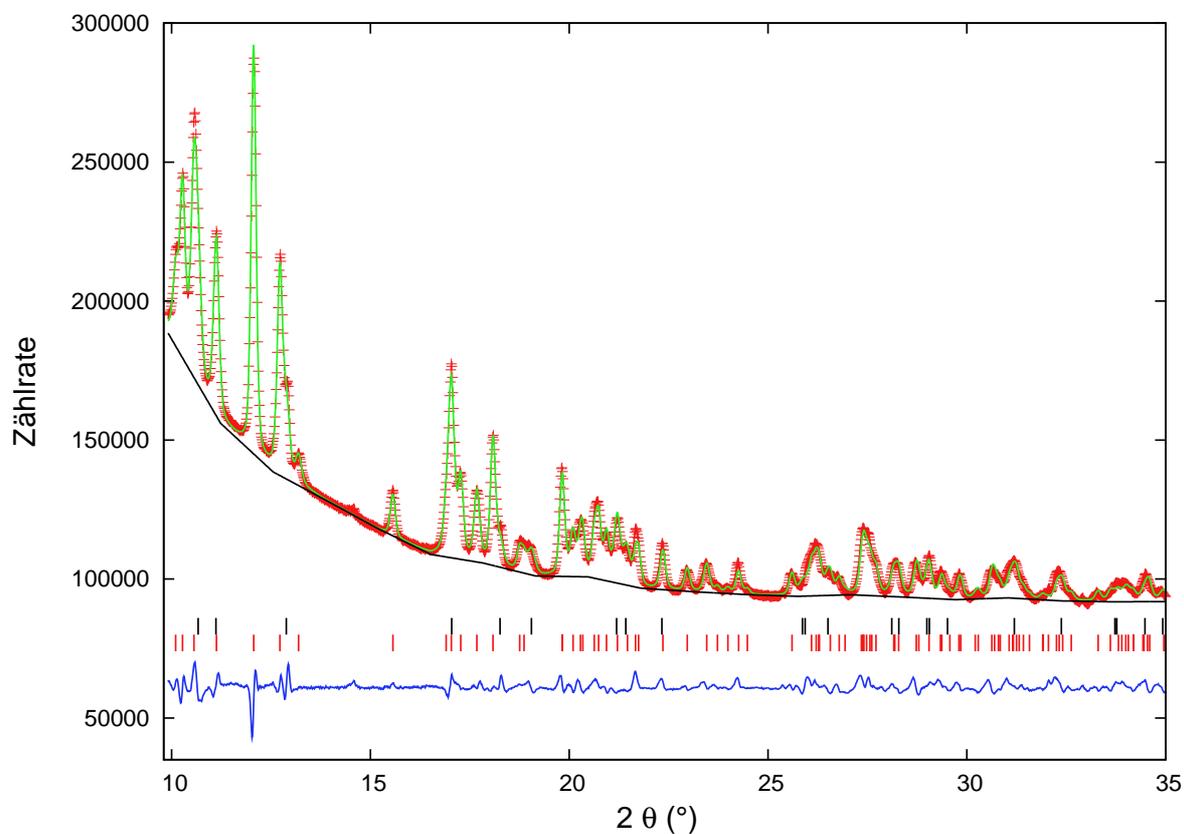
Eu_{0,33}Sr_{0,67}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.45: Rietveld-Verfeinerung von Eu_{0,33}Sr_{0,67}C₂ bei T = 298 K (BL 9/DELTA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,65255 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC₂-Typ (rot), CaC₂-Typ (schwarz)).

Tabelle A.68: Kristallographische Daten von $\text{Eu}_{0,33}\text{Sr}_{0,67}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, DELTA).

$\text{Eu}_{0,33}\text{Sr}_{0,67}\text{C}_2$						
Instrument	MAR 345 Flächendetektor, BL 9, DELTA					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,65255					
Messtemperatur (K)	298					
Verfeinerte Parameter	32					
Verfeinerter Bereich	$9,7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$					
R_p	0,0135					
wR_p	0,0223					
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2			C 2/c, 4		
a (Å)	4,1131(7)			7,0479(4)		
b (Å)	—			4,4395(3)		
c (Å)	6,740(2)			7,6309(5)		
β (°)	—			107,219(5)		
V (Å ³)	114,02(4)			228,06(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Eu / Sr (0,33 / 0,67)	0	0	0	0	0,184	0,25
C (1,00)	0	0	0,40	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)						
Eu / Sr	0,022(4)			0,01(fix)		
C	0,04(fix)			0,04(fix)		
Anzahl der Reflexe	23			93		
R_b	0,0267			0,0399		
Gewichtsanteil (%)	16,4(4)			83,6(2)		

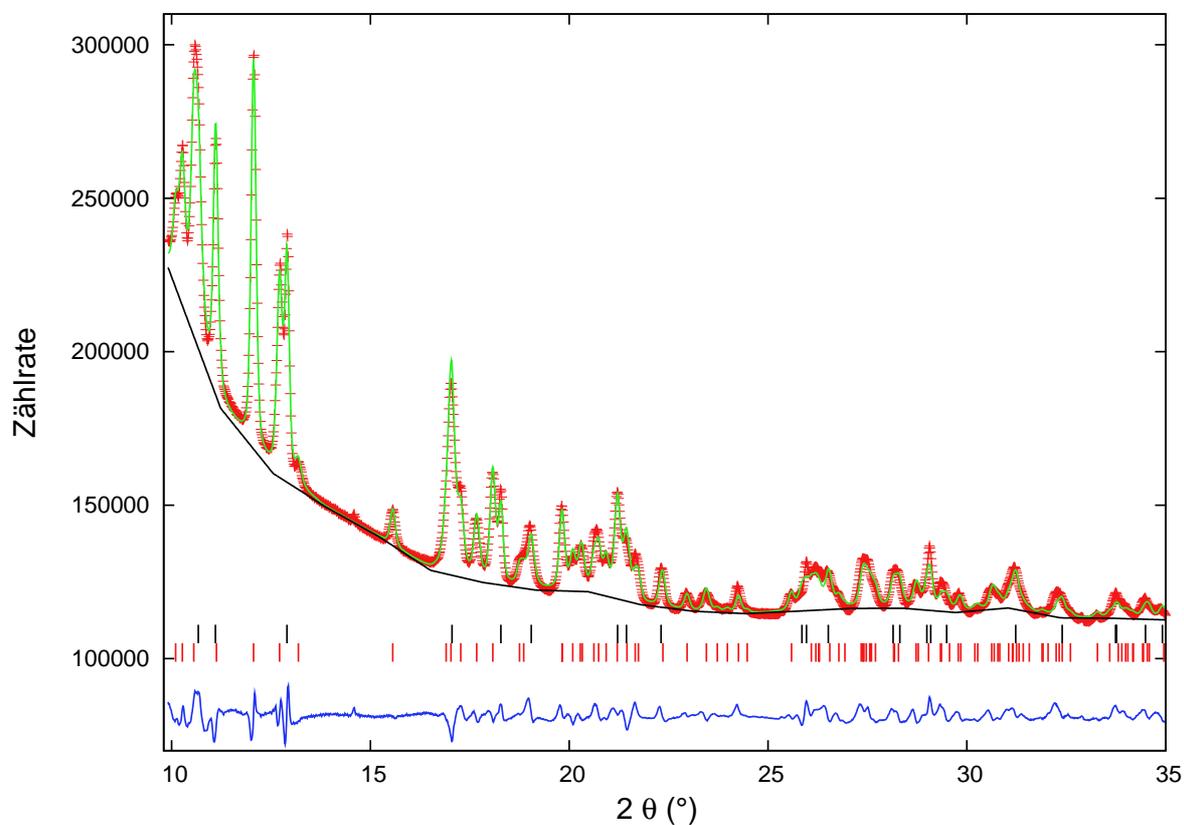
Eu_{0,25}Sr_{0,75}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.46: Rietveld-Verfeinerung von Eu_{0,25}Sr_{0,75}C₂ bei T = 298 K (BL 9/DELTA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,65255 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC₂-Typ (rot), CaC₂-Typ (schwarz)).

Tabelle A.69: Kristallographische Daten von $\text{Eu}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, DELTA).

$\text{Eu}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{C}_2$						
Instrument	MAR 345 Flächendetektor, BL 9, DELTA					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,65255					
Messtemperatur (K)	298					
Verfeinerte Parameter	33					
Verfeinerter Bereich	$9,7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$					
R_p	0,0137					
wR_p	0,0199					
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2			C 2/c, 4		
a (Å)	4,1079(3)			7,0495(6)		
b (Å)	—			4,4403(4)		
c (Å)	6,7458(7)			7,6346(7)		
β (°)	—			107,245(7)		
V (Å ³)	113,84(2)			228,24(3)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Eu / Sr (0,25 / 0,75)	0	0	0	0	0,184	0,25
C (1,00)	0	0	0,40	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)						
Eu / Sr	0,010(2)			0,025(fix)		
C	0,025(fix)			0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	23			93		
R_b	0,0304			0,0594		
Gewichtsanteil (%)	33,5(3)			66,5(4)		

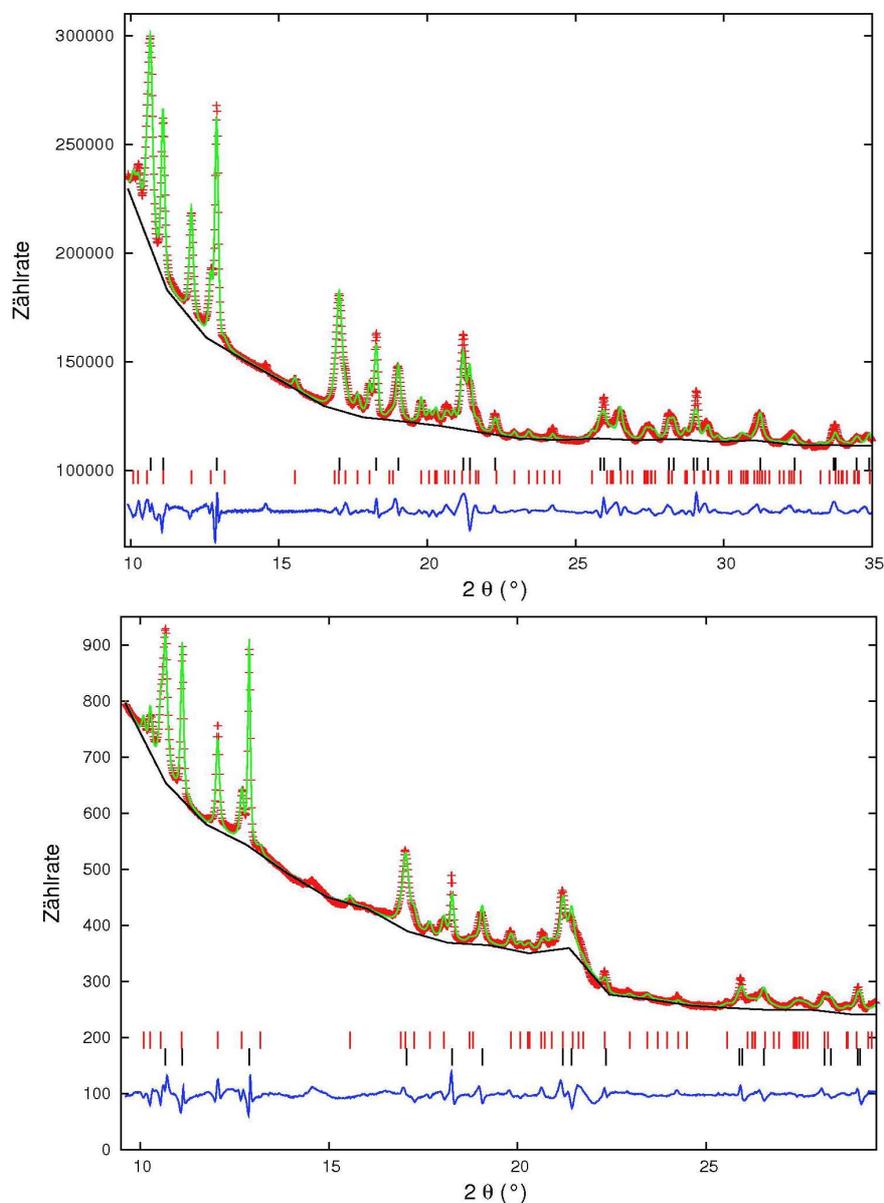
Eu_{0,18}Sr_{0,82}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.47: Rietveld-Verfeinerung von Eu_{0,18}Sr_{0,82}C₂ bei T = 298 K und 425 K (BL 9/DELTA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,65255 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC₂-Typ (rot) und CaC₂-Typ (schwarz)).

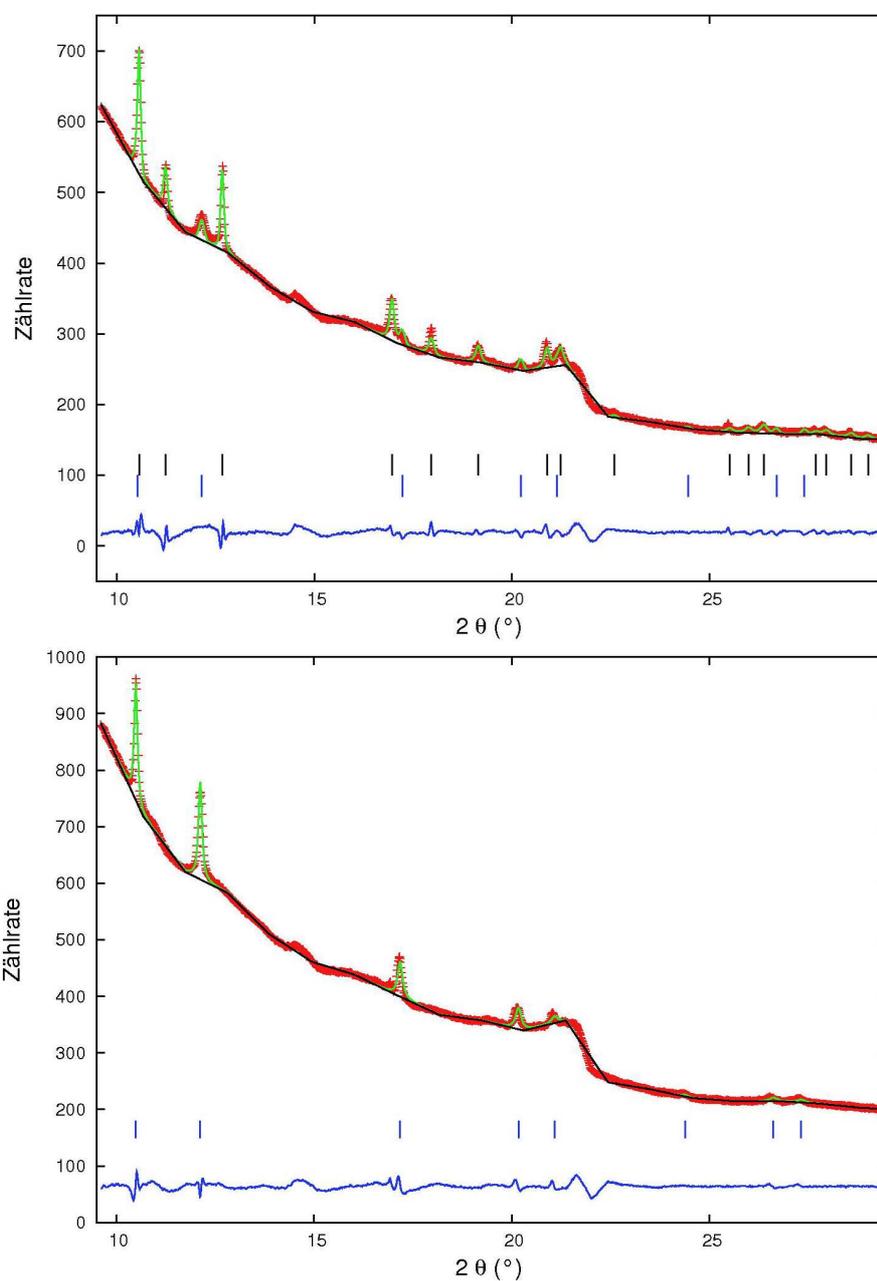


Abbildung A.48: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$ bei $T = 651 \text{ K}$ und 727 K (BL 9/DELTA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,65255 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, CaC_2 -Typ (schwarz) und CaC_2 -IV-Typ (blau)).

Tabelle A.70: Kristallographische Daten von $\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, DELTA).

$\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$ bei 298 K						
Instrument	MAR 345 Flächendetektor, BL 9, DELTA					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,65255					
Messtemperatur (K)	298					
Verfeinerte Parameter	34					
Verfeinerter Bereich	$9,7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$					
R_p	0,0138					
wR_p	0,0227					
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2			C 2/c, 4		
a (Å)	4,1077(2)			7,058(2)		
b (Å)	—			4,444(2)		
c (Å)	6,7511(5)			7,640(2)		
β (°)	—			107,24(2)		
V (Å ³)	113,91(2)			228,87(6)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Eu / Sr (0,18 / 0,82)	0	0	0	0	0,184	0,25
C (1,00)	0	0	0,40	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)						
Eu / Sr	0,005(1)			0,025(fix)		
C	0,068(2)			0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	23			93		
R_b	0,0372			0,0882		
Gewichtsanteil (%)	58,6(3)			41,4(7)		

Tabelle A.71: Kristallographische Daten von $\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$ bei $T = 425$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, DELTA).

$\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$ bei 425 K						
Instrument	MAR 345 Flächendetektor, BL 9, DELTA					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,65255					
Messtemperatur (K)	425					
Verfeinerte Parameter	35					
Verfeinerter Bereich	$9,5^\circ \leq 2\theta \leq 29,5^\circ$					
R_p	0,0173					
wR_p	0,0267					
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2			C 2/c, 4		
a (Å)	4,1109(2)			7,065(2)		
b (Å)	—			4,441(1)		
c (Å)	6,7360(6)			7,634(2)		
β (°)	—			107,30(2)		
V (Å ³)	113,83(2)			228,65(6)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Eu / Sr (0,18 / 0,82)	0	0	0	0	0,184	0,25
C (1,00)	0	0	0,40	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)						
Eu / Sr	0,010(2)			0,011(5)		
C	0,025(fix)			0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	17			66		
R_b	0,0242			0,0547		
Gewichtsanteil (%)	59,1(5)			40,9(9)		

Tabelle A.72: Kristallographische Daten von $\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$ bei $T = 651$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, DELTA).

$\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$ bei 651 K						
Instrument	MAR 345 Flächendetektor, BL 9, DELTA					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,65255					
Messtemperatur (K)	651					
Verfeinerte Parameter	30					
Verfeinerter Bereich	$9,5^\circ \leq 2\theta \leq 29,5^\circ$					
R_p	0,0158					
wR_p	0,0215					
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2			F m $\bar{3}$ m, 4		
a (Å)	4,1805(4)			6,163(2)		
c (Å)	6,665(2)			—		
V (Å ³)	116,49(2)			234,1(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Eu / Sr (0,18 / 0,82)	0	0	0	0	0	0
C (1,00 bzw. 0,25)	0	0	0,40	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (Å²)						
Eu / Sr	0,021(4)			0,025(fix)		
C	0,025(fix)			0,025(fix)		
Anzahl der Reflexe	18			9		
R_b	0,0725			0,1402		
Gewichtsanteil (%)	83,5(4)			16,5(6)		

Tabelle A.73: Kristallographische Daten von $\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$ bei $T = 727$ K (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, DELTA).

$\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$ bei 727 K			
Instrument	MAR 345 Flächendetektor, BL 9, DELTA		
Rechnerprogramm	GSAS		
Wellenlänge (Å)	0,65255		
Messtemperatur (K)	727		
Verfeinerte Parameter	27		
Verfeinerter Bereich	$9,5^\circ \leq 2\theta \leq 29,5^\circ$		
R_p	0,0158		
wR_p	0,0219		
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$, 4		
a (Å)	6,1792(4)		
V (Å ³)	235,94(5)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)			
Eu / Sr (0,18 / 0,82)	0	0	0
C (0,25)	0,441	0,441	0,441
Temperaturfaktoren (Å²)			
Eu / Sr	0,103(6)		
C	0,17(2)		
Anzahl der Reflexe	9		
R_b	0,0374		

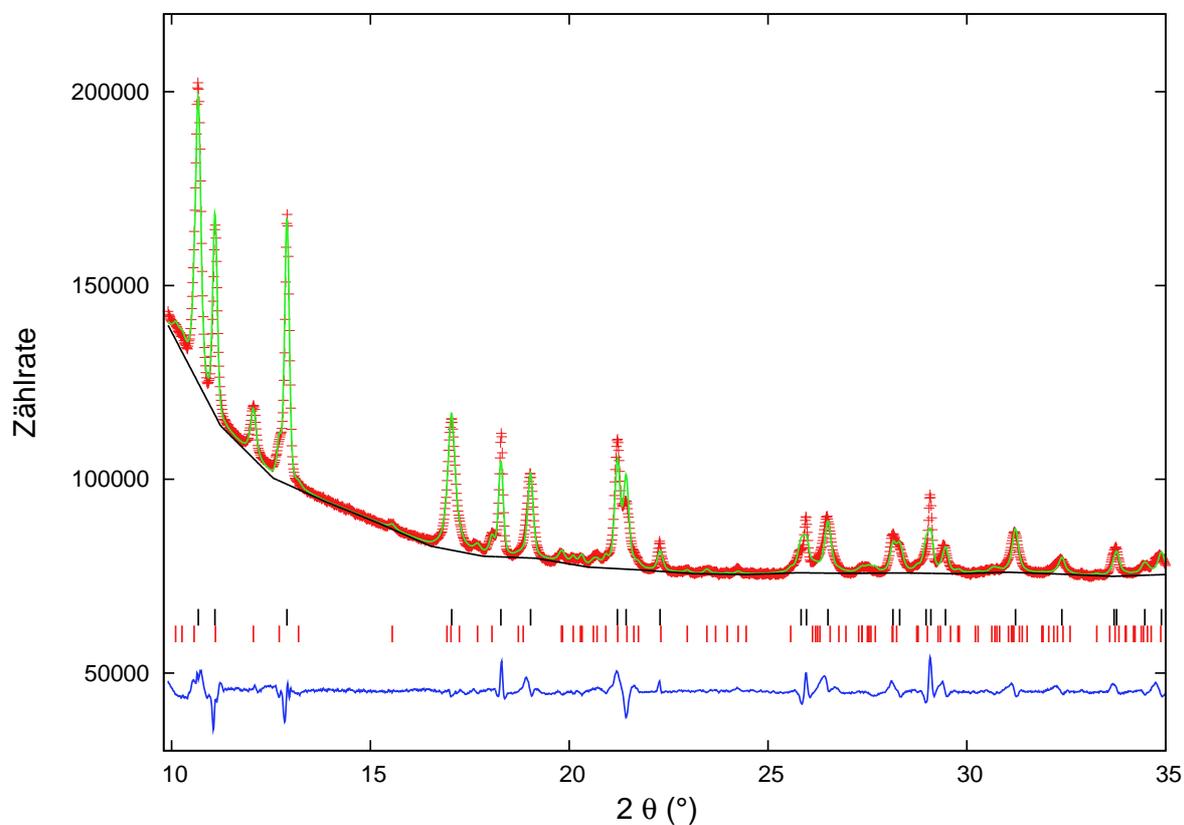
Eu_{0,10}Sr_{0,90}C₂, Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Abbildung A.49: Rietveld-Verfeinerung von Eu_{0,10}Sr_{0,90}C₂ bei T = 298 K (BL 9/DELTA, Synchrotronstrahlung, $\lambda = 0,65255 \text{ \AA}$). Dargestellt sind das gemessene Profil (rote +), das berechnete Profil (grüne Linie), der berechnete Untergrund (schwarze Linie), die Differenzkurve (blaue Linie) sowie die Reflexlagen der enthaltenen Modifikationen (vertikale Striche, ThC₂-Typ (rot), CaC₂-Typ (schwarz)).

Tabelle A.74: Kristallographische Daten von $\text{Eu}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{C}_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Rietveld-Verfeinerung, Synchrotron-Pulverdiffraktion, DELTA).

$\text{Eu}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{C}_2$						
Instrument	MAR 345 Flächendetektor, BL 9, DELTA					
Rechnerprogramm	GSAS					
Wellenlänge (Å)	0,65255					
Messtemperatur (K)	298					
Verfeinerte Parameter	32					
Verfeinerter Bereich	$9,7^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$					
R_p	0,0172					
wR_p	0,0277					
Raumgruppe, Z	I4/m m m, 2			C 2/c, 4		
a (Å)	4,1077(2)			7,062(4)		
b (Å)	—			4,435(3)		
c (Å)	6,7532(5)			7,638(4)		
β (°)	—			107,17(4)		
V (Å ³)	113,95(1)			228,5(2)		
Atomkoordinaten (BF, x, y, z)						
Eu / Sr (0,10 / 0,90)	0	0	0	0	0,184	0,25
C (1,00)	0	0	0,40	0,284	0,145	0,058
Temperaturfaktoren (Å²)						
Eu / Sr	0,01(fix)			0,01(fix)		
C	0,04(fix)			0,04(fix)		
Anzahl der Reflexe	23			93		
R_b	0,0350			0,0825		
Gewichtsanteil (%)	77,9(2)			22,1(9)		

B XANES-Spektren

B.1 YbC₂

YbC₂, HERFD-XANES-Spektren

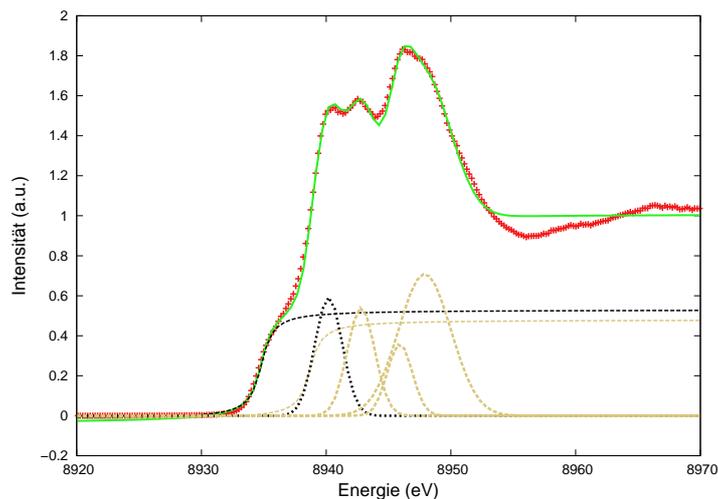


Abbildung B.1: Least-Squares-Anpassung des HERFD-XANES-Spektrums von YbC₂ bei 15 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien, Yb²⁺ (schwarz) und Yb³⁺ (gold)).

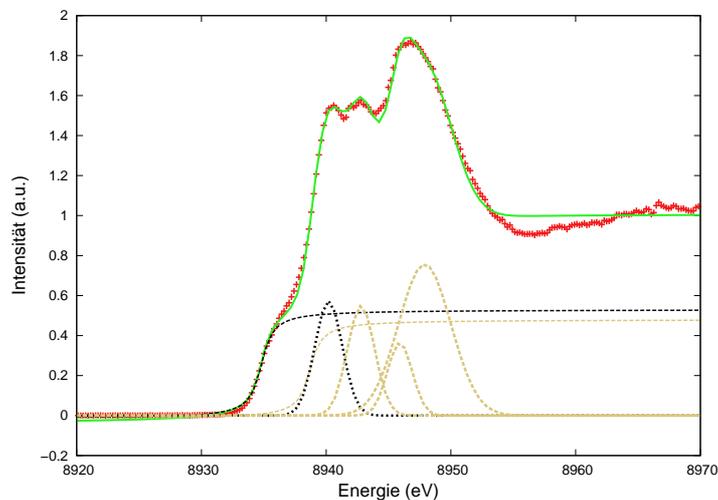


Abbildung B.2: Least-Squares-Anpassung des HERFD-XANES-Spektrums von YbC₂ bei 723 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

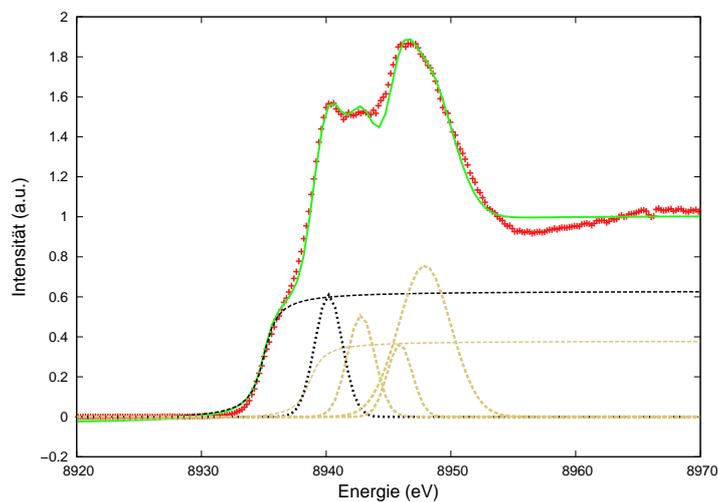


Abbildung B.3: Least-Squares-Anpassung des HERFD-XANES-Spektrums von YbC₂ bei 1123 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

Tabelle B.1: Auswertungsparameter der Least-Squares-Anpassung ausgewählter HERFD-Spektren von YbC_2 bei tiefen und hohen Temperaturen.

T (K)		Funktion	E_{max} (eV)	A (a. u.)	FWHM (eV)	Valenz
15	Kante	atan	8934,8	0,55	0,7	2,79
		atan	8938,7	0,50	0,5	
	Yb^{2+}	gauss	8940,2	1,63	1,1	
		Yb^{3+}	gauss	8942,8	1,49	1,1
	gauss		8945,9	0,90	1,0	
	gauss		8947,9	3,73	2,1	
298	Kante	atan	8935,0	0,55	0,7	2,81
		atan	8938,7	0,50	0,5	
	Yb^{2+}	gauss	8940,2	1,50	1,1	
		Yb^{3+}	gauss	8942,9	1,47	1,1
	gauss		8945,9	0,90	1,0	
	gauss		8947,9	3,88	2,1	
723	Kante	atan	8934,8	0,55	0,7	2,80
		atan	8938,7	0,50	0,5	
	Yb^{2+}	gauss	8940,2	1,58	1,1	
		Yb^{3+}	gauss	8942,8	1,51	1,1
	gauss		8945,9	0,91	1,0	
	gauss		8947,9	3,98	2,1	
1123	Kante	atan	8935,0	0,65	0,7	2,79
		atan	8938,7	0,40	0,5	
	Yb^{2+}	gauss	8940,2	1,68	1,1	
		Yb^{3+}	gauss	8942,8	1,40	1,1
	gauss		8945,9	0,91	1,0	
	gauss		8947,9	3,98	2,1	

B.2 $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$

$\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$, HERFD-XANES-Spektren

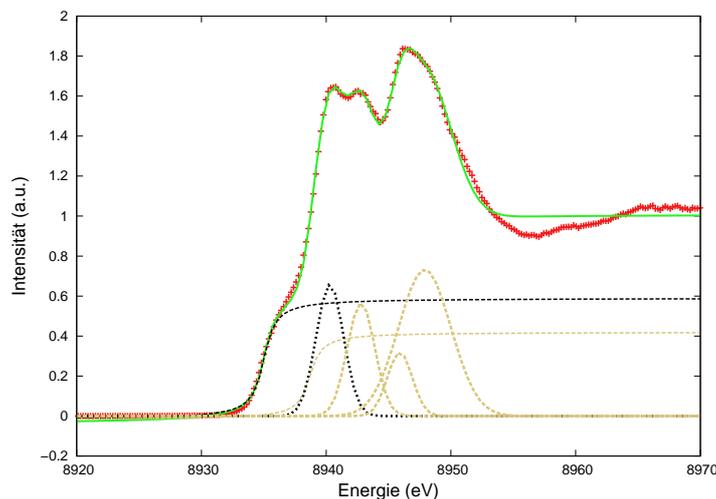


Abbildung B.4: Least-Squares-Anpassung des HERFD-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

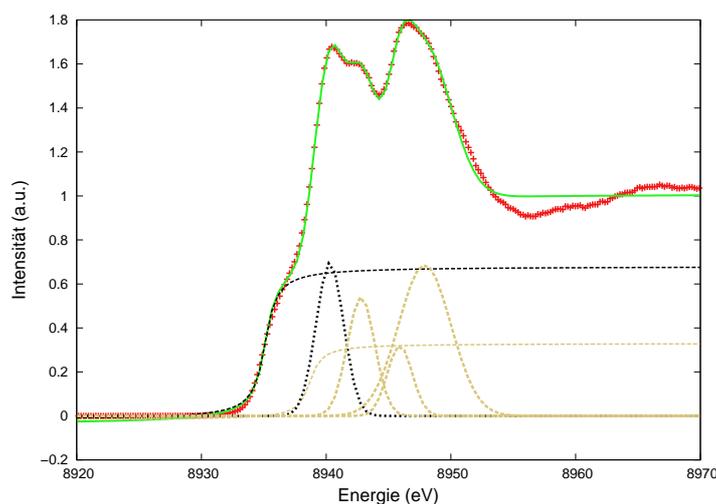


Abbildung B.5: Least-Squares-Anpassung des HERFD-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ bei 523 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

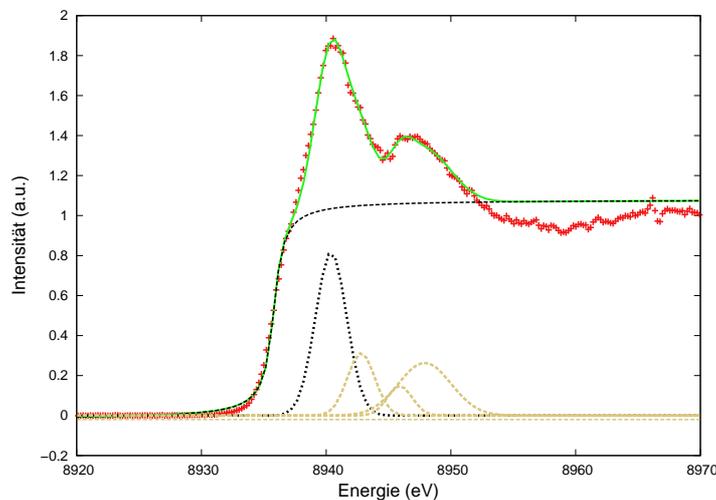


Abbildung B.6: Least-Squares-Anpassung des HERFD-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0.91}\text{Ca}_{0.09}\text{C}_2$ bei 973 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

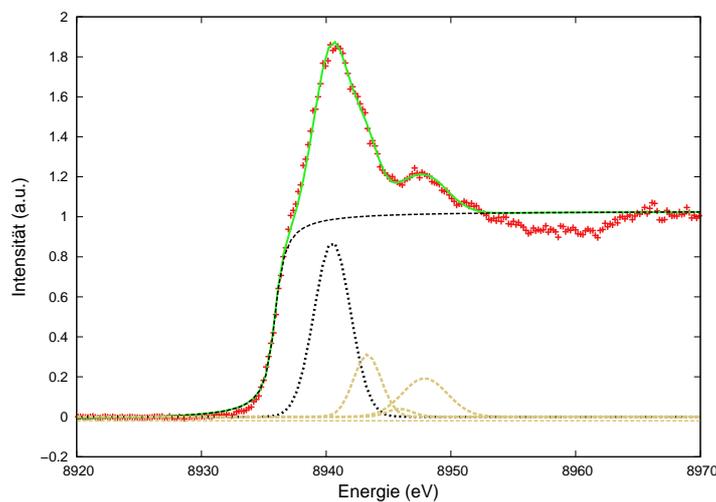


Abbildung B.7: Least-Squares-Anpassung des HERFD-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0.91}\text{Ca}_{0.09}\text{C}_2$ bei 1023 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

Tabelle B.2: Auswertungsparameter der Least-Squares-Anpassung ausgewählter HERFD-Spektren von $\text{Yb}_{0,91}\text{Ca}_{0,09}\text{C}_2$ bei hohen Temperaturen.

T (K)		Funktion	E_{max} (eV)	A (a. u.)	FWHM (eV)	Valenz
298	Kante	atan	8935,0	0,61	0,7	2,77
		atan	8938,7	0,44	0,6	
	Yb^{2+}	gauss	8940,3	1,81	1,1	
		Yb^{3+}	gauss	8942,6	1,56	1,1
	gauss		8945,9	0,80	1,0	
	gauss		8947,9	3,85	2,1	
523	Kante	atan	8935,1	0,70	0,7	2,75
		atan	8938,7	0,35	0,6	
	Yb^{2+}	gauss	8940,3	1,92	1,1	
		Yb^{3+}	gauss	8942,8	1,49	1,1
	gauss		8945,9	0,80	1,0	
	gauss		8947,9	3,61	2,1	
973	Kante	atan	8935,8	1,10	0,9	2,51
	Yb^{2+}	gauss	8940,4	2,56	1,1	
		Yb^{3+}	gauss	8942,8	0,86	
	gauss		8945,9	0,37	1,0	
	gauss		8947,9	1,40	2,1	
1023	Kante	atan	8935,9	1,05	0,6	2,37
	Yb^{2+}	gauss	8940,5	3,18	1,5	
		Yb^{3+}	gauss	8943,3	0,86	
	gauss		8945,9	0,10	1,0	
	gauss		8947,9	0,87	1,8	

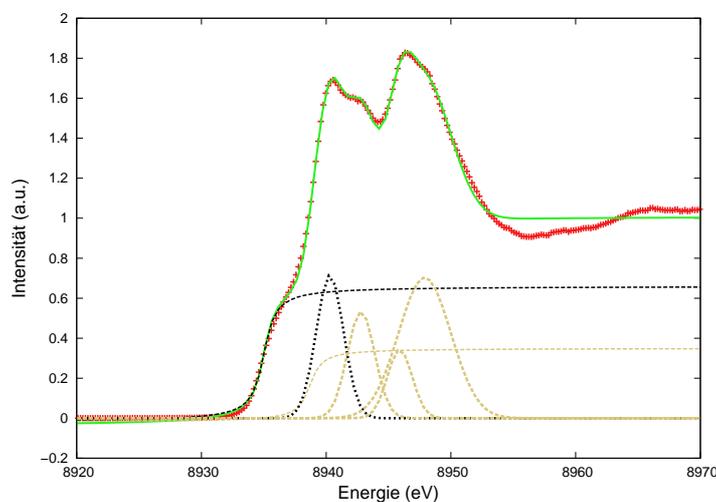
Yb_{0,83}Ca_{0,17}C₂, HERFD-XANES-Spektrum

Abbildung B.8: Least-Squares-Anpassung des HERFD-XANES-Spektrums von Yb_{0,83}Ca_{0,17}C₂ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

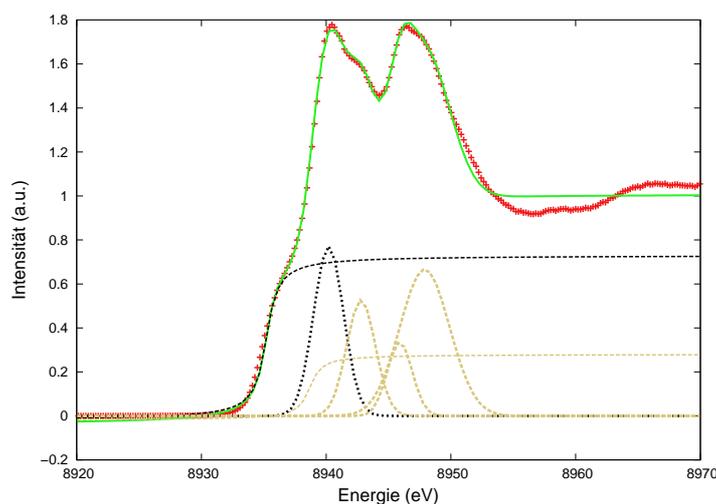
Yb_{0,75}Ca_{0,25}C₂, HERFD-XANES-Spektren

Abbildung B.9: Least-Squares-Anpassung des HERFD-XANES-Spektrums von Yb_{0,75}Ca_{0,25}C₂ bei 120 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

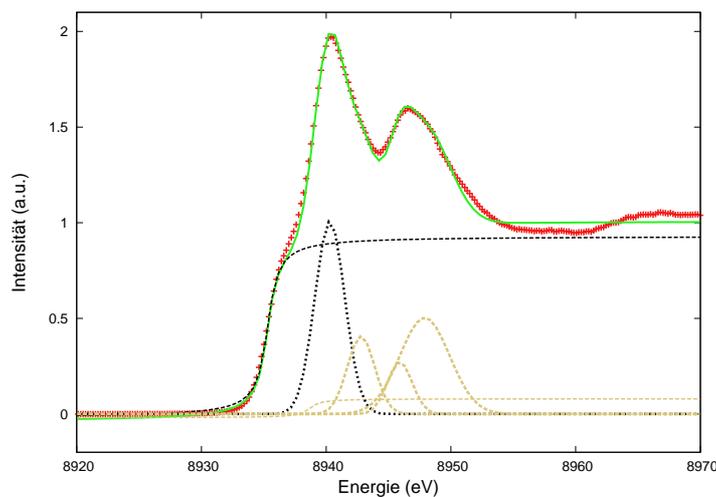


Abbildung B.10: Least-Squares-Anpassung des HERFD-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{C}_2$ bei 473 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

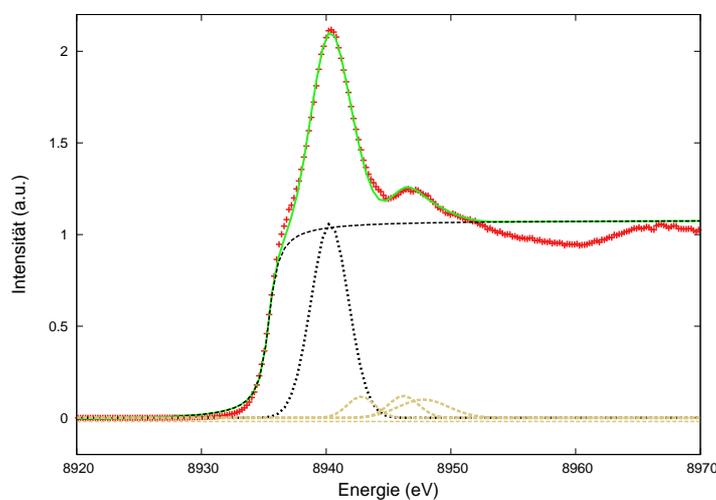


Abbildung B.11: Least-Squares-Anpassung des HERFD-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{C}_2$ bei 673 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

Tabelle B.3: Auswertungsparameter der Least-Squares-Anpassung ausgewählter HERFD-Spektren von $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ bei tiefen und hohen Temperaturen.

T (K)		Funktion	E_{max} (eV)	A (a. u.)	FWHM (eV)	Valenz
120	Kante	atan	8935,2	0,75	0,7	2,71
		atan	8938,7	0,30	0,6	
	Yb^{2+}	gauss	8940,2	2,32	1,2	
		Yb^{3+}	gauss	8942,8	1,52	1,2
	gauss		8945,9	0,84	1,0	
	gauss		8947,9	3,34	2,0	
298	Kante	atan	8935,2	0,85	0,7	2,66
		atan	8938,7	0,20	0,6	
	Yb^{2+}	gauss	8940,3	2,61	1,2	
		Yb^{3+}	gauss	8942,8	1,26	1,1
	gauss		8945,9	0,80	1,0	
	gauss		8947,9	3,05	2,0	
473	Kante	atan	8935,3	0,95	0,7	2,59
		atan	8938,7	0,10	0,6	
	Yb^{2+}	gauss	8940,3	3,03	1,2	
		Yb^{3+}	gauss	8942,8	1,12	1,1
	gauss		8945,9	0,65	1,0	
	gauss		8947,9	2,52	2,0	
673	Kante	atan	8935,4	1,10	0,6	2,23
	Yb^{2+}	gauss	8940,3	3,98	1,5	
		Yb^{3+}	gauss	8942,8	0,32	
	gauss		8945,6	0,36	1,0	
	gauss		8947,8	0,50	2,0	

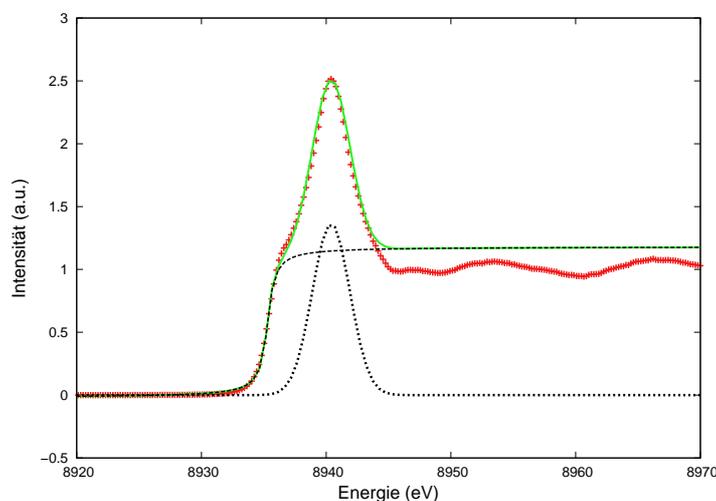
$\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$, HERFD-XANES-Spektrum

Abbildung B.12: Least-Squares-Anpassung des HERFD-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

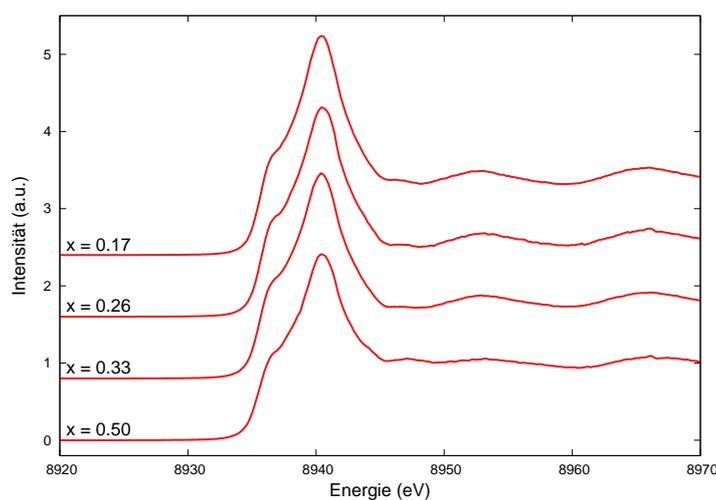
 $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ ($x \leq 0,50$), HERFD-XANES-Spektren

Abbildung B.13: HERFD-XANES-Spektren von $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ ($x \leq 0,50$) bei RT.

B.3 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$

$\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$, TFY-XANES-Spektren

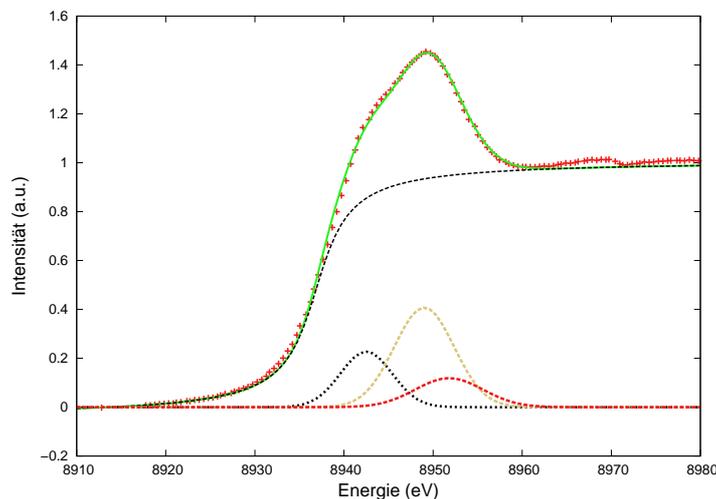


Abbildung B.14: Least-Squares-Anpassung des TFY-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

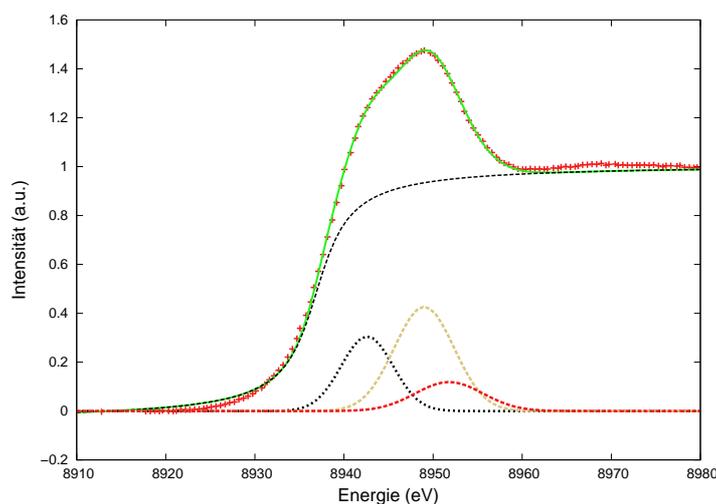


Abbildung B.15: Least-Squares-Anpassung des TFY-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei 573 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

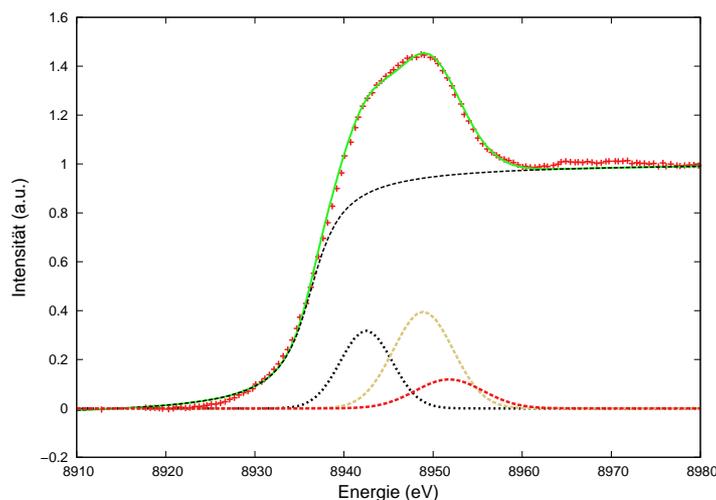


Abbildung B.16: Least-Squares-Anpassung des TFY-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei 673 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

Tabelle B.4: Auswertungsparameter der Least-Squares-Anpassung ausgewählter XANES-Spektren von $\text{Yb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$ bei hohen Temperaturen.

T (K)		Funktion	E_{max} (eV)	A (a. u.)	FWHM (eV)	Valenz
298	Kante	atan	8936,9	1,05	2,8	2,68
	Yb^{2+}	gauss	8942,5	1,65	2,9	
	Yb^{3+}	gauss	8949,0	3,43	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	1,13	3,8	
573	Kante	atan	8936,9	1,05	2,8	2,62
	Yb^{2+}	gauss	8942,6	2,22	2,9	
	Yb^{3+}	gauss	8949,0	3,59	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	1,13	3,8	
673	Kante	atan	8936,3	1,05	2,6	2,59
	Yb^{2+}	gauss	8942,5	2,31	2,9	
	Yb^{3+}	gauss	8948,9	3,33	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	1,13	3,8	

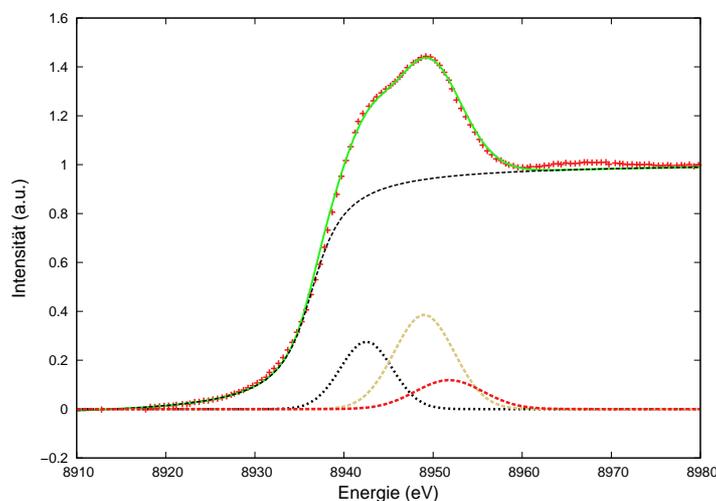
$\text{Yb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{C}_2$, TFY-XANES-Spektren

Abbildung B.17: Least-Squares-Anpassung des TFY-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{C}_2$ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

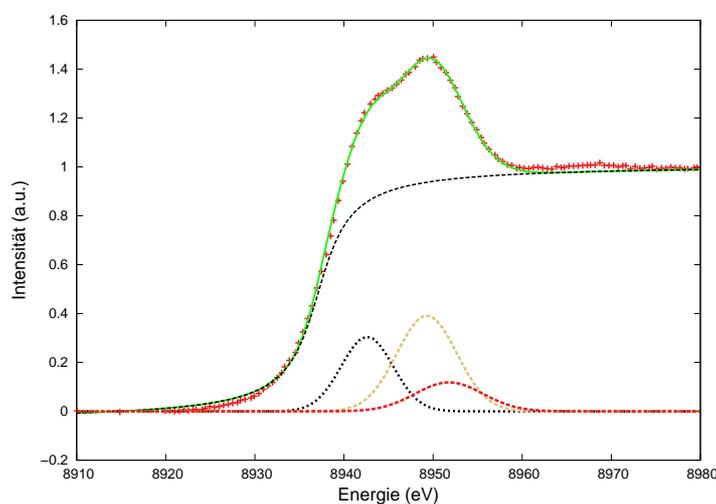


Abbildung B.18: Least-Squares-Anpassung des TFY-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{C}_2$ bei 473 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

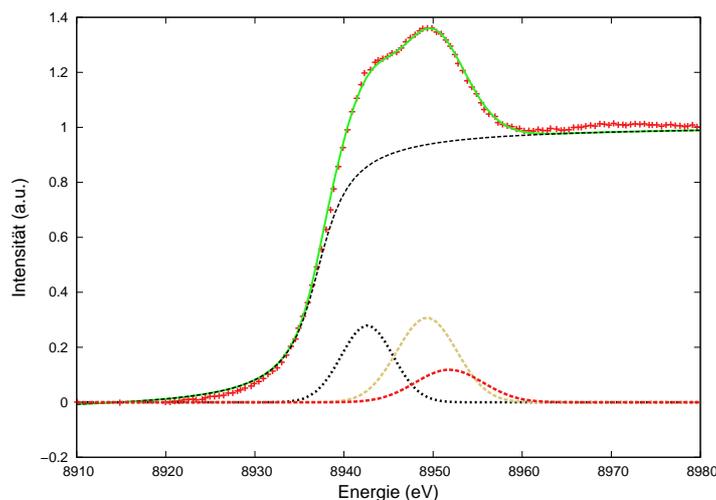


Abbildung B.19: Least-Squares-Anpassung des TFY-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{C}_2$ bei 673 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

Tabelle B.5: Auswertungsparameter der Least-Squares-Anpassung ausgewählter XANES-Spektren von $\text{Yb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{C}_2$ bei hohen Temperaturen.

T (K)		Funktion	E_{max} (eV)	A (a. u.)	FWHM (eV)	Valenz
298	Kante	atan	8936,4	1,05	2,7	2,62
	Yb^{2+}	gauss	8942,5	2,01	2,9	
	Yb^{3+}	gauss	8949,0	3,25	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	1,13	3,8	
473	Kante	atan	8937,1	1,05	2,7	2,60
	Yb^{2+}	gauss	8942,6	2,23	2,9	
	Yb^{3+}	gauss	8949,3	3,18	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	1,13	3,8	
673	Kante	atan	8937,1	1,05	2,7	2,56
	Yb^{2+}	gauss	8942,6	2,03	2,9	
	Yb^{3+}	gauss	8949,3	3,59	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	1,13	3,8	

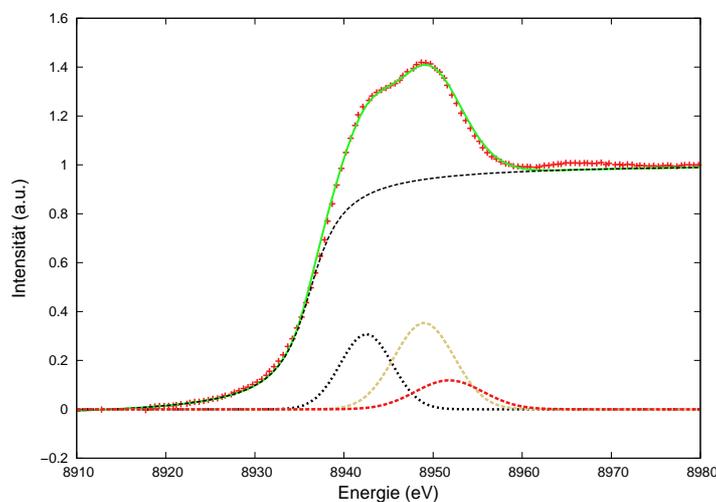
Yb_{0,70}Sr_{0,30}C₂, TFY-XANES-Spektrum

Abbildung B.20: Least-Squares-Anpassung des TFY-XANES-Spektrums von Yb_{0,70}Sr_{0,30}C₂ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

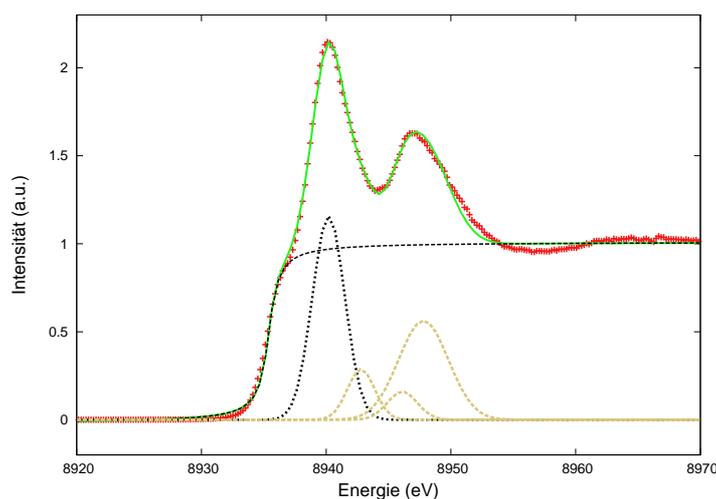
Yb_{0,60}Sr_{0,40}C₂, HERFD- und TFY-XANES-Spektren

Abbildung B.21: Least-Squares-Anpassung des HERFD-XANES-Spektrums von Yb_{0,60}Sr_{0,40}C₂ bei 90 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

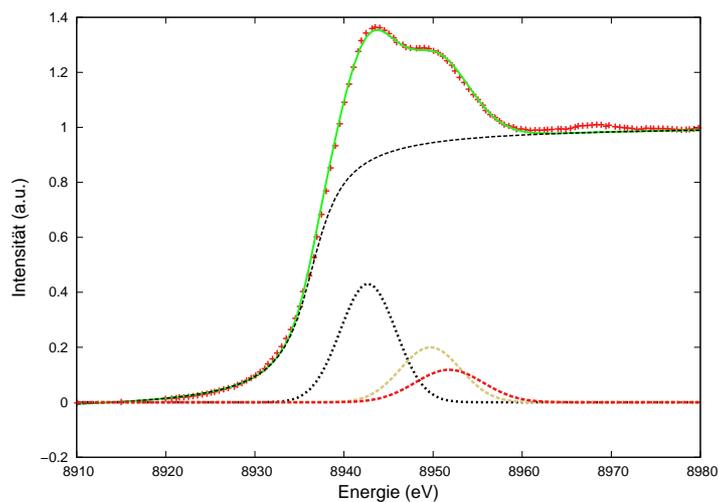


Abbildung B.22: Least-Squares-Anpassung des TFY-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{C}_2$ bei 423 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

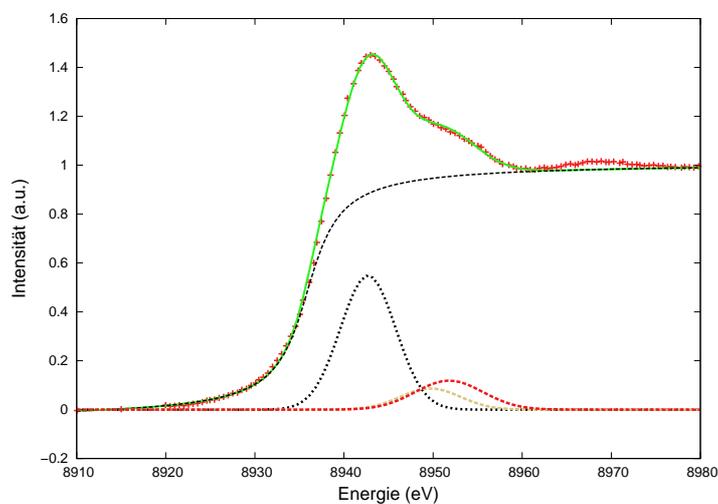


Abbildung B.23: Least-Squares-Anpassung des TFY-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{C}_2$ bei 573 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

Tabelle B.6: Auswertungsparameter der Least-Squares-Anpassung ausgewählter HERFD- und TFY-Spektren von $\text{Yb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{C}_2$ bei tiefen und hohen Temperaturen.

T (K)		Funktion	E_{max} (eV)	A (a. u.)	FWHM (eV)	Valenz
90	Kante	atan	8935,4	1,05	0,6	2,52
	Yb^{2+}	gauss	8940,2	3,77	1,3	
	Yb^{3+}	gauss	8942,8	0,79	1,1	
		gauss	8946,1	0,48	1,2	
		gauss	8947,8	2,82	2,0	
298	Kante	atan	8936,2	1,05	2,7	2,46
	Yb^{2+}	gauss	8942,5	2,87	2,9	
	Yb^{3+}	gauss	8949,0	2,43	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	1,13	3,8	
423	Kante	atan	8936,4	1,05	2,7	2,33
	Yb^{2+}	gauss	8942,7	3,36	3,1	
	Yb^{3+}	gauss	8949,7	1,69	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	1,13	3,8	
573	Kante	atan	8935,9	1,05	2,7	2,15
	Yb^{2+}	gauss	8942,7	4,26	3,1	
	Yb^{3+}	gauss	8949,7	0,73	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	1,13	3,8	

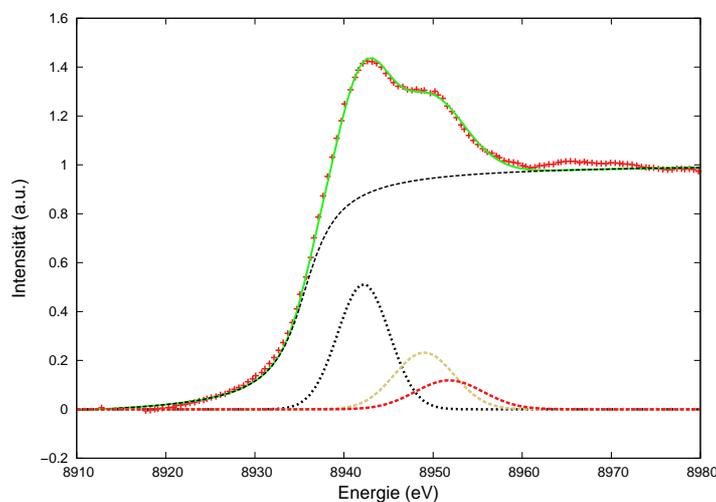
Yb_{0,50}Sr_{0,50}C₂, TFY-XANES-Spektrum

Abbildung B.24: Least-Squares-Anpassung des TFY-XANES-Spektrums von Yb_{0,50}Sr_{0,50}C₂ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

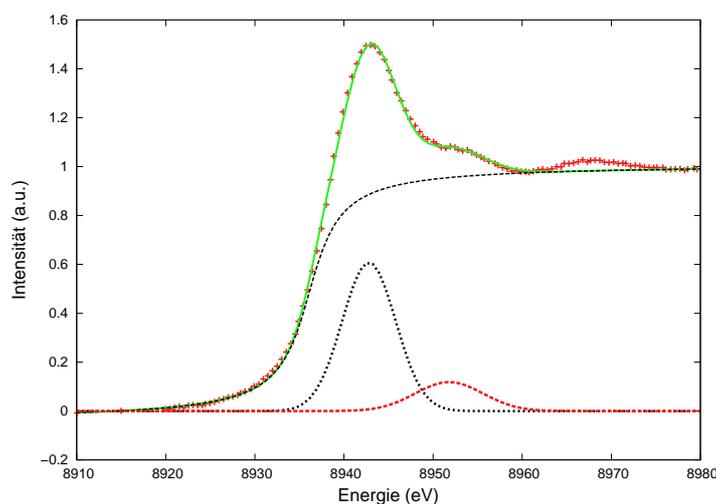
Yb_{0,40}Sr_{0,60}C₂, TFY-XANES-Spektrum

Abbildung B.25: Least-Squares-Anpassung des TFY-XANES-Spektrums von Yb_{0,40}Sr_{0,60}C₂ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

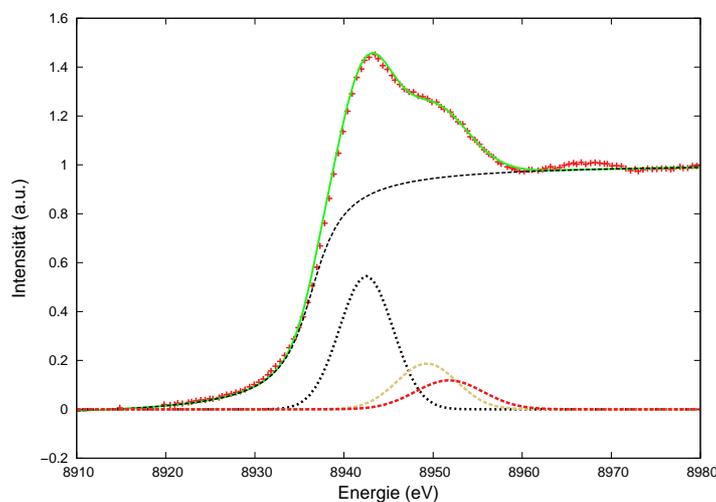
$\text{Yb}_{0,27}\text{Sr}_{0,73}\text{C}_2$, TFY-XANES-Spektrum

Abbildung B.26: Least-Squares-Anpassung des TFY-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0,27}\text{Sr}_{0,73}\text{C}_2$ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

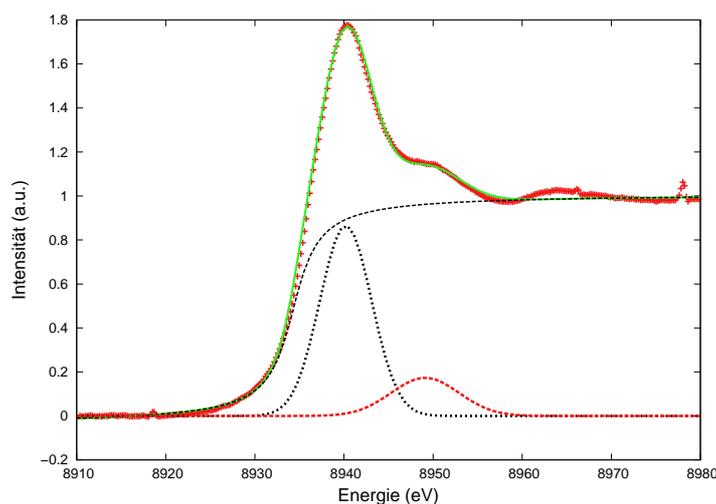
 $\text{Yb}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{C}_2$, TFY-XANES-Spektrum

Abbildung B.27: Least-Squares-Anpassung des TFY-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{C}_2$ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

B.4 $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$

$\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ ($0,1 \leq x \leq 0,90$), Eu-L_{III}-TFY-XANES-Spektren

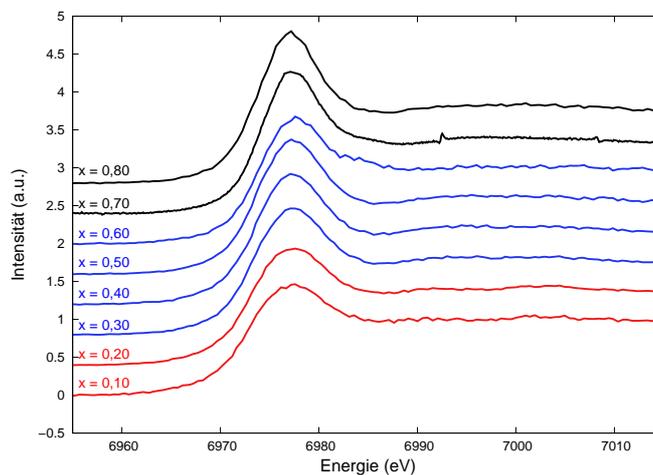


Abbildung B.28: Eu-L_{III}-TFY-XANES-Spektren von $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ ($0,1 \leq x \leq 0,90$) bei RT.

$\text{Yb}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{C}_2$, Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektrum

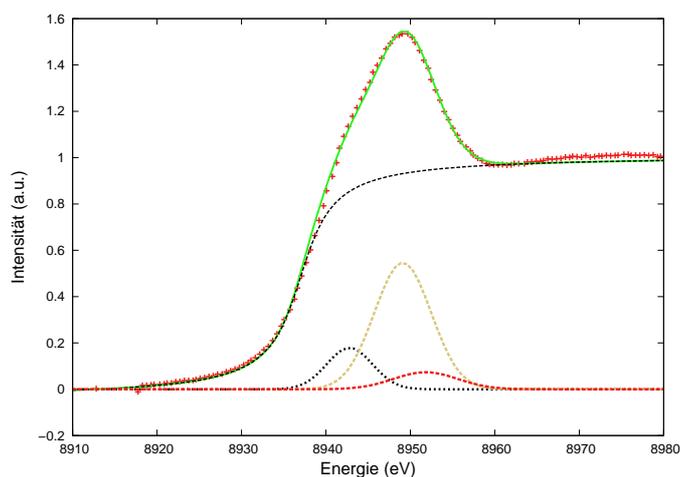


Abbildung B.29: Least-Squares-Anpassung des Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektrums von $\text{Yb}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{C}_2$ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

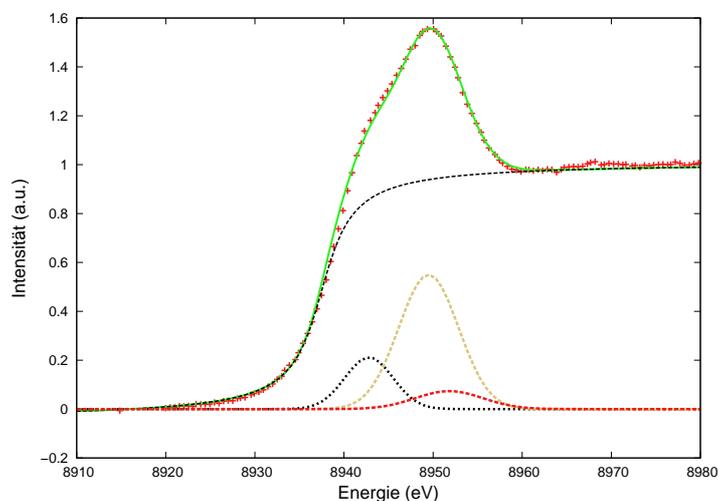
Yb_{0,80}Eu_{0,20}C₂, Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektren

Abbildung B.30: Least-Squares-Anpassung des Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektrums von Yb_{0,80}Eu_{0,20}C₂ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

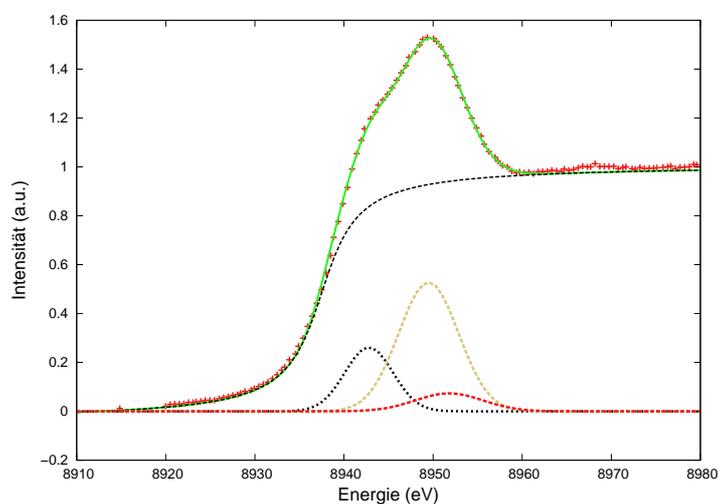


Abbildung B.31: Least-Squares-Anpassung des Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektrums von Yb_{0,80}Eu_{0,20}C₂ bei 473 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

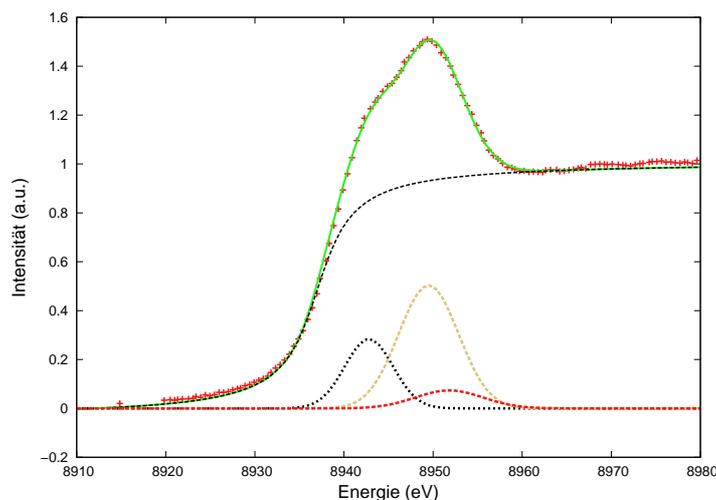


Abbildung B.32: Least-Squares-Anpassung des Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektrums von Yb_{0,80}Eu_{0,20}C₂ bei 723 K. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

Tabelle B.7: Auswertungsparameter der Least-Squares-Anpassung ausgewählter XANES-Spektren von Yb_{0,80}Eu_{0,20}C₂ bei hohen Temperaturen.

T (K)		Funktion	E_{max} (eV)	A (a. u.)	FWHM (eV)	Valenz
298	Kante	atan	8937,5	1,05	2,3	2,76
	Yb ²⁺	gauss	8943,0	1,43	2,7	
	Yb ³⁺	gauss	8949,5	4,63	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	0,70	3,8	
473	Kante	atan	8937,5	1,05	3,0	2,71
	Yb ²⁺	gauss	8942,8	1,81	2,7	
	Yb ³⁺	gauss	8949,5	4,46	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	0,70	3,8	
723	Kante	atan	8937,0	1,05	3,0	2,69
	Yb ²⁺	gauss	8942,8	1,92	2,7	
	Yb ³⁺	gauss	8949,5	4,24	3,35	
	EXAFS	gauss	8951,8	0,70	3,8	

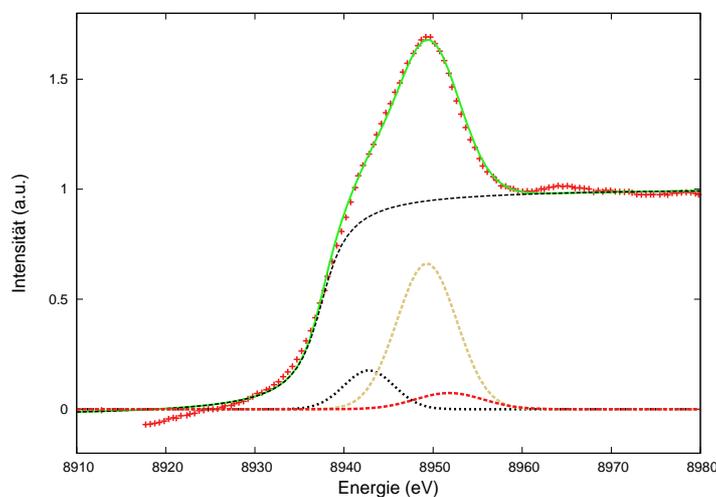
Yb_{0,70}Eu_{0,30}C₂, Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektrum

Abbildung B.33: Least-Squares-Anpassung des Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektrums von Yb_{0,70}Eu_{0,30}C₂ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

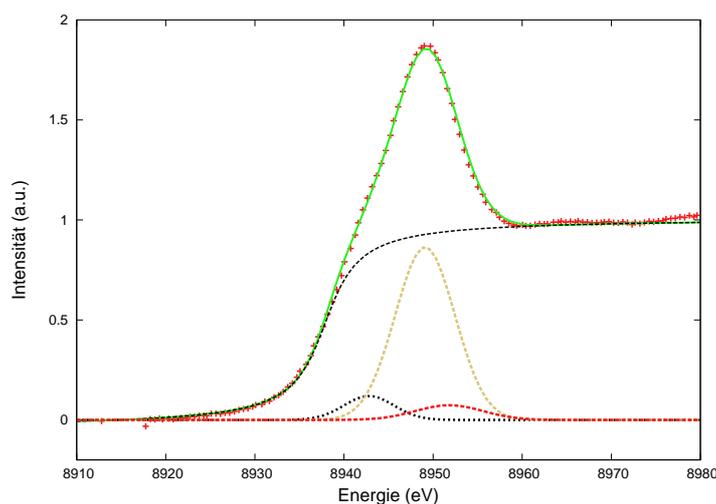
Yb_{0,60}Eu_{0,40}C₂, Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektrum

Abbildung B.34: Least-Squares-Anpassung des Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektrums von Yb_{0,60}Eu_{0,40}C₂ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

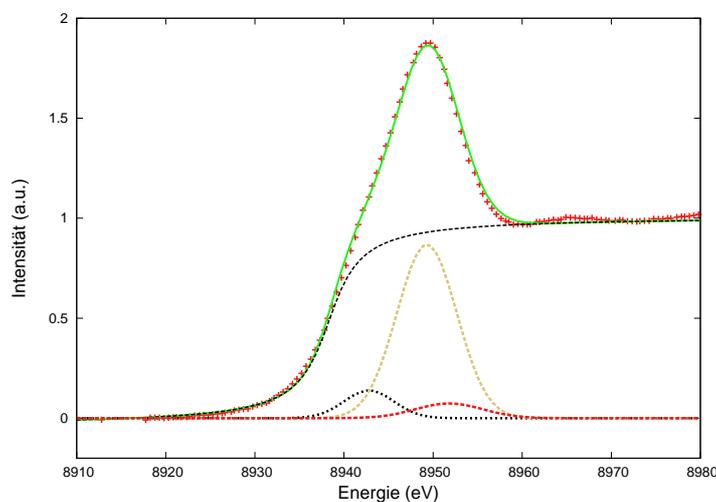
Yb_{0,50}Eu_{0,50}C₂, Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektrum

Abbildung B.35: Least-Squares-Anpassung des Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektrums von Yb_{0,50}Eu_{0,50}C₂ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

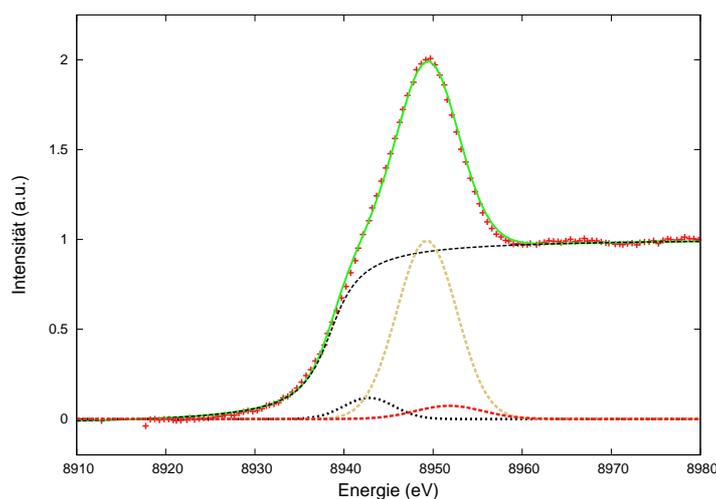
Yb_{0,40}Eu_{0,60}C₂, Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektrum

Abbildung B.36: Least-Squares-Anpassung des Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektrums von Yb_{0,40}Eu_{0,60}C₂ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

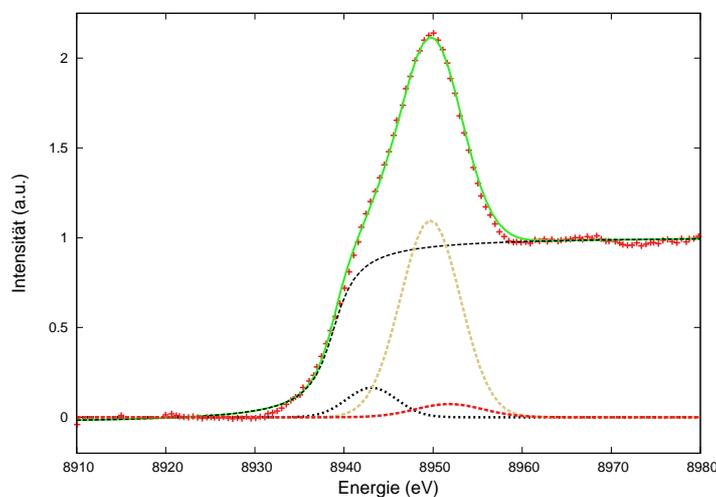
Yb_{0,30}Eu_{0,70}C₂, Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektrum

Abbildung B.37: Least-Squares-Anpassung des Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektrums von Yb_{0,30}Eu_{0,70}C₂ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

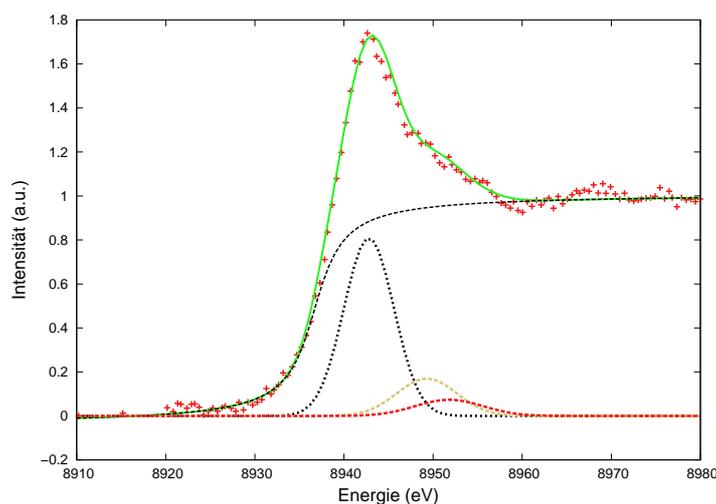
Yb_{0,10}Eu_{0,90}C₂, Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektrum

Abbildung B.38: Least-Squares-Anpassung des Yb-L_{III}-TFY-XANES-Spektrums von Yb_{0,10}Eu_{0,90}C₂ bei RT. Dargestellt sind die experimentellen Daten (rote +), das theoretische Spektrum (grüne Linie) sowie dessen Komponenten (gestrichelte Linien).

C DSC- und DTA-Kurven

C.1 MC_2 mit $M = Yb, Eu, Ca, Sr$

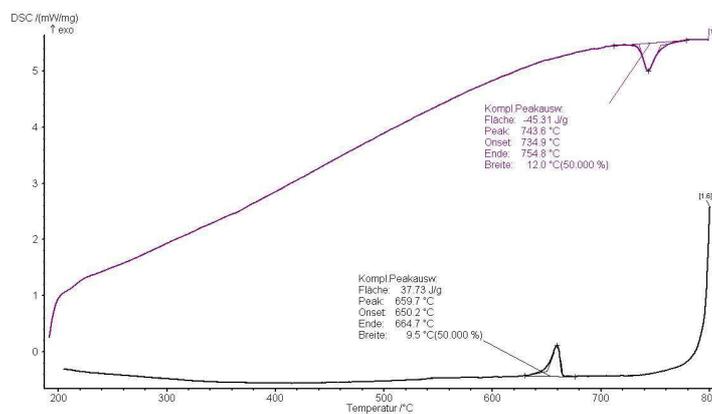


Abbildung C.1: DSC-Kurven für YbC_2 mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (violett) und Abkühlvorgang (schwarz).

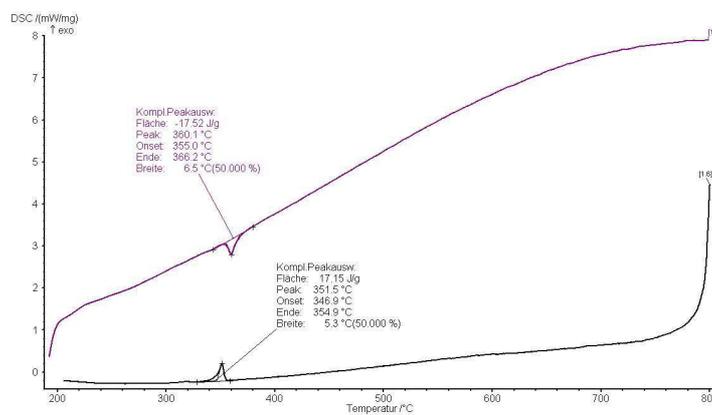


Abbildung C.2: DSC-Kurven für EuC_2 mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (violett) und Abkühlvorgang (schwarz).

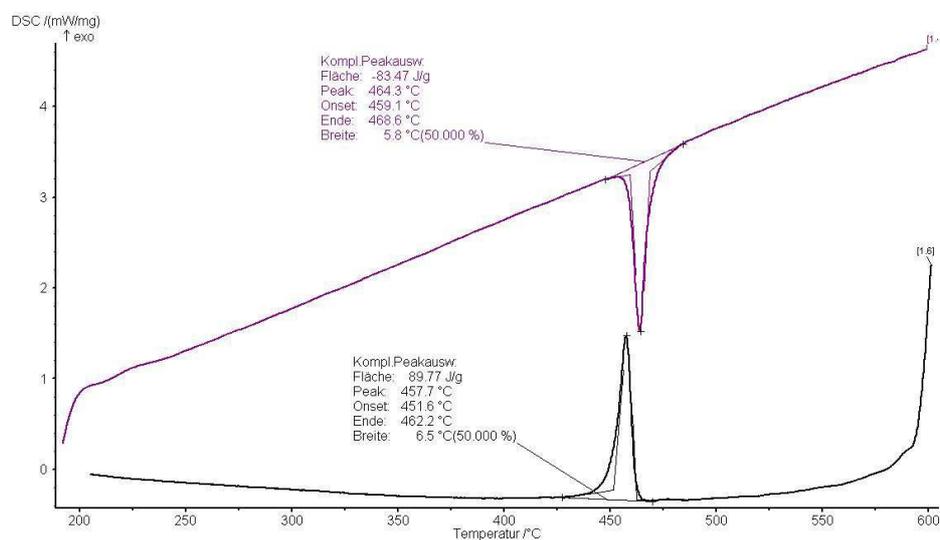


Abbildung C.3: DSC-Kurven für CaC₂ mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (violett) und Abkühlvorgang (schwarz).

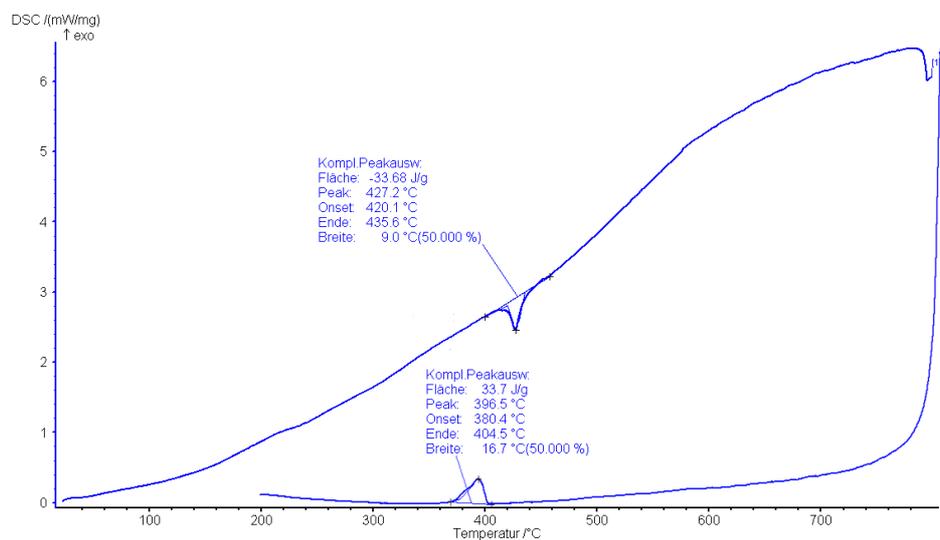


Abbildung C.4: DSC-Kurven für SrC₂ mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (oben) und Abkühlvorgang (unten).

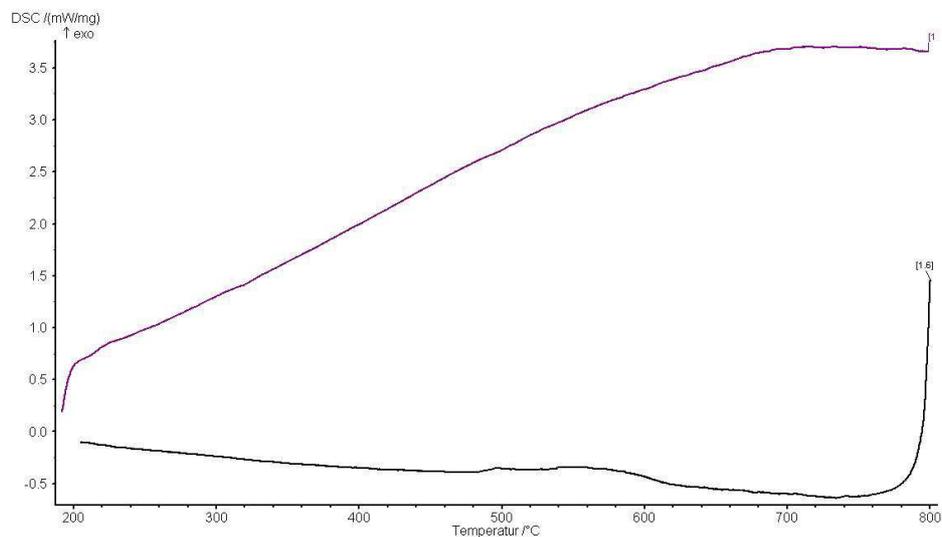
C.2 $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ 

Abbildung C.5: DSC-Kurven für $\text{Yb}_{0.91}\text{Ca}_{0.09}\text{C}_2$. Aufheizvorgang (violett) und Abkühlvorgang (schwarz).

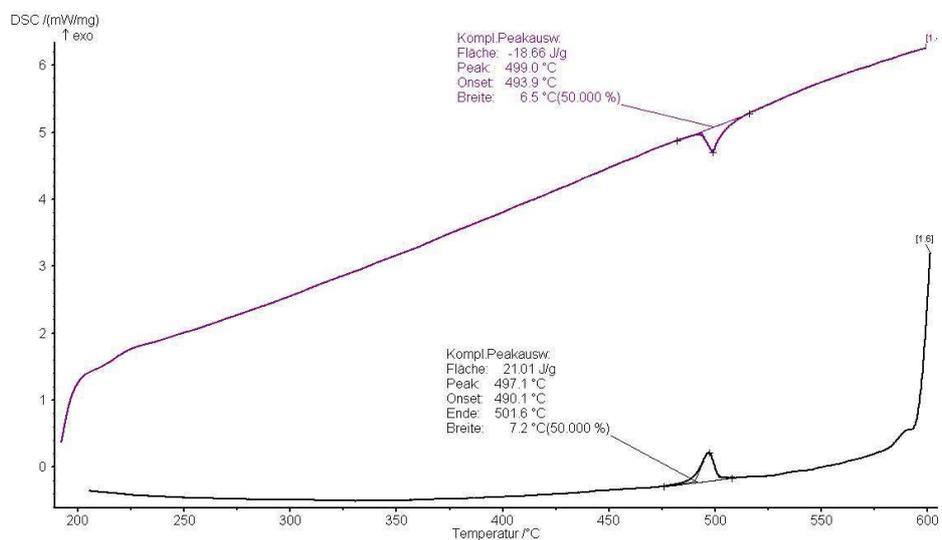


Abbildung C.6: DSC-Kurven für $\text{Yb}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{C}_2$ mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (violett) und Abkühlvorgang (schwarz).

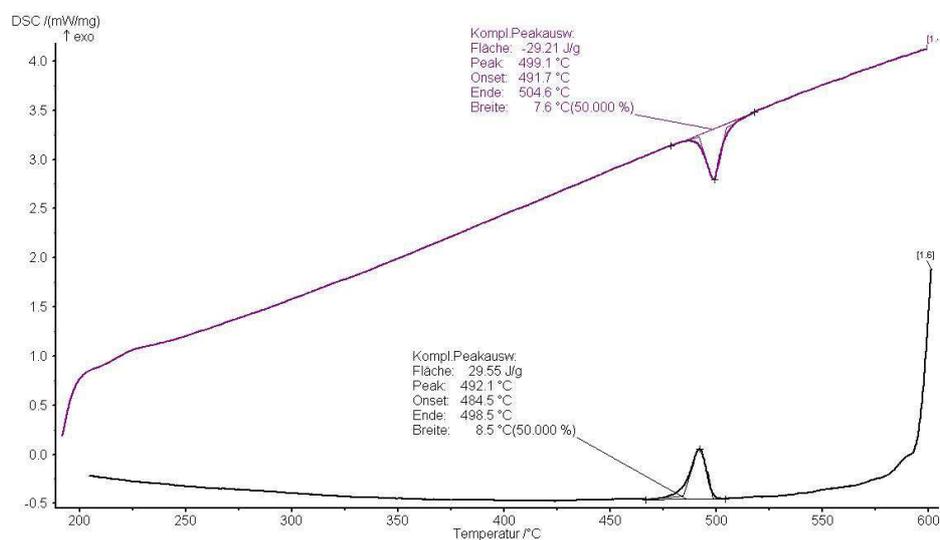


Abbildung C.7: DSC-Kurven für $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$ mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (violett) und Abkühlvorgang (schwarz).

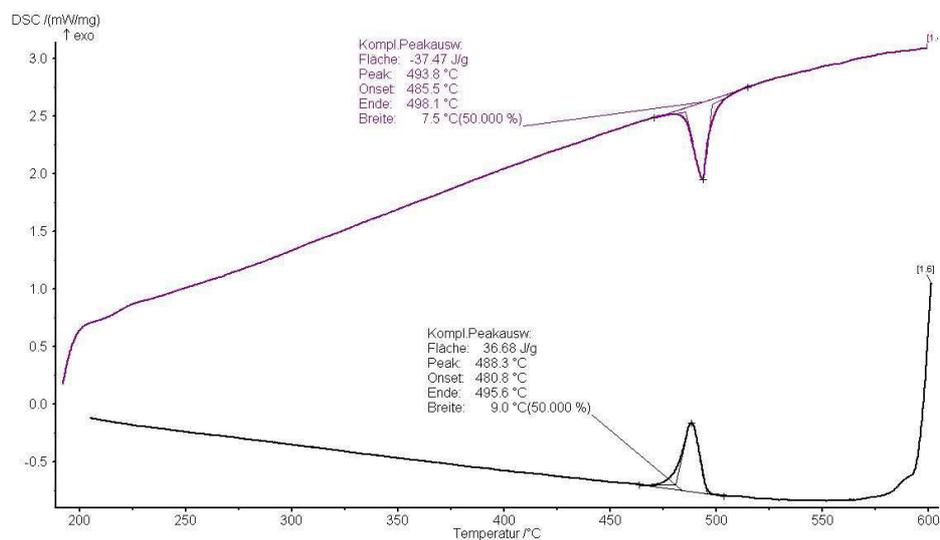


Abbildung C.8: DSC-Kurven für $\text{Yb}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{C}_2$ mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (violett) und Abkühlvorgang (schwarz).

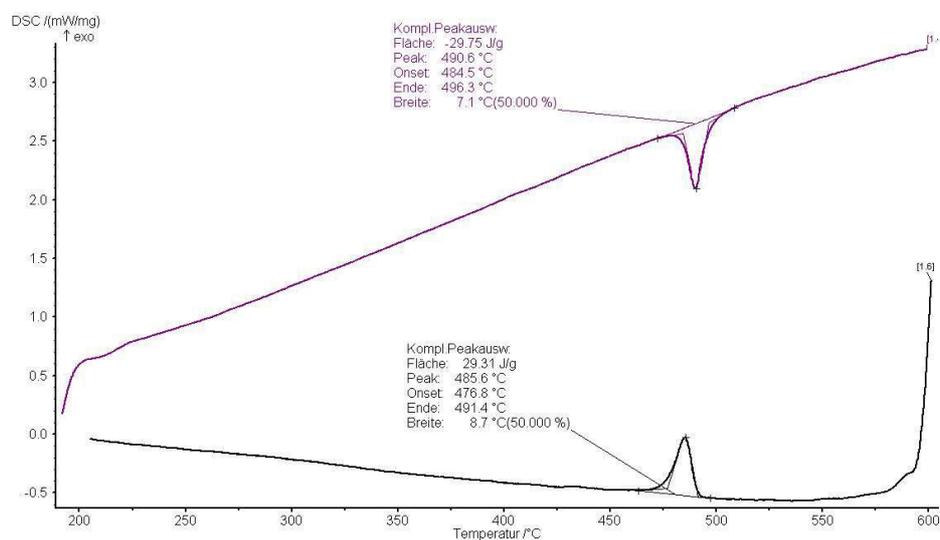


Abbildung C.9: DSC-Kurven für $\text{Yb}_{0,50}\text{Ca}_{0,50}\text{C}_2$ mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (violett) und Abkühlvorgang (schwarz).

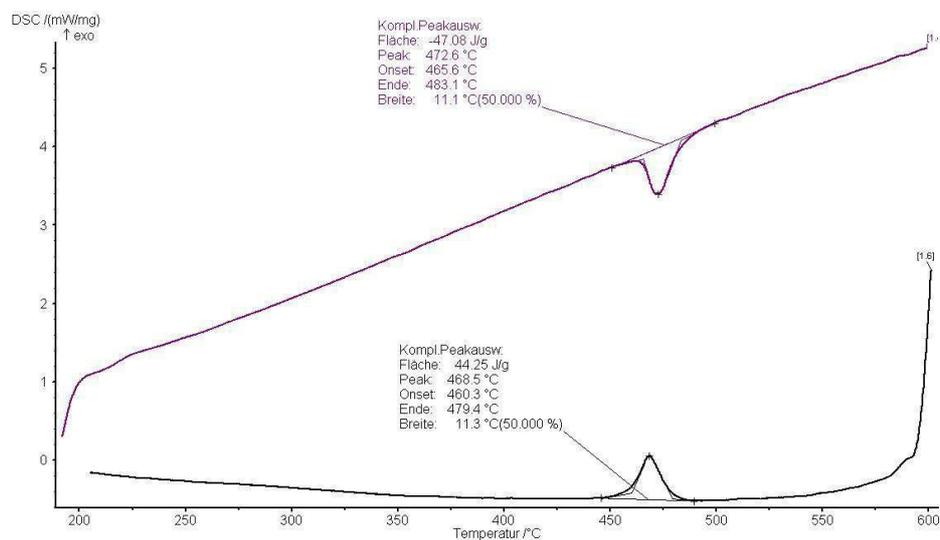


Abbildung C.10: DSC-Kurven für $\text{Yb}_{0,33}\text{Ca}_{0,67}\text{C}_2$ mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (violett) und Abkühlvorgang (schwarz).

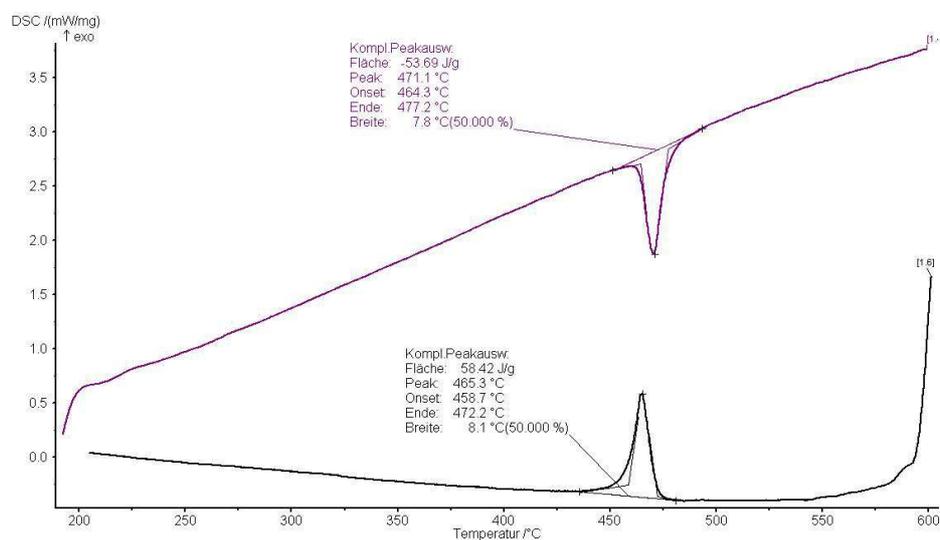


Abbildung C.11: DSC-Kurven für $\text{Yb}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{C}_2$ mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (violett) und Abkühlvorgang (schwarz).

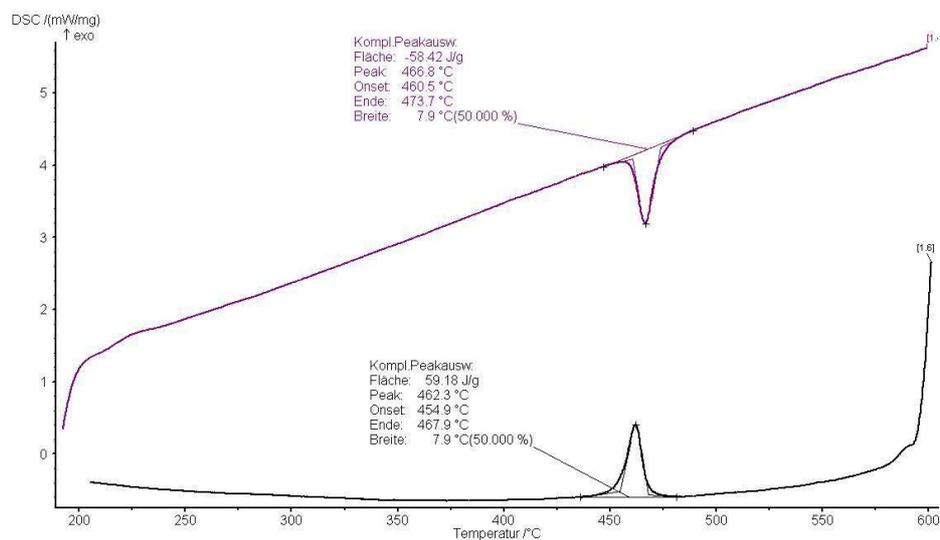


Abbildung C.12: DSC-Kurven für $\text{Yb}_{0,17}\text{Ca}_{0,83}\text{C}_2$ mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (violett) und Abkühlvorgang (schwarz).

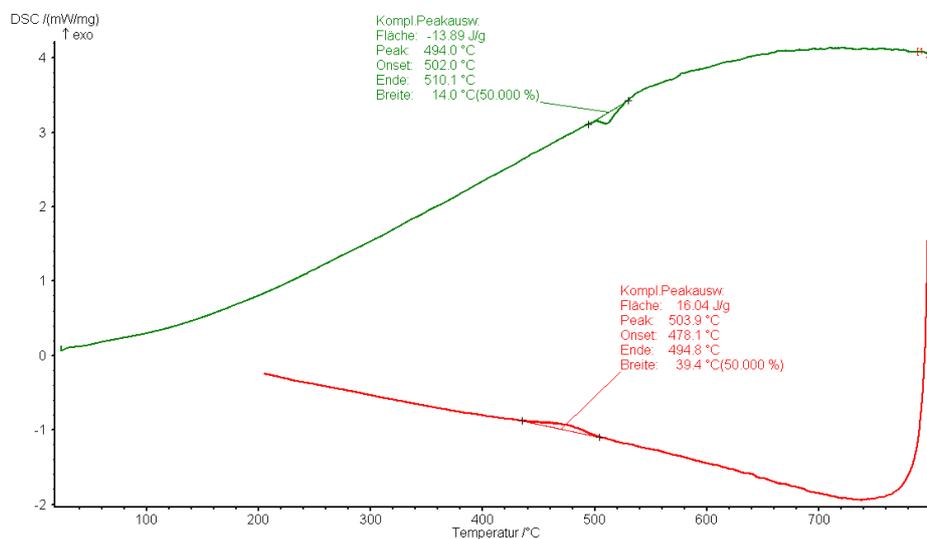
C.3 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ 

Abbildung C.13: DSC-Kurven für $\text{Yb}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{C}_2$ mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (grün) und Abkühlvorgang (rot).

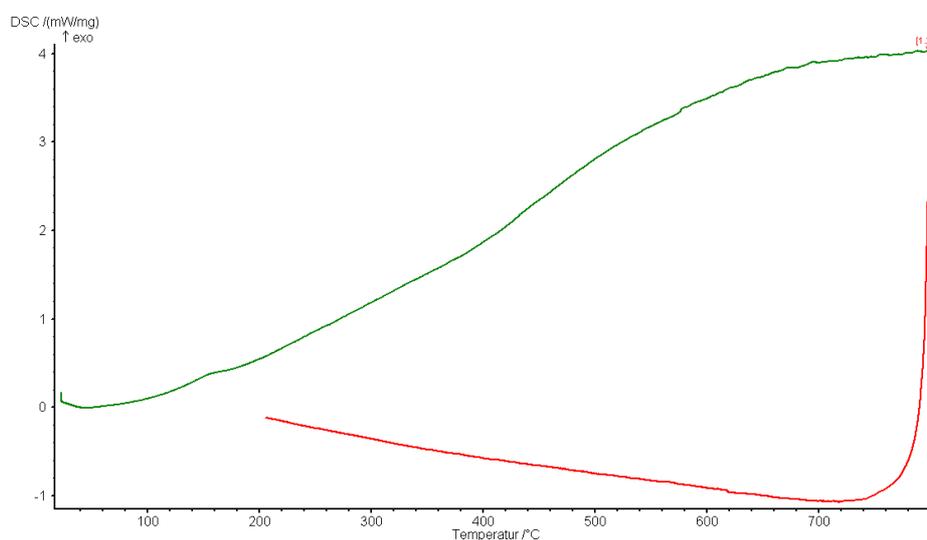


Abbildung C.14: DSC-Kurven für $\text{Yb}_{0.40}\text{Sr}_{0.60}\text{C}_2$. Aufheizvorgang (grün) und Abkühlvorgang (rot).

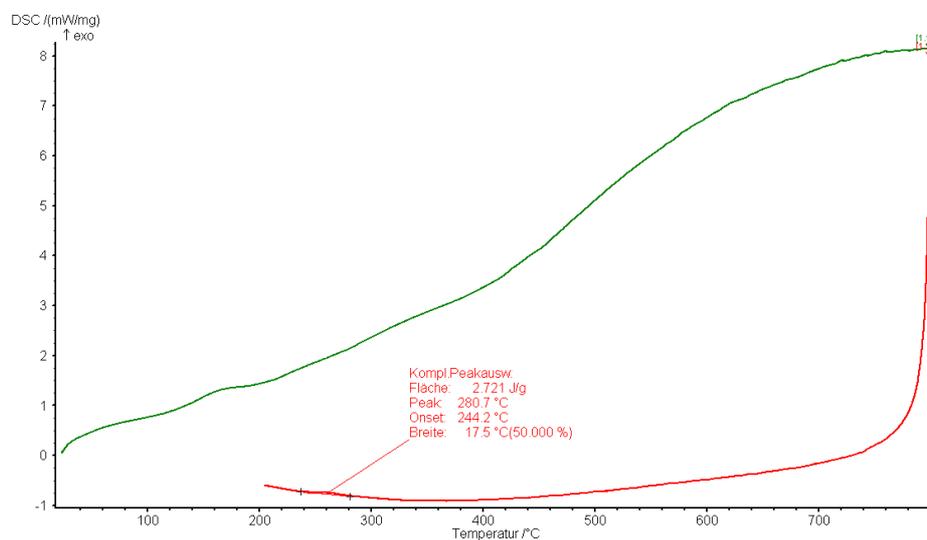


Abbildung C.15: DSC-Kurven für Yb_{0,30}Sr_{0,70}C₂ mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (grün) und Abkühlvorgang (rot).

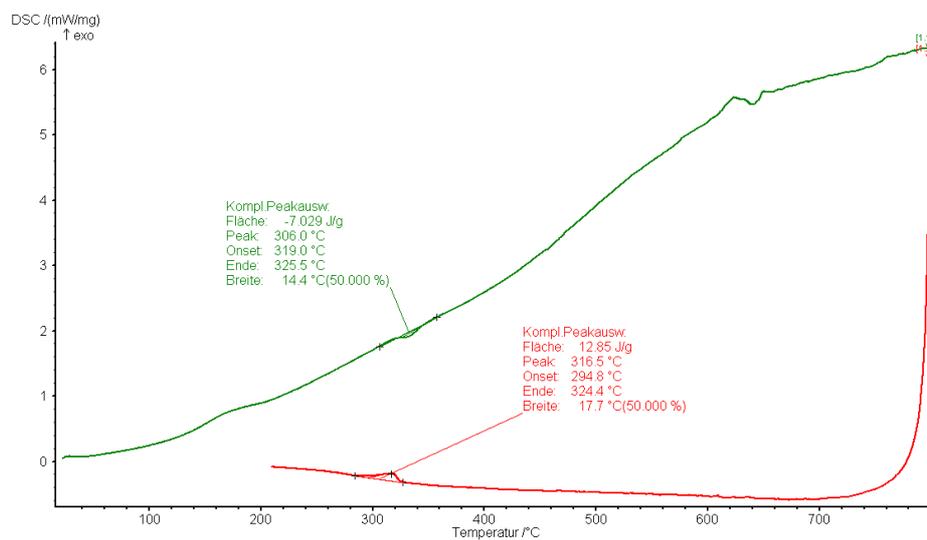


Abbildung C.16: DSC-Kurven für Yb_{0,20}Sr_{0,80}C₂ mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (grün) und Abkühlvorgang (rot).

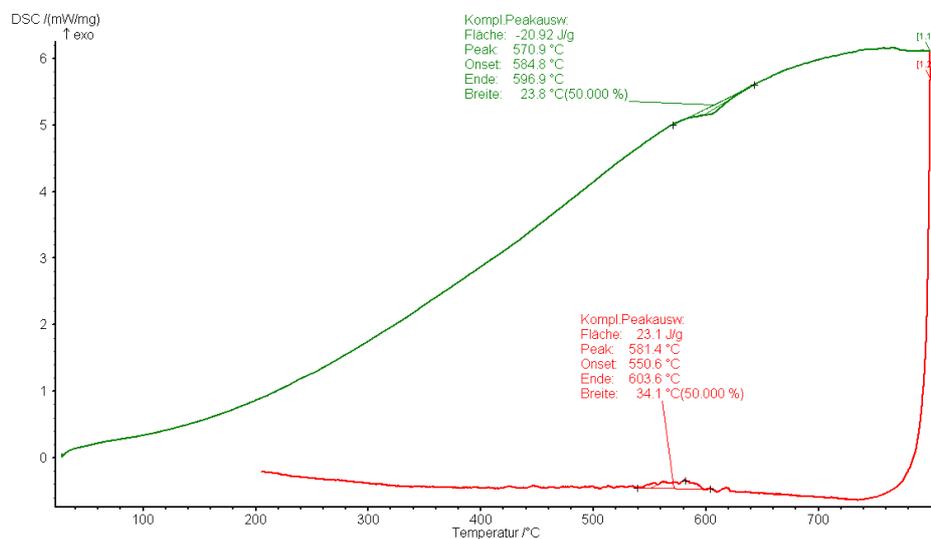
C.4 $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ 

Abbildung C.17: DSC-Kurven für $\text{Yb}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{C}_2$ mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (grün) und Abkühlvorgang (rot).

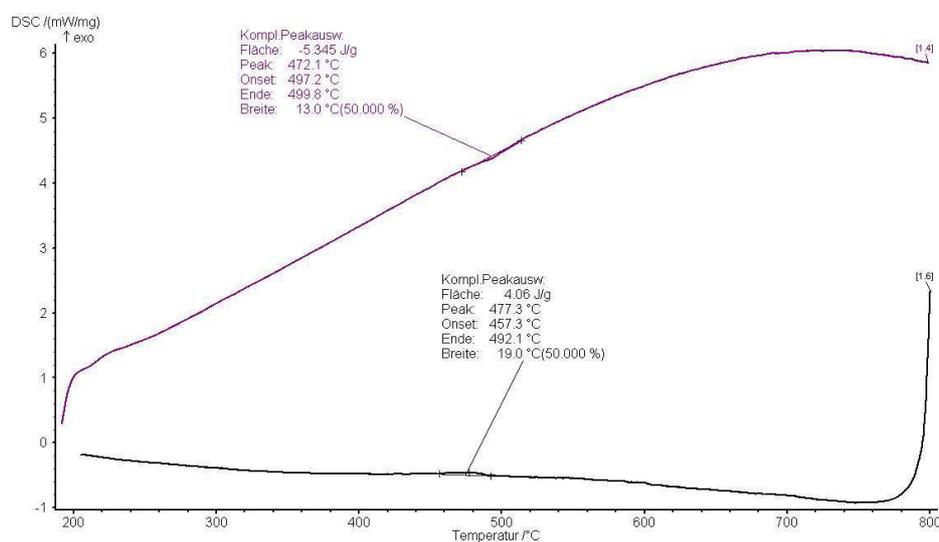


Abbildung C.18: DSC-Kurven für $\text{Yb}_{0,70}\text{Eu}_{0,30}\text{C}_2$ mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (violett) und Abkühlvorgang (schwarz).

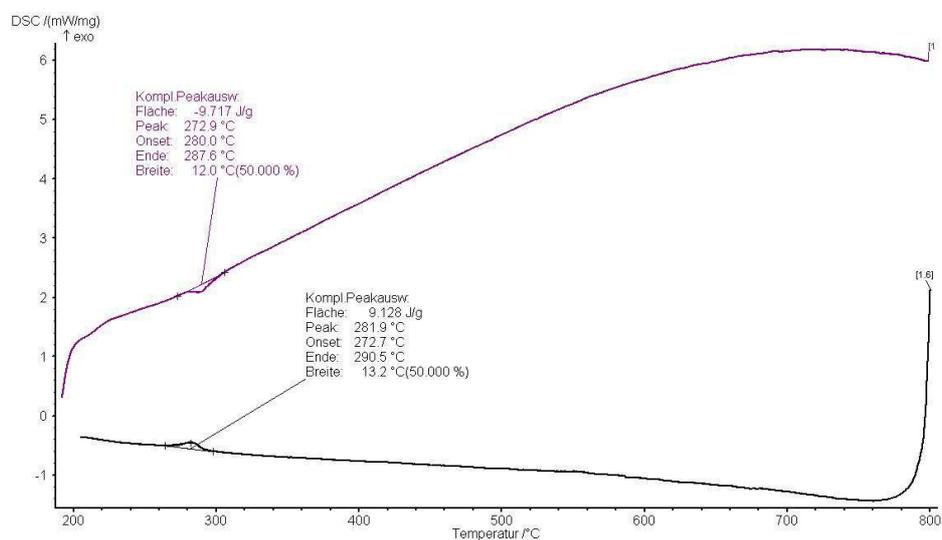


Abbildung C.19: DSC-Kurven für $\text{Yb}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{C}_2$ mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (violett) und Abkühlvorgang (schwarz).

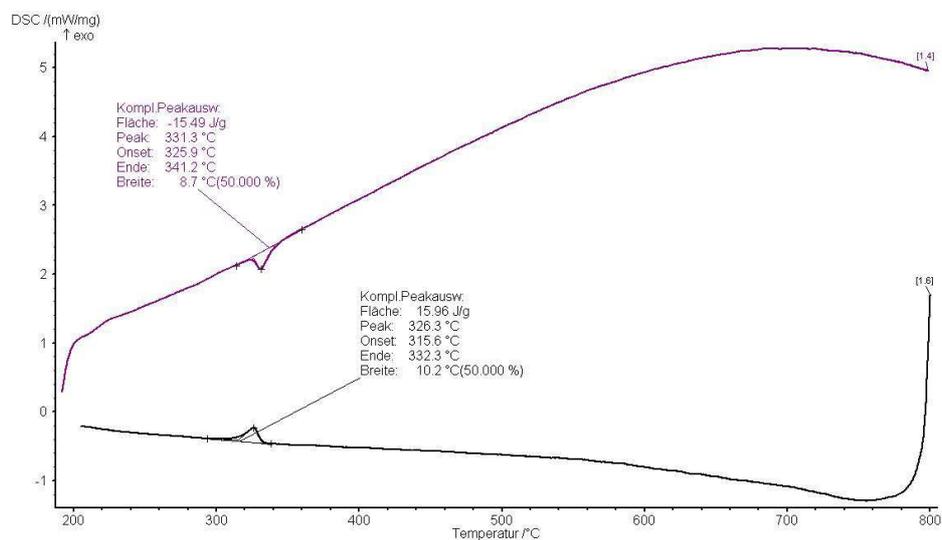


Abbildung C.20: DSC-Kurven für $\text{Yb}_{0,10}\text{Eu}_{0,90}\text{C}_2$ mit Peak-Auswertung. Aufheizvorgang (violett) und Abkühlvorgang (schwarz).

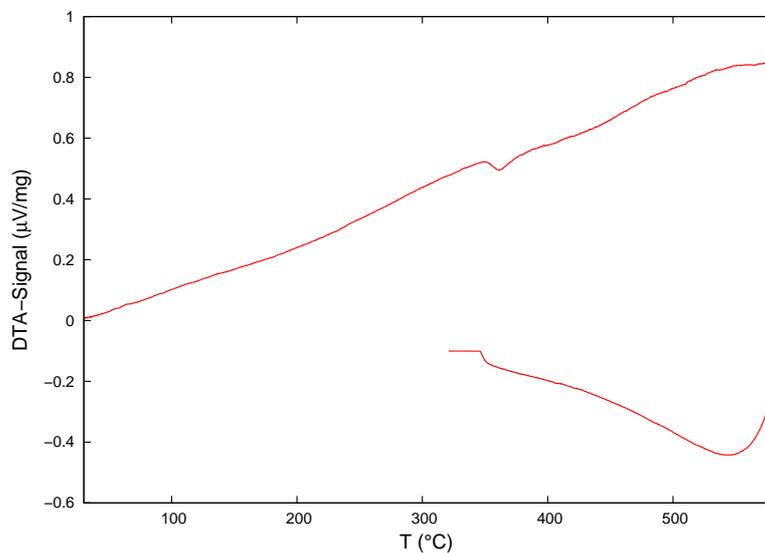
C.5 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ 

Abbildung C.21: DTA-Kurven für $\text{Eu}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{C}_2$. Aufheizvorgang (oben) und Abkühlvorgang (unten).

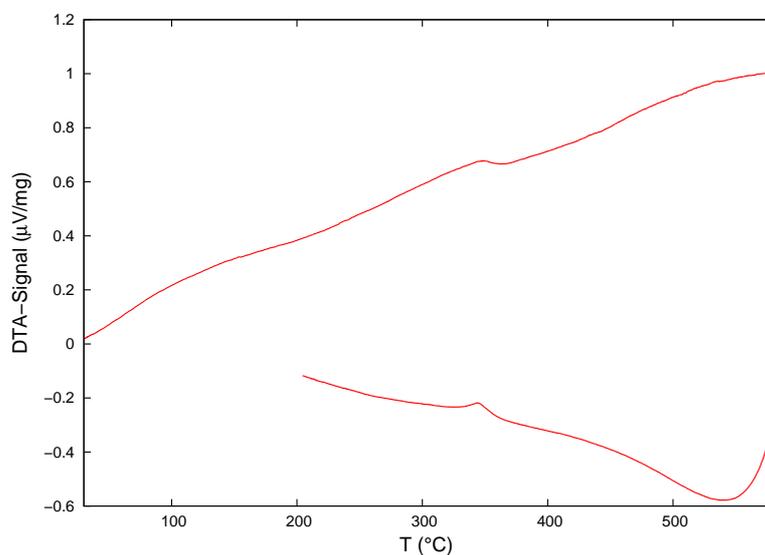


Abbildung C.22: DTA-Kurven für $\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{C}_2$. Aufheizvorgang (oben) und Abkühlvorgang (unten).

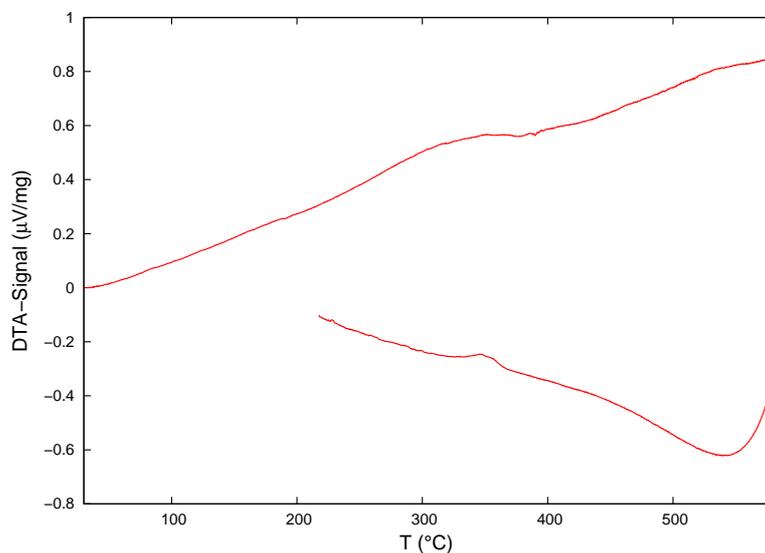


Abbildung C.23: DTA-Kurven für $\text{Eu}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{C}_2$. Aufheizvorgang (oben) und Abkühlvorgang (unten).

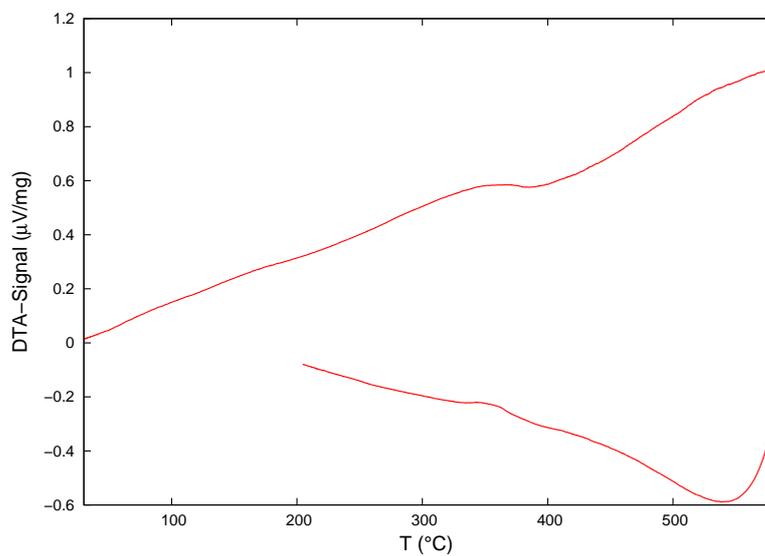


Abbildung C.24: DTA-Kurven für $\text{Eu}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{C}_2$. Aufheizvorgang (oben) und Abkühlvorgang (unten).

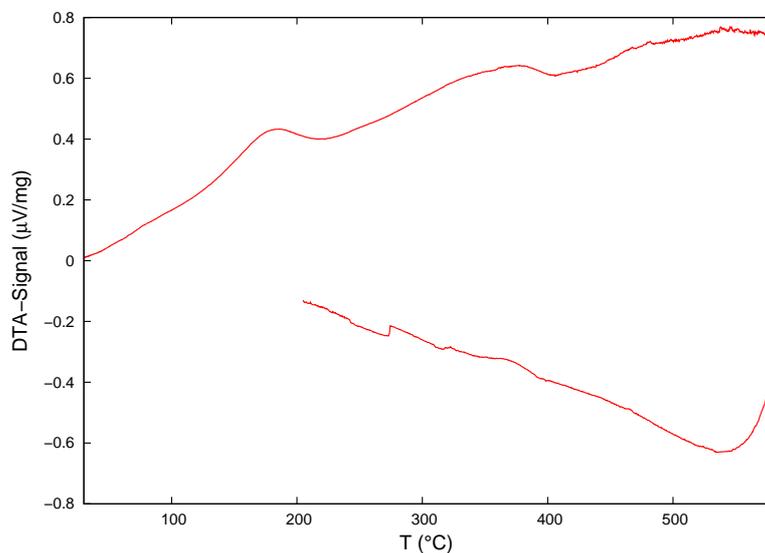


Abbildung C.25: DTA-Kurven für $\text{Eu}_{0,33}\text{Sr}_{0,67}\text{C}_2$. Aufheizvorgang (oben) und Abkühlvorgang (unten).

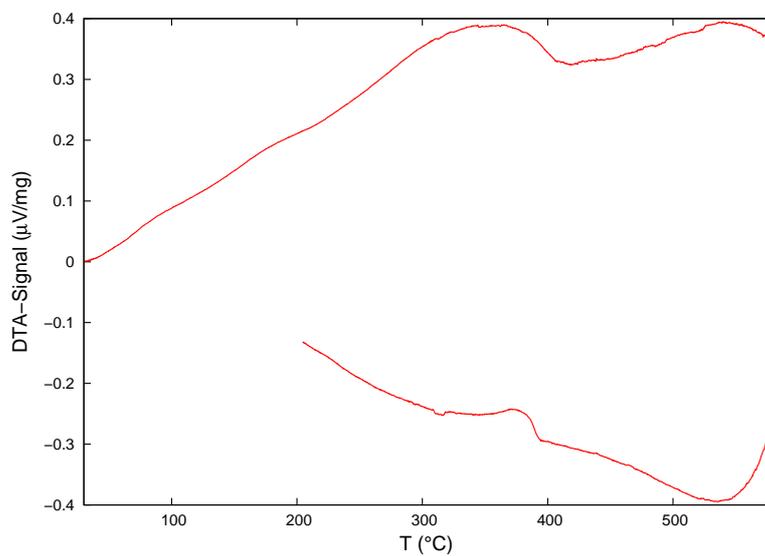


Abbildung C.26: DTA-Kurven für $\text{Eu}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{C}_2$. Aufheizvorgang (oben) und Abkühlvorgang (unten).

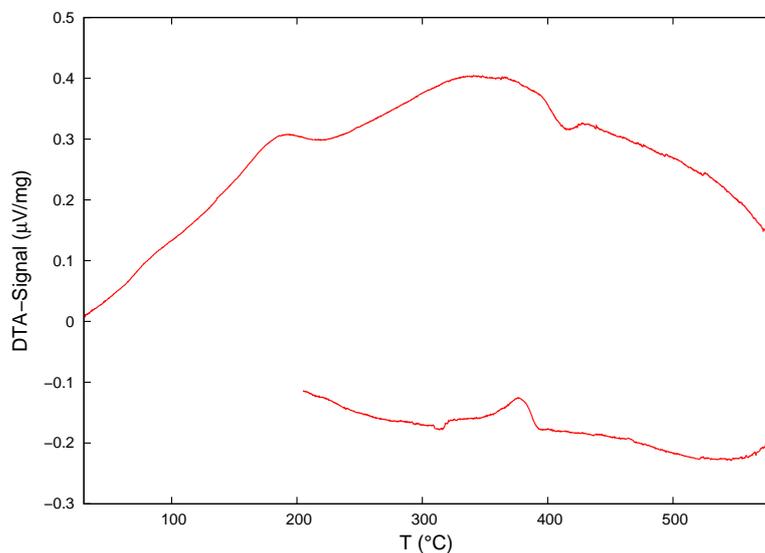


Abbildung C.27: DTA-Kurven für $\text{Eu}_{0,18}\text{Sr}_{0,82}\text{C}_2$. Aufheizvorgang (oben) und Abkühlvorgang (unten).

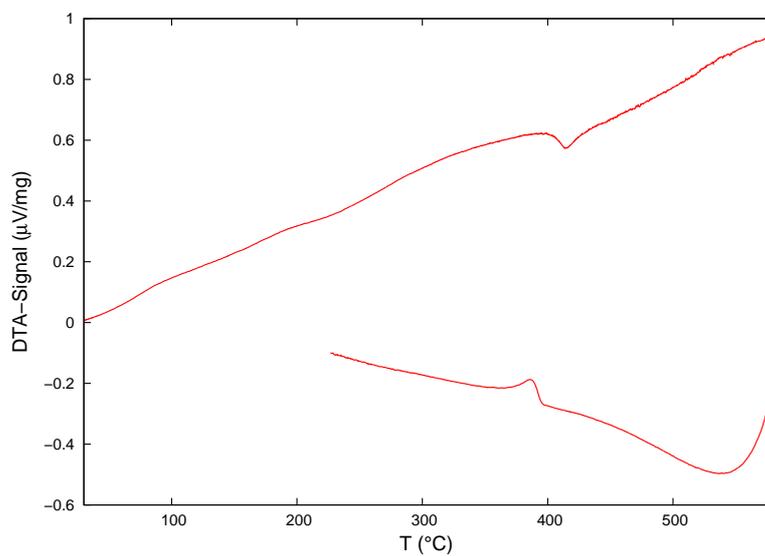


Abbildung C.28: DTA-Kurven für $\text{Eu}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{C}_2$. Aufheizvorgang (oben) und Abkühlvorgang (unten).

Danksagung

Eine Doktorarbeit schreibt sich natürlich nicht ohne die Hilfe einer Vielzahl von Menschen, denen ich an dieser Stelle herzlich danken möchte.

Als erstes möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Uwe Ruschewitz für die interessante und herausfordernde Aufgabenstellung, die gute wissenschaftliche und menschliche Betreuung sowie das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken.

Auch Prof. Dr. Gerd Meyer gilt mein großer Dank, zum einen für die Begutachtung meiner Arbeit, zum anderen aber auch für die Möglichkeit, sämtliche Geräte seiner Arbeitsgruppe nutzen zu dürfen. Prof. Dr. Michael Dolg möchte ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des SPP 1166.

An der *Universität zu Köln* möchte ich vor allem dem gesamten Arbeitskreis Ruschewitz für die schöne Zeit, die gute Zusammenarbeit und das nette Arbeitsklima danken. Peter Kliesen sei für die Durchführung der unzähligen DSC- und DTA-Messungen gedankt sowie für zahlreiche unterhaltsame Kickerspiele. Horst Schumacher möchte ich für die zahlreichen pulverdiffraktometrischen Messungen danken. Auch das „Lehrerzimmer“ im AK Meyer mit seinem Vorsteher Thomas Bierke soll hier natürlich nicht unerwähnt bleiben, da ich dort immer willkommen war und mit Kaffee, Klatsch und Tratsch bei Laune gehalten wurde. Dr. Volker von der Gönna danke ich herzlich für die tolle Ausbildung im Lehramtsstudium, für seine Ratschläge und natürlich für die zahlreichen Weinverkostungen. Aus dem 2. Physikalischen Institut möchte ich Oliver Heyer herzlich danken, der durch seinen unermüdlichen Messeinsatz und die aufwändigen Probenpräparationen die physikalischen Messungen in dieser Arbeit erst ermöglicht hat. Meinen zahlreichen F-Praktikanten sei an dieser Stelle ebenfalls für die viele Arbeit gedankt, die sie im Rahmen ihres Praktikums für mich erledigt haben.

Bedanken möchte ich mich auch bei unseren *Kooperationspartnern*, ohne die der Großteil der Messungen nicht möglich gewesen wäre. Für die Mößbauer-Untersuchungen an $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ danke ich Prof. Dr. Rainer Pöttgen und besonders Inga Schellenberg, die die Messungen während ihrer Promotion durchgeführt hat. Prof. Dr. Yuri Grin und Dr.

Ulrich Burkhardt danke ich für einige Vorab-XANES-Messungen an $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$. Den Mitarbeitern von HASYLAB, ESRF, ISIS, BESSY, ANKA und DELTA danke ich für die Bereitstellung von Synchrotron- und Neutronenstrahlung. Im Besonderen möchte ich den Messplatzbetreuern Dr. Dmytro Trots, Dr. Pieter Glatzel, Dr. Kristina Kvashnina, Dr. Ron Smith, Prof. Dr. Alexei Erko, Dr. Stephen Doyle, Dr. Christian Sternemann und Dr. Michael Paulus für ihre Hilfe und ihr Engagement während der Messzeiten danken.

Die Arbeit selbst bedankt sich vor allem bei Caro, Christiane und Volker fürs Korrekturlesen!

Zuletzt danke ich meiner Frau Caroline; für ihr Vertrauen und ihren unerschütterlichen Glauben an mich.

Erklärung

„Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten, Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz betreut worden.“

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

[1] P. Link, D. Wandner, I. Schellenberg, R. Pöttgen, M. Paulus, C. J. Sahle, C. Sternemann und U. Ruschewitz. $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ ($0 \leq x \leq 1$): A Dicarbide Solid Solution with Perfect Vegard Behavior. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2276-2281.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Pascal Link, geb. Spitzer
Anschrift: Bornheimer Straße 1 b, 50969 Köln
Geburtsdatum: 16.07.1981
Geburtsort: Bonn–Bad Godesberg
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet

Schulbildung

1988–1992 Katholische Grundschule Wormersdorf
1992–2001 Städtisches Gymnasium Rheinbach
Abschluss: Abitur am 22.06.2001

Zivildienst

2001–2002 Therapeutisches Reiten, Lebenshilfe Bonn e.V.

Hochschulstudium

2002–2007 Lehramtsstudium für die Sekundarstufe II/I in den Fächern Chemie und Physik an der Universität zu Köln
Abschluss: 1. Staatsexamen am 30.11.2007
2008–2010 Promotionsstudium an der Universität zu Köln im Fach Anorganische Chemie bei Prof. Dr. Ruschewitz
11/2010 Abgabe der Dissertation

Auszeichnungen

2006–2007 Lehramts-Stipendium der Kurt-Hansen-Stiftung