

# Quantenchemische Untersuchung der elastischen und magnetischen Eigenschaften einiger Übergangsmetallboride

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

vorgelegt von

Master of Science Rachid Stefan Touzani  
aus Dortmund

Berichter: Assistant Professor Dr. Boniface P. T. Fokwa  
Universitätsprofessor Dr. Richard Dronskowski

Tag der mündlichen Prüfung: 01.04.2016

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.



# Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt durch meine Unterschrift, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe und jede Stelle, die wörtlich oder annähernd wörtlich aus Publikationen entnommen ist, als solche kenntlich gemacht habe.

Rachid St. Touzani



Für meine Jaqueline



Die Welt ist voll von offensichtlichen Dingen, die zufällig niemand je bemerkt. - Sherlock Holmes in „Der Hund der Baskervilles“



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>5</b>
1.1 Motivation . . . . .	5
1.2 Ziel . . . . .	8
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1 Quantenchemie . . . . .	9
2.1.1 Schrödinger-Gleichung und ihre Näherungen . . . . .	9
2.1.2 Besonderheiten der festen Materie . . . . .	10
2.2 Methoden . . . . .	14
2.2.1 Dichtefunktionaltheorie . . . . .	14
2.2.2 Projector Augmented-Wave-Methode . . . . .	17
2.2.3 Lineare Muffin-Tin-Orbital-Methode . . . . .	17
2.3 Elastizität . . . . .	19
2.3.1 Grundlagen der Elastizität . . . . .	19
2.3.2 Isotrope Größen der Elastizität . . . . .	21
2.3.3 Anisotrope Größen der Elastizität . . . . .	28
2.3.4 Elastizitätsmatrix aus der Grundzustandsenergie . . . . .	31
<b>3 Durchführung</b>	<b>32</b>
3.1 Erstellung der magnetischen Modelle . . . . .	32
3.2 Strukturrelaxationen und Bestimmung der elastischen Eigenschaften . . .	34
3.3 Analyse der Zustandsdichte und der chemischen Bindung . . . . .	35
<b>4 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>37</b>
4.1 $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) . . . . .	37
4.1.1 Resultierende Kristallstrukturen, magnetische Momente und Energien der magnetischen Modelle von $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) . . . . .	37
4.1.2 Kohäsivenergien und Bildungsenthalpien der Verbindungen $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) . . . . .	41
4.1.3 Elektronische Strukturen und Chemische Bindung von $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) . . . . .	43
4.1.4 Elastische Eigenschaften von $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) . . . . .	63

---

4.2	$T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	89
4.2.1	Resultierende Kristallstrukturen, magnetische Momente und Energien der magnetischen Modelle von $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	89
4.2.2	Kohäsivenergien und Bildungsenthalpien der Verbindungen $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	96
4.2.3	Elektronische Strukturen und Chemische Bindung in $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	97
4.2.4	Elastische Eigenschaften der Boride $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	115
4.3	Erstellung eines neuen Anisotropieparameters . . . . .	174
4.3.1	Hintergrund und Formeln . . . . .	174
4.3.2	Anisotrope Anisotropieparameter der Verbindungen $Nb_6M_{12}B_8$ ( $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) und $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	175
4.4	Von der volumetrischen Bindungsenergie zur Formel für die Abschätzung der Vickers-Härtezahl für metallreiche Boride . . . . .	178
4.4.1	Korrelation von volumetrischer Bindungsenergie (VBE) und Vickers-Härtezahl . . . . .	178
4.4.2	Einfache Formel zur Abschätzung der Vickers-Härtezahl metallreicher Boride mit Größen aus voraussetzungsfreien Rechnungen . . . . .	181
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Fazit</b>	<b>186</b>
<b>Anhang</b>		<b>196</b>
A.1	Details VASP-Rechnungen . . . . .	196
A.2	Details LMTO-Rechnungen . . . . .	197
A.3	Verwendete Matlab-Programmdateien . . . . .	201
A.4	Quantenchemisch bestimmte kristallographische Daten . . . . .	214
A.5	Auftragungen der Anpassung an Murnaghangleichung . . . . .	223
A.6	Auftragungen der anisotropen elastischen Größen in der <i>ab</i> -Ebene . . . . .	234

# Tabellenverzeichnis

2.1	Einteilung der Härte von verschiedenen Festkörper-Materialien . . . . .	28
3.1	Die verwendeten Pseudopotentiale und ihre Merkmale . . . . .	35
4.1	Abweichungen der Zusammensetzung und der Gitterparameter in $\text{Nb}_6\text{M}_x\text{Ir}_{6+1-x}\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) . . . . .	40
4.2	Magnetische Momente in $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ . . . . .	41
4.3	Kohäsivenergien und Bildungsenthalpien für $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) . . . . .	42
4.4	Anzahl der Zustände der Modelle NM, FM und nFM von $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ . .	66
4.5	Anzahl der Zustände von $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) . . . . .	67
4.6	Kompressionsmodul, Schubmodul, Elastizitätsmodul, Poisson-Zahl, Pugh- Verhältnis, Pettifor-Gauchy-Niu-Druck sowie Vickers-Härtezahl der Ver- bindungen $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) . . . . .	74
4.7	Kompressionsmodul $B$ , Kompressionsmodul nach Murnaghan $B^M$ und die Druckabhängigkeit des Kompressionsmodul nach Murnaghan $B_P$ der Verbindungen $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ , $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ , $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ , $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$ und $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ der Grundzustandsmodelle . . . . .	76
4.8	Maxima und Minima des anisotropen Kompressionsmoduls in $ac$ -Ebene der Phasen $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) . . . . .	81
4.9	Maxima und Minima des anisotropen Schubmoduls in $ac$ -Ebene der Pha- sen $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) . . . . .	83
4.10	Maxima und Minima des anisotropen Elastizitätsmoduls in $ac$ -Ebene der Phasen $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) . . . . .	85
4.11	Maxima und Minima des anisotropen Pugh-Verhältnisses in $ac$ -Ebene der Phasen $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) . . . . .	86
4.12	Maxima und Minima der anisotropen Vickers-Härtezahl in $ac$ -Ebene der Phasen $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) . . . . .	88
4.13	Magnetische Momente in $\text{T}_2\text{FeB}_2$ ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) . . . . .	94
4.14	Magnetische Momente in $\text{T}_2\text{FeB}_2$ ( $\text{T} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) . . . . .	95
4.15	Kohäsivenergien und Bildungsenthalpien für $\text{T}_2\text{FeB}_2$ ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) . . . . .	97
4.16	Vergleich der Kompressionsmoduln und Schubmoduln dieser Arbeit mit anderen bekannten Moduln der magnetischen Modelle von $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ und $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ . . . . .	118

---

4.17	Vergleich der Kompressionsmoduln und Schubmoduln dieser Arbeit mit anderen Moduln der magnetischen Modelle von $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ . . . . .	121
4.18	Anzahl der Zustände der Modelle der Verbindungen $\text{V}_2\text{FeB}_2$ , $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ , $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ , $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ , $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ und $\text{W}_2\text{FeB}_2$ . . . . .	124
4.19	Kompressionsmodul, Schubmodul, Elastizitätsmodul, Poisson-Zahl, Pugh-Verhältnis, Pettifor-Gauchy-Niu-Druck sowie Vickers-Härtezahl der Verbindungen $\text{V}_2\text{FeB}_2$ , $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ , $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ , $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ , $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ und $\text{W}_2\text{FeB}_2$ .	134
4.20	Kompressionsmodul, Kompressionsmodul nach Murnaghan und die Druckabhängigkeit des Kompressionsmodul nach Murnaghan der Verbindungen $\text{V}_2\text{FeB}_2$ , $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ , $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ , $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ , $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ und $\text{W}_2\text{FeB}_2$ . . . . .	136
4.21	Maxima und Minima des anisotropen Schubmoduls in $ab$ -Ebene der Phasen $\text{T}_2\text{FeB}_2$ ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) . . . . .	143
4.22	Maxima und Minima des anisotropen Elastizitätsmoduls in $ab$ -Ebene der Phasen $\text{T}_2\text{FeB}_2$ ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) . . . . .	147
4.23	Maxima und Minima des anisotropen Pugh-Verhältnisses in $ab$ -Ebene der Phasen $\text{T}_2\text{FeB}_2$ ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) . . . . .	150
4.24	Maxima und Minima der anisotropen Vickers-Härtezahl in $ab$ -Ebene der Phasen $\text{T}_2\text{FeB}_2$ ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) . . . . .	153
4.25	Maxima und Minima des anisotropen Kompressionsmoduls in $ac$ -Ebene der Phasen $\text{T}_2\text{FeB}_2$ ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) . . . . .	157
4.26	Maxima und Minima des anisotropen Schubmoduls in $ac$ -Ebene der Phasen $\text{T}_2\text{FeB}_2$ ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) . . . . .	161
4.27	Maxima und Minima des anisotropen Elastizitätsmoduls in $ac$ -Ebene der Phasen $\text{T}_2\text{FeB}_2$ ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) . . . . .	165
4.28	Maxima und Minima des anisotropen Pugh-Verhältnisses in $ac$ -Ebene der Phasen $\text{T}_2\text{FeB}_2$ ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) . . . . .	169
4.29	Maxima und Minima der anisotropen Vickers-Härtezahl in $ac$ -Ebene der Phasen $\text{T}_2\text{FeB}_2$ ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) . . . . .	173
4.30	Anisotrope Anisotropieparameter in der $ab$ -Ebene . . . . .	176
4.31	Anisotrope Anisotropieparameter in der $ac$ -Ebene . . . . .	177
4.32	Vergleich der Vickers-Härtezahl nach einfacher Formel mit Vickers-Härtezahl berechnet mit Formel von Tian . . . . .	184

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Ansicht der Kristallstruktur von $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$ ( $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) . . . . .	6
1.2	Ansicht der Kristallstruktur von $\text{T}_2\text{FeB}_2$ ( $T = \text{Nb, Ta, Mo, W}$ ) . . . . .	7
3.1	Ansicht aus der 001-Richtung der Modelle FM und AFM $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$ ( $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) . . . . .	33
3.2	Ansicht aus der 001-Richtung der Modelle FM und AFM von $\text{T}_2\text{FeB}_2$ ( $T = \text{V, Nb, Ta, Cr, Mo, W}$ ) . . . . .	34
4.1	Auftragung des Energieunterschieds zwischen dem FM-Modell und AFM- Modell zu dem NM-Modell $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$ ( $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) . . . . .	38
4.2	Auftragung der Gitterparameter $a$ und $c$ von $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$ ( $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) . . . . .	39
4.3	Auftragung der Kohäsivenergie und Bildungsenthalpie von $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$ ( $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) . . . . .	42
4.4	COHP-Kurven der M-M-Wechselwirkung in $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$ ( $M = \text{Cr, Mn}$ ) . . . . .	43
4.5	COHP-Kurven der M-M-Wechselwirkung in $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$ ( $M = \text{Co, Ni}$ ) . . . . .	44
4.6	COHP-Kurven der nsp- und sp-Fe-Fe-Wechselwirkung in $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ . . . . .	45
4.7	Zustandsdichte von $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$ und $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ . . . . .	47
4.8	Zustandsdichte von $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ und $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ . . . . .	49
4.9	Zustandsdichte von $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$ und $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ . . . . .	49
4.10	COHP-Kurven der Bor-Bor-Wechselwirkung im Sechsring der Verbindun- gen $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$ ( $M = \text{Cr, Mn, Fe}$ ) . . . . .	50
4.11	COHP-Kurven der Bor-Bor-Wechselwirkung im Sechsring der Verbindun- gen $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$ ( $M = \text{Co, Ni}$ ) . . . . .	51
4.12	COHP-Kurven der M-Bor-Wechselwirkung der Verbindungen $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$ ( $M = \text{Cr, Mn, Fe}$ ) . . . . .	52
4.13	COHP-Kurven der M-Bor-Wechselwirkung der Verbindungen $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$ ( $M = \text{Co, Ni}$ ) . . . . .	53
4.14	COHP-Kurven der Bor1-Niob-Wechselwirkung der Verbindungen $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$ ( $M = \text{Cr, Mn, Fe}$ ) . . . . .	54
4.15	COHP-Kurven der Bor1-Niob-Wechselwirkung der Verbindungen $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$ ( $M = \text{Co, Ni}$ ) . . . . .	54
4.16	COHP-Kurven der Bor1-Iridium-Wechselwirkung der Verbindungen $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$ ( $M = \text{Cr, Mn, Fe}$ ) . . . . .	55
4.17	COHP-Kurven der Bor1-Iridium-Wechselwirkung der Verbindungen $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$ ( $M = \text{Cr, Mn, Fe}$ ) . . . . .	56

---

4.18	COHP-Kurven der Bor2-Iridium-Wechselwirkung der Verbindungen Nb <sub>6</sub> MIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> (M = Cr, Mn, Fe) . . . . .	56
4.19	COHP-Kurven der Bor2-Iridium-Wechselwirkung der Verbindungen Nb <sub>6</sub> MIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> (M = Co, Ni) . . . . .	57
4.20	COHP-Kurven der M-Niob-Wechselwirkung der Verbindungen Nb <sub>6</sub> MIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> (M = Cr, Mn, Fe) . . . . .	58
4.21	COHP-Kurven der M-Niob-Wechselwirkung der Verbindungen Nb <sub>6</sub> MIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> (M = Co, Ni) . . . . .	58
4.22	Auftragungen der ICOHP/EZ-Werte ausgewählter Bindungen für Nb <sub>6</sub> MIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) . . . . .	59
4.23	Auftragungen des Kompressionsmoduls und des Schubmoduls mit ICOHP/FE-Werte ausgewählter Bindungen für Nb <sub>6</sub> MIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) . . . . .	64
4.24	Auftragungen des Kompressionsmoduls, Schubmoduls und ICOHP/FE für Nb <sub>6</sub> FeIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> . . . . .	65
4.25	Auftragungen der Zustandsdichte für NM- und nFM-Nb <sub>6</sub> FeIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> . . . . .	66
4.26	Auftragungen des Kompressionsmoduls, Schubmoduls und DOS gedämpf- ter ICOHP für Nb <sub>6</sub> FeIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> . . . . .	68
4.27	Auftragungen des Kompressionsmoduls, Schubmoduls und DOS gedämpf- ter ICOHP für Nb <sub>6</sub> MIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> (M = Cr, Mn, Co, Ni) . . . . .	69
4.28	Auftragungen des Elastizitätsmoduls und Poisson-Zahl für Nb <sub>6</sub> FeIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> . . . . .	70
4.29	Auftragungen des Pugh-Verhältnisses und des Niu-Pettifor-Gauchy-Drucks für Nb <sub>6</sub> MIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) . . . . .	72
4.30	Auftragungen der Vickers-Härtezahl Nb <sub>6</sub> MIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) . . . . .	73
4.31	Auftragung der Murnaghan-Anpassung für NM-Nb <sub>6</sub> CrIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> . . . . .	75
4.32	Auftragungen des universellen Anisotropieparameters für Nb <sub>6</sub> MIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) . . . . .	77
4.33	Auftragungen der Vickers-Härtezahlen in <i>ab</i> -Ebene von Nb <sub>6</sub> MIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) . . . . .	80
4.34	Auftragungen des Kompressionsmoduls in <i>ac</i> -Ebene von Nb <sub>6</sub> MIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) . . . . .	80
4.35	Auftragungen des Schubmoduls in <i>ac</i> -Ebene von Nb <sub>6</sub> MIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) . . . . .	82
4.36	Auftragungen des Elastizitätsmoduls in <i>ac</i> -Ebene von Nb <sub>6</sub> MIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) . . . . .	84
4.37	Auftragungen des Pugh-Verhältnisses in <i>ac</i> -Ebene von Nb <sub>6</sub> MIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) . . . . .	85
4.38	Auftragungen der Vickers-Härtezahlen in <i>ac</i> -Ebene von Nb <sub>6</sub> MIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub> (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) . . . . .	87
4.39	Auftragung des Energieunterschieds zwischen dem FM-Modell und AFM- Modell zu dem NM-Modell T <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub> (T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) . . . . .	90
4.40	Auftragung der Gitterparameter <i>a</i> und <i>c</i> von T <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub> (T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) . . . . .	91

---

4.41	Auftragung der Kohäsivenergie und Bildungsenthalpie von $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	96
4.42	COHP-Kurven der nicht-spinpolarisierten Eisen-Eisen-Wechselwirkung in $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta$ ) . . . . .	98
4.43	COHP-Kurven der spinpolarisierten Eisen-Eisen-Wechselwirkung in $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta$ ) . . . . .	98
4.44	COHP-Kurven der nicht-spinpolarisierten Eisen-Eisen-Wechselwirkung in $T_2FeB_2$ ( $T = Cr, Mo, W$ ) . . . . .	100
4.45	COHP-Kurven der spinpolarisierten Eisen-Eisen-Wechselwirkung in $T_2FeB_2$ ( $T = Cr, Mo, W$ ) . . . . .	100
4.46	Zustandsdichte von $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta$ ) . . . . .	102
4.47	Zustandsdichte von $T_2FeB_2$ ( $T = Cr, Mo, W$ ) . . . . .	104
4.48	COHP-Kurven der Bor-Bor-Wechselwirkung in $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta$ ) . . . . .	106
4.49	COHP-Kurven der Bor-Bor-Wechselwirkung in $T_2FeB_2$ ( $T = Cr, Mo, W$ ) . . . . .	106
4.50	COHP-Kurven der Bor-T- und Eisen-Bor-Wechselwirkung in $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta$ ) . . . . .	108
4.51	COHP-Kurven der Bor-T- und Eisen-Bor-Wechselwirkung in $T_2FeB_2$ ( $T = Cr, Mo, W$ ) . . . . .	109
4.52	COHP-Kurven der Eisen-T-Wechselwirkung in $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta$ ) . . . . .	109
4.53	COHP-Kurven der Eisen-T-Wechselwirkung in $T_2FeB_2$ ( $T = Cr, Mo, W$ ) . . . . .	110
4.54	Auftragungen der ICOHP/EZ-Werte ausgewählter Bindungen für $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	112
4.55	Auftragungen des Kompressionsmoduls und des Schubmoduls mit ICOHP/FE-Werte ausgewählter Bindungen für $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	116
4.56	Auftragungen des Kompressionsmoduls, Schubmoduls und ICOHP/FE für $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta$ ) . . . . .	120
4.57	Auftragungen des Kompressionsmoduls, Schubmoduls und ICOHP für $T_2FeB_2$ ( $T = Cr, Mo, W$ ) . . . . .	122
4.58	Auftragungen der Zustandsdichte für NM- und FM- $V_2FeB_2$ . . . . .	123
4.59	Auftragungen der Zustandsdichte für nFM- und nAFM- $V_2FeB_2$ . . . . .	124
4.60	Auftragungen des Kompressionsmoduls, Schubmoduls und DOS gedämpf- ter ICOHP für $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Mo$ ) . . . . .	125
4.61	Auftragungen des Kompressionsmoduls, Schubmoduls und DOS gedämpf- ter ICOHP für $T_2FeB_2$ ( $T = Cr, Mo, W$ ) . . . . .	126
4.62	Auftragungen des Elastizitätsmoduls und Poisson-Zahl für $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta$ ) . . . . .	128
4.63	Auftragungen des Elastizitätsmoduls und Poisson-Zahl für $T_2FeB_2$ ( $T = Cr, Mo, W$ ) . . . . .	129

---

4.64	Auftragungen des Pugh-Verhältnisses und des Niu-Pettifor-Gauchy-Drucks für $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	131
4.65	Auftragungen der Vickers-Härtezahl von $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	133
4.66	Auftragung der Murnaghan-Anpassung für AFM- $V_2FeB_2$ . . . . .	135
4.67	Auftragungen des universellen Anisotropieparameters für $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	137
4.68	Auftragungen des Kompressionsmoduls in $ab$ -Ebene von $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	139
4.69	Auftragungen des Schubmoduls in $ab$ -Ebene von $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	141
4.70	Auftragungen des Elastizitätsmoduls in $ab$ -Ebene von $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	145
4.71	Auftragungen des Pugh-Verhältnisses in $ab$ -Ebene von $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	148
4.72	Auftragungen der Vickers-Härtezahl in $ab$ -Ebene von $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	151
4.73	Auftragungen des Kompressionsmoduls in $ac$ -Ebene von $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	154
4.74	Auftragungen des Schubmoduls in $ac$ -Ebene von $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	158
4.75	Auftragungen des Elastizitätsmoduls in $ac$ -Ebene von $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	162
4.76	Auftragungen des Pugh-Verhältnisses in $ac$ -Ebene von $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	166
4.77	Auftragungen der Vickers-Härtezahl in $ac$ -Ebene von $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) . . . . .	170
4.78	Korrelation von VBE und Vickers-Härtezahl von Diamant, c-BN, $ReB_2$ und $OsB_2$ . . . . .	179
4.79	Korrelation von VBE und Vickers-Härtezahl von Bor-Allotropen . . . . .	180
4.80	Anpassung der einfachen Formel an Vickers-Härtezahl berechnet mit Formel von Tian . . . . .	182
4.81	Vergleich der Auftragung der einfachen Formel mit Vickers-Härtezahl berechnet mit Formel von Tian . . . . .	183

# Vorwort

Diese Arbeit entstand Anfang November 2012 bis Mitte Dezember 2015 unter der Anleitung von Privat-Dozent Dr. Fokwa am Lehrstuhl für Festkörper- und Quantenchemie im Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen, der nun als Assistant Professor an der University of California, Riverside tätig ist. Diese Arbeit ist überwiegend in Deutsch verfasst, so dass einige Ausdrücke, die im Englischen „besser“ klingen, vielleicht etwas seltsam anmuten. Ebenso verwende ich zur Darstellung der Dezimalzahlen Kommata wie z.B. 1,23 eV (sprich: Eins Komma Zwei Drei) und nicht 1.23 eV (One Point Two Three). Reine Geschmackssache, sonst nichts. Ich war während der Promotion in der Lage einige wissenschaftliche Artikel zu veröffentlichen. Diese sind:

- M. Mbarki, R. St. Touzani, B. P. T. Fokwa: *Nb<sub>2</sub>OsB<sub>2</sub> with a New Twofold Superstructure of the U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> Type: Synthesis, Crystal Chemistry and Chemical Bonding*, J. Solid State Chem, **2013**, *203*, 304.
- R. St. Touzani, B. P. T. Fokwa: *Electronic, Structural and Magnetic Studies of Niobium Borides of Group 8 Transition Metals, Nb<sub>2</sub>MB<sub>2</sub> (M = Fe, Ru, Os) from first principles calculations*, J. Solid State Chem, **2014**, *211*, 227\*.
- M. Mbarki, R. St. Touzani, B. P. T. Fokwa: *Experimental and Theoretical Investigations of the Ternary Boride NbRuB with a Layerlike Structure Type*, Eur. J. Inorg. Chem, **2014**, *8*, 1381.
- O. Niehaus, U. Ch. Rodewald, P. M. Abdala, R. St. Touzani, B. P. T. Fokwa, O. Janka: *Synthesis and Theoretical Investigations of the Solid Solution CeRu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al (x = 0.1–0.95) Showing Cerium Valence Fluctuations*, Inorg. Chem, **2014**, *53*, 2471.
- M. Mbarki, R. St. Touzani, B. P. T. Fokwa: *Unexpected Synergy between Magnetic Iron Chains and Stacked B<sub>6</sub> Rings in Nb<sub>6</sub>Fe<sub>1-x</sub>Ir<sub>6+x</sub>B<sub>8</sub>*, Angew. Chem. Int. Ed, **2014**, *53*, 13174\*.
- O. Niehaus, P. M. Abdala, R. St. Touzani, B. P. T. Fokwa, R. Pöttgen: *Three structure types and intermediate cerium valence in the solid solution CeRu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Sn*, Solid State Sci, **2015**, *40*, 36.

- 
- M. Hermus, J. P. Scheiffers, R. St. Touzani, B. P. T. Fokwa: *Electronic Pseudogap-Driven Formation of New Double-Perovskite-like Borides within the  $\text{Sc}_2\text{Ir}_{6-x}\text{T}_x\text{B}$  ( $\text{T} = \text{Pd}, \text{Ni}; x = 0-6$ ) Series*, Inorg. Chem, **2015**, *54*, 4056.
  - R. St. Touzani, C. W. G. Rehorn, B. P. T. Fokwa: *Influence of chemical bonding and magnetism on elastic properties of the  $\text{A}_2\text{MB}_2$  borides ( $\text{A} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) from first-principles calculations*, Comput. Mat. Sci, **2015**, *104*, 52\*.
  - F. Stegemann, C. Benndorf, T. Bartsch, R. St. Touzani, M. Bartsch, H. Zacharias, B. P. T. Fokwa, H. Eckert, O. Janka:  *$\text{Ba}_3\text{Pt}_4\text{Al}_4$  – Structure, Properties, Theoretical and NMR Spectroscopic Investigations of a Complex Platinide Featuring Heterocubane  $[\text{Pt}_4\text{Al}_4]$  Units*, Inorg. Chem, **2015**, *54*, 10785.
  - F. Stegemann, C. Benndorf, R. St. Touzani, B. P. T. Fokwa, O. Janka:  *$\text{Sr}_2\text{Pd}_4\text{Al}_5$ : Synthesis, Crystal Structure, Properties and Bonding Situation of a New Polar Intermetallic Compound*, Eur. J. Inorg. Chem, **2016**, *Zur Veröffentlichung akzeptiert*.
  - M. Mbarki, R. St. Touzani, C. W. G. Rehorn, F. C. Gladisch, B. P. T. Fokwa: *New ternary tantalum borides containing boron dumbbells: Experimental and theoretical studies on  $\text{Ta}_2\text{OsB}_2$  and  $\text{TaRuB}$* , J. Solid State Chem, **2016**, *Zur Veröffentlichung akzeptiert*.

\*: Diese Dissertation enthält Teile dieser Veröffentlichung

Nun möchte ich das Vorwort abschließen indem ich einigen Personen danke, ohne die diese Arbeit nicht in dieser Form zustandegekommen wäre.

---

## Danksagungen

Der größte Dank geht an Assis. Prof. (University of California in Riverside) und Priv.-Doz. (RWTH Aachen) Dr. Boniface P. T. Fokwa. Boniface, für dein Angebot die Dissertation in deiner Gruppe durchzuführen sowie dein Vertrauen, deine Betreuung, die Bereitstellung des interessanten Themas dieser Dissertation sowie die mir gegebene Freiheit die wissenschaftlichen Problemstellungen zu lösen, bedanke ich mich herzlich.

Herrn Univ.-Prof. Richard Dronskowski danke ich, für die Übernahme des zweiten Gutachtens, sowie für die Bereitstellung der Ressourcen wie u.a. Computer aus seinem Lehrstuhl.

Mein Dank gilt auch Herrn Professor Gerhard Raabe für die Übernahme der Position des dritten Prüfers und Herrn Univ.-Prof. Markus Albrecht für die Annahme des Vorsitzes während der mündlichen Prüfung.

Dr. Bernhard Eck war stets eine Hilfe bei Computer- und Programmproblemen.

M.Sc. Dimitri Bogdanovski war ständig für interessante Gespräche um Quantenchemie und andere Themen bereit. большое спасибо, мой друг!

Dipl.-Chem. Mohammed Mbarki (AK Fokwa) hat nicht nur bereitwillig mit mir Hotelzimmer geteilt, sondern war auch ein äußerst angenehmer Gesprächspartner über Boride, Kristallstrukturen und andere Themen. Außerdem habe ich mit ihm sehr gern zusammen gearbeitet. Mohammed, ich danke dir!

Dr. Christian Goerens (Unicore), Dr. Martin Hermus (University of Texas, Houston) und M.Sc. Jan P. Scheiffers (AK Fokwa) waren ebenfalls für Diskussionen offen.

M.Sc. Andreas Möller und M.Sc. Michael Küpers waren meine Kollegen im Team Festkörper des Praktikums für Fortgeschrittene in der Anorganischen Chemie (AC-F). Sie haben nicht nur durch meinen Wegfall während des Praktikums die Mehrarbeit klaglos übernommen, sondern waren insgesamt sehr verständnisvoll.

Mit den sechs letzt genannten Personen, sowie Dipl.-Chem. Yanqing Li, M.Sc. Hannes Dierkes und M.Sc. Tanja Scholz habe ich die Räumlichkeiten, während der Dissertation geteilt und sie mussten oft meine gute sowie schlechte Laune „ertragen“.

Auch den Bachelor- und Forschungsstudenten B.Sc. Christian Rehorn (2013), B.Sc. Sebastian Peter, B.Sc. Diana Trunina (beide 2014), M.Sc. Tim Schultze (2014/15) und B.Sc. Christina Zitlau (2015) möchte ich meinen Dank aussprechen. Eure Fragen und Ideen haben mich mehr und mehr zu einem doctor (Lateinisch für Lehrer) werden lassen und Inspirationen für meine Arbeit gegeben.

---

Meine Familie, meine Mutter, meine Geschwister Benjamin und Nadja waren stets an meiner Dissertation interessiert.

Euch allen sei an dieser Stelle gedankt!

Besonderen Dank gebührt jedoch meiner Freundin B.Sc. Jaqueline Lange, die auf mich viele Stunden verzichten und viel zurückstecken musste. Sie hatte nicht nur Verständnis sondern gab mir in nicht so guten Momenten Motivation und Kraft. Dziękuję bardzo, moja kochanie. Praca doktorska ta jest dla ciebie!

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Festkörpermateriale prägten und prägen, angefangen vom Faustkeil in der Steinzeit bis zu Dioden, Kondensatoren und Transistoren im heutigen Informations- und Technologiezeitalter, das Leben des Menschen entscheidend.

Die meisten Elemente des Periodensystems sind unter Normalbedingungen Festkörper und unter diesen Elementen ist Bor ein Mysterium. Bor besitzt drei Valenzelektronen und müsste demnach eigentlich, wie seine Homologen Aluminium, Gallium, Indium und Thallium, ein Metall sein [1]. Es ist aber bei Normalbedingungen ein Halbleiter [1]. Von Bor sind viele Allotrope bekannt und deren Kristallstrukturen leiten sich zumeist vom Ikosaeder ab, was ebenfalls eine Ausprägung der Besonderheit des Bor ist [1]. Die Suche nach dem thermodynamisch stabilsten Allotrop dieses sonderbaren Elements ist immer noch Gegenstand aktueller Forschungen [2]. Bor ist nach Diamant das zweithärteste Element [3]. Doch Bor geht auch mit fast allen Elementen des Periodensystems Verbindungen ein und wir richten unser Augenmerk auf die Verbindungen zwischen Metallen und Bor, den sogenannten Metallboriden, die häufig die Eigenschaften der Metalle und des Bors innehaben.

So ist  $\text{MgB}_2$  eine Verbindung, deren Supraleitfähigkeit erst 2001 entdeckt wurde [4]. Als besonders effektiver Permanentmagnet bei Raumtemperatur gilt  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , das einen sogenannten harten Magnetismus zeigt [5]. Einige borreiche Boride (Metall:B-Verhältnis  $< 1$ ) sind dafür bekannt besonders hart zu sein. So ist  $\text{TiB}_2$  [6], das auch schon in Keramiken Anwendungen findet, mechanisch hart. Die Boride  $\text{RuB}_2$ ,  $\text{OsB}_2$  und  $\text{ReB}_2$  sind besonders inkompressibel [7], [8], [9], [10].  $\text{ReB}_2$  ist zudem wie Bor superhart (Vickers-Härtezahl  $> 40$  GPa) [11] und auch in der Lage, aufgrund seiner anisotropen Härte das härteste Diamant zu kratzen [10]. Weitere experimentell bestimmte superharte borreiche Boride sind  $\text{WB}_4$  [12] und  $\text{FeB}_4$  [13]. Mit Hilfe von voraussetzungsfreien Rechnungen wurden für  $\text{VB}_2$ ,  $\text{V}_2\text{B}_3$  [14],  $\text{MnB}_2$  mit  $\text{ReB}_2$ -Struktur [15] und  $\text{MnB}_4$  [16] superhartes Verhalten vorhergesagt.

Von metallreichen Boriden (Metall:B-Verhältnis  $> 1$ ) ist bisher keines als superhartes Material bekannt. Hingegen konnte für die metallreichen Boride  $\text{Nb}_2\text{MB}_2$

(M = Mo, W, Re, Os) mit voraussetzungsfreien Rechnungen hartes Verhalten (Vickers-Härtezahl 10-40 GPa) vorhergesagt werden [17].

Interessant wären Materialien, die magnetisch und mechanisch hart sind (hart<sup>2</sup>-Materialien [18]) und Boride scheinen wie oben erläutert gute Kandidaten für Werkstoffe mit diesen Eigenschaften zu sein. Die Arbeitsgruppe Fokwa beschäftigt sich mit metallreichen Boriden und insbesondere zwei Systeme der metallreichen Boride wurde durch die Gruppe intensiv untersucht: Nb<sub>6</sub>MIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) und T<sub>2</sub>MB<sub>2</sub> (T = Nb, Ta; M = Fe, Ru, Os). Beide Systeme werden im näheren erläutert.

Auf der Suche nach neuen itineranten Magneten wurde durch Mohammed Mbarki [19] Verbindungen des Typs Nb<sub>6</sub>MIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) entdeckt. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

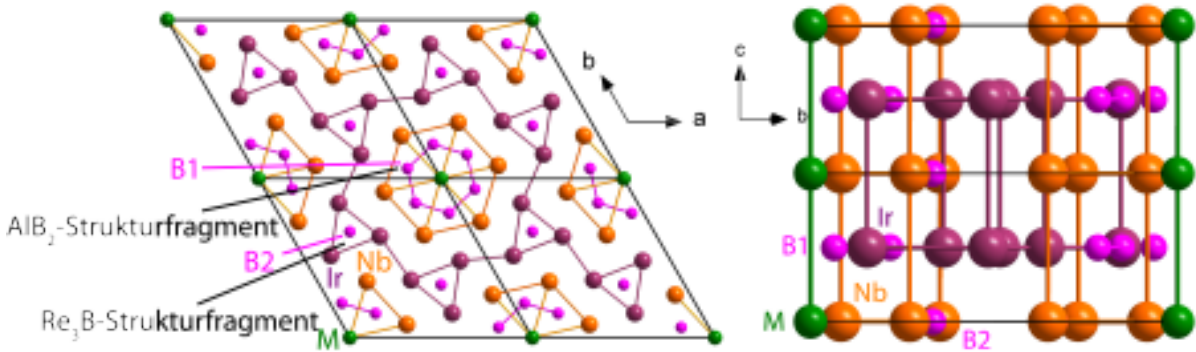


Abbildung 1.1: Ansicht aus der [001]- (links) und [100]-Richtung (rechts) von Nb<sub>6</sub>MIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni)

Bei dieser Kristallstruktur handelt es sich um eine Ordnungsvariante des Ce<sub>7</sub>Ni<sub>5±x</sub>Ge<sub>3±x</sub>In<sub>6</sub>-Typs mit der Raumgruppe  $P \frac{6}{m}$  (Nr. 175) [20]. Bei Nb<sub>6</sub>MIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) handelt es sich um die quaternäre Substitutionsvariante der Nb<sub>7</sub>Ir<sub>6</sub>B<sub>8</sub>-Phase [21] worin das Nb-Atom auf der Wyckoff-Position 1a durch das Atom M (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) ersetzt wird. Die Kristallstruktur besteht aus zwei Strukturfragmenten. Einmal aus AlB<sub>2</sub>-Strukturfragmenten mit den Elementen Niob, M und Bor und Re<sub>3</sub>B-Strukturfragmenten bestehend aus Iridium und Bor. Die AlB<sub>2</sub>-Baueinheiten sind so angeordnet, dass die Bor-Atome (B1) isolierte Sechsringe bilden, die erstmals in der isotyp kristallisierenden Verbindung Ti<sub>7</sub>Rh<sub>4</sub>Ir<sub>2</sub>B<sub>8</sub> beobachtet wurden [22]. Die Re<sub>3</sub>B-Baueinheiten mit den isolierten Bor-Atomen (B2) füllen die Räume zwischen den isolierten AlB<sub>2</sub>-Strukturfragmenten aus. Die Kristallstruktur besteht außerdem aus zwei alternierenden Schichten. Die eine Schicht bei z = 0 enthält die Atome M, Nb und die isolierten Bor-Atome (B2). Die Schicht bei z = 0,5 enthält die Atome Ir und die Bor-Atome, die den Sechsring bilden (B1). Die Iridium-Atome bilden trigonale Prismen in deren Lücke sich das isolierte Bor-Atom (B2) befindet. Man erkennt in Abbildung 1.1

(rechts), dass die M-Atome Ketten entlang der kristallographischen Richtung  $c$  bilden. Im Fall von  $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$  oder  $\text{Ni}$  könnten sich magnetische Momente entlang der Kette ausbilden. In der Tat wurde für  $M = \text{Fe}$  eine ferromagnetische Ordnung gefunden und so gilt  $\text{Nb}_6\text{Fe}_{0,77}\text{Ir}_{6,23}\text{B}_8$  als erste Festkörper-Verbindung mit isolierten ferromagnetischen Ketten, die in isolierten Bor-Sechsringen eingebettet sind [23]. Die mechanischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind noch nicht bekannt.

Bei dem Versuch eine zu  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  analoge Verbindung mit  $\text{Os}$  statt  $\text{Ir}$  zu synthetisieren, wurde von Mohammed Mbarki die Verbindung  $\text{Nb}_2\text{OsB}_2$  entdeckt [24]. Bei dieser Verbindung mit der Raumgruppe  $P \frac{4}{m}nc$  handelt es sich um eine neue Überstrukturvariante des  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ -Typs mit der Raumgruppe  $P \frac{4}{m}bm$ . Der  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ -Typ ist wiederum eine ternäre Variante des  $\text{U}_3\text{Si}_2$ -Typs mit dessen Struktur zahlreiche intermetallische Phasen und Boride kristallisieren [25]. Neben dem Archetypen  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  [26] kristallisieren auch  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  [27],  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  [28] und der  $5d$ -Homologe  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  als Hochtemperatur-Form [29] mit dieser Struktur. Die  $3d$ -Homologen  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  sind bis heute nicht bekannt. Die Kristallstruktur des  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ -Typs ist in Abbildung 1.2 abgebildet.

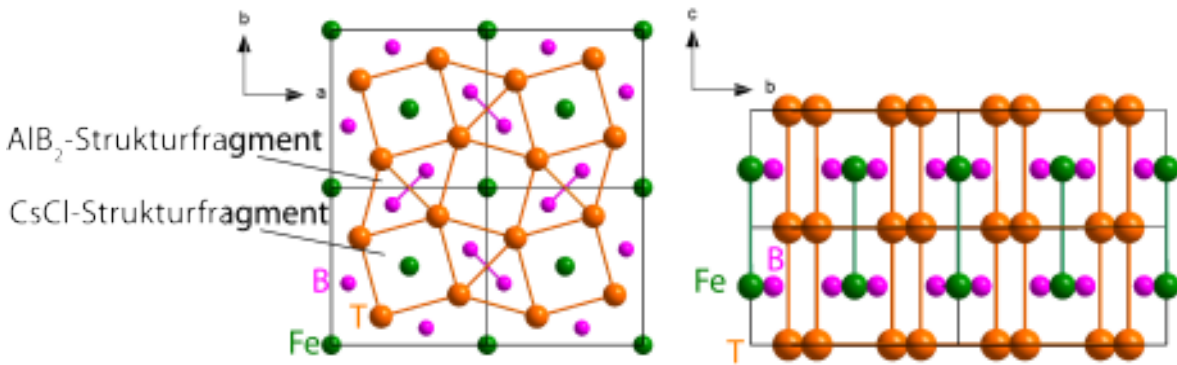


Abbildung 1.2: Ansicht aus der  $[001]$ - (links) und  $[100]$ -Richtung (rechts) von  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  ( $T = \text{Nb, Ta, Mo, W}$ )

Diese Kristallstruktur ist, wie im linken Teil der Abbildung 1.2 zu sehen, ebenfalls aus  $\text{AlB}_2$ -Strukturfragmenten mit den Atomen  $T$  ( $T = \text{Nb, Ta, Mo, W}$ ) und isolierten Bor-Hanteln aufgebaut, die hier miteinander eckenverknüpft sind. Die Kanten dieser Fragmente bilden zusammen mit einem Eisen-Atom ein  $\text{CsCl}$ -Strukturfragment. Auch hier sind zwei alternierende Schichten vorhanden, wie der rechte Teil der Abbildung 1.2 zeigt. In dieser Darstellung sind nur die  $T$ -Atome bei  $z = 0$  vorhanden. Bei  $z = 0,5$  liegen die Bor-Atome, die sich in der  $ab$ -Ebene zu Hanteln zusammenbinden, und die Eisen Atome, die Ketten entlang der  $c$ -Richtung ausbilden. Über den Magnetismus der Boride des  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ -Typs ist experimentell wenig bekannt. Nur bei  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ist vor kurzen entdeckt worden, dass sich eine antiferromagnetische Ordnung einstellt [30]. Von diesen Boriden wird teilweise dotiertes  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  für die Herstellung von Dosen und der Metallverarbeitung verwendet und es zeigt zudem eine Abrieb- und Korrosionsbeständigkeit. Zu den anderen Boriden ist nichts über ihre experimentell bestimmten mechanischen Eigenschaften bekannt.

---

Um die magnetischen und mechanischen Eigenschaften von Festkörper-Materialien vorherzusagen werden quantenchemische Methoden herangezogen. Diese sind in der Lage die elektronische Struktur und chemische Bindung, die die Ursachen für Magnetismus und Härte sind, zu analysieren. Für u.a.  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  wurden voraussetzungs-freie Dichtefunktionalrechnungen vom Autor dieser Dissertation zu Magnetismus und elastischen Eigenschaften durchgeführt [31], [32] mit dem Ergebnis, dass diese Phasen sich wie  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  antiferromagnetisch ordnen und ähnlich inkompressibel wie  $\text{RuB}_2$  und  $\text{OsB}_2$  sind. Ebenso wurde in [32] berichtet, dass der Kompressionsmodul von der Stärke der chemischen Bindung, die als integrierte Kristall-Orbital-Hamilton-Population (engl. ICOHP) ausgedrückt werden kann, beeinflusst wird, während der Schubmodul von der Zustandsdichte am Fermi-Niveau abhängt. Kompressionsmodul und Schubmodul dienen nach dem Modell von *Chen et al.* [33] als Grundlage zur Berechnung der Vickers-Härtezahl, die ein Maß zur mechanischen Härte darstellt. Ein weiteres mikroskopisches Modell von *Gao et al.* definiert den Ursprung Vickers-Härtezahl aus dem Zusammenspiel von Valenzelektronendichte, Ionizität und Bindungslänge [34]. Die Ionizität wird mittels Populationen von bekannten Koordinationspolyedern bestimmt. Für Verbindungen mit  $d$ -Elektronen kommt noch die Metallizität hinzu [35]. Ein weiteres mikroskopisches Modell von *Simunek und Vackar* geht auf die Bindungsstärke zurück [36]. Hierbei wird die Bindungsstärke aus Elektronendichte, Radius der Atome, Bindungslänge, Anzahl der Bindungen und dem Volumen der Elementarzelle berechnet und mit Hilfe von Anpassungen an experimentelle Daten hieraus die Vickers-Härtezahl berechnet. Ein weiteres bekanntes Modell von *Xue et al.* [37] verwendet die Elektronegativitätsdifferenzen der an der Bindung beteiligten Atome. Es wird dann eine Bindungselektronegativität berechnet und anschließend mit dieser Größe und mit Hilfe des Volumens, der Anzahl der kovalenten Bindungen und der Ionizität die Vickers-Härtezahl berechnet. Die Wechselwirkungen der Atome wird demnach mit unterschiedlichen Methoden berücksichtigt und greifen teilweise auf experimentelle Daten oder bekannte Geometrien zurück.

## 1.2 Ziel

Ziel dieser Arbeit ist es, die elektronischen Eigenschaften, den Magnetismus und das elastische Verhalten der Boride  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) und  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) zu bestimmen und vorherzusagen. Insbesondere die anisotropen elastischen Eigenschaften sind interessant, weil diese für die Anwendung relevant sind. Zusätzlich wird ein Modell zur Beschreibung der Vickers-Härtezahl gesucht, das nicht semi-empirisch ist, sondern nur von Größen abhängt, die durch voraussetzungsfreie Rechnungen erhalten werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

Beginnen wollen wir dieses Kapitel mit den wichtigsten Erkenntnissen aus der Quantenmechanik und -chemie. Anschließend gehen wir über zu der Methodik mit der die Gleichungen aus der Quantenchemie gelöst werden sollen, definieren wichtige Größen aus der Elastizitätslehre und schließlich wird gezeigt, wie man mit Hilfe der Methoden an die Größen der Elastizität gelangt. Die folgenden Beschreibungen zur Quantenchemie und Methoden sind aus der Masterarbeit des Autors [38] entlehnt.

### 2.1 Quantenchemie

Zur Untersuchung der magnetischen und elastischen Eigenschaften der Übergangsmetallboride wird die Quantenmechanik herangezogen, mit deren Hilfe schon zahlreiche Probleme aus der Physik und Chemie gelöst werden konnten.

#### 2.1.1 Schrödinger-Gleichung und ihre Näherungen

Die fundamentale Gleichung zur Berechnung der Energie eines atomaren Systems ist die Schrödinger-Gleichung [39], die wir hier in ihrer zeitunabhängigen Form vorfinden:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

mit  $\hat{H}$ : Hamilton-Operator;  $\Psi$ : Zustandsfunktion des Systems (auch Wellenfunktion genannt) und  $E$ : Energieeigenwert.

Der nicht-relativistische Hamilton-Operator in der Ortsdarstellung in einem System mit  $N$  Elektronen und  $K$  Atomkernen ist wie folgt definiert:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^K \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^K \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^K \sum_{b>a}^K \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \quad (2.2)$$

---

mit  $\nabla_i^2 = \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2}$  : Operator für die Ortsänderung des Elektrons i;  $M_a$ : Masse des Kerns a als Vielfaches der Elektronenmasse;  $\nabla_a^2$ : Operator Ortsänderung des Kerns a;  $Z_a$ : Ladung des Kerns a als Vielfaches der Elementarladung;  $r_{ia}$ : Abstand Elektron i zu Kern a;  $r_{ij}$ : Abstand Elektron i zu Elektron j;  $r_{ab}$ : Abstand des Kerns a zu Kern b.

Der erste Term beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, der zweite die kinetische Energie der Kerne, der dritte die Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen, der vierte die Wechselwirkung zwischen den Elektronen untereinander und der letzte Term beschreibt die Wechselwirkung zwischen den Atomkernen.

Da die kinetische Energie der Kerne wegen ihrer wesentlich größeren Masse mindestens um etwa den Faktor  $\frac{1}{2000}$  (Wasserstoffkern) geringer ist als die kinetische Energie der Elektronen, kann diese vernachlässigt werden, was die berühmte Born-Oppenheimer-Näherung [40] darstellt. Die Elektronen bewegen sich somit in einem Feld aus fixen Kernen. Hierdurch wird der letzte Term in Gleichung 2.2 zu einem von den Elektronen unabhängigen Parameter, der später zur Energie addiert wird.

Der Hamiltonoperator wird somit zum elektronischen Hamilton-Operator und in Operatorschreibweise wird dieser wie folgt angegeben:

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_i + \hat{V}_{ia} + \hat{V}_{ij} \quad (2.3)$$

mit  $\hat{T}_i$ : Operator für die kinetische Energie der Elektronen;  $\hat{V}_{ia}$ : Operator für die Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen und schließlich  $\hat{V}_{ij}$ : Operator für die Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Das Subscript *elec* wird im Folgenden weggelassen, weil stets der elektronische Hamilton-Operator verwendet wird.

In Gleichung 2.3 bestimmt  $\hat{V}_{ia}$  mit welchen Potentialen gerechnet wird. Der am schwierigsten zu bestimmende Term ist  $\hat{V}_{ij}$ , da die Elektronenkorrelation eine exakte Berechnung der untereinander wechselwirkenden Elektronen praktisch unmöglich machen. Um dieses Problem zu lösen, sind viele Strategien entwickelt worden u.a. die Dichtefunktionaltheorie.

## 2.1.2 Besonderheiten der festen Materie

Bevor wir uns der Dichtefunktionaltheorie zuwenden, werden zunächst die Besonderheiten der Quantenchemie im Festkörper betrachtet. Ein realer Festkörper ist voller Kristallfehler wie Leerstellen, Atome an falschen Positionen oder Fremdatome und wäre daher eine große Herausforderung in Sachen Modellierung. Ebenso würde sehr viel Rechenzeit und -ressourcen benötigt werden, um die Eigenschaften eines realen Festkörpers

---

zu bestimmen. Ein idealer Festkörper, d.h. ohne die oben genannten Defekte, ist aus periodischen Elementarzellen aufgebaut. Dies vereinfacht das Erstellen von Modellen und mindert die Anforderungen an den Computer enorm. In diesem Abschnitt wollen wir die Eigenschaften eines idealen Festkörpers aufzeigen.

### **Bloch'sches Theorem**

Die Periodizität des Festkörpers führt dazu, dass auch das Potential  $V = V_{ia} + V_{ij}$  der Elementarzelle periodisch ist [44]:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = V(r) \quad (2.4)$$

mit  $\mathbf{r}$ : Ortsvektor und  $\mathbf{L}$ : Translationsvektor.

Ein Elektron ist in der Lage, durch dieses Potentials sich in einem Festkörper zu bewegen. Die Zustandsgleichung muss daher lauten [45]:

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{L}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{L}}\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.5)$$

mit  $\mathbf{k}$ : Quantenzahl des reziproken Raums. Obige Gleichung wird als Bloch'sches Theorem bezeichnet.

Die Wellenfunktion in der einen Elementarzelle unterscheidet sich von der Wellenfunktion in einer anderen Elementarzelle nur durch den Phasenfaktor  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{L}}$ .

### **Bandstruktur, Zustandsdichte und Bindungsanalyse**

Möchte man nun die Energie der Zustandsfunktion  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  berechnen, wird die Periodizität ausgenutzt. Wir erinnern uns an das Bloch'sche Theorem (Gleichung 2.5) und nehmen die periodischen Randbedingungen zu Hilfe, die im Festkörper der Länge  $a$  (eindimensionaler Fall) vorherrschen:

$$\Psi(\mathbf{k}, 0) \equiv \Psi(\mathbf{k}, a) = e^{i\mathbf{k}a}\Psi(\mathbf{k}, 0). \quad (2.6)$$

Die Wellenfunktion am „Anfang“ des Festkörpers  $\Psi(\mathbf{k}, 0)$  unterscheidet sich nur von der Wellenfunktion am „Ende“ des Festkörpers  $\Psi(\mathbf{k}, a)$  durch einen Phasenfaktor. Das

---

Theorem von Kramers [44] besagt nun, dass die Energien der Wellenfunktion von  $-\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}$  identisch sind. Das Intervall für  $\mathbf{k}$  verringert sich zu:

$$0 \leq \mathbf{k} \leq \frac{\pi}{a}. \quad (2.7)$$

Dieser Bereich im reziproken Raum wird erste Brillouin-Zone genannt. Weiter verkleinern lässt sich der Bereich zur sogenannten irreduziblen Brillouin-Zone, dem kleinstmöglichen Bereich, der durch Symmetrioperationen nicht zur Deckung gebracht werden kann. Innerhalb dieser Zone wird nun die Energie und die Veränderung der Energie einer Wellenfunktion (z.B. ein Kristall-Orbital) in Abhängigkeit von  $\mathbf{k}$  berechnet. Die Änderung der Energie von Orbitalen wird mit Hilfe von Bändern dargestellt. Hierbei werden für jedes Kristallsystem unterschiedliche spezielle  $\mathbf{k}$ -Punkte definiert und dann betrachtet, wie sich die Energie eines Kristall-Orbitals ändert, wenn man von einem speziellen  $\mathbf{k}$ -Punkt zum nächsten „läuft“. Wichtig sind hierbei die Wechselwirkungen der Atom-Orbitale untereinander, die bindend, antibindend oder nicht-bindend sein können und so für eine Absenkung, Erhöhung oder Konstanz der Energie im Verlauf der Brillouin-Zone sorgen.

Eine andere wichtige Größe zur Charakterisierung von Festkörpern ist die Zustandsdichte  $P(E)$ . Sie ist definiert als Anzahl an Ein-Elektron-Zuständen  $N_s$  in einem bestimmten, infinitesimal kleinen Energieintervall  $dE$  [44]:

$$P(E) = N_s[E, E + dE]$$

Die Zustandsdichte ist reziprok proportional zur Steigung des Bandes [44]:

$$P(E) \sim \left( \frac{dE}{dk} \right)^{-1}. \quad (2.8)$$

In der Zustandsdichte ist besonders der Bereich um das sog. Fermi-Niveau interessant. Das Fermi-Niveau ist definiert als höchster besetzter Zustand und die Anzahl der Zustände in der Zustandsdichte (auch DOS genannt) bestimmt, ob das Material ein Leiter, Halbleiter oder Nichtleiter ist und ob das Material strukturell und/oder elektronisch stabil ist.

Für die Erstellung einer Elektronenpopulation ist die Dichtematrix zu verwenden. Deren Differentiation nach der Energie liefert uns die Zustandsdichtematrix [44]. Integration des Produkts aus Zustandsdichte  $P_{\mu\nu}$  und der Hamiltonmatrix  $H_{\mu\nu} = \langle \Psi_\mu | \hat{H} | \Psi_\nu \rangle$  ergibt die Bandstrukturenergie des Systems  $E_{band}$ . Das Produkt aus Zustandsdichtematrix und Hamiltonmatrix wird Kristall-Orbital-Hamilton-Population genannt (abgekürzt *COHP* von engl. crystal orbital Hamilton population)[46]:

$$E_{band} = \int \sum_A \sum_{\mu \in A} \sum_B \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}(E) H_{\mu\nu}(E) dE \quad (2.9)$$

$$= \int \sum_A \sum_{\mu \in A} \sum_B \sum_{\nu \in B} COHP_{\mu\nu}(E) dE. \quad (2.10)$$

Auch hier interessieren wir uns für die Werte von der *COHP* um das Fermi-Niveau: Sie geben Aufschluss darüber, welche Art von Wechselwirkung zwischen zwei oder mehr Atomen herrscht (bindend: *COHP* negativ, antibindend: *COHP* positiv oder nicht-bindend: *COHP*  $\approx 0$ ). Die Integration der *COHP* (*ICOHP*) gibt die semi-quantitative kovalente Bindungsenergie der beteiligten Atome wieder [46]. In dieser Arbeit werden jeweils die negativen Werte von *COHP* und *ICOHP* dargestellt, um Analogien zu einer anderen Partitionierungsmethode mit Namen *COOP* [47] (*COOP*: Crystal orbital overlap population) ziehen zu können.

## Bestimmung der Kohäsivenergie und Bildungsenthalpie

Die Energie, die einen Festkörper „zusammenhält“ wird Kohäsivenergie genannt. Sie wird ermittelt aus der Differenz der Gesamtenergie des Festkörpers zu der Energie der einzelnen isolierten Atome, aus denen der Festkörper aufgebaut ist (Beispiel [48]). Pro Formeleinheit *fe* lautet die Formel für die Kohäsivenergie der Verbindung  $E_{coh}(FK)$  aus *N* verschiedenen Elementen:

$$E_{coh}(FK) = \frac{E_{tot}(FK)}{fe} - \frac{\sum_{i=1}^N n^i \cdot E_{Atom}^i}{fe} \quad (2.11)$$

mit  $E_{tot}(FK)$ : Gesamtenergie der Elementarzelle,  $n^i$ : Anzahl der Atome des Elements *i* in der untersuchten Verbindung pro Elementarzelle und  $E_{Atom}^i$ : Energie des isolierten Atoms von Element *i*.

Die Differenz der Kohäsivenergien des Festkörpers  $E_{coh}(FK)$  und seiner Eduktelemente in fester Form  $E_{coh}(Element)$  ist wiederum die Bildungsenthalpie  $\Delta H_f(FK)$  der Verbindung [48]:

$$\Delta H_f(FK) = E_{coh}(FK) - \sum_{i=1}^N n^i \cdot E_{coh}^i(Element). \quad (2.12)$$

---

Die Kohäsivenergie korreliert mit der Schmelztemperatur [49], während die Bildungsenthalpie  $\Delta H_f(\text{FK}) \leq 0$  angibt, ob es thermodynamisch möglich wäre, die Verbindung zu synthetisieren.

## 2.2 Methoden

Im nächsten Abschnitt geht es nun darum, mit welchen Methoden die Gesamtenergie und Bandstrukturenergie erhalten werden kann.

### 2.2.1 Dichtefunktionaltheorie

Bei der Dichtefunktionaltheorie handelt es sich um eine voraussetzungsfreie Methode zur Lösung der Schrödinger-Gleichung. Hierbei wird diese nur näherungsweise gelöst. Die Verwendung von Elektronendichten an Stelle von Ein-Elektronenwellenfunktion ist der Kunstgriff dieser Methode.

#### Die Elektronendichte

Zunächst wollen wir definieren, was Elektronendichte ist. Die Wahrscheinlichkeit  $W$ , ein Elektron am Raumpunkt  $r_1$  im dazugehörigen Volumenelement  $dV_1$  und die übrigen  $N - 1$  Elektronen irgendwo im betrachteten System zu finden, ist [50]:

$$W = dV_1 \int \Psi^* \Psi dV_2 \dots dV_N. \quad (2.13)$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Raumpunkt  $r_1$  für alle  $N$  Elektronen, d.h. die Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit, ist die Elektronendichte. Diese ist somit:

$$\rho(x_1) = N \int \Psi^* \Psi dV_2 \dots dV_N \quad (2.14)$$

mit  $x_1$  als Spin-Koordinate des ersten Elektrons (Elektronenspin ist ortsunabhängig). Aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen gilt dies für alle Elektronen im System, so dass  $\int \rho(x) dV = N$  ist.

---

Die Elektronendichte ist eine experimentell beobachtbare Größe (z.B. mit Röntgenstrahlen), während Ein-Elektronen-Wellenfunktionen und damit der genaue Zustand nicht experimentell bestimmbar sind.

## Energien aus der Elektronendichte

Das Hohenberg-Kohn-Theorem [51] sagt aus, dass die elektronische Grundzustandsenergie  $E_0$  eines Systems eindeutig von einer unbekanntem Grundzustandselektronendichte abhängt. Die Energie ist somit ein Funktional der Dichte:

$$E_0 = E[\rho(x)]. \quad (2.15)$$

Über die Form der Grundzustandselektronendichte ist prinzipiell nichts bekannt. Zur Verwendung der Elektronendichte wird folgender Ansatz gemacht. Man nimmt zunächst an, dass die Elektronen nicht-wechselwirkende Partikel sind und teilt die Wechselwirkung in verschiedene Energien auf. Die Gesamtenergie im Grundzustand setzt sich dann aus folgenden Teilen zusammen:

$$E_0 = E[\rho(x)_0] = E_T + E_V + E_J + E_X + E_C \quad (2.16)$$

mit  $E_T$ : kinetische Energie der nicht miteinander wechselwirkenden Elektronen;  $E_V$ : potentielle Energie der Elektronen im Kernfeld;  $E_J$ : Coulombenergie;  $E_X$ : Austauschenergie;  $E_C$ : Teil der Korrelationsenergie, die nicht von der Hartree-Fock-Methode erfasst wird. Die Coulombenergie sowie die Austausch- und Korrelationsenergie sind als Korrektur zu dem System aus nicht wechselwirkenden Teilchen zu verstehen. Das bedeutet, dass sämtliche Terme in Gleichung 2.16 ebenfalls von der Elektronendichte abhängig sein müssen.

$E_V$  und  $E_J$  sind von der Elektronendichte direkt abhängig[50]. Die anderen Beiträge aus Gleichung 2.16 sind nicht direkt von der Elektronendichte abhängig. Insbesondere die kinetische Energie ist eigentlich von der Elektronendichte unabhängig und somit nicht direkt aus der Elektronendichte berechenbar. Kohn und Sham konnten zeigen [52], dass die Elektronendichte folgender Definition entspricht:

$$\rho(x) = \sum_{l=1}^N f_l |\Psi_l^{KS}(x)|^2. \quad (2.17)$$

---

Hier sind  $f_l$  die Besetzungszahlen und  $\Psi_l^{KS}(x)$  die Kohn-Sham-Orbitale und analog verwendbar wie die Molekül-Orbitale aus der Hartree-Fock-Theorie mit dem großen Vorteil, dass die Korrelationsenergie einbezogen wird. Mit Hilfe der Kohn-Sham-Orbitale wird die kinetische Energie der Elektronendichte berechnet. Somit sind sämtliche Beiträge zur Gesamtenergie aus einer Rechnung verfügbar.

Die Kohn-Sham-Gleichungen, die zur Berechnung herangezogen werden, lauten somit [52]:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + u_{eff}(x) \right\} \Psi_l^{KS}(x) = e_l \Psi_l^{KS}(x) \quad (2.18)$$

wobei  $u_{eff} = u_V + u_J + u_{XC}$  ist,

mit  $e_l$ : Energieeigenwert des  $l$ -ten Kohn-Sham-Orbitals;  $u_V$ : Potential der Elektronen im Kernfeld;  $u_J$ : Coulombpotential;  $u_{XC} = \frac{\partial E_{XC}\{\rho(x)\}}{\partial \rho(x)}$ : Austausch-Korrelationspotential.

Die Austausch-Korrelationsenergie  $E_{XC}$  und somit  $u_{XC}$  sind unbekannt und müssen durch Näherungen berechnet werden.

## Austausch-Korrelationsfunktionale

Bei der theoretischen Berechnung an Festkörpern haben sich zwei Austausch-Korrelationsfunktionale etabliert. Zum einen das Lokale (Spin-) Dichte-Näherungsfunktional (LSDA: local spin density approximation, auch *LDA* genannt) und das Allgemeine Gradienten-Näherungsfunktional (generalized gradient approximation: *GGA*). Für das einzusetzende Funktional gibt es viele Autoren mit jeweils unterschiedlichen Ansätzen für die Austausch- und Korrelationswechselwirkung.

Da sowohl *LDA*- als auch *GGA*-Funktionale jeweils Näherungen darstellen, entsprechen die mit diesen Potentialen berechneten Strukturen nicht exakt den experimentell bestimmten Formen. Bei Rechnungen mit *LDA* sind häufig Bindungslängen zu kurz und die Bindungsenergie zu groß (sog. overbinding). Bei Rechnungen mit *GGA* sind die Bindungslängen häufig zu groß. Ebenfalls versagen die Funktionale, wenn die Elektronenkorrelation sehr dominant ist und unterschätzt wird [44].

---

## 2.2.2 Projector Augmented-Wave-Methode

Für konkrete Rechnungen an Festkörpern, Molekülen und Atomen sind Basissätze vonnöten, die die Rolle der Orbitale übernehmen. In Festkörpern müssen diese dem oben genannte Bloch'sche Theorem Gleichung 2.5 genügen. Wellenfunktionen, die diese oben genannten Ansprüche erfüllen, sind ebene Wellen. Ebene Wellen haben z.B. folgende Gestalt:

$$\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_K c_n(\mathbf{k}, \mathbf{K}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_K c_n(\mathbf{k}, \mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} \quad (2.19)$$

mit  $\mathbf{K}$ : reziproker Gittervektor

Vorteil dieser Form der Wellenfunktion ist, dass alle Funktionen bekannt sind und mathematisch einfach zu lösen sind.

Nachteilig ist, dass die chemische Information verloren geht, da es sich um delokalisierte Funktionen handelt. Ebenso oszilliert die ebene Welle in der Nähe der Kerne sehr stark und aufgrund der hohen kinetischen Energie in Kernnähe und der steigenden Zahl an Elektronen wird die Anzahl der ebenen Wellen und somit der Basissatz, der benötigt wird, für schwere Atome sehr groß und somit die Rechenzeit unakzeptabel lang. Als Ausweg werden z.B. Pseudopotentiale oder Teilwellen verwendet.

Bei der Projector Augmented-Wave-Methode (PAW) [53] wird das Pseudopotential während der Rechnung aus Startpotentialen erzeugt und an die elektronische Umgebung angepasst [44]. Hierbei bilden ebene Wellen den äußeren Teil der Wellenfunktion und das erzeugte Pseudopotential, das einem Atom-Orbital nachempfunden ist, wird für den inneren Teil hinzugefügt. Es handelt sich bei der PAW-Methode um eine Alle-Elektronen-Methode, da es prinzipiell möglich ist, die Kernelektronen „wiederzugewinnen“. Der PAW-Methode liefert hierbei Ergebnisse mit sehr guter Genauigkeit bei vergleichsweise wenig Rechenaufwand.

## 2.2.3 Lineare Muffin-Tin-Orbital-Methode

Der zweite Ausweg für in Kernnähe heftig oszillierende ebenen Wellen ist, wie oben erwähnt, die Verwendung mit Teilwellen als Basissatz. Eine solche Methode ist die Lineare Muffin Tin Orbital-Methode [54], die zu den linearen Zellenmethoden gehört. Eine Variante dessen ist TB-LMTO-ASA (Tight Binding-Linear Muffin Tin Orbitals - Atomic Spheres Approximation; in dieser Arbeit nur kurz LMTO genannt).

---

Tight Binding bedeutet, dass die Elektronen an „ihre“ Atome fest gebunden sind, ähnlich wie im LCAO-Ansatz (Linear Combination of Atomic Orbitals). Bei den Zellenmethoden wird die Elementarzelle in kleine Bereiche mit maximal einem Atom unterteilt, die die Symmetrie der Elementarzelle widerspiegeln (Wigner-Seitz-Zelle, kurz: WSZ) [55]. Das Muffin-Tin-Konzept für WSZ sagt aus, dass zwischen den Atomen das Kristallpotential konstant ist. Das bedeutet, dass man das Potential  $V(r)$  durch das Muffin-Tin-Potential  $V^{MT}(r)$  ersetzt [55] mit folgender Charakteristik:

$$V^{MT}(r) = \begin{cases} V(r) & \text{für } r \leq r_{MT} \\ const & \text{für } r > r_{MT} \end{cases} \quad (2.20)$$

mit  $r_{MT}$ : Muffin-Tin-Radius.

Außerhalb der Wigner-Seitz-Zelle mit Muffin-Tin-Radius ist die Wellenfunktion mit dem dazugehörigen konstanten Potential eine Hankel-Funktion (zylindrische Wellenfunktion) identisch. Innerhalb der Muffin-Tin-Kugel ist die Wellenfunktion vom Typ einer Bloch-Summe[55]:

$$\phi_{lm}^k(r) = \sum_R e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \phi_{lm}(r - \mathbf{R}) \quad (2.21)$$

worin  $\phi$  das Muffin-Tin-Orbital (MTO) mit den Quantenzahlen  $l$  und  $m$  ist sowie  $R$  die Position des Atoms darstellt. In der Atomare-Kugel-Näherung (Atomic Spheres Approximation) werden die WSZ so „vergrößert“, dass in der Summe bis zu 100% des Zellvolumens mit den WSZ gefüllt ist, so dass keine Hankel-Funktionen im Zwischenbereich benötigt werden. Die nun erzeugten MTO sind nicht nur von der eigenen WSZ abhängig, sondern auch von benachbarten WSZ. Nachteilig ist, dass die MTO notwendigerweise überlappen müssen und so eine Fehlerquelle darstellen [55]. Fehlendes Volumen wird mit atomkernlosen Kugeln (empty spheres kurz: ES) gefüllt, um ein zu starkes Überlappen der MTO zu verhindern. Der große Vorteil der LMTO-Methode liegt in den energienunabhängigen Basisfunktionen, die verwendet werden und eine hohe Genauigkeit liefern [54] bei noch geringerem Rechenaufwand als bei Verwendung von PAW-Basisätzen.

---

## 2.3 Elastizität

Im nachfolgenden Abschnitt werden nun die für diese Arbeit wichtigen Grundlagen und Eigenschaften der Elastizität erläutert sowie wichtige physikalische Größen wie Kompressionsmodul, Schubmodul, Elastizitätsmodul und Härte sowohl für den isotropen als auch anisotropen Fall definiert. Ebenso werden Größen herangezogen, die die Sprödigkeit und Duktilität eines Materials beschreiben.

### 2.3.1 Grundlagen der Elastizität

Als Basis zur Beschreibung der Elastizität gilt das Hooke'sche Gesetz, das aussagt, dass die Rückstellkraft  $F_x$  proportional zu der Auslenkung  $\Delta x$  ist (hier der eindimensionale Fall in x-Richtung) [56]:

$$F_x = -const \cdot \Delta x \quad (2.22)$$

mit  $\Delta x = x - x_0$  worin  $x$  die momentane Länge und  $x_0$  die Anfangslänge bezeichnen. Dieses Gesetz gilt nur für kleine Dehnungen und der Bereich, in dem das Hooke'sche Gesetz gilt, wird linear-elastisch genannt.

Für den allgemeinen Gebrauch des Gesetzes Gleichung 2.22 wird statt der Kraft die Spannung  $\sigma = \frac{F}{A}$  mit der Kraft  $F$  und der Fläche  $A$  und statt der Auslenkung die normierte Dehnung  $\epsilon$  gemäß Cauchy verwendet [57]:

$$\sigma = C \epsilon \quad (2.23)$$

mit  $\epsilon = \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon_0}$ , worin  $\Delta \epsilon$  die Auslenkung und  $\epsilon_0$  die Anfangslänge darstellen.  $C$  sei noch eine zu bestimmende Größe.

Die Spannung im dreidimensionalen Raum ist ein Tensor zweiter Stufe und somit eine Matrix mit neun Matrixelementen [58]:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

worin  $i$  in  $\sigma_{ij}$  die Richtung der Flächennormalen angibt, worauf die Spannung wirkt, und  $j$  die Richtung der Spannung angibt. Die Hauptdiagonal-Elemente  $\sigma_{ii}$  werden Normalspannungen, die Nicht-Diagonalelemente Scherspannungen genannt.

Für die Dehnung ergibt sich ein analoges Bild [58]:

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

worin  $i$  in  $\epsilon_{ij}$  die Richtung der Flächennormalen angibt, worauf die Dehnung wirkt, und  $j$  die Richtung der Dehnung angibt. Hier werden die Nicht-Hauptdiagonalelemente Scherdehnungen genannt und die Diagonalelemente als Normaldehnungen bezeichnet.

Da sowohl  $\sigma$  als auch  $\epsilon$  Tensoren zweiter Stufe sind, und  $C$  keine skalare Größe ist, muss  $C$  ein Tensor vierter Stufe sein. Aus Gleichung 2.23 wird somit [58]:

$$\sigma_{ij} = C_{ij,kl} \epsilon_{kl} \quad (2.26)$$

mit  $i, j, k, l = x, y, z$ .  $C$  hat somit  $3^4 = 81$  Matrixelemente. Mit Symmetrieüberlegungen und für Körper im Gleichgewicht, die kein Schermoment oder ähnliches besitzen, lässt sich diese Anzahl verringern. Für die Spannung gilt  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ , da die Scherspannungen symmetrisch sind, so dass aus dem Tensor zweiter Stufe ein Vektor in sechs Dimensionen wird [58]:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix}. \quad (2.27)$$

Analog gilt für die Dehnung:  $\epsilon_{kl} = \epsilon_{lk}$  und damit [58]:

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} \end{bmatrix}. \quad (2.28)$$

Durch die Reduzierung der Spannungs- und Dehnungstensoren zu Vektoren, wird die Anzahl der Matrixelemente von  $C_{ij,kl}$  auf  $6 \cdot 6 = 36$  reduziert. Bei genauerer Betrachtung ist sogar eine weitere Vereinfachung möglich. Da  $C_{ij,kl} = C_{ji,kl}$ ,  $C_{ij,kl} = C_{ij,lk}$  sowie  $C_{ij,kl} = C_{kl,ij}$  gilt und die Matrix somit symmetrisch ist (Elemente in der oberen Dreiecksmatrix entsprechen den Elementen in der unteren Dreiecksmatrix) sind nur noch 21 unabhängige Matrixelemente in  $C_{ij,kl}$  vorhanden. Nun wird die Voigt-Notation eingeführt [60], die den Umgang mit dieser Matrix erleichtern soll. Die Indizes werden zunächst umformuliert:

$$xx = 11, yy = 22, zz = 33, zx = 13, yz = 23, xy = 12$$

Anschließend wird die Schreibweise vereinfacht:

Voigt-Notation:  $11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 13 \rightarrow 4, 23 \rightarrow 5, 12 \rightarrow 6$

Aus  $C_{ij,kl}$  wird schließlich  $C_{mn}$  [58]:

$$C_{mn} = \begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{matrix} \quad (2.29)$$

$C_{mn}$  wird Elastizitätsmatrix genannt und ist im eindimensionalen Fall gleich dem Elastizitätsmodul (siehe nächster Abschnitt). Die Inverse zur Elastizitätsmatrix  $C_{mn}^{-1} = S_{mn}$  wird Nachgiebigkeitsmatrix genannt.

### 2.3.2 Isotrope Größen der Elastizität

Zunächst wollen wir uns mit den isotropen Größen der Elastizität beschäftigen, bei der die jeweilige Größe in alle Raumrichtungen den gleichen Wert annimmt.

#### Kompressionsmodul

Der Kompressionsmodul  $B$  (von engl. bulk modulus) ist eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung der Elastizität im Festkörper. Dieser Modul gibt den hydrostatischen Druck

---

an, der nötig ist, um ein infinitesimal kleines Volumen des Festkörpers zu erhalten. Er ist definiert als reziproker Wert der Kompressibilität [58]:

$$B = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{\beta}. \quad (2.30)$$

Die Kompressibilität  $\beta$  gibt die Änderung des Volumens  $V$  mit Änderung des Drucks  $P$  bei konstanter Temperatur  $T$  an und ist demnach ein Differential [59]:

$$\beta = -\frac{1}{V_0} \left( \frac{dV}{dP} \right)_T \quad (2.31)$$

mit  $V_0$ : Gleichgewichtsvolumen. Mit Hilfe obiger Gleichung lässt sich die Kompressibilität experimentell bestimmen.

Der Druck lässt sich ebenfalls als Differential der Energie schreiben. Bei konstanter Entropie  $S$  gilt [59]:

$$P = - \left( \frac{dE}{dV} \right)_S. \quad (2.32)$$

Obige Gleichung sagt aus, was wir aus Erfahrung wissen: mit größer werdendem Druck nimmt das Volumen des Festkörpers ab. Setzt man nun Gleichung 2.32 in Gleichung 2.31 ein, unter Verwendung von Gleichung 2.30, so erhält man schließlich die Definition des Kompressionsmoduls [59]:

$$B = V_0 \left( \frac{d^2 E}{dV^2} \right)_{S,T}. \quad (2.33)$$

Obige Gleichung lässt sich z.B. durch Anpassung an die Murnaghan-Zustandsgleichung lösen [61]. Murnaghan nahm an, dass sich der Kompressionsmodul linear mit dem Druck ändert. Dies brachte ihn auf folgende Gleichung:

$$E = E_0 + \left( \frac{B}{B_P} \right) \cdot V \cdot \left( 1 + \frac{V_0^{B_P}}{V} \cdot \frac{1}{B_P - 1} \right) - \frac{V_0 \cdot B}{B_P - 1} \quad (2.34)$$

worin  $B_P$  die erste Ableitung des Kompressionsmoduls nach dem Druck darstellt.

---

Der Kompressionsmodul lässt sich alternativ als isotrope Größe über die Elastizitätsmatrix  $C_{nm}$  und der Nachgiebigkeitsmatrix  $S_{nm}$  definieren. Hierfür werden in dieser Arbeit die Näherungen von Voigt [60], Reuß [62] und Hill [63] (kurz VRH genannt) verwendet.

Voigt nahm an, dass die Dehnung im Kristall einheitlich ist [60]. Für Kristalle mit monokliner Symmetrie und höher symmetrische gilt für den Kompressionsmodul dann:

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2 \cdot (C_{12} + C_{13} + C_{23})). \quad (2.35)$$

Reuß hingegen nahm an, dass die Spannung im Kristall einheitlich ist [62]. Für monokline Kristalle und höher symmetrische gilt somit für den Kompressionsmodul:

$$B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2 \cdot (S_{12} + S_{13} + S_{23}))}. \quad (2.36)$$

Für kubische Kristalle ist der Kompressionsmodul nach Voigt mit dem nach Reuß identisch.

Hill konnte zeigen [63], dass der Kompressionsmodul nach Voigt die obere Grenze und der Kompressionsmodul nach Reuß die untere Grenze des „wahren“ Kompressionsmodul darstellen. Der genaueste Kompressionsmodul ist laut Hill der Mittelwert aus der Näherung nach Voigt und Reuß:

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2}. \quad (2.37)$$

## Schubmodul

Eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung der Elastizität ist der Schubmodul  $G$  (von Gleitmodul). Er ist definiert als Verhältnis von Scherspannung zu Scherdehnung [64].

Er kann experimentell als die Proportionalitätskonstante, wenn Scherspannungen  $\sigma_{ij}$  mit  $i \neq j$  auf einen Körper wirken und eine Torsion oder Scherung induzieren, gemessen werden:

$$G_{ij} = \frac{\sigma_{ij}}{\tan\gamma}. \quad (2.38)$$

---

mit  $\tan \gamma$ : dem Tangens des Torsions- bzw. Scherwinkels und ist somit ein Spezialfall von Gleichung 2.26.

Auch hier lässt sich eine isotrope Darstellung des Schubmoduls nach VRH und der Elastizitäts- und Nachgiebigkeitsmatrix aufstellen. Aufgrund der unterschiedlichen Annahmen von Voigt (einheitliche Dehnung) und Reuß (einheitliche Spannung) sind hier unterschiedliche Formeln gegeben. Voigt bestimmte den Schubmodul zu (hier wieder der Fall eines monoklinen Kristalls):

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3 \cdot (C_{44} + C_{55} + C_{66}) - C_{12} - C_{13} - C_{23}). \quad (2.39)$$

Während Reuß für seine Näherung wieder Elemente der Nachgiebigkeitsmatrix verwendet (monokliner Kristall):

$$G_R = \frac{15}{4 \cdot (S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{13} - S_{23}) + 3 \cdot (S_{44} + S_{55} + S_{66})}. \quad (2.40)$$

Für den Schubmodul konnte Hill analog zeigen [63], dass die Näherung nach Voigt die obere Grenze und die Näherung nach Reuß die untere Grenze des „wahren“ Schubmodul darstellen. Der Mittelwert aus der Näherung nach Voigt und Reuß wird von Hill als Schubmodul präferiert:

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2}. \quad (2.41)$$

## Elastizitätsmodul

Der Elastizitätsmodul  $Y$  (von engl. Young's modulus) ist in der einfachsten Form die Proportionalitätskonstante für den Zusammenhang zwischen Normalspannung und Normaldehnung (auch einachsige Dehnung genannt) [64]:

$$\sigma_{ii} = Y_{ii} \epsilon_{ii} \quad (2.42)$$

und ist somit ebenfalls ein Spezialfall von Gleichung 2.26. Mit Hilfe dieser Gleichung wird der Elastizitätsmodul eines Materials experimentell bestimmt.

Für den isotropen Fall werden der Kompressionsmodul  $B$  und der Schubmodul  $G$  herangezogen, um den Elastizitätsmodul zu beschreiben [65]:

---


$$Y = \frac{9BG}{3B + G}. \quad (2.43)$$

## Duktilität und Sprödigkeit

Als wichtige Kenngrößen für Duktilität und Sprödigkeit gelten die Poisson-Zahl  $\nu$ , das Pugh-Verhältnis  $\kappa$  und der Niu-Pettifor-Cauchy-Druck  $\eta$ . Diese Größen lassen sich mit Hilfe des Kompressions- und Schubmoduls bilden ( $\nu$  und  $\kappa$ ) bzw. mit Hilfe der Elastizitätsmatrixelemente ( $\eta$ ).

Die Poisson-Zahl gibt das negative Verhältnis zur relativen Dickenänderung zur relativen Längenänderung bei elastischer Verformung wieder. Im linear-elastischen Fall, den wir stets annehmen, kann sie über den Kompressions- und Schubmodul berechnet werden [65]:

$$\nu = \frac{3B - G}{6B + 2G} \quad (2.44)$$

Bei kleinem  $\nu$  verändert sich die Dicke (und damit das Volumen) kaum bei angewandeter Dehnung oder Spannung, während ein großes  $\nu$  ein Zeichen für eine starke Volumenänderung bei Anwendung von Dehnung oder Spannung ist. Bei hohem  $\nu$  ist das Material duktil, während ein kleines  $\nu$  die Kennung für ein sprödes Material ist.

Das Pugh-Verhältnis [66] ist ebenfalls eine Kenngröße zur Unterscheidung von duktilen und spröden Materialien. Pugh konnte empirisch zeigen, dass das Verhältnis von Kompressionsmodul zu Schubmodul als Kennzeichen für duktile und spröde Materialien gebraucht werden kann:

$$\kappa = \frac{B}{G} \begin{cases} < 1,75 \text{ dann spröde} \\ > 1,75 \text{ dann duktil} \end{cases} \quad (2.45)$$

Die letzte Kenngröße, die wir verwenden, ist der Pettifor-Cauchy-Druck. Pettifor fand heraus, dass ein Zusammenhang von duktilem bzw. sprödem Verhalten eines Materials und dessen Cauchy-Druck existiert [67]. *Niu et al.* fanden eine allgemeine Formulierung zur Duktilitäts- und Sprödigkeitsbeschreibung basierend auf den Pettifor-Cauchy-Druck und dem Elastizitätsmodul  $Y$  [68]:

$$\eta = \frac{C_{12} - C_{44}}{Y} \begin{cases} < 0 \text{ dann spröde} \\ > 0 \text{ dann duktil} \end{cases} \quad (2.46)$$

Im nächsten Abschnitt wird ein verwandtes Thema, die Härte, und Möglichkeiten, diese zu bestimmen, diskutiert.

## Härte

Die Härte eines Materials ist nicht so einfach wie die schon oben genannten Größen zu definieren. Als bekannteste Methode zur Bestimmung der Härte gilt die Mohs-Härteskala [69], worin dem weichsten Material Talk willkürlich die Zahl eins und dem härtesten Material Diamant willkürlich die Zahl zehn zugeordnet wird. Bei der Mohs-Skala handelt es sich um eine Relativskala, bei der man empirisch testet, welches Prüfmaterial durch ein anderes Material geritzt werden kann. Eine weitere Herangehensweise, die vor allem in den Werkstoffwissenschaften genutzt wird, ist das Härteprüfverfahren, bei dem die Wirkung eines Prüfkörpers auf das zu prüfende Material untersucht wird. Als Beispiele seien die Prüfverfahren nach Rockwell (*HRA*, *HRB*, *HRC*), Brinell und Vickers (*HV*) genannt, die sich alle in der Art des Prüfkörpers und der verwendeten Prüfkraft unterscheiden. Bei all diesen Prüfverfahren wird jeweils eine Zahl erhalten, die sich problemlos in Zahlen für andere Prüfverfahren umrechnen lassen. Wir werden unser Augenmerk nun auf das Prüfverfahren nach Vickers legen. Bei diesem Prüfverfahren [70] wird eine gleichseitige Pyramide aus Diamant mit einer vorher definierten Kraft  $F_V$  auf das zu untersuchende Material gedrückt. Unter dem Druckeinfluss entstehen zwei Kerben, deren Längen  $d_1$  und  $d_2$  gemessen werden und anschließend der Mittelwert  $d$  bestimmt wird. Nun lässt sich die Vickers-Härtezahl des Materials bestimmen [70]:

$$H^V = 2 \cdot \frac{F^V \cdot \sin(\frac{\theta}{2})}{d^2} \quad (2.47)$$

worin  $\theta$  den Winkel der aufgedrückten Kerben zueinander darstellt.

Eine Methode, die Vickers-Härtezahl mit anderen Größen zu erhalten, ist von *Chen et al* präsentiert worden [33]. Die Autoren stellten fest, dass bei der Messung der Vickers-Härtezahl die verwendete Pyramide als aus vier Pyramiden bestehend angesehen werden kann. Der Schubmodul ist somit unter Verwendung von Gleichung 2.38:

$$G = \frac{F^V}{4A \cdot \tan(\alpha)} \quad (2.48)$$

---

mit  $\alpha = \frac{180^\circ - \theta}{2}$  und  $A$ : der Scherfläche.

Die Scherfläche lässt sich näherungsweise bestimmen zu [33]:

$$A = \frac{1}{8} \cdot d^2 \tan(\alpha) \quad (2.49)$$

das uns nun zu

$$G = 2 \cdot \frac{F^V}{d^2 \cdot \tan^2(\alpha)} \quad (2.50)$$

führt.

Einsetzen von Gleichung 2.50 in Gleichung 2.47 lieferte nach [33]

$$H^V = 0,92 \cdot G \cdot \tan^2(\alpha) \quad (2.51)$$

wenn  $\theta = 132^\circ$ , wie für die Härteprüfung nach Vickers üblich. *Chen et al* konnten weiterhin feststellen, dass der Tangens des Winkels  $\alpha$  proportional zum reziproken Pugh-Verhältnis  $\kappa$  ist [33]. Der obengenannte Zusammenhang führte zu

$$H^V \propto G \cdot \left(\frac{1}{\kappa^2}\right). \quad (2.52)$$

Zur genaueren analytischen Bestimmung wurde obige Gleichung von den Autoren *Chen et al* mit einer Anpassung an experimentelle Daten von Vickers-Härtezahl, Schub- und Kompressionsmodul versehen und lieferte schließlich [33]

$$H^V = 2 \cdot \left(G \cdot \left(\frac{1}{\kappa^2}\right)\right)^{0.585} - 3. \quad (2.53)$$

*Tian et al* [71] fanden unter Verwendung obiger Formel für ionische Kristalle wie KI und RbCl negative Vickers-Härtezahlen, die physikalisch unsinnig sind, sowie starke Abweichung bei weiteren ionischen Verbindungen wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Autoren schlagen folgende Formel vor, die auch in dieser Abschlussarbeit Verwendung findet:

$$H^V = 0,92 \cdot \frac{1}{\kappa^{1,137}} \cdot G^{0,708}. \quad (2.54)$$

Die experimentell oder quantenchemische Vickers-Härtezahl kann dann benutzt werden, um eine Einteilung der Härte aufzustellen [72].

In Tabelle 2.1 ist die willkürlich aufgestellte Einteilung gezeigt.

Tabelle 2.1: Einteilung der Härte von verschiedenen Festkörper-Materialien

Einteilung	Vickers-Härtezahl (GPa)	Beispiel
Ultraweich	<0,3	Graphit
Weich	0,3-3	Silber
Normal	3-10	Stahl
Hart	10-40	Korund
Superhart	>40	Diamant

### 2.3.3 Anisotrope Größen der Elastizität

Für den Kompressions-, Schub- und Elastizitätsmodul sind auch Formulierungen für den richtungsabhängigen (anisotropen) Fall bekannt. Diese werden in den nächsten Abschnitten diskutiert. In nullter Näherung wird davon ausgegangen, dass die Vickers-Härtezahl die selbe Form annimmt wie Gleichung 2.54. Bevor uns aber diesen Größen zuwenden, wird ein universeller Anisotropie-Parameter definiert.

#### Anisotropie-Parameter

Wie schon oben erwähnt, werden für den Kompressionsmodul und Schubmodul die obere Grenze (Voigt) und die untere Grenze (Reuß) definiert. Mit Hilfe dieser Werte lässt sich ein universeller Anisotropie-Parameter  $A_U$  aufstellen, der das Verhältnis der oberen und unteren Grenze für den Kompressionsmodul und den Schubmodul verwendet [74]:

$$A_U = 5 \cdot \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0. \quad (2.55)$$

Für  $A_U = 0$  ist der Kristall isotrop elastisch.

Es ist nicht nur möglich zu beschreiben, wie anisotrop der Kompressionsmodul und Schubmodul sind, sondern es ist möglich, den genauen Wert richtungsabhängig anzugeben. Wir werden dies in den nächsten beiden Abschnitten sehen. Ebenso ist dies für den Elastizitätsmodul realisierbar.

---

## Anisotroper Kompressionsmodul

Für die Richtungsabhängigkeit des Kompressionsmoduls bedienen wir uns der Definition  $B = \frac{1}{3\beta}$ . Die Dehnung in einem Material soll diesmal durch einen Druck hervorgerufen werden [58]:

$$\epsilon_{ij} = -p \cdot S_{ijkk}. \quad (2.56)$$

Obige Gleichung ist somit eine Variante von Gleichung 2.26 und damit isotrop. Um eine Richtungsabhängigkeit zu erzeugen werden nun Richtungscosini  $l$  eingeführt [58]:

$$\epsilon_{ij} \cdot l_i l_j = -p \cdot S_{ijkk} \cdot l_i l_j. \quad (2.57)$$

mit  $i, j = 1, 2, 3$  (Voigt-Notation). Die Richtungscosini werden je einer beliebigen Koordinatenachse zugeordnet. Da eine Dehnung üblicherweise eine Volumenänderung hervorruft (siehe Gleichung 2.31), kann nun folgende Definition aus Gleichung 2.57 für die Kompressibilität  $\beta$  erhalten werden [58]:

$$\beta = S_{ijkk} \cdot l_i l_j. \quad (2.58)$$

Mit Hilfe der obenstehenden Gleichung und den Randbedingungen, die die Kristallsysteme (KS) liefern, lassen sich nun analytisch zu rechnende Formeln gewinnen. Für ein Kristallsystem mit minimaler Symmetrie eines orthorhombischen KS gilt (unter Verwendung der Voigt-Notation) [58]:

$$\beta_{nm} = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) \cdot l_1^2 + (S_{12} + S_{22} + S_{23}) \cdot l_2^2 + (S_{13} + S_{23} + S_{33}) \cdot l_3^2. \quad (2.59)$$

Für den anisotropen Kompressionsmodul  $B_{nm}$  gilt schließlich wie oben in Gleichung 2.30:

$$B_{mn} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{\beta_{mn}}. \quad (2.60)$$

Mit Hilfe von Gleichung 2.59 und Gleichung 2.60 lassen sich nun richtungsabhängige Kompressionsmoduln bestimmen.

---

## Anisotroper Schubmodul

Für den Schubmodul ist eine Definition schwieriger. Streng genommen muss nicht nur die Variation des Schubmoduls, die in Richtung zur Scherfläche vorhanden sind, berücksichtigt werden, sondern auch die Variation der Schubmoduls innerhalb der Scherebene selbst [75]. Nichtsdestotrotz nehmen wir nun an, dass die Torsionskräfte im Mittel innerhalb der Scherfläche unveränderlich sind und der Schubmodul nur noch von der Richtung der Scherfläche selbst abhängig ist [75]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird der reziproke Schubmodul  $G_{mn}$  gezeigt [76]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{G_{mn}} = & 2S_{11}(1 - l_1^2)l_1^2 + 2S_{22}(1 - l_2^2)l_2^2 + 2S_{33}(1 - l_3^2)l_3^2 \\ & - 4S_{12}l_1^2l_2^2 - 4S_{13}l_1^2l_3^2 - 4S_{23}l_2^2l_3^2 + 0,5 \cdot S_{44}(l_2^2 + l_3^2 - 4l_2^2l_3^2) \\ & + 0,5 \cdot S_{55}(l_1^2 + l_3^2 - 4l_2^2l_3^2) + 0,5 \cdot S_{66}(l_1^2 + l_2^2 - 4l_1^2l_2^2). \end{aligned} \quad (2.61)$$

Obige Formel gilt für alle KS mit minimaler Symmetrie eines orthorhombischen KS.

## Anisotroper Elastizitätsmodul

Nun fehlt uns von den elastischen Moduln nur noch der Elastizitätsmodul als anisotrope Größe. Ohne Herleitung gilt folgende Formel für KS mit minimal orthorhombischer Symmetrie [58]:

$$\begin{aligned} Y_{mn} = & l_1^4 \cdot S_{11} + 2l_1^2l_2^2 \cdot S_{12} + 2l_1^2l_3^2 \cdot S_{13} + l_2^4 \cdot S_{22} + 2l_2^2l_3^2 \cdot S_{23} \\ & + l_3^4 \cdot S_{33} + l_2^2l_3^2 \cdot S_{44} + l_1^2l_3^2 \cdot S_{55} + l_1^2l_2^2 \cdot S_{66}. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Wir haben somit für alle elastischen Moduln auch Formulierungen für den anisotropen Fall.

## Anisotrope Härte

Für die anisotrope Härte nehmen wir an, dass in erster Näherung die Formel des isotropen Falls ebenfalls gilt. Nur werden im anisotropen Fall der anisotrope Kompressionsmodul  $B_{mn}$  und der anisotrope Schubmodul  $G_{mn}$  zur Berechnung der Vickers-Härtezahl eingesetzt:

---


$$H_{mn}^V = 0,92 \cdot \left( \frac{G_{mn}}{B_{mn}} \right)^{1,137} \cdot G_{mn}^{0,708}. \quad (2.63)$$

### 2.3.4 Elastizitätsmatrix aus der Grundzustandsenergie

In diesem Abschnitt werden wir nun erfahren, wie die Elastizitätsmatrix mit quantenchemischen Methoden erhalten werden kann. Grundsätzlich sind zwei Vorgehensweisen möglich, um diese zu erhalten. Man kann zeigen, dass die Elastizitätsmatrix ein Differential zweiter Ordnung der Gesamtenergie nach der Dehnung  $\epsilon$  ist [59]:

$$C_{mn} = \frac{1}{V} \frac{d^2 E_0}{d\epsilon_m d\epsilon_n}. \quad (2.64)$$

In harmonischer Näherung lässt sich eine pseudo-lineare Gleichung gewinnen [77]:

$$2E(\epsilon) = 2E_0 + \sum_m \sum_n C_{mn} \epsilon_m \epsilon_n. \quad (2.65)$$

Diese Gleichung ist pseudo-linear, da für die Gesamtdehnungen  $\epsilon$  Approximanten der angewendeten Dehnungen verwendet werden müssen, deren exakte Werte unbekannt sind [77]. Daher wird ein Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate verwendet, um die obige Gleichung zu lösen.

Die zweite Herangehensweise nutzt explizit Gleichung 2.26 zur Bestimmung der Elastizitätsmatrix. Es kann gezeigt werden, dass die Spannung ein Differential erster Ordnung der Gesamtenergie  $E_{tot}$  ist [59], [78]:

$$\sigma_m = -\frac{1}{V} \frac{dE_{tot}}{d\epsilon_m}. \quad (2.66)$$

Obige Gleichung wird ebenfalls über ein Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate für automatisch gewählt gedehnte Zustände der Elementarzelle gelöst [79]. Mit Hilfe von Gleichung 2.26 lässt sich nun die Elastizitätsmatrix ermitteln. Der große Vorteil dieses Verfahrens ist, dass Gleichung 2.66 linear lösbar ist. In dieser Arbeit werden die elastischen Koeffizienten nach dieser Vorgehensweise bestimmt.

# 3 Durchführung

In diesem Kapitel werden zunächst die verwendeten magnetischen Modelle für die Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) und  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) präsentiert. Anschließend wird beschrieben, wie die jeweils „beste“ Kristallstruktur und der „beste“ elektronische Grundzustand gefunden wird und wie die elastischen Eigenschaften bestimmt werden. Die Berechnung der Zustandsdichte und chemischen Bindung wird schließlich im letzten Teil dieses Kapitels gezeigt.

## 3.1 Erstellung der magnetischen Modelle

Da wir uns in dieser Arbeit mit Metallboriden zu tun haben, die ggf. magnetische Eigenschaften besitzen, ist es nötig, geeignete Modelle zu erstellen und diese dann hinlänglich auf ihren Magnetismus und ihre elastischen Eigenschaften zu untersuchen.

Für die hexagonalen Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  wurden drei Modelle erstellt: NM (nicht-magnetisch), FM (ferromagnetisch, siehe auch Abbildung 3.1, links) und AFM (antiferromagnetisch, siehe Abbildung 3.1, rechts).

Für das Modell FM (magnetische Raumgruppe:  $P \frac{6}{m}$ ) stehen die Spins parallel entlang der kristallographischen  $c$ -Achse, so dass ein magnetisches Moment  $\neq 0$  resultiert. Für das AFM-Modell (magnetische Raumgruppe:  $P \frac{6}{m}$ ) wurden innerhalb der Kette alternierend antiparallel ein magnetisches Moment in positiver  $c$ -Richtung und dann in negativer  $c$ -Richtung erstellt. Im antiferromagnetischen Fall summieren sich die magnetischen Momente zu einem Gesamtmoment  $= 0$ .

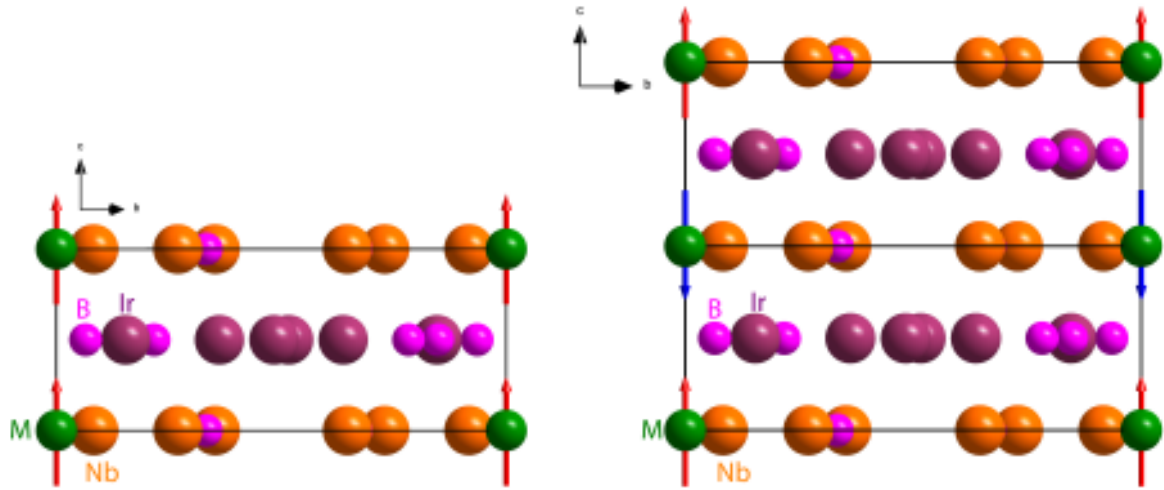


Abbildung 3.1: Ansicht aus der  $[001]$ -Richtung der Modelle FM (ferromagnetisch, links) und AFM (antiferromagnetisch, rechts) von  $\text{Nb}_6\text{MlIr}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )

Für die tetragonalen Verbindungen  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  wurden ebenfalls drei Modelle erstellt: NM (nicht-magnetisch/nichtspinpolarisiert), FM (ferromagnetisch, siehe auch Abbildung 3.2, links) und AFM (antiferromagnetisch, siehe Abbildung 3.2, rechts). Hier sind im FM-Modell (magnetische Raumgruppe:  $P\frac{4}{m}$ ) die Spins beider Ketten parallel ausgerichtet, so dass hier ein Gesamtmoment von  $\neq 0$  zu beobachten ist. Für den AFM-Grundzustand sind mehrere Modelle denkbar. In [31] konnte gezeigt werden, dass für  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  der Fall mit zwei ferromagnetischen Ketten, deren Momente antiparallel zueinander sind (magnetische Raumgruppe:  $P\frac{4}{m}$ ), das bevorzugte Modell für den Antiferromagnetismus von  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  darstellt und es wird davon ausgegangen, dass dies auch für die anderen hier untersuchten Boride des  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ -Typs der Fall ist. In diesem Modell sind demnach Ketten aus zwei nicht äquivalenten Eisen-Atomen vorhanden. Dieses Modell wird für alle hier untersuchten Verbindungen  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  verwendet.

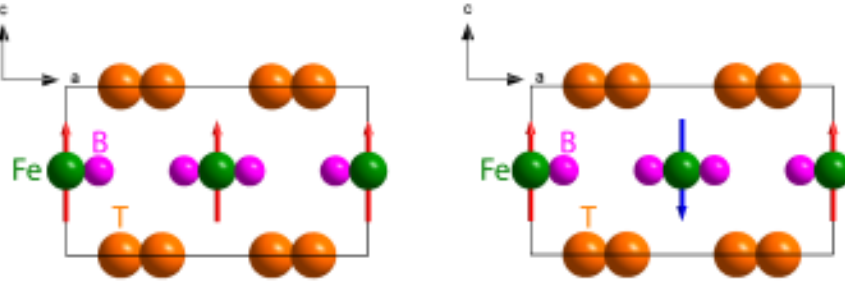


Abbildung 3.2: Ansicht aus der [001]-Richtung der Modelle FM (ferromagnetisch, links) und AFM (antiferromagnetisch, rechts) von  $T_2FeB_2$  ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ )

### 3.2 Strukturelaxationen und Bestimmung der elastischen Eigenschaften

Sämtliche Rechnungen zur Strukturelaxation der obengenannten Modelle werden mit dem Programm VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package [80]), mit den PAW-Potentialen [53] und dem GGA-Austauschkorrelationsfunktional parametrisiert nach *Perdew, Burke und Ernsterhof* (GGA-PBE)[81] durchgeführt. Bei diesen Rechnungen wurden Einstellungen verwendet, die die Positionen der Atome sowie das Volumen und die Form der Elementarzelle (EZ) so verbessern, bis ein lokales Minimum (in der INCAR-Datei: ISIF=3) innerhalb der Konvergenzkriterien von  $10^{-8}$  eV für die Optimierung der elektronischen Zustandsfunktionen und  $10^{-6}$  eV für die resultierende Energie der Atompositionen gefunden wird. Ebenso wird für die kinetische Energie eine Abschneide-Energie der ebenen Wellen von 500 eV verwendet.

Als Anfangswerte für die zu optimierenden Kristallstrukturen der hexagonalen Phasen  $Nb_6Ml_r_6B_8$  ( $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) werden jeweils die experimentellen Gitterparameter und Atompositionen von  $Nb_6Ml_r_6B_8$  benutzt [19], [23]. Für die tetragonalen Phasen, die im  $Mo_2FeB_2$ -Typ kristallisieren bzw. modelliert sind, werden die kristallographischen Daten von  $Nb_2FeB_2$  [27] für  $V_2FeB_2$  und  $Nb_2FeB_2$  verwendet, während für  $Ta_2FeB_2$  eigene kristallographische Daten [28] genutzt wurden (siehe auch Anhang). Für die Verbindungen  $Cr_2FeB_2$  und  $Mo_2FeB_2$  werden jene den experimentellen Daten zu  $Mo_2FeB_2$  [26] entnommen, während für  $W_2FeB_2$  die eigenen experimentellen Gitterparameter und Atompositionen [29] für die Rechnung benutzt werden.

Die verwendeten k-Punkte werden entweder Gamma-zentriert für die  $Nb_6Ml_r_6B_8$ -Phasen oder im Monkhorst-Pack-Algorithmus [82] für die  $T_2FeB_2$  ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) erstellt. Das k-Punkte-Netz betrug für die hexagonalen  $Nb_6Ml_r_6B_8$ -Phasen für die NM- und FM-Modelle  $6 \times 6 \times 16$ . Für das AFM-Modell wurde das Netz zu  $6 \times 6 \times 8$  gewählt

für die Strukturrelaxation verwendet. Für die tetragonalen Phasen  $T_2FeB_2$  wurde das k-Punkte-Netz aller Modelle mit  $12 \times 12 \times 20$  verwendet.

Informationen wie Valenzelektronenzahl (VEZ) und mögliche Elektronenkonfiguration zu sämtlichen verwendeten Pseudopotentialen befinden sich in Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1: Die verwendeten Pseudopotentiale und ihre Merkmale

Pseudopotential	VEZ	mögl. Elektronenkonfiguration [„Kern“] „Valenz“
B	3	[He] $2s^2 2p^1$
Mn	7	[Ar] $4s^1 3d^6$
Fe	8	[Ar] $4s^1 3d^7$
Co	9	[Ar] $4s^1 3d^8$
Ir	9	[Xe] $6s^1 5d^8$
Ni	10	[Ar] $4s^1 3d^9$
Ta_pv	11	[Kr + $5s^2$ ] $5p^6 6s^2 5d^3$
W_pv	12	[Kr + $5s^2 + 4d^{10}$ ] $5p^6 6s^2 5d^4$
Cr_pv	12	[Ne + $3s^2$ ] $3p^6 4s^1 3d^5$
Nb_sv	13	[Ar + $3d^{10}$ ] $4s^2 4p^6 5s^2 4d^3$
V_sv	13	[Ne] $3s^2 3p^6 4s^1 3d^4$
Mo_sv	14	[Ar + $3d^{10}$ ] $4s^2 4p^6 5s^2 4d^4$

Nach erfolgter Strukturrelaxation werden die elastischen Eigenschaften der oben genannten Phasen ebenfalls mit dem Programm VASP ermittelt. Ein Beispiel-Eintrag einer INCAR-Datei ist im Anhang gegeben. Hierfür werden die Atome  $0,015 \text{ \AA}$  relativ zur ihrer Gleichgewichtsposition ausgelenkt und anschließend wie unter Abschnitt 2.3.4 beschrieben die resultierende Spannung berechnet. Aus der erhaltenen Elastizitätsmatrix werden dann Kompressionsmodul, Schubmodul, Elastizitätsmodul, Poisson-Zahl, das Pugh-Verhältnis, der Niu-Pettifor-Cauchy-Druck und die Vickers-Härtezahl mit Hilfe des Programms Matlab [83] bestimmt.

### 3.3 Analyse der Zustandsdichte und der chemischen Bindung

Die Analyse der Zustandsdichte erfolgt mit dem Programm LMTO.

Die LMTO-Rechnungen fanden in der oben erwähnten TB-LMTO-ASA-Programmversion statt [84]. Als Anfangswerte für die kristallographischen Daten wie Raumgruppe, Gitterparameter und Atompositionen werden die aus der Strukturrelaxation erhaltenen Ergebnissen genutzt. Zur Beschreibung des Austauschs und der Korrelation wird das GGA-Funktional parametrisiert nach *Perdew et al.* (GGA-PW91) [85] verwendet. Die

---

Untersuchung der chemischen Bindung wird mit dem COHP-Formalismus durchgeführt [46], die in LMTO implementiert ist.

Als k-Punkte-Netz in der CTRL-Datei wurde bei dem NM- und FM-Modell für die Phasen  $\text{Nb}_6\text{Mn}_6\text{B}_8$   $9 \times 9 \times 27$  gewählt und für das AFM-Modell  $9 \times 9 \times 13$ . In den Verbindungen  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  betrug das k-Punkte-Netz für alle Modelle  $17 \times 17 \times 29$ .

Ein Beispiel-Eintrag einer CTRL-Datei ist im Anhang zu finden.

# 4 Ergebnisse und Diskussion

## 4.1 $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ )

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus der Strukturrelaxation und der Analyse der elektronischen Struktur der Metallboride  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) präsentiert. Ebenso werden wir die isotropen und anisotropen elastischen Eigenschaften dieser Verbindungen aufzeigen und mit denen von  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  vergleichen.

### 4.1.1 Resultierende Kristallstrukturen, magnetische Momente und Energien der magnetischen Modelle von $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ )

Vor der Beschreibung der elastischen Eigenschaften müssen wir die Kristall- und Elektronenstruktur der obengenannten Verbindungen bestimmen, da diese die elastischen Eigenschaften beeinflussen. Zur Kristallstruktur gehören die Raumgruppe, die Atomsorten, die Anzahl der jeweiligen Atome, ihre Koordinaten sowie die Gitterparameter der Elementarzelle. Bevor wir die quantenchemisch bestimmten Gitterparameter mit den experimentell bestimmten vergleichen, ist zunächst die Frage nach dem magnetischen Grundzustand zu klären. Hierfür wurde wie in Abschnitt 3.1 beschrieben ein nicht-magnetisches (NM), sowie ein ferro- (FM) und ein antiferromagnetisches Modell (AFM) erstellt. In Abbildung 4.1 sind die energetischen Unterschiede der Modelle NM, FM und AFM bezogen auf das Modell NM aufgetragen.

Abbildung 4.1 zeigt somit, dass für  $\text{Nb}_6\text{Cr}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{Mn}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{Co}\text{Ir}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{Ni}\text{Ir}_6\text{B}_8$  das nicht-magnetische Modell den Grundzustand darstellt, da sowohl die magnetischen Momente für diese Verbindungen Null sind, als auch die Energien, Gitterparameter und Atomkoordinaten zu gleichen Werten unabhängig vom Anfangsmodell NM, FM oder AFM konvergieren. Einzig für  $\text{Nb}_6\text{Fe}\text{Ir}_6\text{B}_8$  werden für die Modelle FM und AFM magnetische Modelle gefunden (siehe auch Tabelle 4.2) auf die wir später eingehen werden. Das Ausbilden der magnetischen Momente führt zu verschiedenen Energien, wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist. Die Energie des AFM-Modells zeigt eine Differenz zur Energie des NM-Modells ( $\Delta E$ ) von  $-0,371$  eV. Energetisch günstiger ist das FM-Modell

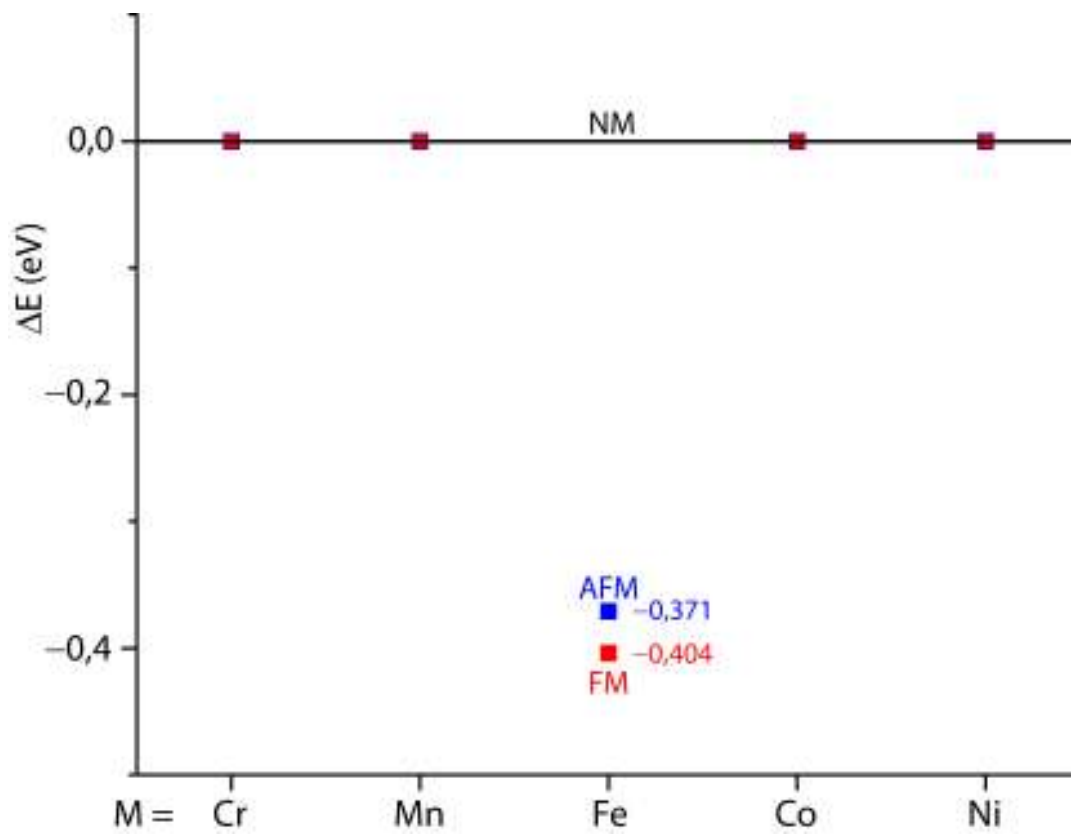


Abbildung 4.1: Auftragung des Energieunterschieds zwischen dem ferromagnetischen Modell (FM) sowie dem antiferromagnetischen Modell (AFM) zu dem nichtmagnetischen Modell (NM) für die Phasen  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )

mit einem  $\Delta E$  von  $-0,404$  eV und ist somit um  $33$  meV energetisch stabiler als das AFM-Modell. Bei einer Messung in einem SQUID-Magnetometer (engl.: Superconducting QUantum Interference Device) wurde für die experimentell zugängliche Verbindung  $\text{Nb}_6\text{Fe}_{0,77}\text{Ir}_{6,23}\text{B}_8$  eine ferromagnetische Ordnung bestimmt [23]. Somit stimmt das Resultat, dass das FM-Modell den Grundzustand widerspiegelt, sehr gut mit dem experimentellen Befund überein. Für die Phasen  $\text{Nb}_6\text{Mn}_{0,75}\text{Ir}_{6,25}\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{Co}_{1,09}\text{Ir}_{5,91}\text{B}_8$  konnte experimentell eine ferrimagnetische Ordnung beobachtet werden [86].

Als nächstes werden die quantenchemisch berechneten Gitterparameter mit den experimentell bestimmten verglichen. Zunächst wird festgestellt, dass die quantenchemisch berechnete Raumgruppe mit der experimentellen Raumgruppe  $P\frac{6}{m}$  übereinstimmt. Im Experiment werden Mischbesetzungen der Atome M mit Ir gefunden, wie auch Tabelle 4.1 zeigt, die in unseren Modellen nicht wiedergegeben werden. In Abbildung 4.2 sind die Gitterparameter aus Einkristallröntgenmessungen (Exp.), sowie mit dem Allgemeinen Gradientennäherungsfunktional für Austausch und Korrelation nach Perdew, Burke und Entzerhof (GGA-PBE) quantenchemisch berechnete Gitterparameter der  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ -Phasen ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) aufgetragen. Die Abweichungen der quantenchemisch bestimmten Gitterparameter zu den experimentellen Gitterparametern von  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  werden im unteren Abschnitt besprochen und sind ebenfalls mit den Abweichungen der anderen Phasen in Tabelle 4.1 gezeigt.

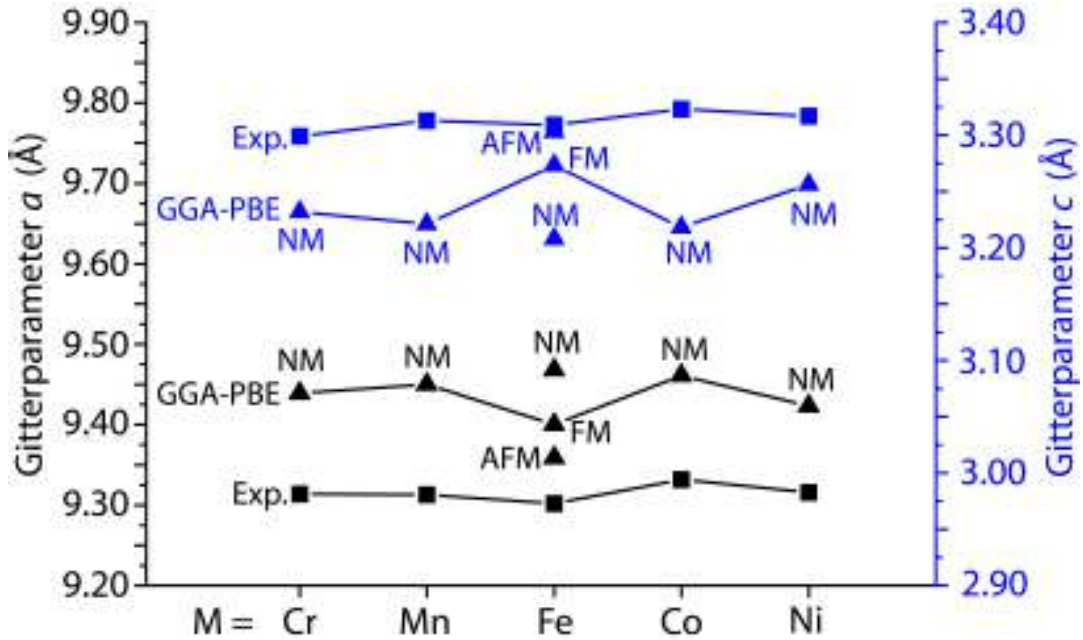


Abbildung 4.2: Auftragung der Gitterparameter  $a$  und  $c$  der Modelle NM, FM und AFM von  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) sowie der experimentellen Gitterparameter von  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )

Ein Blick auf die Gitterparameter in Abbildung 4.2 zeigt, dass die Verläufe für die experi-

Tabelle 4.1: Abweichungen der Zusammensetzung und der Gitterparameter in  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) mit  $x =$  Anteil des Metalls M,  $\Delta a = a_{th} - a_{exp}$  und  $\Delta c = c_{th} - c_{exp}$

M	x in $\text{Nb}_6\text{M}_x\text{Ir}_{6+1-x}\text{B}_8$	$\Delta a$ (Å)	Abw. in %	$\Delta c$ (Å)	Abw. in %
Cr	0,73	0,125	1	-0,067	2
Mn	0,75	0,137	1	-0,092	3
Fe	0,77	0,098	1	-0,036	1
Co	1,09	0,129	1	-0,105	3
Ni	0,82	0,107	1	-0,061	1

mentell und quantenchemisch bestimmten Gitterparameter  $a$  qualitativ übereinstimmen, während für  $c$  Abweichungen im Verlauf zu erkennen sind. Insgesamt weichen die berechneten Gitterparameter nur wenig von den experimentellen Gitterparametern ab. Wir werden nur die größeren Abweichungen bei  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  diskutieren.

Bei  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  ist  $a_{exp} = 9,313$  Å und  $c_{exp} = 3,313$  Å. Dies ergibt ein Volumen von  $248,85$  Å<sup>3</sup>.  $a_{th} = 9,450$  Å und  $c_{th} = 3,221$  Å, was zu einem Volumen von  $249,11$  Å<sup>3</sup> führt. Die Abweichung von  $a_{th}$  zu  $a_{exp}$  ist  $+0,137$  Å d.h. 1%, während  $c_{th}$  von  $c_{exp}$  um  $-0,092$  Å d.h. 3% abweicht.

Die Gitterparameter des quantenchemisch berechneten  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  weichen für  $a$  um  $+0,129$  Å d.h. 1% und für  $c$  um  $-0,105$  Å d.h. 3% ab, da  $a_{exp} = 9,332$  Å und  $c_{exp} = 3,323$  Å, während  $a_{th}(\text{NM}) = 9,461$  Å und  $c_{th}(\text{NM}) = 3,218$  Å. Dies führt zu einem Volumen von  $V_{exp} = 250,62$  Å<sup>3</sup> und  $V_{th} = 249,45$  Å<sup>3</sup>.

Die großen Abweichungen bei diesen beiden Phasen lassen sich dadurch erklären, das sich in den DFT-Rechnungen keine magnetische Ordnung einstellt und es dem Autor nicht möglich war, ein geeignetes ferrimagnetisches Modell für diese Phasen zu finden.

Neben der magnetischen Ordnung scheinen die Mischbesetzungen die Gitterparameter zu beeinflussen, wie in Tabelle 4.1 gezeigt wird. Es ist schwierig zu beurteilen, welche der kristallographischen Richtungen stärker beeinflusst werden, da die experimentellen und die quantenchemisch berechneten Werte für  $a$  absolut stärker abweichen als die experimentell und quantenchemisch berechneten Werte für  $c$ , aber für den Gitterparameter  $c$  die Werte relativ gesehen stärker abweichen als für  $a$ . Weiterhin werden größere Abweichungen bei den Gitterparametern trotz der experimentell bestimmten Mischbesetzungen nicht beobachtet. Auch für die elektronischen Eigenschaften wird somit angenommen, dass die Mischbesetzung in erster Näherung zu vernachlässigen ist.

Im nächsten Paragraphen werden die magnetischen Momente im FM- und AFM-Modell von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  besprochen. In Tabelle 4.2 sind die magnetischen Momente von Nb, Ir und Fe angegeben. Das Moment von Bor ist mit  $\approx 0$  verschwindend gering.

Tabelle 4.2: Magnetische Momente des ferromagnetischen Modells (FM) und antiferromagnetischen Modells (AFM) in  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ . \*: Ergebnisse aus LMTO-Rechnung, \*\*: Ergebnisse aus VASP-Rechnung

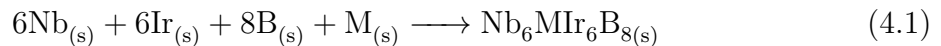
Atom-Modell	Magnetisches Moment ( $\mu_B$ )
Nb-FM	0,05*
Nb-AFM	$\pm 0,10^*$
Ir-FM	0,03*
Ir-AFM	0,00*
Fe-FM	2,65*
Fe-AFM	$\pm 2,61^*$
Summe pro EZ-FM	3,13*/2,95**
Summe pro EZ-AFM	0,00*/0,00**

Im FM-Modell sind die konvergierten magnetischen Momente wie folgt. Für Niob beträgt das magnetische Moment 0,05 Bohr'sche Magneton ( $\mu_B$ ), während Iridium ein Moment von 0,03  $\mu_B$  besitzt, die nach der LMTO-Rechnung erhalten werden. Das größte Moment ist für Eisen zu finden. Hier beträgt das magnetische Moment nach LMTO-Rechnung 2,65  $\mu_B$ . Es hat somit den größten Anteil am Gesamtmoment von 3,13  $\mu_B$  laut LMTO-Rechnung, während laut VASP-Rechnung 2,95  $\mu_B$  resultieren. Im antiferromagnetischen Fall (AFM) beträgt das magnetische Moment nach LMTO-Rechnung für Nb  $\pm 0,10 \mu_B$ . Für Ir ist dieses mit der gleichen Methode bestimmt 0,00  $\mu_B$ . Wieder das größte Moment ist für Fe mit  $\pm 2,61 \mu_B$  zu finden. Als Gesamtmoment resultiert 0,00  $\mu_B$ , sowohl für die LMTO- als auch VASP-Rechnung, was für den antiferromagnetischen Zustand zu erwarten ist.

#### 4.1.2 Kohäsivenergien und Bildungsenthalpien der Verbindungen

##### $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )

Da der elektronische Grundzustand der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  bestimmt wurde, wird nun untersucht, welche Kohäsivenergien und Standardbildungsenthalpien vorliegen, um zu beurteilen, ob eine Synthese aus den Elementen möglich ist. In Abschnitt 2.1.2 wird dieses Vorgehen näher erläutert. Die hierfür benötigte Kohäsivenergie  $E_{coh}$  sowie die Bildungsenthalpie  $H_f$  sind in Abbildung 4.3 und Tabelle 4.3 gezeigt. Die dazugehörige Reaktionsgleichung lautet:



mit  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ .

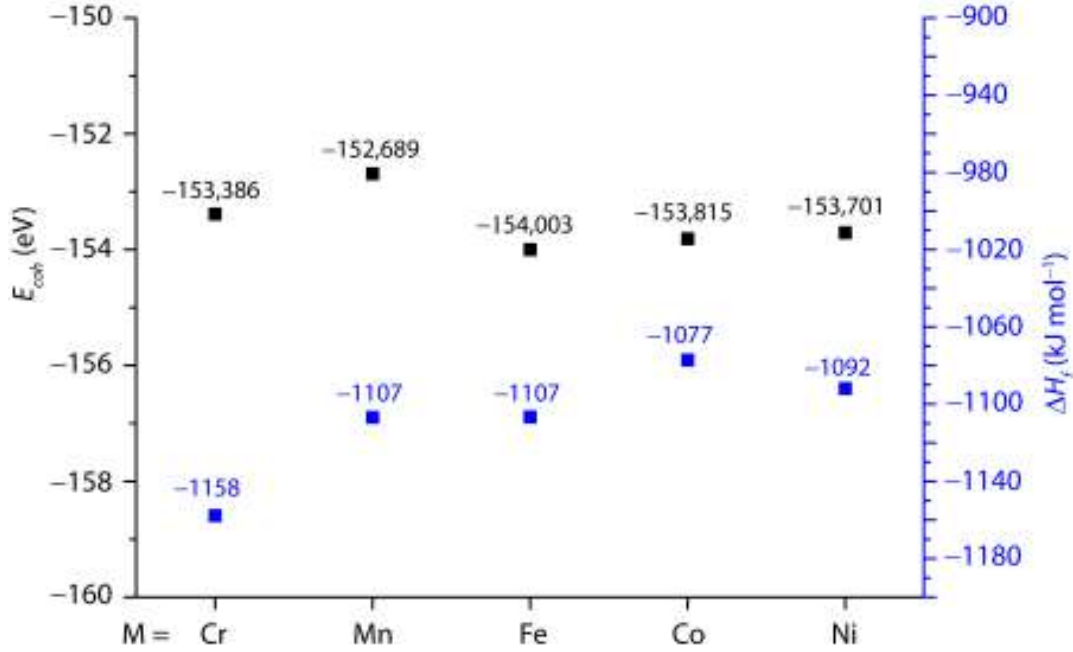


Abbildung 4.3: Auftragung der Kohäsivenergie pro Formeleinheit  $E_{coh}$  und Bildungsenthalpie  $\Delta H_f$  der magnetischen Grundzustandsmodelle von  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )

Tabelle 4.3: Kohäsivenergien  $E_{coh}$  und Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  für die  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ -Phasen ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )

Verbindung (Grundzustandsmodell)	$E_{coh}$ pro FE (eV)	$\Delta H_f$ ( $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ )
$\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ (NM)	-153,386	-1158
$\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ (NM)	-152,689	-1107
$\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ (FM)	-154,003	-1107
$\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$ (NM)	-153,815	-1077
$\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ (NM)	-153,701	-1092

Die niedrigsten Kohäsivenergien pro Formeleinheit besitzt demnach  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  mit  $-152,689$  eV. Es folgt  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  mit  $-153,386$  eV. Ähnliche Kohäsivenergien haben  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  mit  $-153,815$  eV bzw.  $-153,701$  eV. Die höchste Kohäsivenergie ist beim ferromagnetischen  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  mit  $-154,003$  eV zu finden. Da die Kohäsivenergie mit der Schmelztemperatur korreliert [49] ist die niedrigste Schmelztemperatur unter diesen Boriden bei  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  zu finden, während die Schmelztemperatur von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  die höchste sein sollte.

Die Bildungsenthalpien, die nun betrachtet werden, zeigen einen anderen Trend. Die niedrigste Bildungsenthalpie ist bei  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  zu beobachten mit  $-1077 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . Es folgen  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  mit  $-1092 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  sowie  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  mit jeweils  $-1107 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ .

Die höchste Bildungsenthalpie besitzt  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  mit  $-1158 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . Die Bildung aller Verbindungen ist somit deutlich exotherm.

### 4.1.3 Elektronische Strukturen und Chemische Bindung von $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )

Die Ursache des Magnetismus in  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  wird in diesem Abschnitt näher erläutert. Hierfür wird eine Analyse der chemischen Bindung innerhalb des COHP-Formalismus angewandt. Die Zustandsdichten der Verbindungen im stabilsten Grundzustand sind ebenfalls Gegenstand einer genaueren Untersuchung. Daneben werden noch weitere Wechselwirkungen, die nicht Ursache des Magnetismus sind, betrachtet.

#### Ursache des Magnetismus in $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$

Der itinerante Magnetismus wird durch die Wechselwirkungen von  $3d$ -Metallen untereinander hervorgerufen. Die COHP-Kurven der Cr-, Mn-, Co- und Ni-Ketten, die laut VASP-Rechnung keinen Magnetismus hervorrufen, sind in Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 gezeigt.

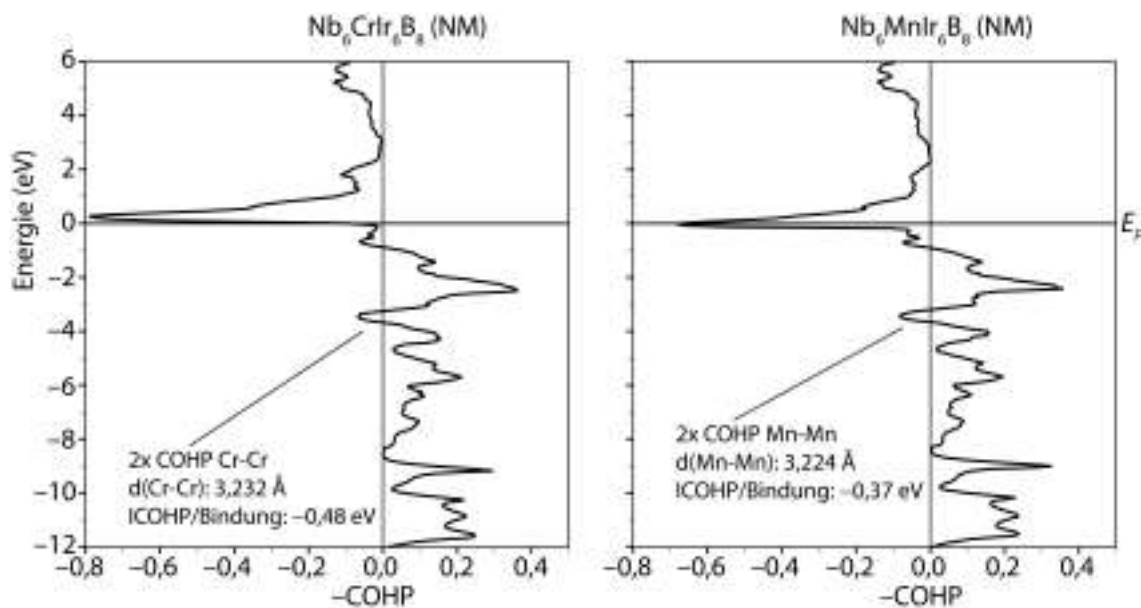


Abbildung 4.4: COHP-Kurven der M-M-Wechselwirkung in  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ ) im Modell NM

Für die Cr-Cr-Wechselwirkung in  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  ergibt sich folgendes Bild: Von  $-12$  eV bis etwa  $-3,5$  eV sind bindende Zustände besetzt. Von  $-3,5$  eV bis  $-3$  eV sind an-

tibindende Wechselwirkungen vorhanden. Oberhalb von  $-3$  eV bis etwa  $-1$  eV sind wiederum bindende Zustände besetzt, während über dieser Energie wieder antibindende Wechselwirkungen bis mindestens  $+6$  eV vorhanden sind. Am Fermi-Niveau ( $0$  eV) sind somit einige antibindende Wechselwirkungen vorhanden. Der integrierte COHP-Wert (ICOHP) pro Bindung, die Bandstrukturenergie für diese Wechselwirkung und ein Maß für kovalente Bindung [44], [46] beträgt  $-0,48$  eV.

Die Mn-Mn-Wechselwirkung zeigt bis auf ein Detail ähnliche Befunde wie die Cr-Cr-Bindung und deshalb wird nicht näher darauf eingegangen. Am Fermi-Niveau der Mn-Mn-Bindung ist das Maximum der antibindenden Zustände besetzt, das als Zeichen von elektronischer Instabilität gilt [44]. In der LMTO-Rechnung ist es möglich einen ferromagnetischen Zustand für  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  zu erhalten, aber es war dem Autor nicht möglich ein ferromagnetisches Modell für diese Verbindung in der VASP-Rechnung zu finden. Da die elastischen Eigenschaften mit dem Programm VASP bestimmt werden, wird im folgenden davon ausgegangen, dass  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  keine magnetischen Moment ausbildet. Die ICOHP pro Bindung in der Mn-Mn-Kette beträgt  $-0,37$  eV.

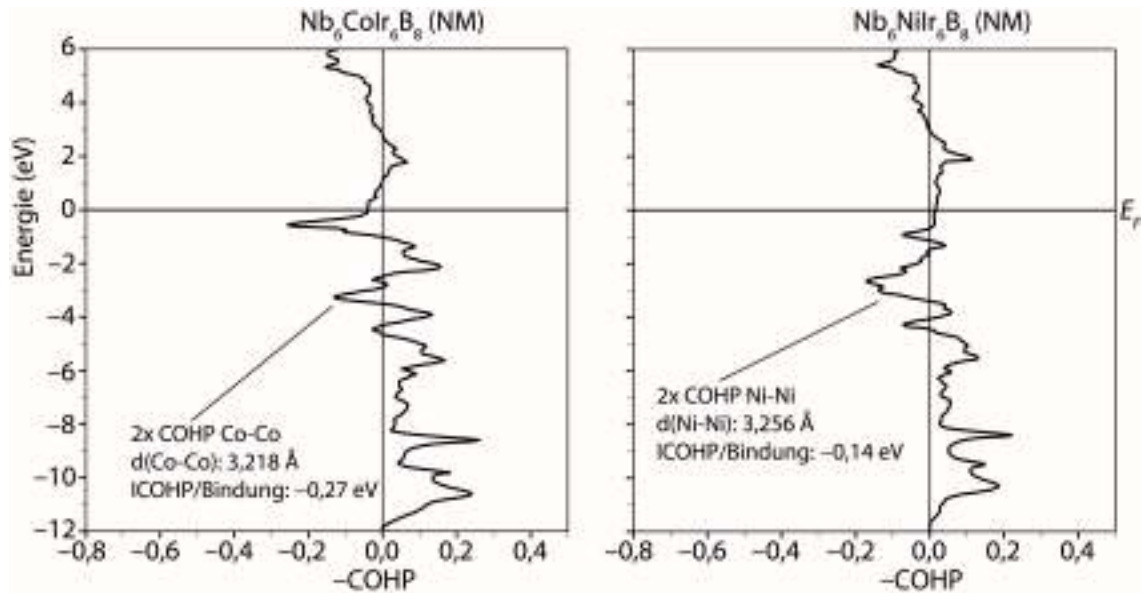


Abbildung 4.5: COHP-Kurven der M-M-Wechselwirkung in  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) im Modell NM

Ähnliche Ergebnisse sind für die Co-Co-Bindung vorhanden, wie Abbildung 4.5, links zeigt. In dieser Bindung sind bindende Wechselwirkung von  $-12$  eV bis etwa  $-3,5$  eV zu sehen, während von  $-3,5$  eV bis  $-2$  eV antibindende Zustände besetzt sind. Oberhalb von  $-2$  eV bis  $-1$  eV sind bindende Wechselwirkungen präsent. Weiterhin antibindende Zustände sind unterhalb des Fermi-Niveaus von  $-1$  eV bis  $+1,5$  eV vorhanden, so dass das Fermi-Niveau sich in einem Bereich leicht antibindende Zustände befindet. Die ICOHP pro Bindung ist mit  $-0,27$  eV kleiner als die ICOHP pro Bindung der Cr-Cr- oder Mn-Mn-Bindung. In Abbildung 4.5, rechts ist die COHP-Kurve der Ni-Ni-Bindung auf-

getragen. Diese zeigt im wesentlichen ein ähnliches Verhalten wie die COHP-Auftragung der Co-Co-Bindung. Einzig am Fermi-Niveau sind leicht bindende statt antibindende Zustände besetzt und die ICOHP pro Bindung ist mit  $-0,14$  eV sehr klein.

Die COHP-Auftragung der Fe-Kette ist Gegenstand der folgenden Diskussion. Betrachtet man nun die COHP-Auftragung der nicht-spinpolarisierten (nsp) Fe-Fe-Kette in Abbildung 4.6, links, so sind Ähnlichkeiten zur COHP-Auftragung der Mn-Mn-Kette ersichtlich.

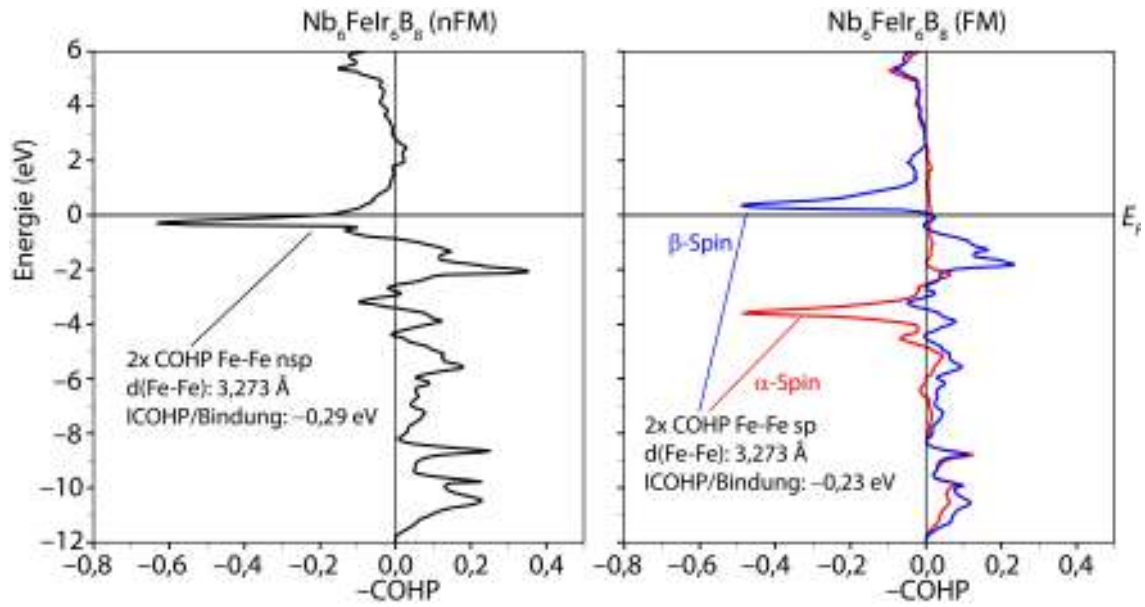


Abbildung 4.6: COHP-Kurven der nsp- und sp-Fe-Fe-Wechselwirkung in  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  im Modell nFM und FM

Von  $-12$  eV bis  $-3,5$  eV sind bindende Wechselwirkungen vorhanden und oberhalb dieses Bereich bis  $-2,5$  eV leicht antibindende Zustände besetzt. Bindende Zustände sind von  $-2,5$  bis  $-1$  eV präsent, während oberhalb dieses Intervalls bis  $+2,5$  eV antibindende Zustände besetzt sind. Das Maximum der antibindenden Wechselwirkungen ist knapp unterhalb des Fermi-Niveaus bei etwa  $-0,5$  eV und somit sind viele antibindende Zustände besetzt. Um diese Situation zu verbessern, sind zwei Auswege möglich. Entweder ändert sich die Kristallstruktur, was nicht beobachtet wird, oder es ändert sich die elektronische Struktur in Form einer Austauschspaltung. Diese Änderung wird für  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  beobachtet. Abbildung 4.6, rechts zeigt die COHP-Kurve bei erfolgter Austauschspaltung. Die Elektronen mit  $\alpha$ -Spin sind in der Überzahl und werden daher Majoritätselektronen genannt. Die Elektronen mit entgegengesetztem Spin, dem  $\beta$ -Spin, sind in der Unterzahl und werden somit Minoritätselektronen genannt. Die COHP-Auftragungen beider Elektronensorten entscheiden sich fundamental voneinander. Bei den Elektronen mit  $\alpha$ -Spin sind bindende Zustände im Bereich von  $-12$  eV bis  $-8$  eV vorhanden. Antibindende Zustände werden im Bereich von  $-5$  bis  $-2,5$  eV besetzt, so dass das Maximum der antibindenden Wechselwirkungen nicht mehr am Fermi-Niveau

liegt. Oberhalb von  $-2,5$  eV sind nicht-bindende Zustände präsent, so dass am Fermi-Niveau ebenfalls nicht-bindende Wechselwirkungen vorliegen, die eine Stabilisierung der Fe-Fe-Kette bedeuten. Für die Elektronen mit  $\beta$ -Spin stellt sich eine andere Situation dar. Hier sind mehr bindende Zustände vorhanden, da die Orbitale dieser Elektronen diffuser sind als die der Majoritätselektronen, deren Orbitale näher am Atomkern liegen [44]. Die bindenden Zustände erstrecken sich im Bereich von  $-12$  eV bis etwa  $-3$  eV und von  $-2,5$  eV bis etwa  $+0,1$  eV. Am Fermi-Niveau selbst sind nur leicht bindende Wechselwirkungen vorhanden. Das Maximum der antibindenden Wechselwirkung ist oberhalb des Fermi-Niveaus bei etwa  $+0,5$  eV und diese sind daher nicht durch Elektronen besetzt. Die Gesamtanzahl der besetzten antibindenden Zustände hat sich somit reduziert. Interessanterweise nimmt die Bandstrukturenergie nach der Austauschspaltung in der Fe-Kette von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  auf  $-0,23$  eV als ICOHP pro Bindung ab, während im nsp-Fall dieser Wert mit  $-0,29$  eV noch etwas höher ist.

Wir konnten demnach sehen, dass die Ursache des itineranten Magnetismus in der Austauschspaltung der Elektronen in den Wechselwirkungen der Fe-Kette liegt. Die Austauschspaltung sorgt für eine elektronische Stabilisierung, da ungünstige antibindende Wechselwirkungen nahe des Fermi-Niveaus verschoben werden. Im nächsten Abschnitt wenden wir uns den Zustandsdichten von  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) und dem unsubstituierten  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  zu.

### **Zustandsdichte und Kristallorbital-Hamiltonpopulationen von $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )**

In diesem Unterabschnitt werden die Zustandsdichten (engl. Density-of-States, DOS) der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) betrachtet. Ebenfalls Teil dieses Unterabschnitts ist die Analyse der chemische Bindung mittels Kristallorbital-Hamiltonpopulation (engl. COHP). Abbildung 4.7 zeigt zum Vergleich neben der partiellen und Gesamt-DOS von  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  (rechts) die partiellen Zustandsdichten der Atome und die Gesamtzustandsdichte der unsubstituierten Verbindung  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  (links).

Die DOS von  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  zeigt im Bereich von  $-12$  eV bis etwa  $-8,75$  eV Zustände von Nb in der Kette sowie Nb im Sechsring, Ir und den beiden kristallographischen Bor-Spezies. Insbesondere im Bereich  $-9,75$  eV bis  $-8,75$  eV sind Zustände der Atome Bor im Sechsring (B1) und Nb im Sechsring präsent. Zustände von Ir stellen im Bereich  $-8,75$  eV bis  $+6$  eV den größten Anteil der DOS dar. Im gleichen Energieintervall sind die Zustände der Nb-Atome im Sechsring stark vertreten. Die Zustände der B1-Atome haben im Bereich von  $-8,75$  eV bis  $-2,5$  eV den drittgrößten Anteil an der Gesamtzustandsdichte. Oberhalb von  $-2,5$  eV sind ähnlich viele Zustände von B1 vorhanden wie bei den Zuständen der Nb-Kette und der DOS der Bor-Atome innerhalb des trigonalen Prismas aus Ir (B2). Die DOS von B2 ist generell eher klein im Bereich von  $-8,75$  eV

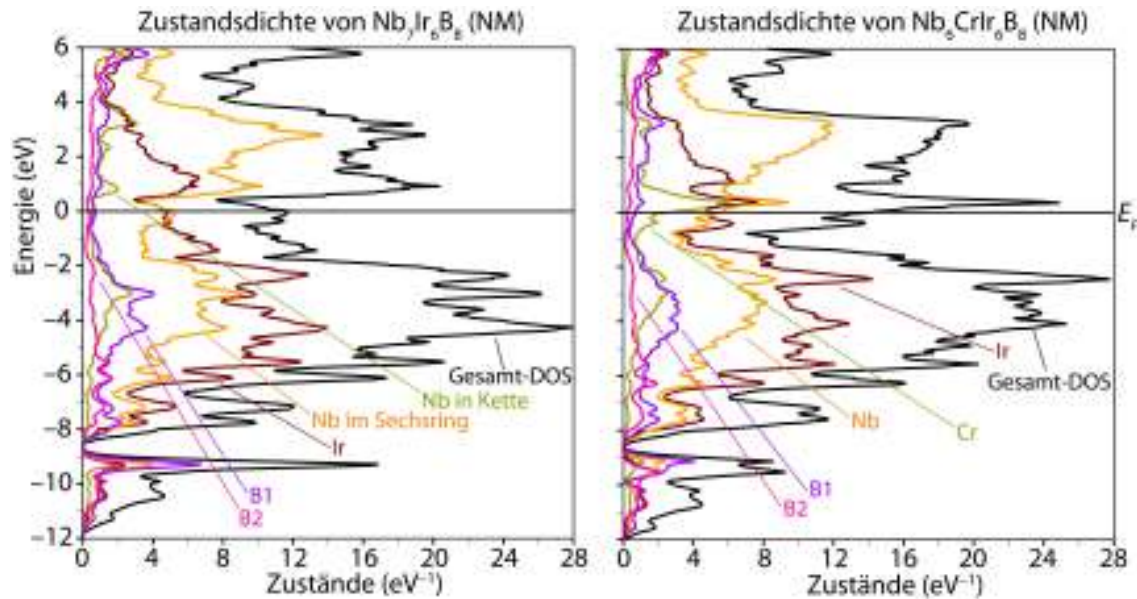


Abbildung 4.7: Auftragung der Zustandsdichte von  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  (links) und  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  (rechts) im magnetischen Grundzustand

bis +6 eV. Für die Zustände des Nb in der Kette gibt es ein etwas anderes Bild. Hier sind wenige Zustände im Bereich von  $-8,75$  eV bis  $-5$  eV vorhanden. Im Bereich von  $-5$  eV bis  $-2,5$  eV sind mehr Zustände der Nb-Kette vorhanden. Oberhalb dieser Energie nimmt die Anzahl der Zustände wieder ab und ist ähnlich zu der Anzahl der DOS von B1 und B2. Erst bei +1 eV ist wieder ein Maximum der DOS nicht nur der Nb-Kette zu erkennen, sondern auch vom Nb-Sechsring und Ir. Da eine von null verschiedene, endliche DOS am Fermi-Niveau existiert, sollte diese Verbindung ein Metall sein.

Ähnliche Beschreibungen sind auch für die Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) möglich. Einzig am und um dem Fermi-Niveau unterscheiden sich die substituierten Verbindungen sowohl von  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  als auch untereinander. Daher werden im nächsten Absatz nur Unterschiede in der Zustandsdichte beschrieben und diskutiert.

Für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  sind die partiellen Zustandsdichten und die Gesamtzustandsdichte in Abbildung 4.7 aufgetragen. Wie auch  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  ist  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  ein Metall wegen der endlichen von Null verschiedenen DOS am Fermi-Niveau. Das Maximum der Cr-Zustände liegt genau wie das Maximum der Nb- und Ir-Zustände bei etwa +0,5 eV und ist deutlich stärker ausgeprägt als das Maximum der Nb-Ketten-DOS in  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$ .

Die Zustandsdichte von  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  wird als nächstes diskutiert. Diese ist in Abbildung 4.8, links aufgetragen. Die endliche Zustandsdichte ist ein Anzeichen dafür, dass auch  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  metallische Eigenschaften zeigen sollte. Auch hier ist das Maximum der DOS des 3d-Metalls im gleichen energetischen Bereich wie die Maxima der Zustands-

---

dichten von Nb und Ir. Im Gegensatz hierzu liegen die Maxima anders als bei  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  auf dem Fermi-Niveau.

Da  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  ferromagnetisch sein sollte, unterscheidet sich die Zustandsdichte von denen der anderen Verbindungen des Typs  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ . Die DOS ist in Abbildung 4.8, rechts gezeigt.

Zunächst gleichen sich die Zustandsdichten der Majoritäts- ( $\alpha$ -Spin, rechts) und Minoritätselektronen ( $\beta$ -Spin, links). Von  $-12$  eV bis  $-8,5$  eV sind Zustände der Atome Nb, Ir und der beiden Bor-Spezies besetzt. Die Zustände der Fe-Atome bleiben in diesem Intervall nahezu unbesetzt. Eine ähnliche Situation ist im Intervall von  $-8,5$  eV bis  $-6,5$  eV zu sehen, wo die Zustände von B1, Nb und Ir den größten Teil der DOS machen. Ab  $-6,5$  eV prägen die Zustände der Atome Nb und Ir die Gesamt-DOS am meisten. Bis  $-5$  eV sind kaum Zustände der Fe-Atome besetzt.

Erste Unterschiede zwischen den Zuständen der Majoritäts- und Minoritätselektronen sind erst oberhalb von  $-5$  eV zu sehen. Wir diskutieren die Zustände der Majoritätselektronen ( $\alpha$ -Spin, rechts) des Eisens zuerst. Von  $-5$  eV nimmt die Anzahl der Zustände der Fe-Atome zunächst zu bis zu einem Maximum bei etwa  $-3,5$  eV. Ab dieser Energie nimmt die Anzahl der Zustände der Fe-Atome ab bis zu einem Minimum bei  $-2$  eV. Die Anzahl der Zustände von Fe nimmt nochmal bis zu einem kleinen Maximum bei  $-1$  eV zu und anschließend bis zum Fermi-Niveau auf null ab. Oberhalb des Fermi-Niveaus bis mindestens  $+6$  eV sind keine Zustände durch Fe besetzt.

Für die Minoritätselektronen des Eisen sieht die Situation anders aus. Von  $-5$  eV bis zu einem kleinen Maximum bei etwa  $-2,5$  eV nimmt die Anzahl der Zustände von Fe nur langsam zu. Die Anzahl nimmt dann bis zur Energie  $-0,5$  eV auf ein Minimum ab. Die Anzahl der Zustände des Fe nimmt dann auf ein Maximum bei  $+0,5$  eV zu. Die Anzahl der Fe-Zustände nimmt wieder auf ein Minimum ab und verringert sich bei höheren Energien noch weiter auf null bei  $+4$  eV bis mindestens  $+6$  eV.

Die Zustände der Elektronen der anderen Atome Nb, Ir, B1 und B2 unterscheiden sich kaum für  $\alpha$ -Spin und  $\beta$ -Spin. Die ähnliche Form der Zustände sind ein Hinweis für kovalente Wechselwirkungen zwischen Nb, Ir, Fe, B1 und B2. Die endliche Anzahl an Zuständen am Fermi-Niveau zeigen an, dass  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  ein Metall sein sollte.

Die Zustandsdichten von  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  sollten wieder denen von  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  ähneln, da auch diese beiden Verbindungen nicht-magnetisch sind. Die DOS von  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  sind in Abbildung 4.9 aufgetragen.

Im linken Teil der Abbildung ist die Zustandsdichte von  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  gezeigt. Endliche Zustände am Fermi-Niveau deuten auf ein metallisches Verhalten für diese Verbindung hin. Das Maximum der Zustände von Co, Nb und Ir liegt nun unterhalb des Fermi-Niveaus bei etwa  $-0,25$  eV. Abbildung 4.9, rechts zeigt die Zustandsdichte von

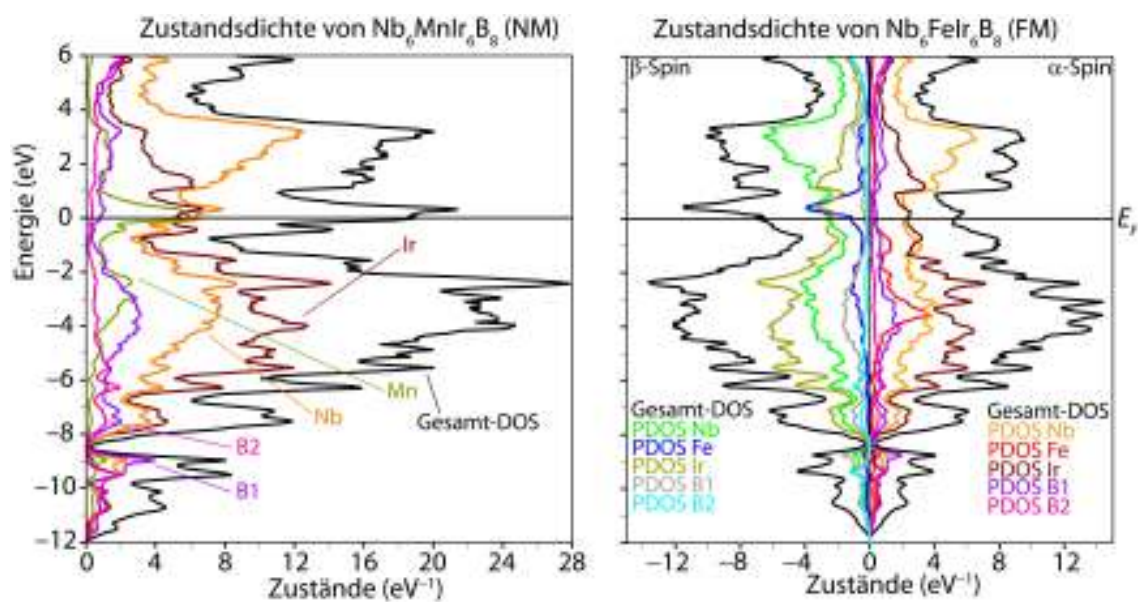


Abbildung 4.8: Auftragung der Zustandsdichte von  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  (links) und  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  (rechts) im magnetischen Grundzustand

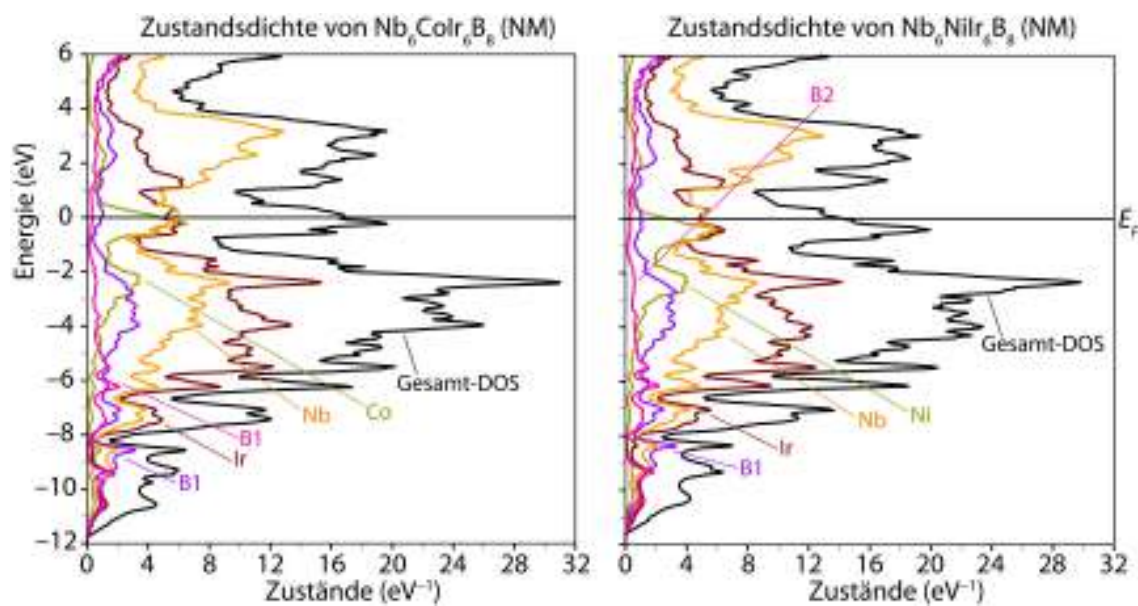


Abbildung 4.9: Auftragung der Zustandsdichte von  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  (links) und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  (rechts) im magnetischen Grundzustand

$\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ . Metallisches Verhalten ist aufgrund der endlichen Gesamt-DOS auch bei dieser Verbindung zu erwarten. Das Maximum der Zustände von Ni, Nb und Ir ist bei etwa  $-0,5$  eV zu sehen. Eine weitere Gemeinsamkeit der Zustandsdichten wird nun besprochen. Da die Form der partiellen DOS von M (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni), Nb, Ir und B in einigen Energiebereichen ähneln, ist davon auszugehen, dass kovalente Wechselwirkungen in diesen Verbindung vorhanden sind. Dieser Vermutung wird in den nächsten Absätzen nachgegangen.

Ausgewählte atomare Wechselwirkungen der Atome untereinander werden mit Hilfe des COHP-Formalismus [46] beschrieben und diskutiert. Da sich die COHP-Auftragungen der einzelnen Bindungen in den hier vorgestellten Verbindungen ähneln, werden diese ähnlich wie die Zustandsdichten beschrieben und nun auf die Unterschiede näher eingegangen. Die Wechselwirkung der Bor-Atome im Sechsring wird zuerst besprochen. Abbildung 4.10 zeigt die COHP-Auftragung der Bor-Bor-Wechselwirkung in  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  (M = Cr, Mn, Fe).

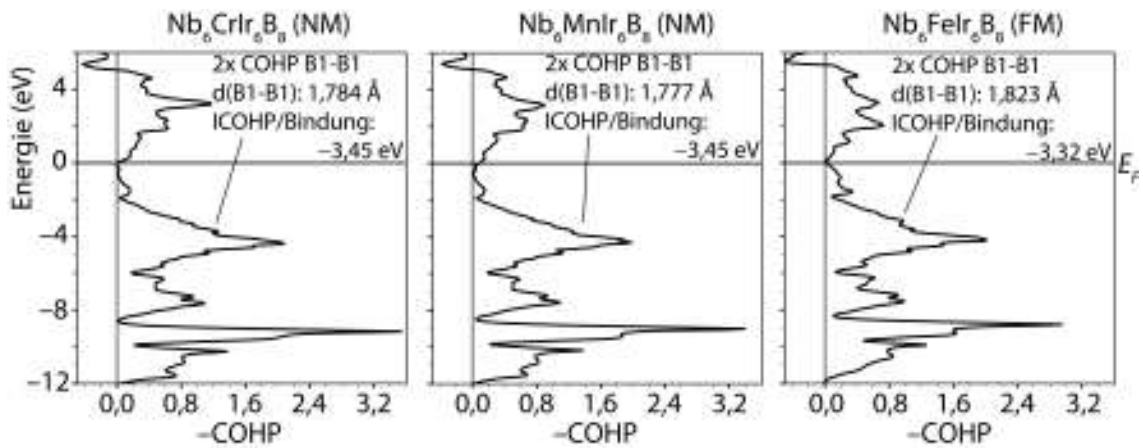


Abbildung 4.10: COHP-Kurven der Bor-Bor-Wechselwirkung im Sechsring der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  (M = Cr, Mn, Fe) im magnetischen Grundzustand

Stark bindende Wechselwirkungen sind im Energieintervall von  $-12$  eV bis  $-8,5$  eV vorhanden. Im Energiebereich von  $-8,5$  eV bis etwa  $-2$  eV sind ebenfalls stark bindende Zustände besetzt. Von etwa  $-2,0$  eV bis zum Fermi-Niveau nimmt die bindende Wechselwirkung ab. Im Fall von  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  sind nicht-bindende Wechselwirkungen am Fermi-Niveau präsent. Dies ist ein Zeichen für optimale kovalente Bindung. Für  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  sind nur leicht bindende Zustände am Fermi-Niveau vorhanden. Die Bindungslänge der Bor-Bor-Wechselwirkung beträgt  $1,784$  Å in  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ . Etwas kürzer ist diese in  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  mit  $1,777$  Å, während die Bor-Bor-Bindung in  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  deutlich länger ist mit  $1,823$  Å. Die ICOHP-Werte pro B-B-Bindung im Sechsring sind in  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  identisch mit  $-3,45$  eV, während der ICOHP Wert für die gleiche Bindung in  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  mit  $-3,32$  eV aufgrund der etwas größeren Bindungslänge kleiner ist.

Für die Bor-Bor-Bindung in  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  zeigen die COHP-Auftragungen in Abbildung 4.11 ein ähnliches Verhalten im gezeigten Energiebereich von  $-12$  eV bis  $+6$  eV. Einzig am Fermi-Niveau sind Unterschiede auszumachen.

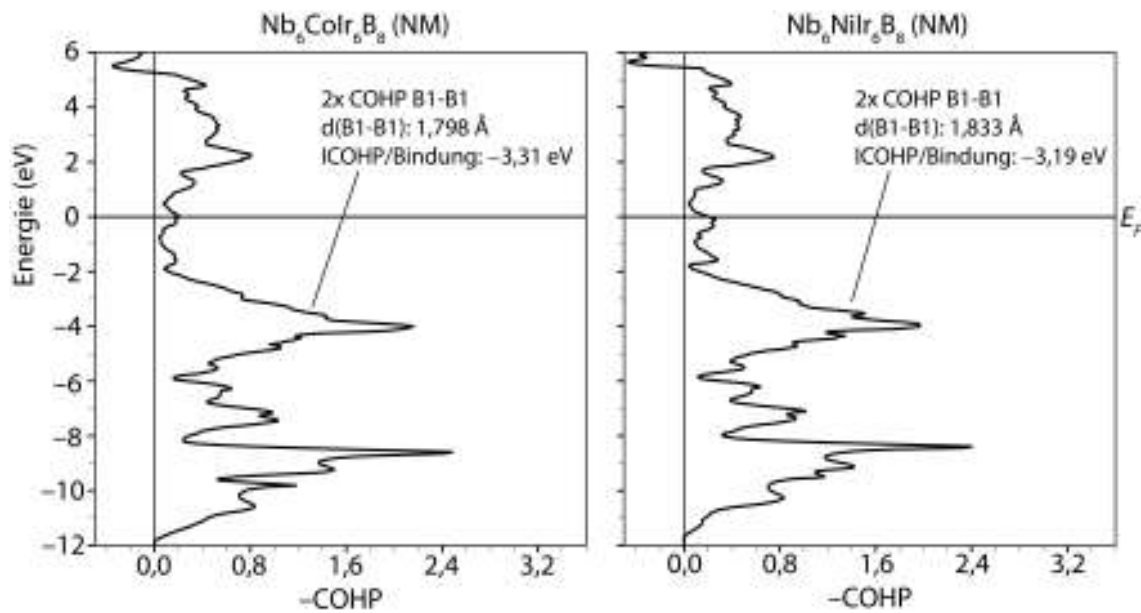


Abbildung 4.11: COHP-Kurven der Bor-Bor-Wechselwirkung im Sechsring der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{M1r}_6\text{B}_8$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) im magnetischen Grundzustand

Für die B1-B1-Bindung zeigen die COHP-Kurven sowohl in  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  (links) als auch in  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ , dass bindende Wechselwirkungen am Fermi-Niveau vorliegen. Die ICOHP pro Bindung beträgt  $-3,31$  eV bzw.  $-3,19$  eV und sind somit kleiner als die Bor-Bor-Wechselwirkungen im Sechsring von  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  (beide  $-3,45$  eV) und ähnlich zu der Bindung in  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  ( $-3,32$  eV).

Die Bor-Atome im Sechsring wechselwirken nicht nur untereinander, sondern bilden auch kovalente Bindungen zu den Metallen  $M$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ),  $\text{Nb}$  und  $\text{Ir}$  aus. Zunächst werden die Wechselwirkungen zwischen  $M$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) und B1 betrachtet. Abbildung 4.12 zeigt die COHP-Kurven der Cr-B1- (links), Mn-B1- (mitte) und Fe-B1-Bindung (rechts).

Bindende Wechselwirkungen sind im Energiebereich von  $-12$  eV bis  $-8,5$  eV. Ebenfalls bindende Wechselwirkungen sind von  $-8,5$  eV bis etwa  $-1$  eV zu erkennen. Für die Cr-B1-Bindung folgt nun ein Bereich mit nicht-bindenden Wechselwirkungen und ab  $-0,5$  eV bis  $+4$  eV werden antibindende Zustände besetzt. Am Fermi-Niveau selbst sind leicht antibindende Wechselwirkungen, während das lokale Maximum der antibindenden Wechselwirkungen knapp oberhalb des Fermi-Niveaus bei  $+0,5$  eV zu sehen ist.

Die Mn-B1-Wechselwirkung zeigt ebenfalls zunächst nicht-bindendes Verhalten von  $-1$  eV bis etwa  $-0,5$  eV und anschließend antibindende Zustände bis  $+3,5$  eV. Am

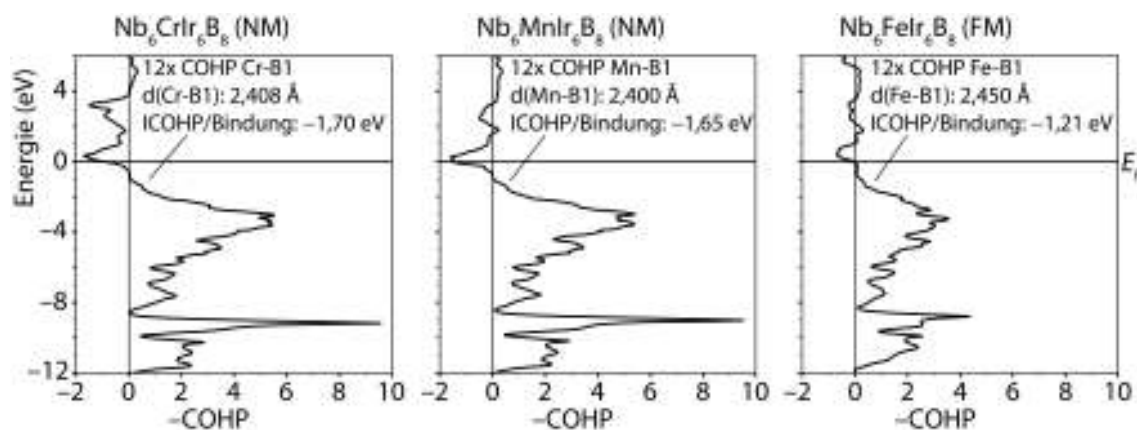


Abbildung 4.12: COHP-Kurven der M-Bor-Wechselwirkung der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{MIr}_6\text{B}_8$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) im magnetischen Grundzustand

Fermi-Niveau ist im Gegensatz zur Cr-B1-Bindung das Maximum der antibindenden Wechselwirkungen präsent.

In der Fe-B1-Bindung sind die nicht-bindenden Wechselwirkungen in einem größeren Energiebereich von  $-1$  eV bis etwa  $0$  eV vertreten, so dass zum einen am Fermi-Niveau nicht-bindende Wechselwirkungen vorliegen und zu am anderen antibindende Zustände, die von  $+0,1$  bis  $+1$  eV präsent sind, nicht besetzt werden. Beides ist Folge der Spinpolarisation und sorgt für eine stabilere Fe-B1-Bindung.

Die Bindungslängen der Cr-B1- und Mn-B1-Wechselwirkungen ähneln sich mit  $2,400$  Å bzw.  $2,408$  Å. Die Fe-B1-Bindung ist mit  $2,450$  Å länger. Dies spiegelt sich auch in den ICOHP pro Bindungswerten wider. Für die Cr-B1-Bindung beträgt diese  $-1,70$  eV, während für die Mn-B1-Bindung der Wert mit  $-1,65$  eV unwesentlich kleiner ist. Noch kleiner ist der Wert für die Fe-B1-Bindung mit  $-1,21$  eV.

Bei den nächsten Wechselwirkungen, die nun untersucht werden, handelt es sich um die Co-B1- und Ni-B1-Bindung, deren COHP-Kurven in Abbildung 4.13 links bzw. rechts aufgetragen sind.

Für die COHP-Auftragung der Co-B1-Bindung ist kein Bereich mit nicht-bindenden Wechselwirkungen unterhalb des Fermi-Niveaus zu erkennen. Von  $-1$  eV bis  $+0,5$  eV sind antibindende Zustände vorhanden, so dass am Fermi-Niveau antibindende Wechselwirkungen vorliegen. Hierbei liegt das Maximum der antibindenden Wechselwirkung bei etwa  $-0,25$  eV.

Die COHP-Kurve der Ni-B1-Bindung zeigt eine ähnliche Charakteristik. Nicht-bindende Wechselwirkungen sind nicht zu erkennen, während sich antibindende Wechselwirkungen von  $-1$  eV bis etwa  $+0,1$  eV zeigen. Leicht antibindende Wechselwirkungen am Fermi-Niveau sind zusehen, während das Maximum dieser Wechselwirkung bei  $-0,5$  eV

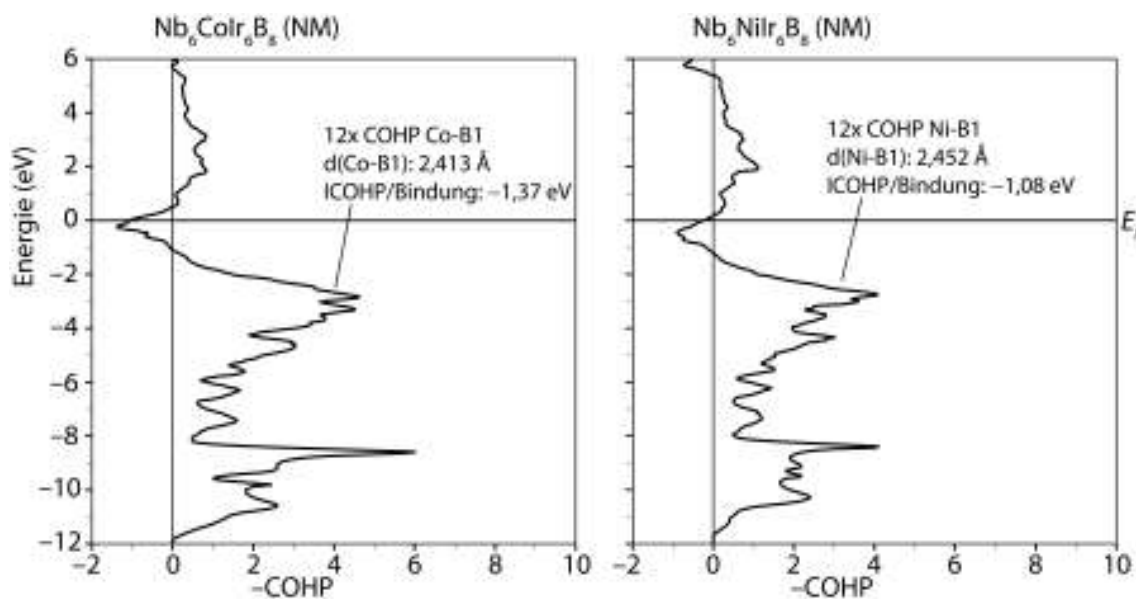


Abbildung 4.13: COHP-Kurven der M-Bor-Wechselwirkung der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) im magnetischen Grundzustand

auszumachen ist.

Die Co-B1-Bindungslänge beträgt  $2,413 \text{ \AA}$  und ist somit ähnlich zu den Cr-B1- und Mn-B1-Bindungslängen. Aufgrund der besetzten anitbindenden Zustände in der Co-B1-Bindung ist diese mit einem ICOHP pro Bindung von  $1,37 \text{ eV}$  schwächer als die Cr-B1- und Mn-B1-Bindung. Die Ni-B1-Wechselwirkung reicht mit  $2,452 \text{ \AA}$  ähnlich weit wie die Fe-B1-Bindung ( $2,450 \text{ \AA}$ ) und ebenfalls wegen der besetzten antitbindenden Zustände und der großen Bindungslänge mit einem ICOHP pro Bindung von  $-1,08 \text{ eV}$  die schwächste der M-B1-Bindungen.

Die B1-Nb-Bindungen werden wie folgt beschrieben. In Abbildung 4.14 ist die COHP-Auftragung dieser Bindung in  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  im linken, in  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  im mittleren und in  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  im rechten Teil der Abbildung dargestellt. Da für diese Bindungen leicht voneinander abweichende Bindungslängen und ICOHP vorhanden sind, wird der Mittelwert für diese Werte gezeigt.

Die Bor1-Niob-Bindung in  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  zeigt bindendes Verhalten im Energiebereich von  $-12 \text{ eV}$  bis etwa  $-8,5 \text{ eV}$ . Darauf folgend von  $-8,5$  bis etwa  $+2 \text{ eV}$  sind ebenfalls bindende Wechselwirkungen zu sehen. Am Fermi-Niveau selbst sind für alle drei in dieser Abbildung gezeigten Verbindungen bindende Zustände besetzt.

Die Bindungslängen ähneln sich neben der COHP-Kurve untereinander mit  $2,361 \text{ \AA}$  in  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $2,357 \text{ \AA}$  in  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  und  $2,356 \text{ \AA}$  in  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ . Auch die ICOHP-Werte sind gleich mit  $-2,11 \text{ eV}$  für die B1-Nb-Bindung in  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  und

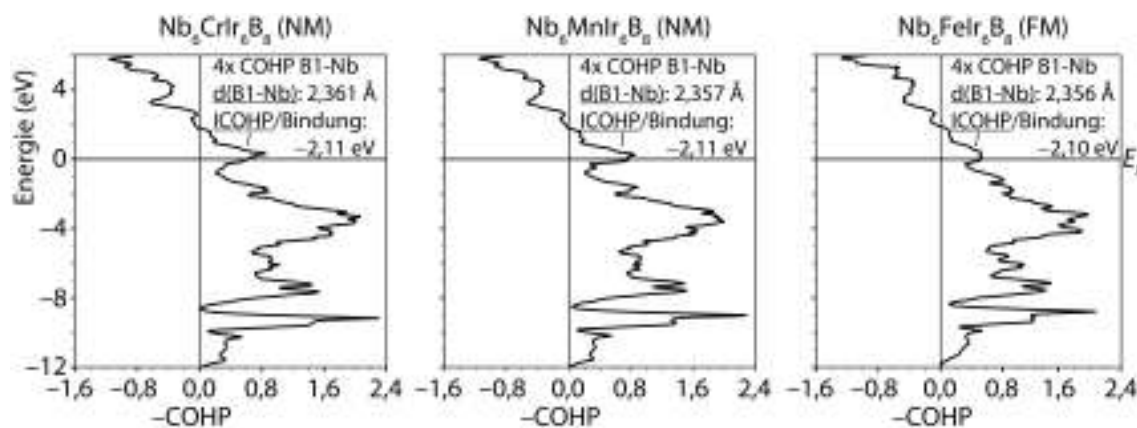


Abbildung 4.14: COHP-Kurven der Bor1-Niob-Wechselwirkung der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) im magnetischen Grundzustand

-2,10 eV in  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ .

Ebenfalls mit bindenden Wechselwirkungen am Fermi-Niveau versehen, sind die B1-Nb-Bindungen  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  wie in Abbildung 4.15, links für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  und rechts für  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  zu sehen ist.

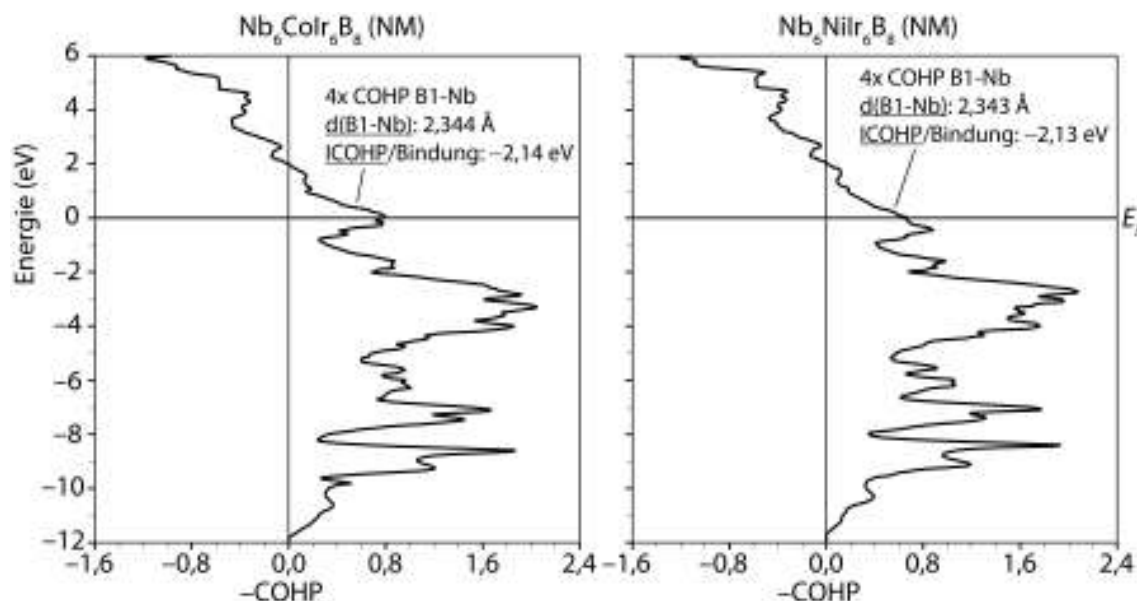


Abbildung 4.15: COHP-Kurven der Bor1-Niob-Wechselwirkung der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) im magnetischen Grundzustand

Die Bindungslängen sind mit 2,344 Å bzw. 2,343 Å untereinander ähnlich und etwas kürzer als in den oben besprochenen Boriden. aufgrund der kürzeren Bindungslänge und der höheren Anzahl bindender Wechselwirkungen sind die ICOHP pro Bindung mit -2,14 eV bzw. -2,13 eV etwas größer als für die B1-Nb-Bindungen in  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,

$\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ .

B1 wechselwirkt neben M (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) und Nb auch mit Ir. Die COHP-Auftragungen sind in Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17 zu sehen.

Beginnen wir zunächst mit der B1-Ir-Wechselwirkung in  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ , deren COHP-Kurven in Abbildung 4.16 aufgetragen ist.

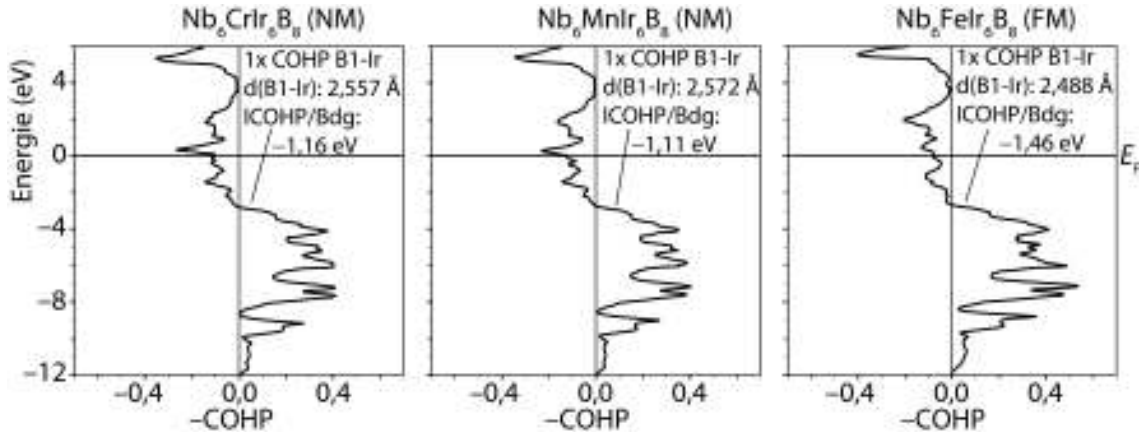


Abbildung 4.16: COHP-Kurven der Bor1-Iridium-Wechselwirkung der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  (M = Cr, Mn, Fe) im magnetischen Grundzustand

Die COHP-Auftragungen stellen die B1-Ir-Bindung wie folgt dar. Von  $-12$  eV bis  $-8,5$  eV sind bindende Wechselwirkungen vorhanden. Ebenfalls bindend sind die Zustände von  $-8,5$  eV bis etwa  $-3$  eV. Von  $-3$  eV bis mindestens  $+6$  eV sind antibindende Wechselwirkung vorhanden, so dass am Fermi-Niveau antibindende Zustände besetzt sind. In  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  beträgt die Bindungslänge der B1-Ir-Wechselwirkung  $2,557$  Å und die ICOHP  $-1,16$  eV. Die Bindungslänge der gleichen Bindung beträgt in  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$   $2,572$  Å und die ICOHP  $-1,11$  eV. Eine deutlich kleinere Bindungslänge und eine größere ICOHP ist für die B1-Ir-Bindung in  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  zu sehen. Hier ist die Bindungslänge  $2,488$  Å und die ICOHP  $-1,46$  eV.

Die COHP-Auftragung der B1-Ir-Wechselwirkung in  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  in Abbildung 4.17 wird nun diskutiert.

Am Fermi-Niveau sind in beiden Verbindungen antibindende Zustände besetzt. Die Bindungslängen sind  $2,560$  Å in  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $2,489$  Å in  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ . Die dazugehörigen ICOHP pro Bindung sind  $-1,12$  eV und  $-1,46$  eV. Demzufolge ähneln sich die B1-Ir Bindungen aufgrund ihrer ähnlichen Bindungslängen und ICOHP in  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$ . Ebenfalls ähnlich sind diese Bindungen für  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ , da auch hier ähnliche Bindungslängen und ICOHP vorliegen.

Eine stärkere Wechselwirkung mit Ir geht das isolierte Bor-Atom (B2) innerhalb des tri-

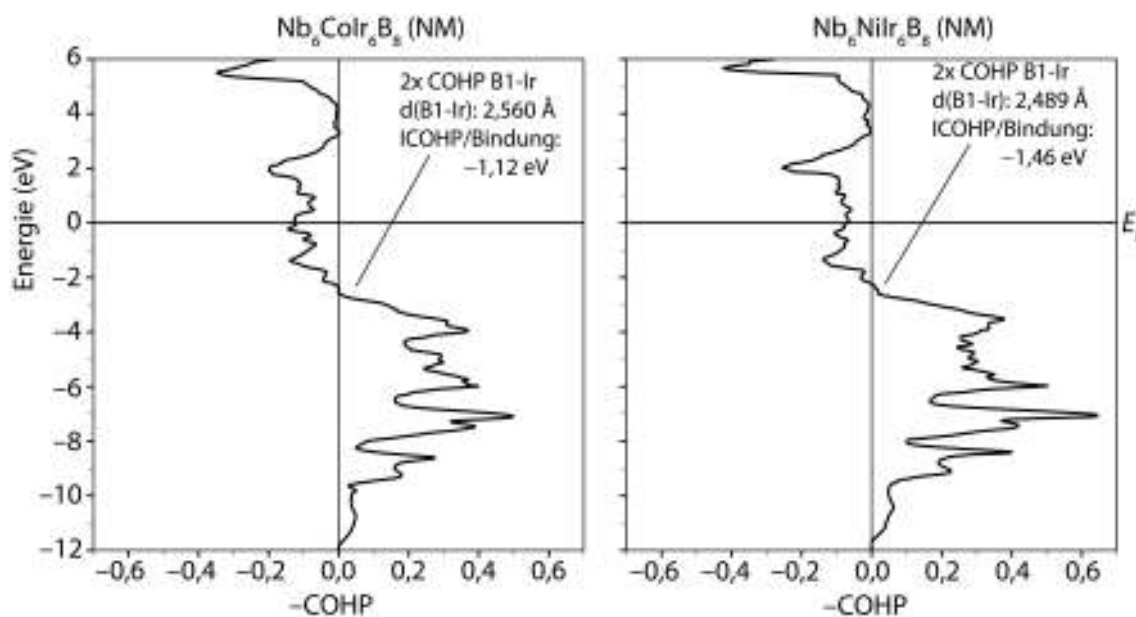


Abbildung 4.17: COHP-Kurven der Bor1-Iridium-Wechselwirkung der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) im magnetischen Grundzustand

gonalen Prismas aus Ir ein. Abbildung 4.18 zeigt die B2-Ir-Wechselwirkung in  $\text{Nb}_6\text{Cr}\text{Ir}_6\text{B}_8$  (links),  $\text{Nb}_6\text{Mn}\text{Ir}_6\text{B}_8$ , (mitte) und  $\text{Nb}_6\text{Fe}\text{Ir}_6\text{B}_8$  (rechts).

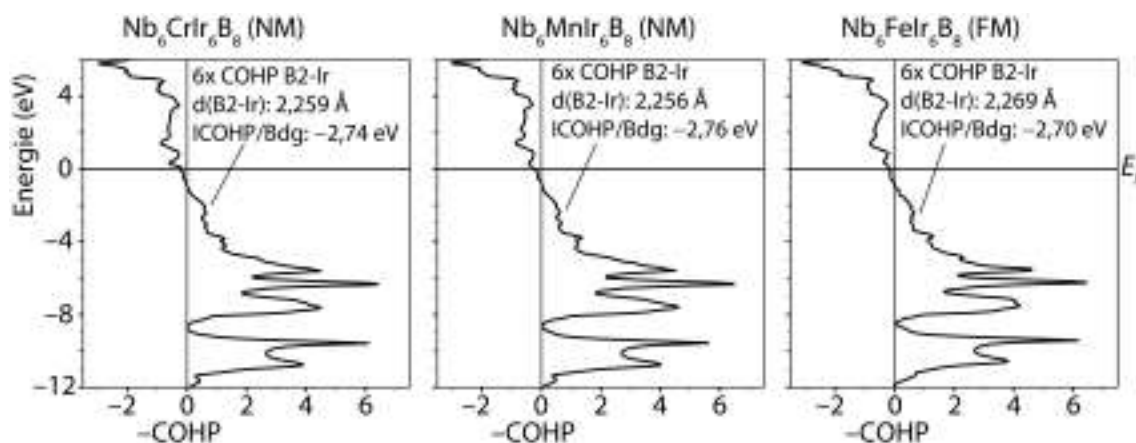


Abbildung 4.18: COHP-Kurven der Bor2-Iridium-Wechselwirkung der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) im magnetischen Grundzustand

Ähnlich wie die B1-Nb-Bindung unterscheidet sich die B2-Ir-Bindung innerhalb der  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ -Phasen ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) kaum voneinander. Von  $-12$  eV bis  $-8,5$  eV sind bindende Wechselwirkungen vorhanden. Es folgen von  $-8,5$  eV bis etwa  $-1$  eV ebenfalls bindende Wechselwirkungen. Antibindende Wechselwirkungen sind im nächsten Energiebereich von  $-1$  eV bis mindestens  $+6$  eV vorhanden. Diese sind leicht antibindend am Fermi-Niveau. In  $\text{Nb}_6\text{Cr}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ist die B2-Ir Bindungslänge  $2,259$  Å

und ICOHP pro Bindung  $-2,74$  eV. Ähnliche B2-Ir-Bindungslängen mit  $2,256$  Å und  $2,269$  Å sind in  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  zu finden. Auch die ICOHP-Werte sind mit  $-2,76$  eV bzw.  $-2,70$  eV ähnlich zu der Bindung in  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ . Die COHP-Auftragungen der B2-Ir-Wechselwirkung in  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ , die in Abbildung 4.19 links bzw. rechts gezeigt werden, unterscheiden sich kaum zu den Auftragungen oben.

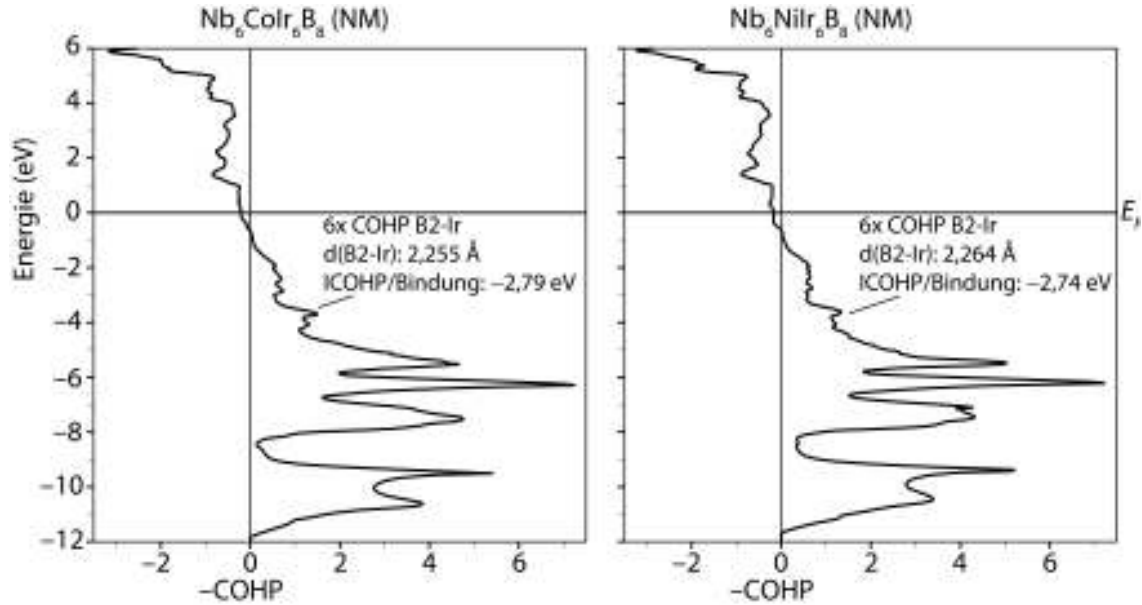


Abbildung 4.19: COHP-Kurven der Bor2-Iridium-Wechselwirkung der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) im magnetischen Grundzustand

Am Fermi-Niveau sind leicht antibindende Wechselwirkungen zu sehen. Die Bindungslängen liegen bei  $2,255$  Å in  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $2,264$  Å in  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ . Die dazugehörigen ICOHP pro Bindung sind  $-2,79$  eV bzw.  $-2,74$  eV.

Zuletzt wollen wir die M-Nb-Wechselwirkungen in  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  besprechen. In Abbildung 4.20 sind die COHP-Kurven der Cr-Nb- (links), Mn-Nb- (mitte) und Fe-Nb-Bindungen (rechts) aufgetragen.

Bindende Zustände sind von  $-12$  eV bis  $-8$  eV zu erkennen. Dem schließt sich ein ebenfalls im Energiebereich von  $-8,5$  bis etwa  $-0,5$  eV für der Cr-Nb- und Mn-Nb-Bindung und  $-0,25$  eV für die Fe-Nb-Bindung bindende Wechselwirkungen an. Oberhalb dieser Energie sind bis mindestens  $+6$  eV antibindende Zustände vorhanden, so dass antibindende Wechselwirkungen am Fermi-Niveau präsent sind. In der Cr-Nb-Bindung ist das Maximum der antibindenden Wechselwirkungen bei  $+0,5$  eV und somit nicht besetzt. Bei der Mn-Nb-Bindung liegt das Maximum auch oberhalb des Fermi-Niveaus bei  $+0,25$  eV. aufgrund der Spinpolarisation sind in der Fe-Nb-Bindung wenig antibindende Zustände besetzt und das Maximum liegt  $+0,5$  eV über dem Fermi-Niveau. Die Cr-Nb-Bindung hat eine Länge von  $3,017$  Å und ein ICOHP pro Bindung von  $-0,92$  eV. Etwas kürzer ist

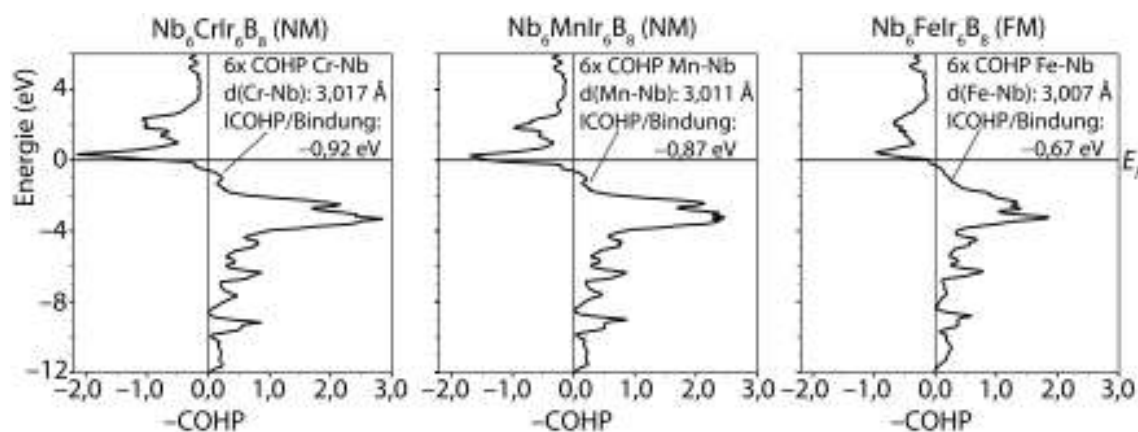


Abbildung 4.20: COHP-Kurven der M-Niob-Wechselwirkung der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{M1r}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) im magnetischen Grundzustand

die Mn-Nb-Bindung  $3,011 \text{ \AA}$  und etwas geringerem ICOHP pro Bindung von  $-0,87 \text{ eV}$ . Noch kürzer und schwächer ist die Fe-Nb-Bindung mit  $3,007 \text{ \AA}$  und  $-0,67 \text{ eV}$  als ICOHP pro Bindung. Der Trend setzt sich ähnlich fort mit der Co-Nb- und Ni-Nb-Bindung, wie die COHP-Kurve in Abbildung 4.21 zeigt.

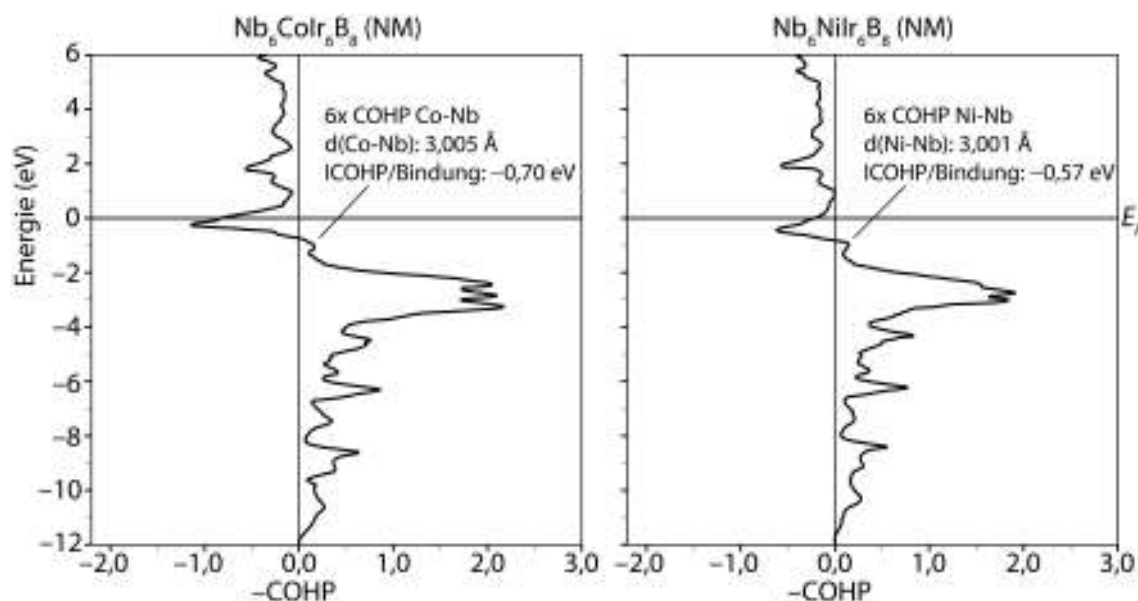


Abbildung 4.21: COHP-Kurven der M-Niob-Wechselwirkung der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{M1r}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) im magnetischen Grundzustand

Das Maximum der antibindenden Zustände ist bei  $-0,25 \text{ eV}$  in der Co-Nb-Bindung und  $-0,50 \text{ eV}$  in der Ni-Nb-Bindung. Die Bindungslängen betragen  $3,005 \text{ \AA}$  und  $3,001 \text{ \AA}$ . Die ICOHP pro Bindung lauten  $-0,70 \text{ eV}$  und  $-0,57 \text{ eV}$ .

Die stärksten kovalenten Wechselwirkungen sind somit innerhalb des B1-Sechsrings zu

finden. Die zweitstärkste kovalente Bindung ist zwischen B2 und Ir innerhalb des trigonalen Prismas. Die schwächsten kovalenten Bindungen sind zwischen den Metallen M-M, M-Nb und Nb-Nb (COHP-Kurve nicht gezeigt, ICOHP pro Bindung: maximal  $-0,48$  eV,  $-0,92$  eV bzw.  $-1,24$  eV) zu finden. Um den Anteil am strukturellen Zusammenhalt auszumachen, reicht es nicht aus, auf einzelne Bindungen einzugehen, sondern es ist nötig, deren Anzahl einzubeziehen. In Abbildung 4.22 sind deshalb die Summen der ICOHP pro Elementarzelle (EZ) ausgewählter Bindungen aufgetragen.

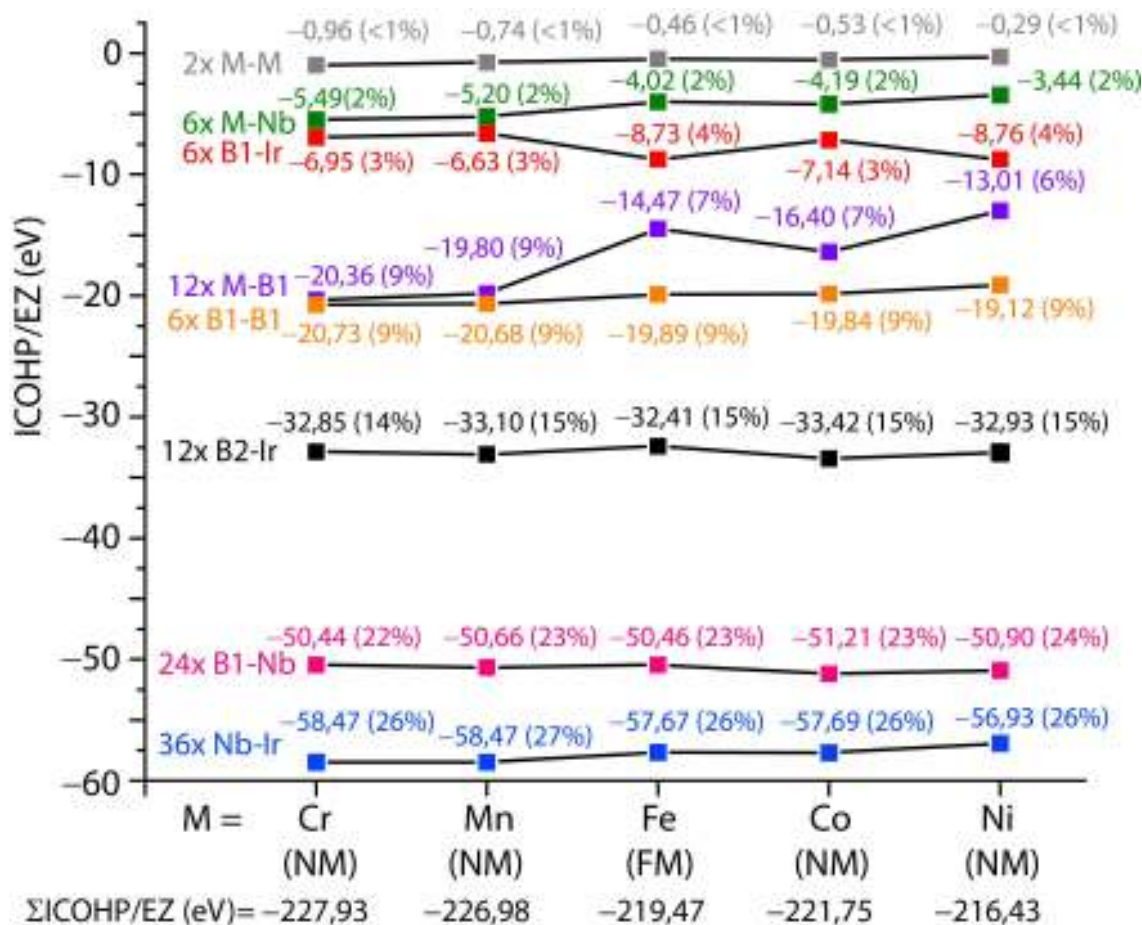


Abbildung 4.22: Auftragungen der ICOHP/EZ-Werte ausgewählter Bindungen für  $\text{Nb}_6\text{M}_1\text{r}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) im magnetischen Grundzustand

Mit einem Anteil von  $<1\%$  tragen die M-M-Bindung kaum zum strukturellen Zusammenhalt bei, da insgesamt nur zwei M-M-Wechselwirkungen pro Elementarzelle (EZ) vorhanden sind. Die Cr-Cr-, Mn-Mn- und Fe-Fe-Bindung zeigen ICOHP-Werte pro Elementarzelle (ICOHP/EZ) von  $-0,96$  eV,  $-0,74$  eV bzw.  $-0,46$  eV. Für die Co-Co- und Ni-Ni-Wechselwirkungen sind die ICOHP/EZ  $-0,53$  eV bzw.  $-0,29$  eV.

Die sechs M-Nb-Bindungen pro EZ haben mit  $2\%$  einen etwas höheren Anteil an der Gesamtsumme. Die ICOHP/EZ beträgt in  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$   $-5,49$  eV, in  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  ist

---

dieser Wert  $-5,20$  eV und in  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$   $-4,02$  eV. In  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  ist der ICOHP-Wert/EZ für die diese Bindung  $-4,19$  eV, während in  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$   $-3,44$  eV gefunden werden.

Mit ebenfalls sechs Bindungen vertreten sind die B1-Ir-Bindungen. Die ICOHP/EZ dieser Bindung sind  $-6,95$  eV,  $-6,63$  eV und  $-8,73$  eV in  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  bzw.  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ . In  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  betragen diese  $-7,14$  eV und  $-8,76$  eV. Der Anteil zur Gesamtsumme beträgt 3% für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  bzw. 4% für  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ .

Die ICOHP/EZ sind für die M-B1-Bindungen wie folgt. Die Cr-B1-Wechselwirkung zeigt eine ICOHP/EZ von  $-20,36$  eV, während die Mn-B1-Bindung auf  $-19,80$  eV kommt. Die ICOHP/EZ sinkt für die Fe-B1-Bindung auf  $-14,47$  eV, für die Co-B1-Bindung steigt diese auf  $-16,40$  eV und für die Ni-B1-Bindung nimmt diese ab auf  $-13,01$  eV. Für die letztere Bindung ergibt sich ein Anteil von 6% zur Gesamtsumme, während für die Fe-B1- und Co-B1-Bindung der Anteil 7% beträgt. Einen etwas größeren Anteil von 9% an der Gesamtsumme ist bei den Cr-B1- und Mn-B1-Bindungen zu finden. Die Anzahl der M-B1-Bindungen pro EZ beträgt zwölf.

Die sechs Bindungen pro EZ innerhalb des B1-Sechsrings haben für  $\text{Nb}_6\text{MlIr}_6\text{B}_8$  ( $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) einen Anteil von 9% an der ICOHP-Summe pro EZ. Für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  ist die ICOHP/EZ der B1-B1-Bindung  $-20,73$  eV und für  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$   $-20,68$  eV. Etwas kleiner mit  $-19,89$  eV ist die ICOHP/EZ in  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  und nimmt etwas ab auf  $-19,84$  eV in  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und weiter ab auf  $-19,12$  eV in  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ .

Einen deutlichen größeren Anteil an der ICOHP-Summe haben die zwölf B2-Ir-Bindungen pro EZ. In  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  ist die ICOHP/EZ dieser Bindung  $-32,85$  eV und der Anteil 14%. Die ICOHP/EZ in  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  beträgt  $-33,10$  eV mit einem Anteil von 15%. Den gleichen Anteil von 15% haben die B2-Ir-Bindungen in  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  mit einer ICOHP/EZ von  $-32,41$  eV. Ebenfalls einen Anteil von 15% ist in diesen Bindungen in  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  mit einer ICOHP/EZ von  $-33,42$  eV vorhanden. Auch die B2-Ir-Bindungen mit einer ICOHP/EZ  $-32,93$  eV haben einen Anteil von 15% an der ICOHP-Summe.

Die B1-Nb-Bindungen der  $\text{Nb}_6\text{MlIr}_6\text{B}_8$ -Phasen ( $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) werden nun besprochen. Die ICOHP/EZ beträgt in  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$   $-50,44$  eV, in  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$   $-50,66$  eV und in  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$   $-50,46$  eV. In  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  ist der ICOHP/EZ-Wert  $-51,21$  eV und in  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$   $-50,90$  eV. Der Anteil zur Gesamtsumme ist 23% für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ , 24% für  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$ . In  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  beträgt der Anteil der B1-Nb-Bindung zur ICOHP-Summe 24%. Es sind insgesamt 24 B1-Nb-Wechselwirkungen pro EZ vorhanden.

Die Nb-Ir-Bindungen sind die häufigsten Wechselwirkungen in den  $\text{Nb}_6\text{MlIr}_6\text{B}_8$ -Phasen ( $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) mit einer Anzahl von 36. Daher verwundert es kaum, dass diese

Bindungen den größten Anteil an der Gesamtsumme haben. Mit 26% in  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  bzw. 27% in  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  ist der Anteil nur geringfügig größer als der Anteil der B1-Nb-Bindungen. Die ICOHP/EZ sind  $-58,47$  eV für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ ,  $-57,67$  eV in  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ ,  $-57,69$  eV in  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $-56,93$  eV in  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ .

Werden nun neben den ICOHP/EZ der obengenannten Bindungen auch die ICOHP/EZ der B2-Nb-, Nb-Nb- und Ir-Ir-Wechselwirkungen mit einbezogen, so ergibt sich die in Abbildung 4.22 am unteren Bildrand gezeigte Gesamtsumme der ICOHP/EZ. Für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  beträgt diese  $-227,93$  eV, für  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$   $-226,98$  eV und für  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$   $-219,47$  eV. Die ICOHP-Gesamtsumme für  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  beträgt  $-221,75$  eV, während in  $\text{Nb}_6\text{Ni}_6\text{B}_8$   $-216,43$  eV gefunden werden. Der Abstieg der Gesamtsumme von  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  über  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  zu  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  lässt sich wie folgt erklären. Mit Substitution von Cr über Mn und Co zu Ni werden sukzessiv ein oder zwei (von Mn zu Co) Elektronen dem System hinzugefügt. Hierbei werden nach und nach mehr antibindende Zustände in den Bindungen M-Nb und M-B1 gefüllt, wie wir oben gesehen haben, die die Bindung schwächen. Für  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  ergibt sich ein anderes Bild. Für das NM-Modell (keine Spinpolarisation; Metrik und Atompositionen „relaxieren“) beträgt die ICOHP-Summe  $-224,68$  eV. Dieser Wert fügt sich perfekt in den Trend ein und die Abnahme von der ICOHP-Summe kann mit dem Auffüllen von antibindenden Zuständen verstanden werden. Werden nun die Metrik und die Atompositionen des FM-Modells beibehalten und nur der Magnetismus „ausgeschaltet“, so dass keine Spinpolarisation vorliegt, so entsteht das Modell nFM, das wir im späteren Verlauf der Arbeit benutzen werden. Für das nFM-Modell beträgt die ICOHP-Summe  $-221,38$  eV, die somit höher ist als im spinpolarisierten FM-Modell mit  $-219,47$  eV, aber kleiner als die ICOHP-Summe des NM-Modells mit  $-224,68$  eV. Ein Teil der Bandstrukturenergie wird demnach verwendet, um den Magnetismus zu erzeugen. Insbesondere die Fe-Fe-Bindung (nFM:  $-0,57$  eV), die Fe-Nb-Bindung (nFM:  $-4,58$  eV) und die Fe-B1-Bindung (nFM:  $-16,86$  eV) werden nach Spinpolarisation schwächer. Um diesen Schwächungen etwas entgegenzuwirken, wird nach Spinpolarisation die B1-B1-Bindung (nFM:  $-19,50$  eV, FM:  $-19,89$  eV) innerhalb des Sechsrings und die B1-Nb-Bindung (nFM:  $-49,87$  eV, FM:  $-50,46$  eV) stärker. Diese Befunde wurden ebenfalls in [23] veröffentlicht und diskutiert.

Zusammengefasst, trägt die M-M-Bindung der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{MIr}_6\text{B}_8$  ( $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) mit  $<1\%$  kaum zur Gesamtsumme der ICOHP bei. Mit einem Anteil von etwa 2% tragen die M-Nb-Bindungen zur ICOHP-Gesamtsumme bei. Unwesentlich höheren Anteil mit 3-4% ist für die B1-Ir-Wechselwirkung vorhanden. 6-9% beträgt der Anteil der M-B1-Bindungen zum strukturellen Zusammenhalt. Mit 9% der Gesamtsumme ist der Anteil des B1-Sechsrings ähnlich wie die M-B1-Bindungen. Deutlich größeren Einfluss auf den Zusammenhalt nehmen die B2-Ir-Bindungen mit 14-15%. Noch größer sind die Anteile der B1-Nb-Bindungen, da hier die Anteile etwa 22-24% betragen. Den wichtigsten Anteil zur Gesamtsumme haben die Nb-Ir-Bindungen mit 26-27%. Die Struktur ist somit ein Netzwerk aus Nb-Ir-, B1-Nb- und B2-Ir-Bindungen, in denen die Ketten aus M-Atomen und Bor-Sechsringe eingebettet sind. Auffällig ist, das

---

für die meisten Bindungen an denen kein M-Atom ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) beteiligt ist, also B1-B1, B2-Ir, B1-Nb und Nb-Ir, sich kaum in Sachen ICOHP-Summe pro EZ unterscheiden, wenn man M variiert. Starke Änderungen gibt es in den M-M-, M-Nb und M-B1 Bindungen, bei unterschiedlicher Substitution von M. Zudem fällt auf, dass wenn die Energie der B1-Ir-Bindung zu- bzw. abnimmt, die M-B1-Bindung dementsprechend ab- bzw. zunimmt. Demzufolge beeinflussen sich die beiden Bindungen.

---

#### 4.1.4 Elastische Eigenschaften von $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ( $\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ )

Wie wir in Abschnitt 2.3 Elastizität gesehen haben, sind der Kompressionsmodul und der Schubmodul die Grundlage zur Berechnung der weiteren elastischen Größen Elastizitätsmodul, Poisson-Zahl und dem Pugh-Verhältnis. Unbestreitbar ist ebenfalls, dass beide Eigenschaften zumindest qualitativ mit der chemischen Bindung und der elektronischen Struktur verknüpft sind, wie wir auch schon in der Einleitung festgestellt haben. Im nächsten Unterabschnitt werden wir untersuchen, ob die kovalente Bindung in Form der ICOHP/FE und die elektronische Beschaffenheit wie die Zustandsdichte auf den Kompressionsmodul und Schubmodul Einfluss nehmen.

##### **Einfluss der chemischen Bindung und elektronischen Struktur auf die isotrope Elastizität**

Um zu untersuchen, ob und wie die chemische Bindung die elastischen Moduln beeinflussen, benutzen wir die ICOHP-Werte des vorigen Abschnitts und betrachten die elektronische Struktur anhand der Zustandsdichte. Beginnen wir zunächst mit den Kompressions- und Schubmoduln der energetisch stabilsten Modelle, die wir im vorigen Abschnitt diskutiert haben, und tragen mit diesen Größen die ICOHP/FE auf. Die Resultate sind in Abbildung 4.23 zu sehen.

Wir schauen uns zunächst die Verläufe der Kompressionsmoduln und Schubmoduln an, um den Einfluss der steigenden Valenzelektronenzahl auf diese Größen zu untersuchen.

Der Kompressionsmodul nimmt von 285 GPa auf 283 GPa ab, wenn man in  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  Cr durch Mn ersetzt. Der Kompressionsmodul nimmt für  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  auf 278 GPa ab, während der Kompressionsmodul für  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$   $B$  279 GPa und für  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  278 GPa beträgt. Zunächst nimmt  $B$  ab und bleibt ab  $\text{M} = \text{Fe}$  nahezu konstant.

Der Verlauf des Schubmoduls ist 113 GPa und sinkt auf 109 GPa und steigt auf 130 GPa, wenn man diese Größe von  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  aufträgt. Für  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  nimmt  $G$  auf 113 GPa ab und steigt auf 132 GPa für  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ . Bei dem Schubmodul ist somit kein kontinuierliches Verhalten zu sehen.

Demnach hängen sowohl Kompressionsmodul als auch Schubmodul hängen nicht direkt von der Valenzelektronenzahl (VEZ) ab, da bei einem Anstieg der VEZ  $B$  und  $G$  nicht linear zu oder ab nehmen. Doch welche Größen beeinflussen nun den Kompressions- und Schubmodul?

Für die  $-\text{ICOHP}/\text{EZ}$  ist folgende Verlauf zu sehen. Für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  wird 227,93 eV ge-

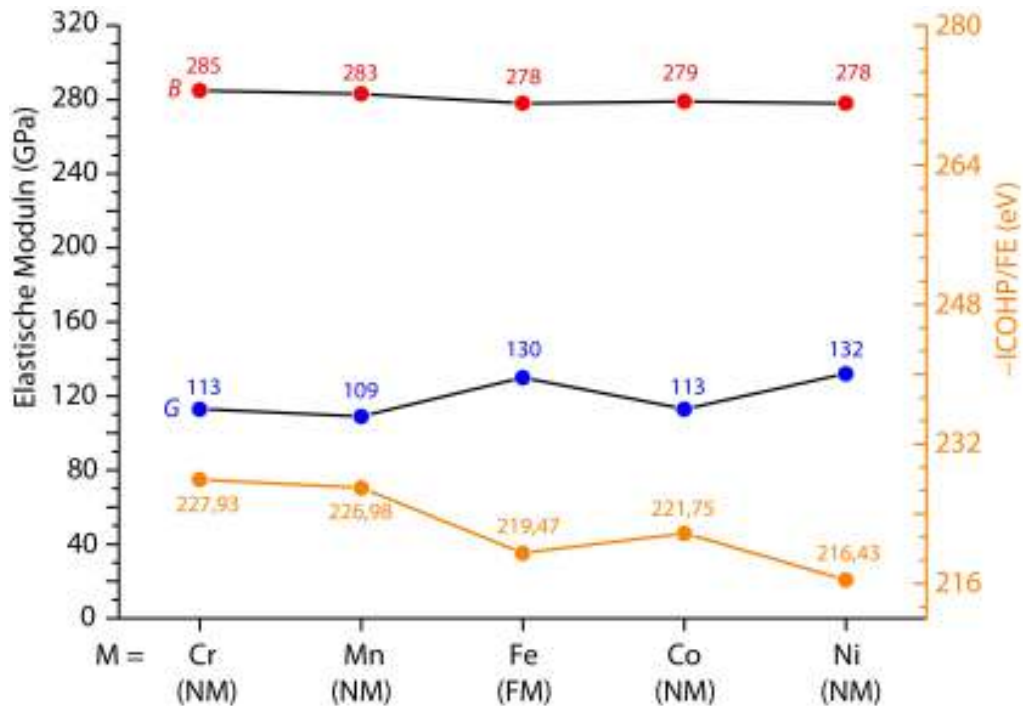


Abbildung 4.23: Auftragungen des Kompressionsmoduls  $B$  (rot) und des Schubmoduls  $G$  (blau) sowie der ICOHP/FE-Werte (gelb) ausgewählter Bindungen für  $\text{Nb}_6\text{M}_6\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) im magnetischen Grundzustand

funden, während für  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  dieser Wert auf 226,98 eV sinkt. Eine weitere Abnahme auf 219,47 eV ist für  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  zu sehen, während für  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  die  $-\text{ICOHP}/\text{EZ}$  auf 221,75 eV zunimmt. Für  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  nimmt der Wert auf 216,43 eV ab.

Vergleicht man nun die Verläufe der elastischen Moduln mit dem Verlauf von  $-\text{ICOHP}/\text{EZ}$  so ergibt sich eine qualitative Übereinstimmung zwischen dem Kompressionsmodul und der  $-\text{ICOHP}/\text{EZ}$ . Dennoch scheint es eine weitere Größe zu geben, die den Kompressionsmodul beeinflusst. In [94] wurde über einen Zusammenhang zwischen Elektronendichte und dem Kompressionsmodul berichtet. Im nächsten Absatz werden wir den Einfluss des Magnetismus in  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  auf den Kompressionsmodul untersuchen.

Um nun den Einfluss des Magnetismus und somit der elektronischen Struktur von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  auf die elastischen Eigenschaften zu untersuchen, wird neben den Grundzustandsmodellen des Magnetismus NM und FM ein weiteres Modell verwendet. Bei dem weiteren Modell handelt es sich um nFM. nFM besitzt den gleichen kristallstrukturellen Aufbau, nämlich Raumgruppe, Atomkoordinaten und Gitterparameter, wie das Modell FM. Der einzige Unterschied liegt darin, das nFM nicht-spinpolarisiert vorliegt und somit keine magnetischen Momente ausbildet. Dieses Vorgehen ist notwendig, um den Einfluss der Bindungslängen und somit der  $-\text{ICOHP}/\text{FE}$  und des Magnetismus sowie

der Zustandsdichte auf den Kompressions- und Schubmodul zu untersuchen. Diese Idee wurde schon für  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  erfolgreich angewandt [32]. Eine Auswertung für die elastischen Eigenschaften des Modells AFM und nAFM war nicht möglich, da das AFM-Modell während der Berechnung der Elastizitätsmatrix nicht-magnetisch wird. Abbildung 4.24 zeigt den Verlauf des Kompressionsmoduls, Schubmoduls und  $-\text{ICOHP}/\text{FE}$  in Abhängigkeit des verwendeten Modells NM, FM, und nFM für  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ .

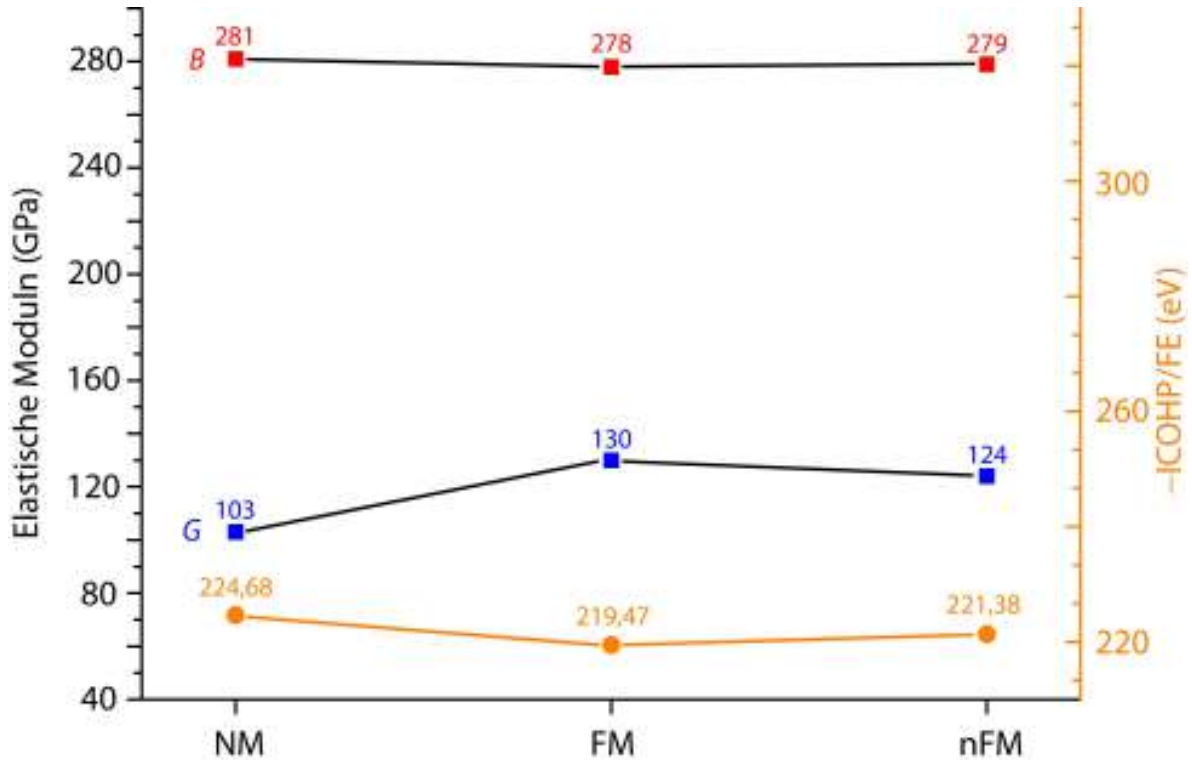


Abbildung 4.24: Auftragungen des Kompressionsmoduls (rot), Schubmoduls (blau) und  $\text{ICOHP}/\text{FE}$  (gelb) für  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  mit unterschiedlichen magnetischen Modellen

Der Kompressionsmodul des nicht-magnetischen Modells (NM) beträgt 281 GPa, während für das ferromagnetische Modell (FM) der Kompressionsmodul zu dem Wert 278 GPa sinkt. Für die unspinpolarisierten Variante nFM bleibt der Kompressionsmodul ähnlich hoch mit 279 GPa. Der Verlauf für die  $-\text{ICOHP}/\text{FE}$  ist wie folgt. Der Wert für das NM-Modell beträgt 224,68 eV. Der  $-\text{ICOHP}/\text{FE}$  nimmt dann für das FM-Modell auf 219,47 eV ab. Für das Modell nFM beträgt der  $-\text{ICOHP}/\text{FE}$ -Wert 221,38 eV. Der Verlauf des Kompressionsmodul und der des  $\text{ICOHP}/\text{FE}$  ähneln sich qualitativ. Der Verlauf des Schubmoduls zeigt zu diesen Verläufen Unterschiede. Der Schubmodul für das NM-Modell ist 103 GPa und steigt für das Modell FM auf 130 GPa an. Mit Aufhebung der Spinpolarisation beträgt der Schubmodul für das Modell nFM 124 GPa.

Das Verhalten des Schubmoduls  $G$  in Abhängigkeit des magnetischen Modells hat nur elektronische Gründe, da die Metrik der Modelle FM und nFM identisch ist. Dennoch

wird zwischen FM und nFM ein Unterschied von 6 GPa für  $G$  ausgemacht. Neben der Stärke der kovalenten Bindung müssen auch andere Faktoren den Schubmodul beeinflussen. Es gilt somit  $\Delta G \sim x \cdot \Delta\text{ICOHP}/\text{FE}$ , worin  $x$  eine Größe sein muss, die durch Spinpolarisation beeinflusst wird. Deshalb wird nun die Zustandsdichte der Modelle NM, FM und nFM betrachtet und insbesondere die Anzahl der Zustände am Fermi-Niveau untersucht. Die Zustandsdichten der Modelle NM und nFM von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  sind in Abbildung 4.25 aufgetragen.

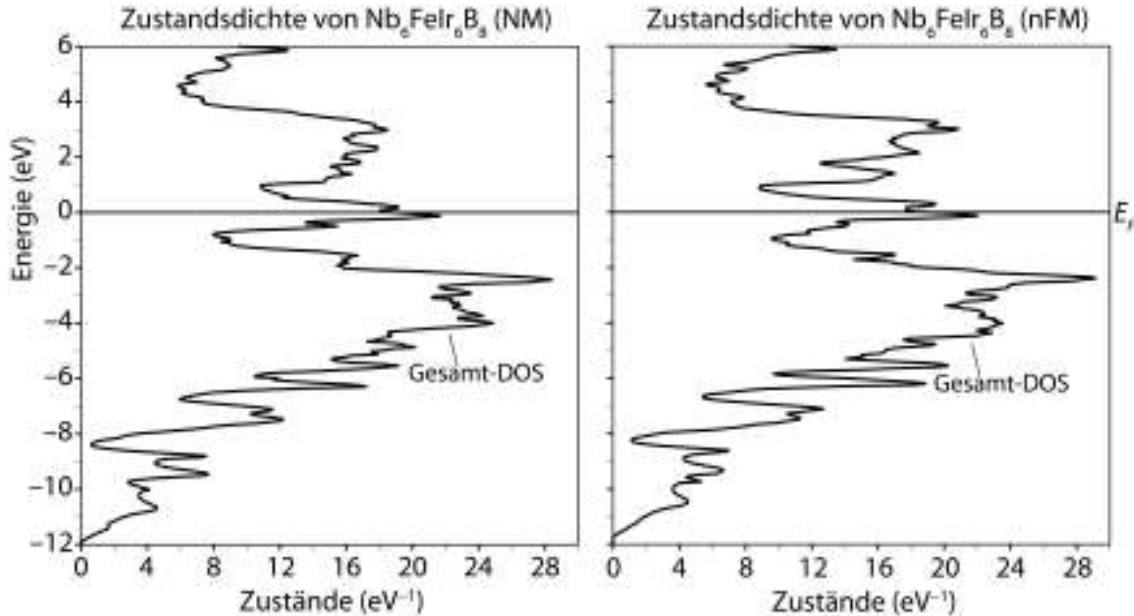


Abbildung 4.25: Auftragungen der Zustandsdichte für NM- und nFM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$

Die Anzahl der Zustände für die Modelle von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

Tabelle 4.4: Anzahl der Zustände der Modelle NM, FM und nFM von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$

Modell	Zustände pro EZ von $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ ( $\text{eV}^{-1}$ )
NM	11,78
FM	9,58
nFM	11,18

Das NM-Modell von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  besitzt 11,78 Zustände  $\text{eV}^{-1}$  am Fermi-Niveau, während das andere nsp-Modell nFM einen ähnlichen Wert mit 11,18  $\text{eV}^{-1}$  am Fermi-Niveau zeigt. Das NM- und nFM-Modell sind daher deutlich metallisch. Die spinpolarisierte und energetisch günstigere Modell FM hat 9,58 Zustände  $\text{eV}^{-1}$  und ist weniger metallisch als das NM- und nFM-Modell.

Da wir bei  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  gesehen haben, dass trotz gleichbleibender Elektronendichte sich der Kompressions- und Schubmodul mit unterschiedlichem magnetischem Modell

ändert, sollte dies auch für die nicht-magnetischen Boride  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  gelten. Bei Betrachtung der Zustandsdichte fällt auf, dass die  $\text{Nb}_6\text{MlIr}_6\text{B}_8$ -Phasen ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) deutlich metallischer sind, wie Tabelle 4.5 zeigt.

Tabelle 4.5: Anzahl der Zustände von  $\text{Nb}_6\text{MlIr}_6\text{B}_8$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ )

M =	Zustände pro EZ von $\text{Nb}_6\text{MlIr}_6\text{B}_8$ ( $\text{eV}^{-1}$ )
Cr	12,55
Mn	13,93
Co	15,49
Ni	10,73

$\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  hat 12,55 Zustände  $\text{eV}^{-1}$ , während  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  13,93 Zustände  $\text{eV}^{-1}$  besitzt. Metallischer ist  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  mit 15,49 Zuständen.  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  ist wiederum weniger metallisch mit 10,73 Zuständen  $\text{eV}^{-1}$ .

Wir werden nun folgender Idee nachgehen. Wir nehmen nun an, dass die Zustandsdichte pro Volumen am Fermi-Niveau eine Art Dämpfung auf die ICOHP-Summe pro Elementarzelle ausübt. Die Dämpfung wird ausgedrückt durch  $e^{-10 \cdot \frac{n(\text{DOS})}{V}}$ . Die Resultate dieses Ansatzes sind in Abbildung 4.26 für  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  und in Abbildung 4.27 für  $\text{Nb}_6\text{MlIr}_6\text{B}_8$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) zu sehen.

Abbildung 4.26 zeigt die Verläufe des Kompressions- und Schubmoduls sowie der DOS-gedämpften  $-\text{ICOHP}/\text{EZ}$  in Abhängigkeit des magnetischen Modells. Die DOS-gedämpften  $-\text{ICOHP}/\text{EZ}$  sind wie folgt. Für das NM-Modell werden 140,01 eV berechnet, während das FM-Modell 149,71 eV aufweist. Für das Modell nFM wird 141,66 eV beobachtet.

Vergleicht man nun den Verlauf der gedämpften ICOHP-Summe mit dem Verlauf des Schubmoduls, so ist bei den Übergängen von NM auf FM und von FM auf nFM der Verlauf qualitativ wiedergegeben.

Für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  sind die Verläufe in Abbildung 4.27 dargestellt.

Die gedämpfte  $-\text{ICOHP}/\text{EZ}$  beträgt für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  137,80 eV und für  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  129,76 eV. Für  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  ist diese 119,18 eV, während für  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  diese Summe 140,99 eV beträgt.

Auch hier stimmt der Verlauf des Schubmoduls für  $\text{Nb}_6\text{MlIr}_6\text{B}_8$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) qualitativ bei den Übergängen  $M = \text{Cr}$  auf  $M = \text{Mn}$ , sowie von  $M = \text{Co}$  auf  $M = \text{Ni}$ .

Diese Beobachtungen machen klar, dass neben der Stärke der kovalenten Bindung auch

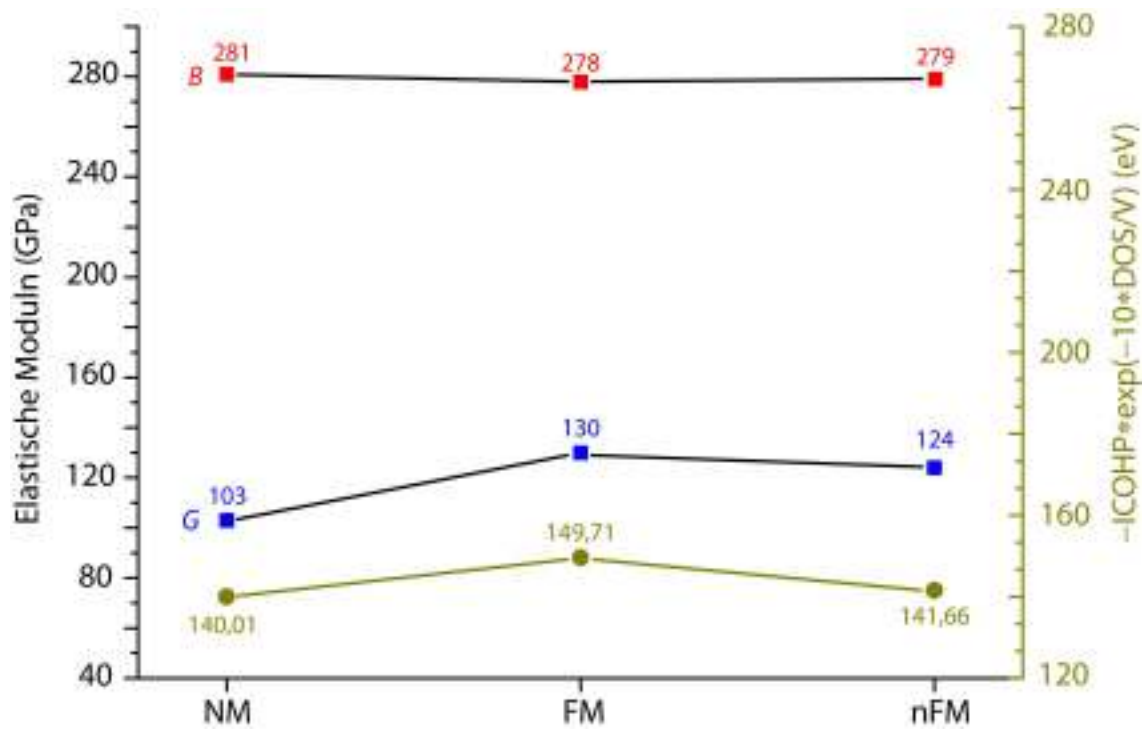


Abbildung 4.26: Auftragungen des Kompressionsmoduls (rot), Schubmoduls (blau) und DOS pro Volumen gedämpfter ICOHP-Summe pro Elementarzelle (grün) für  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  mit unterschiedlichen magnetischen Modellen

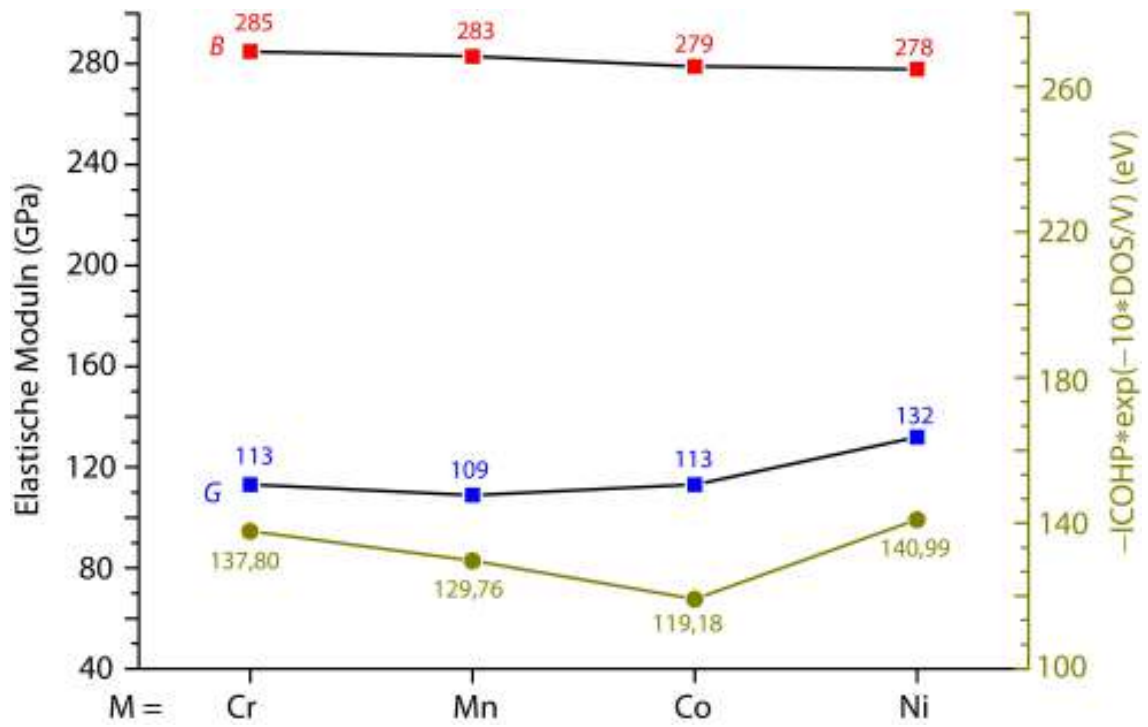


Abbildung 4.27: Auftragungen des Kompressionsmoduls (rot), Schubmoduls (blau) und DOS pro Volumen gedämpfter ICOHP-Summe pro Elementarzelle (grün) für  $Nb_6M1r_6B_8$  ( $M = Cr, Mn, Co, Ni$ )

die Anzahl der Zustände am Fermi-Niveau zwar den Schubmodul beeinflussen, mindestens eine weitere Größe nötig ist, um die Verläufe exakt zu beschreiben.

Zum Abschluss des Abschnitts über die isotropen elastischen Eigenschaften betrachten wir nun die Größen, die vom Kompressions- und Schubmodul abhängen nämlich den Elastizitätsmodul, Poisson-Zahl, Sprödigkeit und Duktilität sowie die Vickers-Härtezahl.

Beginnen wir zunächst mit den Elastizitätsmoduln  $Y$  von  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $M = \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Der Elastizitätsmodul von  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  ist mit 342 GPa der höchste, dicht gefolgt von dem Elastizitätsmodul von  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  mit 341 GPa. Kleinere Elastizitätsmoduln mit 299 GPa bzw. 298 GPa zeigen  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$ . Etwas kleiner als diese Elastizitätsmoduln ist  $Y$  von  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  mit 289 GPa.

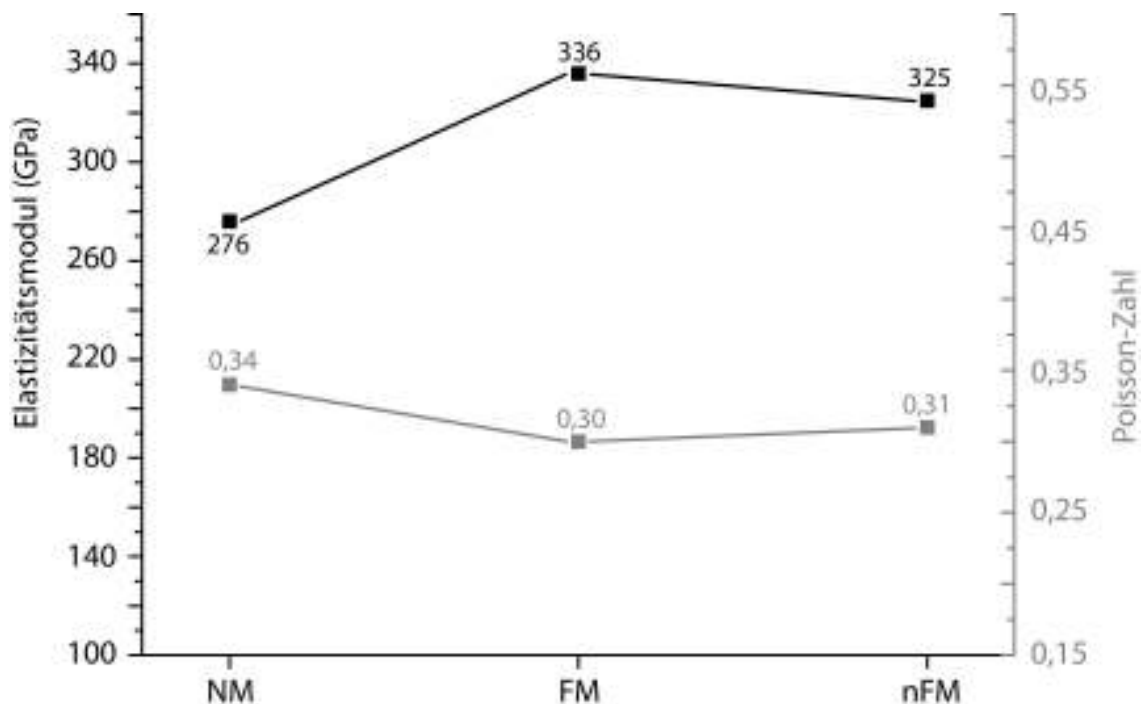


Abbildung 4.28: Auftragungen des Elastizitätsmoduls und Poisson-Zahl  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  mit unterschiedlichen magnetischen Modellen

Abbildung 4.28 zeigt den Verlauf von  $Y$  und  $\nu$  der Modelle von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ . Der Elastizitätsmodul von NM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  ist mit 276 GPa sehr klein.  $Y$  von FM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  beträgt 336 GPa und ist somit deutlich größer als der Elastizitätsmodul des NM-Modells. Für das nFM-Modell sinkt  $Y$  auf 325 GPa.

Zur Beurteilung der Duktilität der Boride werden die Poisson-Zahl, Pugh-Verhältnis und der Pettifor-Gauchy-Niu-Druck (PGN) herangezogen.

Die Poisson-Zahlen von  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  sind mit 0,33 identisch. Gering-

fügig kleiner mit 0,32 ist die Poisson-Zahl von  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$ . Die Poisson-Zahlen von  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  betragen 0,30. Die kleinste Poisson-Zahl mit 0,29 zeigt  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ .

Für die Poisson-Zahlen der Modelle von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  ergibt sich erwartungsgemäß ein zu  $Y$  gegenläufiger Verlauf in Abbildung 4.28.  $\nu(\text{NM})$  ist 0,34, während für die Modell FM die Poisson-Zahl 0,30 beträgt. Für nFM steigt diese auf 0,31. NM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  sollte daher duktiler sein als die anderen Modelle, während für die Modelle FM und nFM eine ähnliche Duktilität erwartet wird.

Der Pettifor-Gauchy-Niu-Druck (PGN)  $\eta$  und das Pugh-Verhältnis  $\kappa$  sind bessere Indikatoren zur Beurteilung der Duktilität. In Abbildung 4.29 ist auf der x-Achse das Pugh-Verhältnis und auf der y-Achse der PGN-Druck aufgetragen. Für  $\kappa < 1,75$  und  $\eta < 0,00$  ist das Material spröde, während für  $\kappa > 1,75$  und  $\eta > 0,00$  duktilen Verhalten erwartet wird. Zum Vergleich sind ebenfalls die  $\kappa$  und  $\eta$  von  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  abgebildet.

FM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  zeigt ähnliche Werte mit  $\kappa = 2,14$  und  $\eta = 0,14$  wie  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  mit  $\kappa = 2,10$  und  $\eta = 0,13$ . Duktiler ist das Modell nFM. Hier ist  $\kappa(\text{nFM}) = 2,24$  und  $\eta(\text{nFM}) = 0,16$ . Das duktile Verhalten dieses Modells ähnelt somit dem duktilen Verhalten von  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  mit  $\kappa = 2,22$  und  $\eta = 0,14$ .

$\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  zeigen mit einem Pugh-Verhältnis von 2,52 bzw. 2,48 und einem PGN-Druck von +0,22 und +0,21 zueinander ein ähnliches duktilen Verhalten.

NM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  ist wie zu Erwarten deutlich duktiler mit  $\kappa(\text{NM}) = 2,72$  und  $\eta(\text{NM}) = 0,25$ . Diese Duktilität entspricht in etwa der von  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  mit  $\kappa = 2,61$  und  $\eta = 0,24$ .

Als letzte Größe der isotropen Elastizität wird die Vickers-Härtezahl untersucht. Die Abhängigkeit dieser Größe zu den magnetischen Modellen von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  ist in Abbildung 4.30 gezeigt. Ebenfalls aufgetragen sind die Vickers-Härtezahlen der Boride  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ .

Die Vickers-Härtezahl von  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  ist mit 13 GPa die größte der Boride. Mit 12 GPa nur unwesentlich kleiner ist die Vickers-Härtezahl von  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$ . Die Vickers-Härtezahl des NM-Modells von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  beträgt 8 GPa und ist somit ähnlich zu der Vickers-Härtezahl von  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$ , da hier  $H^V = 9$  GPa ist. Wie diese Verbindungen gilt dieses Modell als nicht hart, da die Vickers-Härtezahl kleiner als 10 GPa ist. Für die Modelle FM, und nFM sind höhere Vickers-Härtezahlen berechnet worden. Für FM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  ist  $H^V = 12$  GPa und für das nFM-Modell ist  $H^V = 11$  GPa. Diese Modelle zeigen demnach hartes Verhalten, ähnlich wie  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$ .

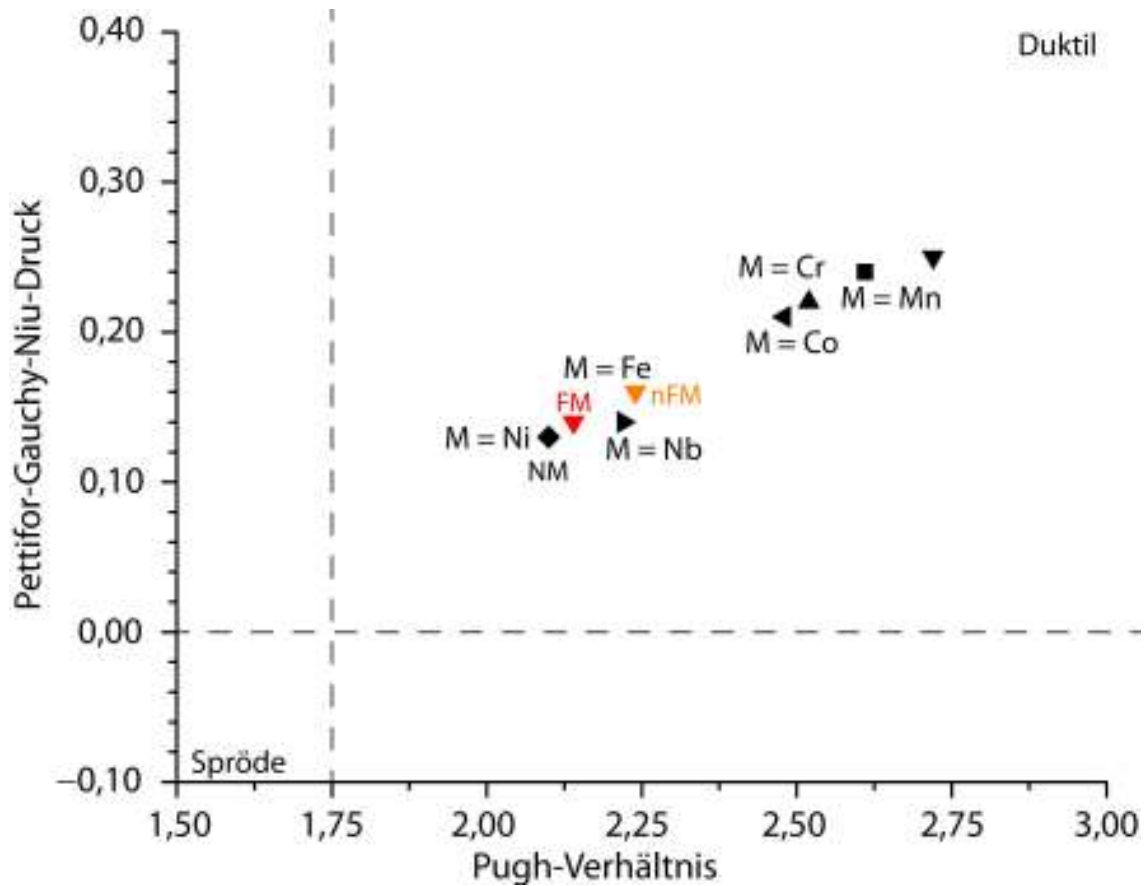


Abbildung 4.29: Auftragung des Pugh-Verhältnisses und des Niu-Pettifor-Gauchy-Drucks für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  ( $\triangle$ ),  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  ( $\square$ ),  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  ( $\nabla$ ),  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  ( $\triangleleft$ ),  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  ( $\diamond$ ) und  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\triangleright$ ) mit den Modellen NM (schwarz), FM (rot), nFM (orange). Auftragungsschema modifiziert übernommen aus [68]

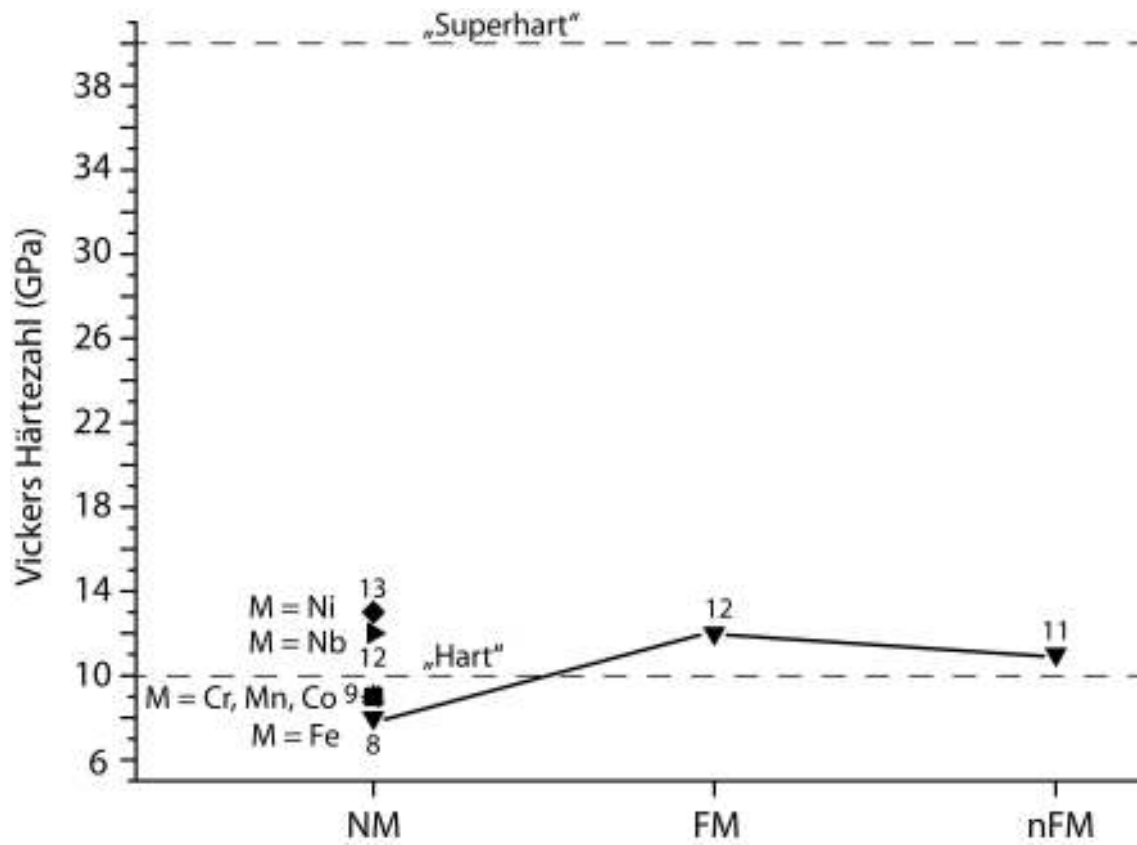


Abbildung 4.30: Auftragungen der Vickers-Härtezahl für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  ( $\triangle$ ),  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  ( $\square$ ),  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  ( $\nabla$ ),  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  ( $\triangleleft$ ),  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  ( $\diamond$ ) und  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\triangleright$ ). Für  $M = \text{Fe}$  mit unterschiedlichen magnetischen Modellen.

Durch Spinpolarisation und die dadurch folgende Neuordnung der Atome in FM-Nb<sub>6</sub>FeIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub> erhöht sich Härte im Gegensatz zu NM-Nb<sub>6</sub>FeIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub>. Wird die Spinpolarisation entfernt und die Metrik und Atomposition beibehalten, wie im Modell nFM gezeigt, so ändert sich die Vickers-Härtezah kaum. Die niedrige Vickers-Härtezah für das NM-Modell von Nb<sub>6</sub>FeIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub> resultiert aus der Zustandsdichte, die durch die Kristallstruktur und die fehlende Spinpolarisation beeinflusst wird. Die Substitution von Nb in der Kette von Nb<sub>7</sub>Ir<sub>6</sub>B<sub>8</sub> durch Cr, Mn und Co scheint somit die isotrope Härte zu verringern, während die Substitution durch Fe, wenn eine ferromagnetische Ordnung vorliegt, oder Ni die isotrope Härte kaum beeinflusst.

In Tabelle 4.6 sind nochmal die Ergebnisse zur Berechnung der isotropen elastischen Größen wie Kompressions-, Schub- und Elastizitätsmodul, sowie Pugh-Verhältnis, PGN-Druck, Poisson-Zahl und Vickers-Härtezah aufgeführt.

Tabelle 4.6: Kompressionsmodul  $B$ , Schubmodul  $G$ , Elastizitätsmodul  $Y$ , Poisson-Zahl  $\nu$ , Pugh-Verhältnis  $\kappa$ , Pettifor-Gauchy-Niu-Druck  $\eta$  sowie Vickers-Härtezah  $H^V$  der Verbindungen Nb<sub>6</sub>M<sub>1</sub>Ir<sub>6</sub>B<sub>8</sub> (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) im magnetischen Grundzustand (\*: NM, \*\*: FM)

Verbindung M =	Nb*	Cr*	Mn*	Fe**	Co*	Ni*
$B$ (GPa)	290	285	283	278	279	278
$G$ (GPa)	131	113	109	130	113	132
$Y$ (GPa)	341	299	289	336	298	342
$\nu$	0,30	0,33	0,33	0,30	0,32	0,29
$\kappa$	2,22	2,52	2,61	2,14	2,48	2,10
$\eta$	+0,14	+0,22	+0,24	+0,14	+0,21	+0,13
$H^V$ (GPa)	12	9	9	12	9	13

Bei weiterer Betrachtung der Kompressionsmoduln der Nb<sub>6</sub>M<sub>1</sub>Ir<sub>6</sub>B<sub>8</sub>-Phasen (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) zeigt sich, dass diese in der Nähe des Kompressionsmoduls des Bor-reicheren Boride RuB<sub>2</sub> mit dem experimentell bestimmten 281 GPa [8] und mit den berechneten 285 GPa [88] für TaB<sub>4</sub> liegen. Trotz des deutlich größeren Metallanteils in den Verbindungen Nb<sub>6</sub>M<sub>1</sub>Ir<sub>6</sub>B<sub>8</sub> (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) werden somit ähnliche Werte für den Kompressionsmodul erreicht.

Der Schubmodul der metallreichen Boride Nb<sub>6</sub>M<sub>1</sub>Ir<sub>6</sub>B<sub>8</sub> (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) ist im Bereich des berechneten Schubmoduls der borreichen Phasen WB<sub>4</sub> [88], das in der hexagonalen Raumgruppe  $P_{63}^m/mmc$  kristallisiert mit 104 GPa und WB<sub>2</sub> im AlB<sub>2</sub>-Typ mit 133 GPa [89]. Auch hier sind trotz des unterschiedlichen Bor zu Metall-Verhältnisses vergleichbare Schubmoduln gefunden worden.

Für die Vickers-Härtezah kann als Vergleich der Wert von IrB in der WC-Struktur mit 13 GPa [90] herangezogen werden.

Für das Borid  $\text{Ni}_3\text{ZnB}_2$  mit einem ähnlichen Metall zu Bor-Verhältnis wie die  $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$ -Phasen ( $M = \text{Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) wurden kleinere Werte für den Kompressionsmodul mit 158 GPa, Schubmodul mit 77 GPa und Vickers-Härtezahl mit 5 GPa experimentell bestimmt [91]. Somit sind die elastischen Eigenschaften der metallreichen Boride  $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$ -Phasen ( $M = \text{Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) vergleichbar mit denen von einigen borreichen Boriden.

### Vergleich des Kompressionsmoduls mit dem Kompressionsmodul aus Murnaghan-Zustandsgleichung

Die Güte der Berechnung des Kompressionsmoduls wird in diesem Abschnitt besprochen. Der Kompressionsmodul, der mit Hilfe der Murnaghan-Zustandsgleichung Gleichung 2.34 berechnet wird, dient als Vergleich. Eine Beispielauftragung zur graphischen Anpassung an die Murnaghan-Gleichung ist in Abbildung 4.31 für das nicht-magnetische Modell (NM) von  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  zu sehen. Die Tabelle 4.7 fasst die Ergebnisse zusammen.

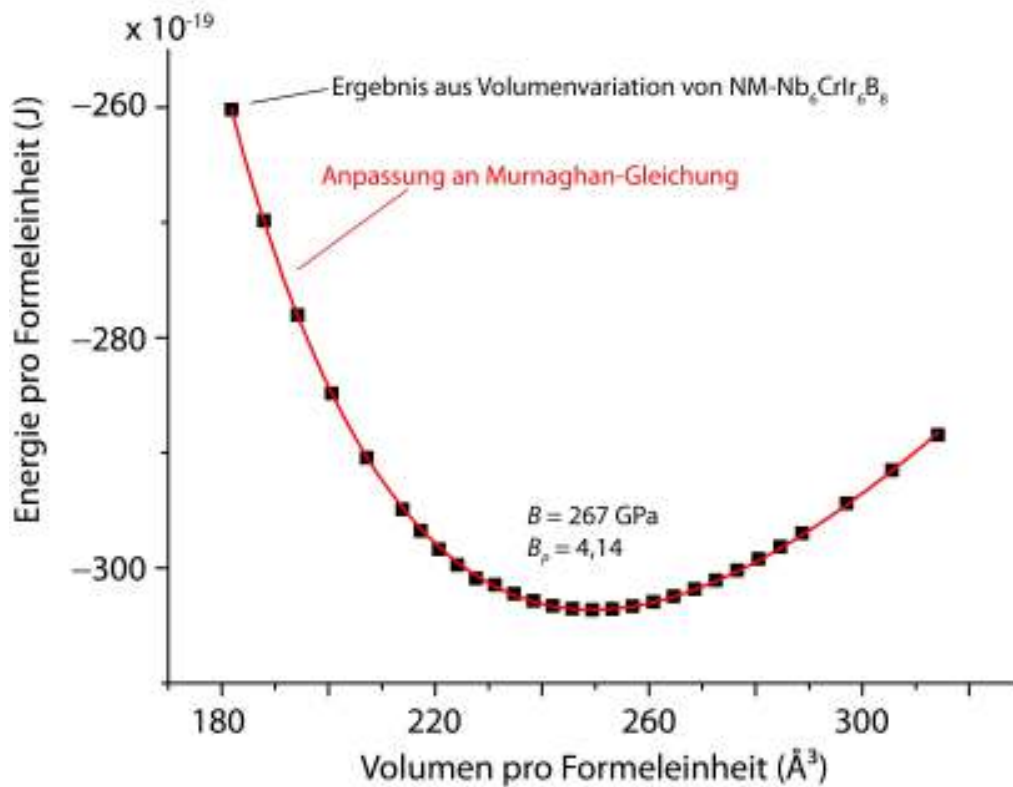


Abbildung 4.31: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für  $\text{NM-Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$

Die Abweichungen betragen somit 5-7% und sind damit gering. Annähernd der gleiche Trend zum Verlauf des Kompressionsmoduls wird auch mit dem Kompressionsmodul

Tabelle 4.7: Kompressionsmodul  $B$ , Kompressionsmodul nach Murnaghan  $B^M$  und die Druckabhängigkeit des Kompressionsmodul nach Murnaghan  $B_P$  der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  der Grundzustandsmodelle

Verbindung	$B$ (GPa)	$B^M$ (GPa)	$B_P$
$\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ (NM)	285	267	4,14
$\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ (NM)	283	267	4,17
$\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ (FM)	278	260	4,09
$\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$ (NM)	279	265	4,21
$\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ (NM)	278	265	4,27

aus der Murnaghan-Gleichung beobachtet. Die Kompressionsmoduln anhand der Elastizitätsmatrix zu bestimmen ist somit eine gute Alternative neben der Bestimmung mit der Murnaghan-Zustandsgleichung.

## Anisotrope Elastizität

Eine wichtige Größe, um die Anisotropie der elastischen Eigenschaften zu beschreiben, ist der universelle Anisotropieparameter  $A_U$  [74]. Abbildung 4.32 zeigt diesen für  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ).

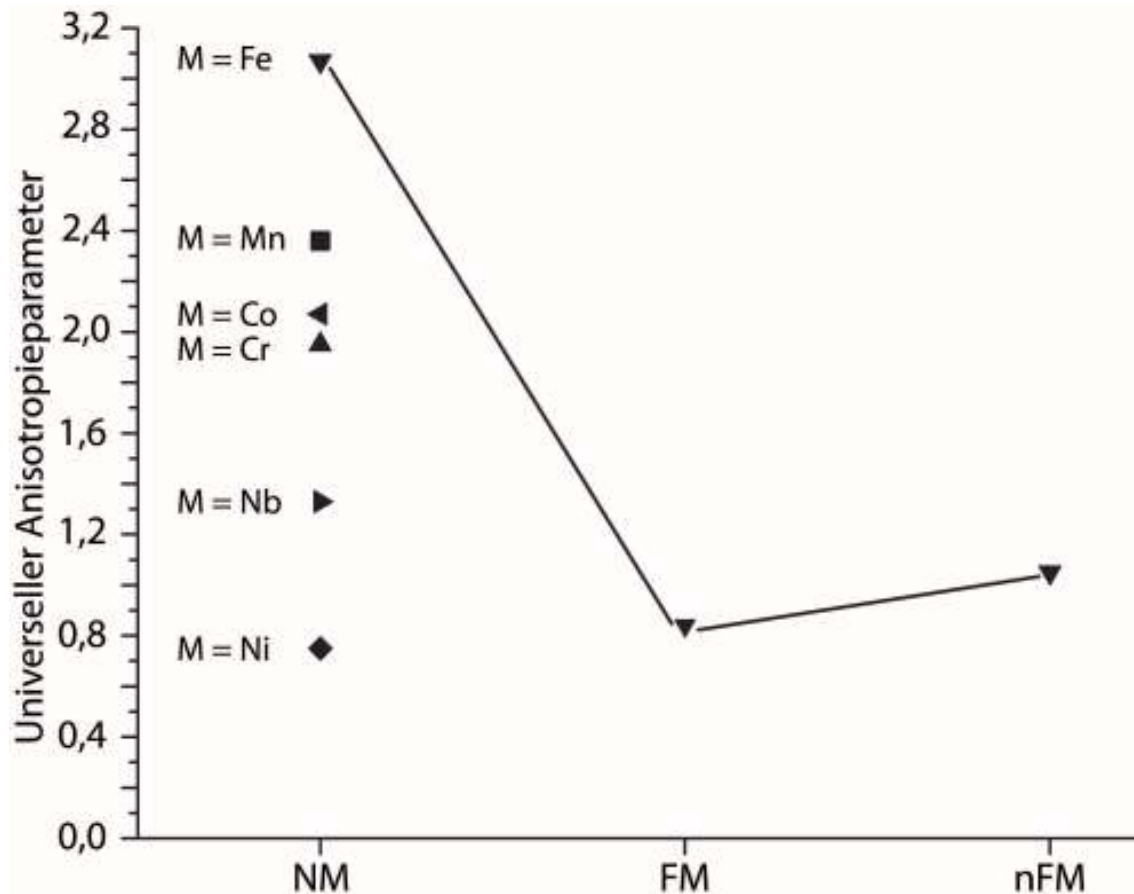


Abbildung 4.32: Auftragungen des universellen Anisotropieparameters für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  ( $\triangle$ ),  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  ( $\square$ ),  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  ( $\nabla$ ),  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  ( $\triangleleft$ ),  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  ( $\diamond$ ) und  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\triangleright$ ). Für  $\text{M} = \text{Fe}$  mit unterschiedlichen magnetischen Modellen

Der universelle Anisotropieparameter  $A_U$  steigt für  $\text{M} = \text{Ni}$  von 0,75 auf 1,33 für  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$ .  $A_U$  nimmt für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  auf 1,95 zu steigt weiter für  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  auf 2,07 und für  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  auf 2,36.  $A_U$  für das NM-Modell von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  beträgt 3,07.  $A_U(\text{FM})$  sinkt auf 0,84 und steigt für das nFM-Modell auf 1,05.

Am wenigsten anisotrop sollte sich demnach  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  verhalten und am deutlichsten anisotrop das NM-Modell von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$ . FM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  sollte sich ähnlich anisotrop verhalten wie  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ .

---

Wir untersuchen nun die elastisch anisotropen Größen wie Kompressionsmodul, Schubmodul, Elastizitätsmodul, Pugh-Verhältnis und Vickers-Härtezahl in Abhängigkeit der kristallographischen Richtung. In der  $ab$ -Ebene verhalten sich alle Größen isotrop (für die Auftragungen des Kompressionsmodul, Schubmodul, Elastizitätsmodul, Pugh-Verhältnis siehe Anhang).

Wir diskutieren zunächst die Kompressionmoduln  $B$  der nicht-magnetischen Boride  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$ . Den höchsten Kompressionsmodul hat  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  mit 388 GPa. Es folgt  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  mit 364 GPa und  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  mit 354 GPa. Kleinere Kompressionmoduln besitzen  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  mit 336 GPa und  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  mit 333 GPa. Wird der isotrope Kompressionsmodul zum Vergleich herangezogen, so fällt auf, dass in der  $ab$ -Ebene größere Kompressionsmoduln gefunden als für die Berechnung im isotropen Fall (siehe Tabelle 4.6).

Für  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  gibt es für die magnetischen Modelle unterschiedliche Kompressionmoduln.  $B(\text{NM})$  beträgt 404 GPa und ist somit unter den Modellen der größte.  $B(\text{FM})$  ist 354 GPa. Nur etwas geringer ist der Kompressionsmodul für das nFM-Modell mit  $B = 350$  GPa. Auch hier sind die Kompressionsmoduln in der  $ab$ -Ebene deutlich größer als im isotropen Fall berechnet.

Der Schubmodul ist die Größe, die als nächstes beschrieben wird. Für die Boride ohne Magnetismus  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) ist  $G$  wie folgt. Der höchste Schubmodul mit 170 GPa ist für  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  zu beobachten. Mit 160 GPa ist der Schubmodul von  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  der zweithöchste. Für  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  ist der Schubmodul mit 155 GPa kleiner als die der beiden obengenannten Verbindungen. Die Schubmoduln von  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  sind mit 153 GPa und 152 GPa die niedrigsten. Der Schubmodul in der  $ab$ -Ebene ist ähnlich wie der Kompressionsmodul in der  $ab$ -Ebene höher als der isotrop berechnete (siehe Tabelle 4.6).

Die Schubmoduln der unterschiedlichen Modelle von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  sind Gegenstand der nächsten Diskussion. Das NM-Modell zeigt den kleinsten Wert für den Schubmodul  $G$  mit 151 GPa. Das Schubmodul des Modells nFM ist etwas größer als das NM-Modell mit  $G(\text{nFM}) = 157$  GPa. Der Schubmodul des FM-Modells ist der größte mit 159 GPa. Ein Vergleich mit den isotropen Schubmoduln ergibt, dass auch hier die Schubmoduln in der  $ab$ -Ebene größer ist als als der isotrope Schubmodul.

Für den Elastizitätsmodul  $Y$  ergibt sich folgende Situation: Auch diese Moduln sind richtungsunabhängig wie der Kompressionsmodul und Schubmodul. Der niedrigste Elastizitätsmodul beträgt 219 GPa und ist für  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  gefunden worden. Höher ist  $Y$  für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  mit 235 GPa. Für  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  beträgt der Elastizitätsmodul 239 GPa. Den zweithöchsten Elastizitätsmodul ist für  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  mit 294 GPa zu finden. Den höchsten Elastizitätsmodul besitzt  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ , da hier  $Y$  318 GPa beträgt. Interessanterweise sind die Elastizitätsmoduln in der  $ab$ -Ebene kleiner als der isotrope Elastizitätsmodul.

---

Die Modelle von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  werden als nächstes besprochen. NM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  zeigt hier den kleinsten Elastizitätsmodul mit 200 GPa. Für das nFM-Modell ist  $Y = 290$  GPa und kleiner als  $Y(\text{FM})$  mit 310 GPa. Auch für diese Modelle sind die Elastizitätsmoduln in der  $ab$ -Ebene kleiner als der isotrope Elastizitätsmodul.

Das Pugh-Verhältnis  $\kappa$  wird als nächstes besprochen. Da  $B$  und  $G$  isotrop sind, so ist auch  $\kappa$  in der  $ab$ -Ebene isotrop. Am duktilsten ist  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  mit einem Pugh-Verhältnis von 2,50. Weniger duktil ist  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ , da  $\kappa$  2,39 beträgt. Das Pugh-Verhältnis von  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  ist 2,31 und damit kleiner als für die obengenannten Boride.  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  zeigt ebenfalls duktilen Verhalten in der  $ab$ -Ebene mit  $\kappa = 2,10$ . Am wenigsten duktil ist  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$ , da das Pugh-Verhältnis hier 1,96 beträgt. Bis auf  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ , bei denen das Pugh-Verhältnis in der  $ab$ -Ebene ähnlich zu dem isotropen Pugh-Verhältnis ist, ist das Pugh-Verhältnis in der  $ab$ -Ebene kleiner als im isotropen Fall.

Die Pugh-Verhältnisse der Modelle von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  werden als nächstes diskutiert. Etwas duktil sind die Modelle FM und nFM mit  $\kappa(\text{FM}) = 2,23$  und  $\kappa(\text{nFM}) = 2,24$ . Deutlicher duktiler in der  $ab$ -Ebene ist das NM-Modell mit einem Pugh-Verhältnis von 2,67.

Die Boride  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  sowie sowie die magnetischen Modelle von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  sind somit in der  $ab$ -Ebene duktil, da  $\kappa > 1,75$  in allen Richtungen der  $ab$ -Ebene ist.

Die Richtungsabhängigkeit der Vickers-Härtezahlen  $H^V$  der Boride  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  ( $M = \text{Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ), die in Abbildung 4.33 aufgetragen sind, werden als nächstes diskutiert.

Für die nicht-magnetischen Boride sind die Vickers-Härtezahlen wie folgt. In der  $ab$ -Ebene ist  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  unter den nicht-magnetischen Boriden mit 16 GPa am härtesten. Mit 14 GPa ist  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  am zweithärtesten. Die Vickers-Härtezahl für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  beträgt 13 GPa. Kleiner sind die Vickers-Härtezahlen für  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  mit jeweils 12 GPa. Vergleicht man die Vickers-Härtezahlen so sind die Vickers-Härtezahlen in der  $ab$ -Ebene etwas größer als im isotropen Fall.

Die Vickers-Härtezahlen der Modelle von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  sind auf der rechten Seite der Abbildung 4.33 gezeigt. Die Modelle FM und nFM sind in der  $ab$ -Ebene ähnlich hart mit  $H^V(\text{FM, nFM}) = 14$  GPa. Das NM-Modell zeigt mit  $H^V = 11$  GPa hartes Verhalten. Auch hier sind die Vickers-Härtezahlen nur geringfügig größer als im isotropen Fall (vgl. Tabelle 4.6).

Generell zeigen die Boride  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  sowie die magnetischen Modelle von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  in der  $ab$ -Ebene hartes Verhalten.

Die Richtungsabhängigkeit der Moduln in der  $ac$ -Ebene ist Gegenstand der Diskussion

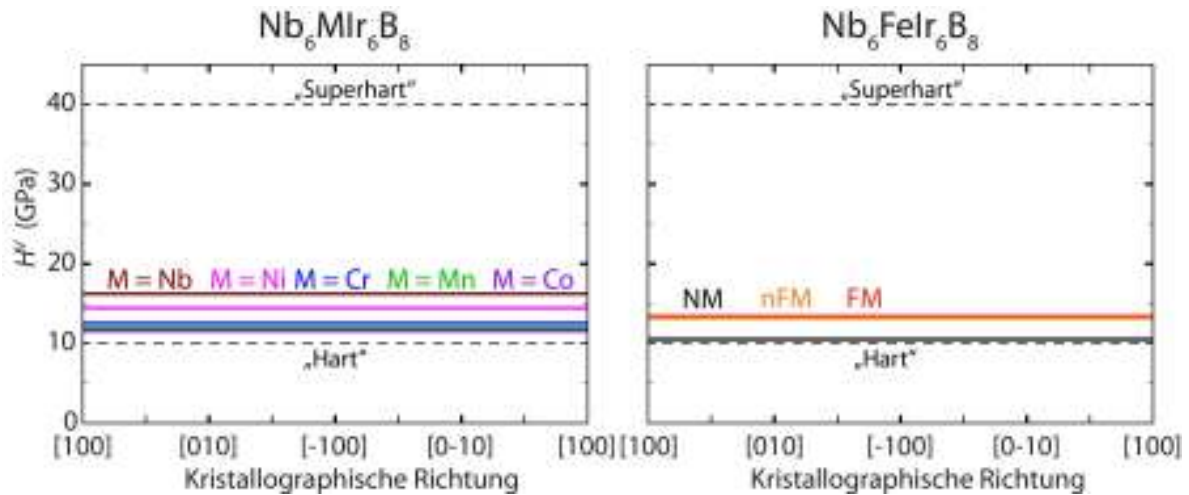


Abbildung 4.33: Auftragungen der Vickers-Härtezahlen in  $ab$ -Ebene. Links: Von  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  (dunkelrot),  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  (dunkelblau),  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  (grün),  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  (violett) und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  (magenta). Rechts: Von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  mit den Modellen NM (schwarz), FM (rot), nFM (orange)

in den nächsten Absätzen. Die Resultate für den Kompressionsmodul  $B$  in  $ac$ -Ebene sind in Abbildung 4.34 gezeigt.

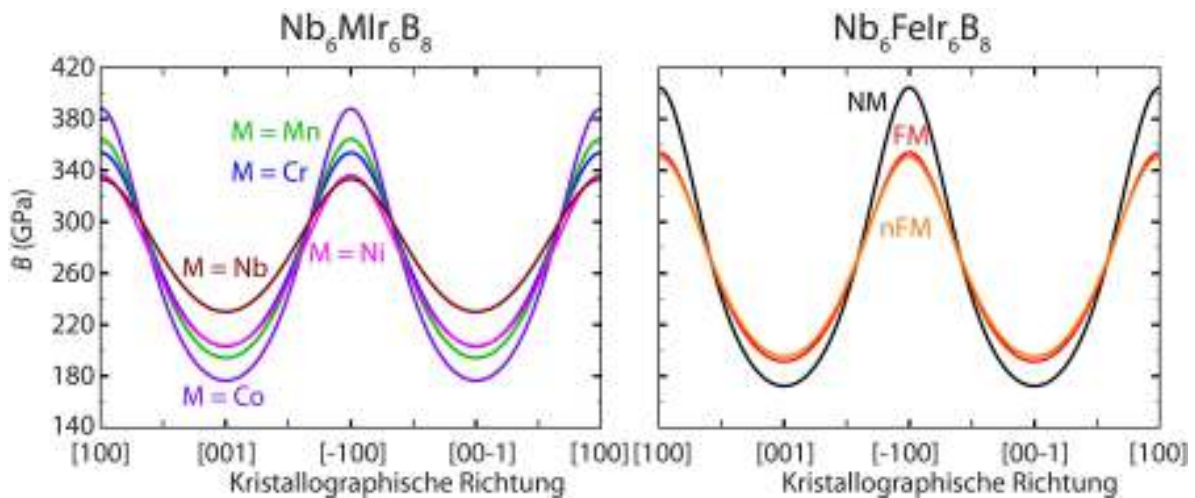


Abbildung 4.34: Auftragungen des Kompressionsmoduls in  $ac$ -Ebene. Links: Von  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  (dunkelrot),  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  (dunkelblau),  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  (grün),  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  (violett) und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  (magenta). Rechts: Von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  mit den Modellen NM (schwarz), FM (rot), nFM (orange)

Wie Abbildung 4.34, links zeigt, ist der Kompressionsmodul für die nicht-magnetischen Boride anisotrop mit einem Maximum in [100]-Richtung d.h. entlang der  $a$ -Achse und

einem Minimum in der [001]-Richtung d.h. entlang der  $c$ -Achse. Die Verläufe der Richtungsabhängigkeit von  $B$  ist für die Boride unterschiedlich mit unterschiedlich großen Minima und Maxima. Die Verbindung mit dem größten Maximum  $B_{max}$  und dem kleinsten Minimum  $B_{min}$  ist  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$ .  $B_{max}$  in [100]-Richtung ist 388 GPa und  $B_{min}$  beträgt entlang  $c$  176 GPa. Das zweithöchste Maximum und zweitkleinste Minimum findet man für  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ , da hier  $B_{max} = 364$  GPa und  $B_{min} = 194$  GPa. Ähnliche Minima bei [001] werden für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  beobachtet mit jeweils 203 GPa. Das Maximum des Kompressionsmoduls in [100]-Richtung für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  beträgt 353 GPa. In  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  ist dieses mit 336 GPa etwas kleiner. Ähnlich groß wie dieses Maximum ist das Maximum des Kompressionsmoduls von  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$ , da dieses 333 GPa beträgt. Für  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  ist das Minimum des Kompressionsmoduls am kleinsten mit 230 GPa.

In Abbildung 4.34, rechts sind die Kompressionsmoduln in  $ac$ -Ebene der Modelle von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  dargestellt.  $B$  verhält sich für alle Modelle anisotrop. Die Maxima sind, wie bei den obengenannten Boriden, entlang der  $a$ -Achse, während entlang der  $c$ -Achse der Kompressionsmodul sein Minimum hat. Das Maximum für das NM-Modell von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  beträgt 404 GPa, während  $B_{min} = 172$  GPa. Für die Modelle FM und nFM sind Verläufe mit ähnlichem Maximum und Minimum zu sehen. Die maximalen Kompressionsmoduln sind  $B_{max}(\text{FM}) = 354$  GPa und  $B_{max}(\text{nFM}) = 350$  GPa und die minimalen  $B_{min}(\text{FM}) = 192$  GPa und  $B_{min}(\text{nFM}) = 195$  GPa.

Die Extrema der Kompressionsmoduln und ihre Position sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

Tabelle 4.8: Globales Maximum  $B_{max}$ , und globales Minimum  $B_{min}$  des anisotropen Kompressionsmoduls in  $ac$ -Ebene der Phasen  $\text{Nb}_6\text{MIr}_6\text{B}_8$  (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)

Phase	$B_{max}$ (GPa)	$B_{min}$ (GPa)
$\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$	353 in [100]	203 in [001]
$\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$	364 in [100]	194 in [001]
$\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$	388 in [100]	176 in [001]
$\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$	336 in [100]	203 in [001]
$\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$	333 in [100]	230 in [001]
NM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$	404 in [100]	172 in [001]
FM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$	354 in [100]	192 in [001]
nFM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$	350 in [100]	195 in [001]

Die Verläufe der Kompressionsmoduln in der  $ac$ -Ebene der Boride  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  sowie die magnetischen Modelle von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  ähneln sich somit.

Wenig überraschend sind die Maxima der Kompressionsmoduln in der  $ac$ -Ebene in allen Phasen und Modellen größer und die Minima kleiner als im isotropen Fall.

Der Schubmodul  $G$  in der  $ac$ -Ebene ist in Abbildung 4.35 gezeigt. Für  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  sind die Schubmoduln auf der linken Seite dargestellt.

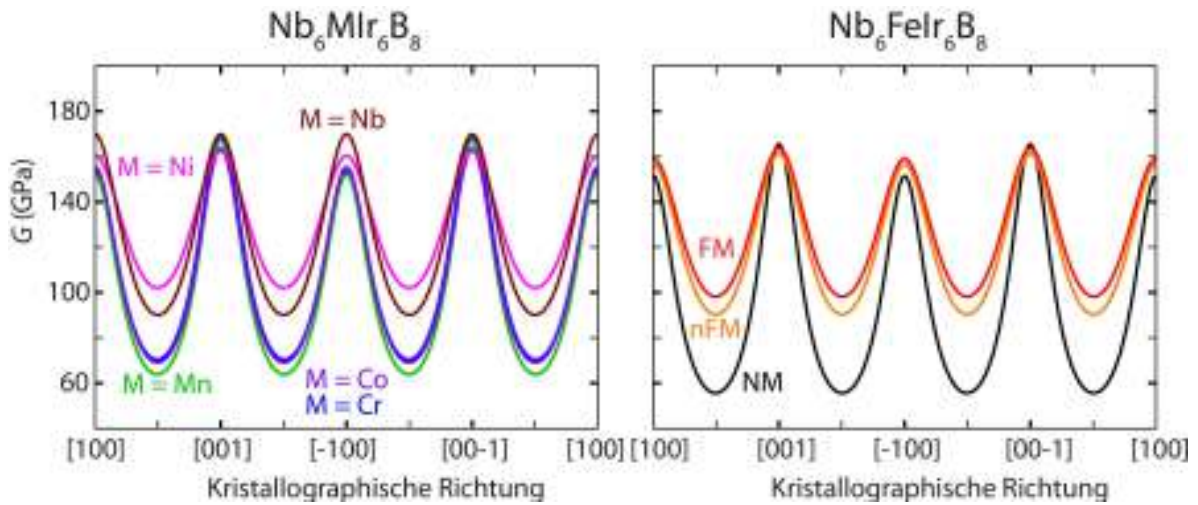


Abbildung 4.35: Auftragungen des Schubmoduls in  $ac$ -Ebene. Links: Von  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  (dunkelrot),  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  (dunkelblau),  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  (grün),  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  (violett) und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  (magenta). Rechts: Von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  mit den Modellen NM (schwarz), FM (rot), nFM (orange)

Der Schubmodul für  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  hat ähnlich große Maxima mit 170 GPa in  $[100]$  und  $[001]$ . Diese sind die größten unter den nicht-magnetischen Boriden. Das Minimum ist in  $[101]$ -Richtung mit 90 GPa. Für die anderen Boride gibt es unterschiedlich große Maxima in  $[100]$  und  $[001]$ . In  $[100]$  den zweitgrößten Schubmodul besitzt  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  mit 160 GPa. Nur geringfügig größer ist das andere Maximum in  $[001]$  mit 162 GPa. Das Minimum in  $[101]$  ist am geringsten mit 102 GPa. Der drittgrößten Schubmodul in  $[100]$  ist in  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  mit 155 GPa zu finden. In  $[001]$  ist das globale Maximum 163 GPa und damit ähnlich wie in  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$ . Das Minimum des Schubmoduls ist deutlich kleiner mit 69 GPa. Es ist nicht genau in  $[101]$ -Richtung sondern etwa  $0,5^\circ$  näher zur  $[100]$ -Richtung. Ähnliche Beobachtungen werden wir nicht nur für die  $\text{Nb}_6\text{MlIr}_6\text{B}_8$ -Phasen machen, sondern sind auch für die  $\text{T}_2\text{FeB}_2$ -Phasen ( $T = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) weiter unten zu sehen. Wir werden dies mit  $-0,5^\circ$  zur  $[101]$ -Richtung nennen. Ein ähnliches Minimum ist für  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  mit 70 GPa in  $-0,5^\circ$  zur  $[101]$ -Richtung zu sehen. Das globale Maximum ist mit 169 GPa ähnlich zu dem Maximum des Schubmoduls für  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$  mit 170 GPa. Das Maximum in  $[100]$  ist 153 GPa. Ähnlich groß ist das Maximum in der gleichen Richtung für  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  mit 152 GPa. Das Minimum des Schubmoduls in  $-0,5^\circ$  zur  $[101]$ -Richtung beträgt 64 GPa und ist somit der kleinste unter den nicht-magnetischen Boriden. Das globale Maximum in  $[001]$ -Richtung ist 167 GPa.

Die Anisotropie des Schubmodul in der  $ac$ -Ebene für die magnetischen Modelle von  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  wird im rechten Teil der Abbildung 4.35 gezeigt. Auch bei den magnetischen Modellen sind ein globales und ein lokales Maximum entlang der  $a$ - bzw.  $c$ -Achse

neben einem Minimum in der Nähe der [101]-Richtung zu sehen. Für NM-Nb<sub>6</sub>FeIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub> ist Minimum am kleinsten mit 56 GPa  $-0,5^\circ$  zu [101]. Das lokale Maximum  $G_{max1}$  bei [100] beträgt 151 GPa, während das globale Maximum bei [001]  $G_{max2} = 165$  GPa ist. Ein ähnlich großes globales Maximum besitzt FM-Nb<sub>6</sub>FeIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub> für  $G$  mit  $G_{max2} = 164$  GPa. Das lokale Maximum  $G_{max1}$  ist mit 159 GPa nur etwas kleiner als das globale Maximum. Das Minimum  $G_{min}$  bei  $-0,5^\circ$  zu [101] beträgt 98 GPa. Das lokale Maximum des Schubmoduls des Modells nFM ist etwas größer mit 157 GPa. Das globale Maximum  $G_{max2}$ (nFM) ist nur etwas größer mit 161 GPa. Das Minimum bei  $-0,5^\circ$  zu [101] ist das zweitkleinste mit 90 GPa.

Tabelle 4.9: Lokales Maximum  $G_{max1}$ , globales Maximum  $G_{max2}$  und globales Minimum  $G_{min}$  des anisotropen Schubmoduls in  $ac$ -Ebene der Phasen Nb<sub>6</sub>MIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub> (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)

Phase	$G_{max1}$ (GPa)	$G_{max2}$ (GPa)	$G_{min}$ (GPa)
Nb <sub>6</sub> CrIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub>	153 in [100]	169 in [001]	70 in [101] $-0,5^\circ$
Nb <sub>6</sub> MnIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub>	159 in [100]	164 in [001]	64 in [101] $-0,5^\circ$
Nb <sub>6</sub> CoIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub>	155 in [100]	163 in [001]	69 in [101] $-0,5^\circ$
Nb <sub>6</sub> NiIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub>	160 in [100]	162 in [001]	102 in [101]
Nb <sub>7</sub> Ir <sub>6</sub> B <sub>8</sub>	170 in [100]	170 in [001]	90 in [101]
NM-Nb <sub>6</sub> FeIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub>	151 in [100]	165 in [001]	56 in [101] $-0,5^\circ$
FM-Nb <sub>6</sub> FeIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub>	159 in [100]	164 in [001]	98 in [101] $-0,5^\circ$
nFM-Nb <sub>6</sub> FeIr <sub>6</sub> B <sub>8</sub>	157 in [100]	161 in [001]	90 in [101] $-0,5^\circ$

Auch hier ist es nicht verwunderlich, dass die Maxima der Schubmoduln in der  $ac$ -Ebene in allen Phasen und Modellen größer und die Minima kleiner sind als im isotropen Fall.

In Abbildung 4.36 ist der Elastizitätsmodul  $Y$  in der  $ac$ -Ebene für die Nb<sub>6</sub>MIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub>-Phasen (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) aufgetragen.

Abbildung 4.36, links zeigt  $Y$  für Nb<sub>7</sub>Ir<sub>6</sub>B<sub>8</sub>, Nb<sub>6</sub>CrIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub>, Nb<sub>6</sub>MnIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub>, Nb<sub>6</sub>CoIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub> und Nb<sub>6</sub>NiIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub>. Es sind zwei Minima, ein lokales  $Y_{min1}$  bei [100] und ein globales  $Y_{min2}$  bei [001] zu sehen. Das Maximum des Elastizitätsmoduls  $Y_{max}$  hingegen ist in der Nähe der [101]-Richtung.  $Y$  für Nb<sub>7</sub>Ir<sub>6</sub>B<sub>8</sub> ist maximal 427 GPa bei  $-10,5^\circ$  in [101] und ist der größte unter den nicht-magnetischen Boriden. Das lokale Minimum  $Y_{min1}$  beträgt 294 GPa, während  $Y_{min2} = 139$  GPa. Das zweitgrößte  $Y_{max}$  ist für Nb<sub>6</sub>NiIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub> zu beobachten mit 405 GPa bei  $-11,5^\circ$  in [101].  $Y_{min1}$  ist 318 GPa und  $Y_{min2}$  169 GPa. Somit sind diese Minima weniger klein im Vergleich zu Nb<sub>7</sub>Ir<sub>6</sub>B<sub>8</sub>. Ähnliche Verläufe zeigen die anisotropen Elastizitätsmoduln von Nb<sub>6</sub>CrIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub>, Nb<sub>6</sub>MnIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub> und Nb<sub>6</sub>CoIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub>.  $Y_{max}$ (Cr) ist 400 GPa,  $Y_{max}$ (Mn) 397 GPa bei  $-10^\circ$  in [101] bzw.  $Y_{max}$ (Co) 399 GPa bei  $-10,5^\circ$  in [101].  $Y_{min1}$ (Cr) beträgt 235 GPa,  $Y_{min1}$ (Mn) 219 GPa bzw.  $Y_{min1}$ (Co) 240 GPa, während das globale Maximum  $Y_{min2}$  kleiner mit 104 GPa, 91 GPa bzw. 99 GPa ist.

Die Elastizitätsmoduln in der  $ac$ -Ebene der magnetischen Modelle von Nb<sub>6</sub>FeIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub> wer-

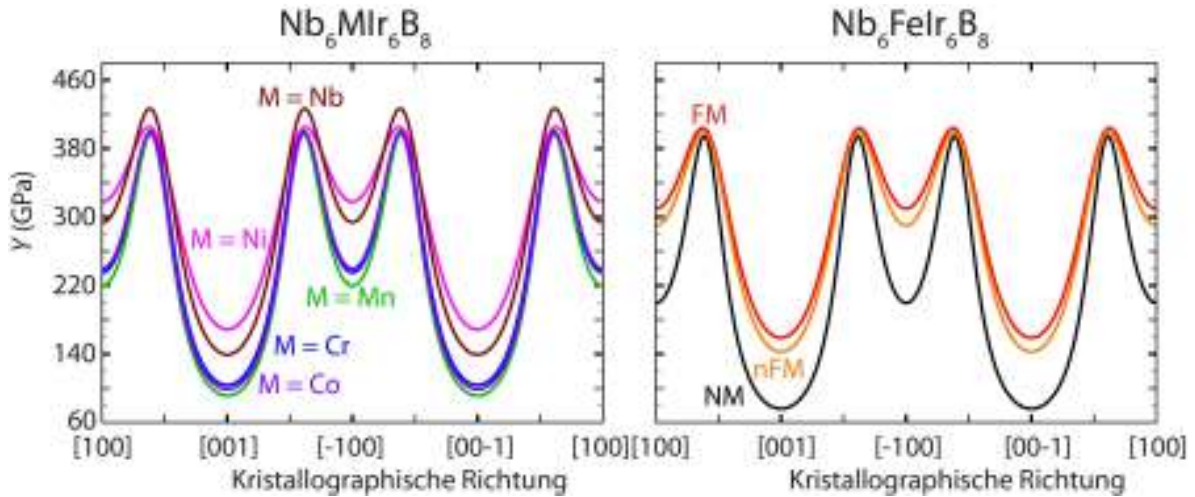


Abbildung 4.36: Auftragungen des Elastizitätsmoduls in  $ac$ -Ebene. Links: Von  $Nb_7Ir_6B_8$  (dunkelrot),  $Nb_6CrIr_6B_8$  (dunkelblau),  $Nb_6MnIr_6B_8$  (grün),  $Nb_6CoIr_6B_8$  (violett) und  $Nb_6NiIr_6B_8$  (magenta). Rechts: Von  $Nb_6FeIr_6B_8$  mit den Modellen  $NM$  (schwarz),  $FM$  (rot),  $nFM$  (orange)

den als nächstes diskutiert. Wie auch beim Schubmodul in  $ac$ -Ebene ist der Elastizitätsmodul für das  $NM$ -Modell am kleinsten. Das globale Minimum  $Y_{min2}(NM)$  ist 76 GPa. Das lokale Minimum  $Y_{min1}(NM)$  ist 200 GPa, während das Maximum  $Y_{max}(NM)$  394 GPa  $-10^\circ$  in  $[101]$  beträgt. Für  $FM-Nb_6FeIr_6B_8$  ist das globale Minimum mit  $Y_{min2}(FM) = 159$  GPa größer als für das Modell  $NM$ . Auch das lokale Minimum  $Y_{min1}(FM)$  ist mit 310 GPa größer als im  $NM$ -Modell. Das Maximum  $Y_{max}(FM)$  beträgt 404 GPa bei  $-11,5^\circ$  in  $[101]$  und ist das größte unter den magnetischen Modellen. Denn das Maximum des Elastizitätsmodul des  $nFM$ -Modells beträgt 399 GPa bei  $-11^\circ$  in  $[101]$ . Das lokale Minimum liegt mit 290 GPa zwischen den Elastizitätsmoduln der Modelle  $NM$  und  $FM$ . Das Gleiche gilt auch für das globale Minimum des Elastizitätsmoduls mit 143 GPa entlang der  $c$ -Achse.

Die Maxima der Elastizitätsmoduln in der  $ac$ -Ebene sind auch hier in allen Phasen und Modellen größer und die Minima kleiner sind als im isotropen Fall.

Auffällig ist, dass der Elastizitätsmodul seine Minima dort zeigt, wo der Schubmodul die Maxima besitzt. Gleiches gilt auch für das Maximum von  $Y$  und die Minima von  $G$ . Ähnliches Verhalten wurde über Festkörper mit hexagonalem Kristallsystem in [92] und intermetallische Phasen in [93] berichtet.

Das Pugh-Verhältnis in der  $ac$ -Ebene, dessen Richtungsabhängigkeit in Abbildung 4.37 gezeigt ist, wird als nächstes besprochen. Ist  $\kappa > 1,75$ , so ist das Material duktil (D), wenn  $\kappa < 1,75$ , so zeigt das Material sprödes Verhalten (S). Das Pugh-Verhältnis zeigt ein ähnliches Verhalten wie der Elastizitätsmodul mit zwei Minima und einem Maximum.

Tabelle 4.10: Globales Maximum  $Y_{max}$ , lokales Minimum  $Y_{min1}$  und globales Minimum  $Y_{min2}$  des anisotropen Elastizitätsmoduls in  $ac$ -Ebene der Phasen  $Nb_6M\text{Ir}_6B_8$  ( $M = \text{Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ )

Phase	$Y_{max}$ (GPa)	$Y_{min1}$ (GPa)	$Y_{min2}$ (GPa)
$Nb_6\text{CrIr}_6B_8$	400 in $[101]-10^\circ$	235 in $[100]$	104 in $[001]$
$Nb_6\text{MnIr}_6B_8$	397 in $[101]-10^\circ$	219 in $[100]$	91 in $[001]$
$Nb_6\text{CoIr}_6B_8$	399 in $[101]-10^\circ$	240 in $[100]$	99 in $[001]$
$Nb_6\text{NiIr}_6B_8$	405 in $[101]-11,5^\circ$	318 in $[100]$	169 in $[001]$
$Nb_7\text{Ir}_6B_8$	427 in $[101]-10,5^\circ$	294 in $[100]$	139 in $[001]$
NM- $Nb_6\text{FeIr}_6B_8$	394 in $[101]-10^\circ$	200 in $[100]$	76 in $[001]$
FM- $Nb_6\text{FeIr}_6B_8$	404 in $[101]-11,5^\circ$	310 in $[100]$	159 in $[001]$
nFM- $Nb_6\text{FeIr}_6B_8$	399 in $[101]-11^\circ$	290 in $[100]$	143 in $[001]$

Das lokale Minimum ist ebenfalls in  $[100]$ , das globale bei  $[001]$ . Das Maximum ist in der Nähe der  $[101]$ -Richtung.

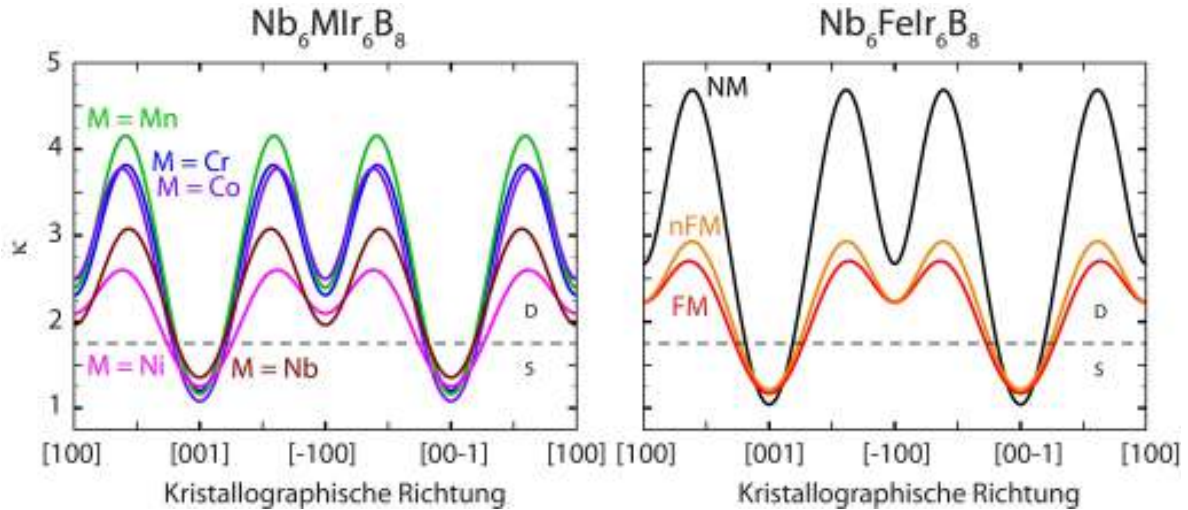


Abbildung 4.37: Auftragungen des Pugh-Verhältnisses in  $ac$ -Ebene. Links: Von  $Nb_7\text{Ir}_6B_8$  (dunkelrot),  $Nb_6\text{CrIr}_6B_8$  (dunkelblau),  $Nb_6\text{MnIr}_6B_8$  (grün),  $Nb_6\text{CoIr}_6B_8$  (violett) und  $Nb_6\text{NiIr}_6B_8$  (magenta). Rechts: Von  $Nb_6\text{FeIr}_6B_8$  mit den Modellen NM (schwarz), FM (rot), nFM (orange). S: Spröde, D: Duktil

Das anisotrope Verhalten von  $\kappa$  der nicht-magnetischen Boride  $Nb_6M\text{Ir}_6B_8$  ( $M = \text{Nb, Cr, Mn, Co, Ni}$ ) ist auf der linken Seite gezeigt. Am duktilsten ist  $Nb_6\text{MnIr}_6B_8$  mit 4,16 bei  $-9^\circ$  in  $[101]$ . Ebenfalls duktil ist es in  $[100]$ -Richtung mit 2,39. Entlang der  $c$ -Achse ist es spröde mit  $\kappa = 1,16$ . Ähnlich spröde in dieser Richtung ist  $Nb_6\text{CrIr}_6B_8$  mit  $\kappa = 1,20$ . Entlang der  $a$ -Achse ist es duktil mit einem Pugh-Verhältnis von 2,31. Bei  $-9^\circ$  in  $[101]$  ist  $Nb_6\text{CrIr}_6B_8$  am duktilsten mit 3,81.  $Nb_6\text{CoIr}_6B_8$  zeigt bei  $-10,5^\circ$  in  $[101]$  eine ähnliche Duktilität mit 3,78. In  $[100]$  ist es ebenfalls duktil mit 2,50 als

lokales Minimum  $\kappa_{min1}$ . Entlang der  $c$ -Achse zeigt es die höchste Sprödigkeit unter den obengenannten Boriden mit  $\kappa = 1,08$ . Weniger spröde entlang [001] ist  $Nb_6NiIr_6B_8$  mit einem Pugh-Verhältnis von 1,25. Maximal duktil ist es bei  $-10,5^\circ$  in [101] mit  $\kappa = 2,60$ , während es entlang  $a$  mit 2,10 ein lokales Minimum des Pugh-Verhältnisses gibt. Das lokale Minimum des Pugh-Verhältnisses in [100] beträgt für  $Nb_7Ir_6B_8$  1,96, während das Maximum bei  $-5,5^\circ$  von [101] den Wert 3,08 annimmt.  $Nb_7Ir_6B_8$  ist ebenfalls entlang [001] spröde ist mit  $\kappa_{min2} = 1,35$ .

Die Situation für die Richtungsabhängigkeit der magnetischen Modelle von  $Nb_6FeIr_6B_8$  wird im nächsten Abschnitt besprochen. NM- $Nb_6FeIr_6B_8$  zeigt für seine Duktilität eine hohe Anisotropie. Das Maximum bei  $-10^\circ$  in [101] beträgt  $\kappa = 4,69$ , während das globale Minimum entlang [001] mit einem Pugh-Verhältnis von 1,04 deutlich kleiner ist. Das lokale Minimum bei [001] beträgt 2,67 für das Pugh-Verhältnis. Ebenfalls sehr duktil bei  $-10,5^\circ$  in [101] ist das nFM-Modell mit einem Pugh-Verhältnis von 2,93. Das globale Minimum  $\kappa_{min2}$ (nFM) bei [001] ist 1,21. Das lokale Minimum  $\kappa_{min1}$ (nFM) beträgt für dieses Modell 2,24. FM- $Nb_6FeIr_6B_8$  zeigt ein ähnlich hohes lokales Minimum bei [001] mit 2,23. Das Maximum von  $\kappa$  bei  $-12,5^\circ$  in [101] beträgt 2,70. Spröde ist das Modell entlang der  $c$ -Achse, da  $\kappa$ (FM) = 1,17.

Tabelle 4.11: Globales Maximum  $\kappa_{max}$ , lokales Minimum  $\kappa_{min1}$  und globales Minimum  $\kappa_{min2}$  des anisotropen Pugh-Verhältnisses in  $ac$ -Ebene der Phasen  $Nb_6MIr_6B_8$  (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)

Phase	$\kappa_{max}$	$\kappa_{min1}$	$\kappa_{min2}$
$Nb_6CrIr_6B_8$	3,81 in [101] $-9^\circ$	2,31 in [100]	1,20 in [001]
$Nb_6MnIr_6B_8$	4,16 in [101] $-9^\circ$	2,39 in [100]	1,16 in [001]
$Nb_6CoIr_6B_8$	3,78 in [101] $-10,5^\circ$	2,50 in [100]	1,08 in [001]
$Nb_6NiIr_6B_8$	2,60 in [101] $-10,5^\circ$	2,10 in [100]	1,25 in [001]
$Nb_7Ir_6B_8$	3,08 in [101] $-5,5^\circ$	1,96 in [100]	1,35 in [001]
NM- $Nb_6FeIr_6B_8$	4,69 in [101] $-10^\circ$	2,67 in [100]	1,04 in [001]
FM- $Nb_6FeIr_6B_8$	2,70 in [101] $-12,5^\circ$	2,23 in [100]	1,17 in [001]
nFM- $Nb_6FeIr_6B_8$	2,93 in [101] $-10,5^\circ$	2,24 in [100]	1,21 in [001]

Die Boride  $Nb_6MIr_6B_8$  (M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) zeigen somit in der  $ac$ -Ebene duktiles Verhalten und sind entlang der  $c$ -Richtung spröde.

Die Maxima sind erwartungsgemäß größer und die Minima kleiner als im isotropen Fall für die Phasen und Modelle berechnet worden.

Die Vickers-Härtezahl  $H^V$  in der  $ac$ -Ebene wird als nächstes diskutiert. Die Anisotropie dieser Größe ist in Abbildung 4.38 aufgetragen.  $H^V$  besitzt zwei Maxima und ein Minimum. Das lokale Maximum ist in [100], das globale bei [001]. Das Minimum ist in der Nähe der [101]-Richtung.

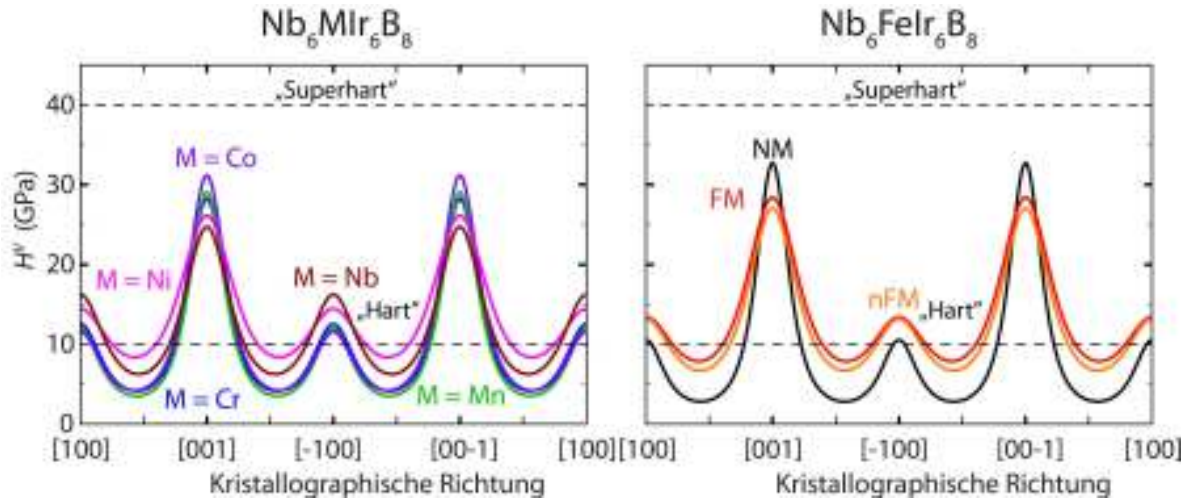


Abbildung 4.38: Auftragungen der Vickers-Härtezahlen in  $ac$ -Ebene. Links: Von  $Nb_7Ir_6B_8$  (dunkelrot),  $Nb_6CrIr_6B_8$  (dunkelblau),  $Nb_6MnIr_6B_8$  (grün),  $Nb_6CoIr_6B_8$  (violett) und  $Nb_6NiIr_6B_8$  (magenta). Rechts: Von  $Nb_6FeIr_6B_8$  mit den Modellen NM (schwarz), FM (rot), nFM (orange)

Für  $Nb_6CrIr_6B_8$ ,  $Nb_6MnIr_6B_8$ ,  $Nb_6CoIr_6B_8$ ,  $Nb_6NiIr_6B_8$  und  $Nb_7Ir_6B_8$  ist die Richtungsabhängigkeit von  $H^V$  in Abbildung 4.38, links dargestellt. Das lokale Maximum bei [100] beträgt für  $Nb_6CoIr_6B_8$  und  $Nb_6MnIr_6B_8$  12 GPa. Für  $Nb_6CrIr_6B_8$  ist es 13 GPa, während es für  $Nb_6NiIr_6B_8$  14 GPa beträgt.  $Nb_7Ir_6B_8$  zeigt die größte Härte entlang  $a$  mit 16 GPa. Diese Werte entsprechen den Werten, die für die  $ab$ -Ebene berechnet wurden. Die geringste Härte beträgt für  $Nb_6MnIr_6B_8$  4 GPa bei  $-5^\circ$  zu [101]. Ebenfalls für  $Nb_6CrIr_6B_8$  und für  $Nb_6CoIr_6B_8$  ist  $H^V(Cr) = 4$  GPa bei  $-5^\circ$  zu [101] und  $H^V(Co) = 4$  GPa bei  $-6,5^\circ$  zu [101]. Die geringste Härte für  $Nb_7Ir_6B_8$  ist bei  $-3,5^\circ$  und beträgt 6 GPa. Nur etwas höher ist die Härte für  $Nb_6NiIr_6B_8$  bei  $-6,5^\circ$  mit 8 GPa. Das Maximum der Härte entlang  $c$  beträgt für  $Nb_6CoIr_6B_8$  31 GPa und ist die höchste der nicht-magnetischen Boride in dieser Richtung. Die zweithöchste Härte in dieser Richtung zeigt  $Nb_6MnIr_6B_8$  mit 29 GPa. Knapp unterhalb dieser Härtezahl liegt diejenige von  $Nb_6CrIr_6B_8$  mit  $H^V(Cr) = 28$  GPa.  $Nb_6NiIr_6B_8$  ist weniger hart in dieser Richtung mit einer Vickers-Härtezahl von 26 GPa. Die geringste Härte in dieser Richtung hat  $Nb_7Ir_6B_8$  mit  $H^V = 25$  GPa.

Ein ähnliches Verhalten der Vickers-Härtezahl zeigen auch die magnetischen Modelle von  $Nb_6FeIr_6B_8$ , dessen Anisotropie in Abbildung 4.38, rechts aufgetragen ist. Die geringste Härte zeigt das NM-Modell mit 3 GPa bei  $-6^\circ$  zu [101]. Das nFM-Modell ist bei  $-6,5^\circ$  zu [101] mit 7 GPa etwas härter. Das Modell FM zeigt ein ähnliches Minimum mit  $H^V_{min}(FM) = 8$  GPa bei  $-7,5^\circ$  zu [101]. Die lokalen Maxima entlang [100] entsprechen den Werten in  $ab$ -Ebene mit  $H^V_{max1}(NM) = 11$  GPa,  $H^V_{max1}(FM, nFM) = 13$  GPa. Für das NM-Modell wird zudem noch das höchste Maximum der Vickers-Härtezahl bei [001] mit 33 GPa gefunden. Es folgen das FM-Modell mit 28 GPa und das nFM-Modell mit

27 GPa.

Tabelle 4.12: Lokales Maximum  $H_{max1}^V$ , globales Maximum  $H_{max2}^V$  und globales Minimum  $H_{min}^V$  der anisotropen Vickers-Härtezahle in  $ac$ -Ebene der Phasen  $Nb_6MIr_6B_8$  ( $M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ )

Phase	$H_{max1}^V$ (GPa)	$H_{max2}^V$ (GPa)	$H_{min}^V$ (GPa)
$Nb_6CrIr_6B_8$	13 in [100]	28 in [001]	4 in [101]–6°
$Nb_6MnIr_6B_8$	12 in [100]	29 in [001]	4 in [101]–5°
$Nb_6CoIr_6B_8$	12 in [100]	31 in [001]	4 in [101]–6,5°
$Nb_6NiIr_6B_8$	14 in [100]	26 in [001]	8 in [101]–6,5°
$Nb_7Ir_6B_8$	16 in [100]	25 in [001]	6 in [101]–3,5°
NM- $Nb_6FeIr_6B_8$	11 in [100]	33 in [001]	3 in [101]–3,5°
FM- $Nb_6FeIr_6B_8$	13 in [100]	28 in [001]	8 in [101]–7,5°
nFM- $Nb_6FeIr_6B_8$	13 in [100]	27 in [001]	7 in [101]–6,5°

Bei der Vickers-Härtezahle sind die Maxima nur geringfügig größer und die Minima etwas kleiner als im isotropen Fall im Vergleich zu den isotropen Vickers-Härtezahl, die in Tabelle 4.6 gezeigt werden.

Die  $Nb_6MIr_6B_8$ -Phasen ( $M = Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) zeigen in Sachen Vickers-Härtezahl ein ähnliches Verhalten. Entlang der kristallographischen  $a$ -Achse ist ein lokales Maximum über der Grenze für harte Materialien. Noch härter sind die Boride entlang der kristallographischen  $c$ -Achse mit Vickers-Härtezahl  $> 20$  GPa. In der Nähe der [101]-Richtung sind die obengenannten Boride nicht mehr hart, da die Vickers-Härtezahl  $< 10$  GPa sind. Auffällig ist, dass je kleiner das Minimum in der Nähe der [101]-Richtung ist, desto höher ist das globale Maximum der Vickers-Härtezahl, wie man an  $Nb_6CoIr_6B_8$  und dem NM-Modell von  $Nb_6FeIr_6B_8$  besonders gut erkennt.

Vergleicht man Abbildung 4.32 mit den Auftragungen zur Anisotropie der elastischen Moduln, Duktilität und der Vickers-Härtezahl, so ergibt sich eine qualitativ gute Übereinstimmung mit der Vorhersage mit Hilfe des universellen Anisotropieparameters.

---

## 4.2 $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ )

In diesem Abschnitt soll es nun um die Ergebnisse aus der Strukturrelaxation und der Analyse der elektronischen Struktur der Metallboride des  $Mo_2FeB_2$ -Typs gehen. Ferner werden wir die isotropen und anisotropen elastischen Eigenschaften dieser Verbindungen aufzeigen.

### 4.2.1 Resultierende Kristallstrukturen, magnetische Momente und Energien der magnetischen Modelle von $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ )

Bevor wir zu den elastischen Eigenschaften gehen, werden die nach der Strukturrelaxation erhaltenen Resultate zu Raumgruppe, Gitterparameter und Atomkoordinaten der unterschiedlichen magnetischen Modelle besprochen und sofern vorhanden mit experimentellen Daten verglichen.

In Abbildung 4.39 sind die jeweiligen Energiedifferenz vom nicht magnetischen Modell (NM) zum ferromagnetischen Modell (FM) und antiferromagnetischem Modell (AFM) aufgetragen, während Abbildung 4.40 die Gitterparameter der Modelle NM, FM und AFM zeigt.

Wir beginnen unsere Diskussion mit  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$ . Für  $V_2FeB_2$  sind (noch) keine experimentellen Daten vorhanden und aus diesem Grund schauen wir uns zunächst die energetischen Unterschiede der einzelnen Modelle an. Für diese Verbindung wurde bestimmt, dass sowohl das ferromagnetische als auch das antiferromagnetische Modell energetisch günstiger als das nicht-magnetische Modell sind. Der energetische Unterschied des FM-Modells zum NM-Modell, der in Abbildung 4.39 aufgetragen ist, beträgt  $-0,109$  eV. Der Energie-Unterschied des AFM-Modells zum NM-Modell ist mit  $-0,128$  eV deutlich höher, so dass davon auszugehen ist, dass die magnetischen Momente sich in  $V_2FeB_2$  antiferromagnetisch ordnen. Die Raumgruppe, die erhalten wird, ist  $P \frac{4}{m}bm$ . In Abbildung 4.40 wurden die Gitterparameter  $a$  und  $c$  aufgetragen und für das AFM-Modell lauten diese  $a_{th} = 5,540$  Å und  $c_{th} = 3,067$  Å, das ein Volumen von  $94,15$  Å<sup>3</sup> ergibt. Ähnliche Gitterparameter resultieren für das FM-Modell, da diese  $a_{th} = 5,548$  Å und  $c_{th} = 3,054$  Å sind. Für das NM-Modell weichen die Gitterparameter  $a_{th} = 5,460$  Å und  $c_{th} = 3,129$  Å deutlich von den magnetischen Modellen ab.

Für die Verbindungen  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$  sind experimentelle Daten zur Raumgruppe, Atomkoordinaten und den Gitterparametern vorhanden. Wir setzen unsere Diskussion zunächst mit  $Nb_2FeB_2$  fort. Die relaxierte Raumgruppe entspricht der experimentell bestimmten  $P \frac{4}{m}bm$ . Bevor wir uns den Energien zuwenden, werden zunächst die expe-

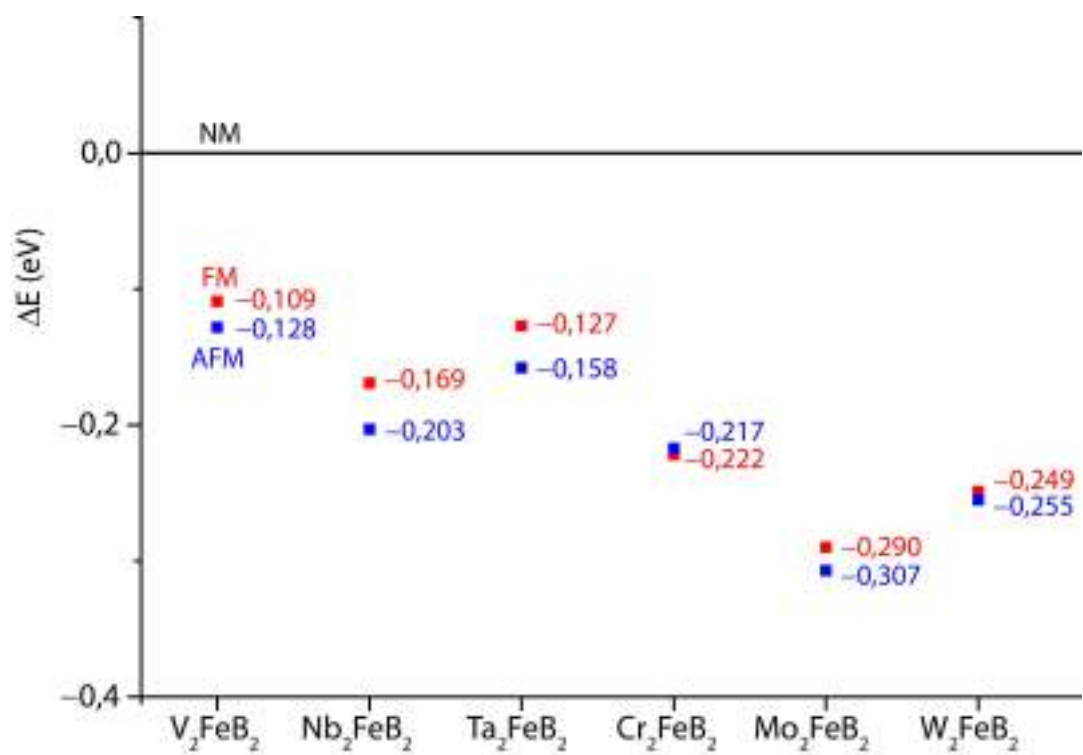


Abbildung 4.39: Auftragung des Energieunterschieds zwischen dem ferromagnetischen Modell (FM) sowie dem antiferromagnetischen Modell (AFM) zu dem nichtmagnetischem Modell (NM) für die Phasen  $T_2FeB_2$  ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ )

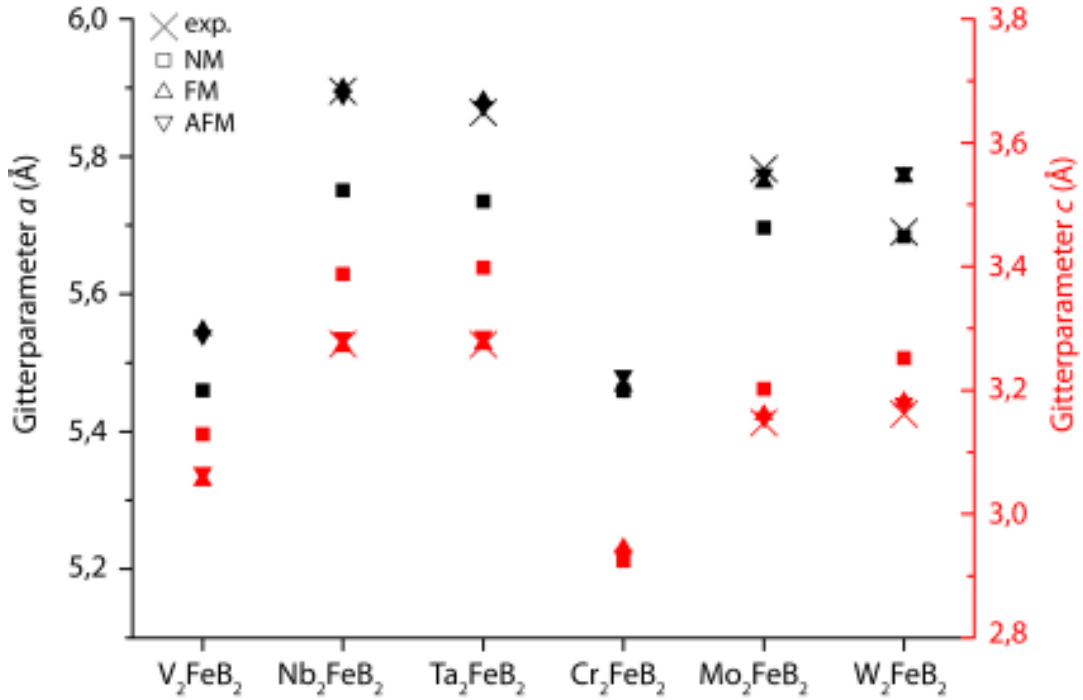


Abbildung 4.40: Auftragung der Gitterparameter  $a$  und  $c$  der Modelle NM, FM und AFM von  $T_2FeB_2$  ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ )

rimentellen Gitterparameter und das experimentelle Volumen mit denen aus der quantenchemischen Rechnung verglichen. Für das NM-Modell werden die Gitterparameter zu  $a_{th} = 5,751 \text{ \AA}$  und  $c_{th} = 3,388 \text{ \AA}$  bestimmt. Dies führt zu einem Volumen von  $112,08 \text{ \AA}^3$ . Für das ferromagnetische Modell sind die Gitterparameter  $a_{th} = 5,900 \text{ \AA}$ , während der Gitterparameter  $c_{th} = 3,271 \text{ \AA}$  lautet. Dies ergibt ein Volumen von  $113,86 \text{ \AA}^3$ . Die Gitterparameter für das antiferromagnetische Modell sind  $a_{th} = 5,890 \text{ \AA}$  und  $c_{th} = 3,285 \text{ \AA}$ , wodurch man ein Volumen von  $113,97 \text{ \AA}^3$  erhält. Vergleicht man nun diese Gitterparameter mit den experimentellen Werten [27] für  $a_{exp} = 5,895 \text{ \AA}$  und  $c_{exp} = 3,275 \text{ \AA}$ , was ein Volumen von  $113,81 \text{ \AA}^3$  ergibt, so weichen sowohl die Gitterparameter als auch das Volumen des nichtmagnetischen Modells am stärksten von den experimentellen Werten ab. Ein Blick auf die Energiedifferenzen in Abbildung 4.39 zeigt uns, dass  $Nb_2FeB_2$  in seinem energetischen Grundzustand antiferromagnetisch ist. Die Energiedifferenz des ferromagnetischen Modells zum nichtmagnetischen Modell ist  $-0,169 \text{ eV}$ . Das AFM-Modell, ist noch um  $0,034 \text{ eV}$  energetisch tiefer, so dass es mit einer Differenz von  $-0,203 \text{ eV}$  das energetisch günstigste Modell darstellt. Ähnliche Resultate zu Gitterparametern und Gesamtenergie wurden schon in [31] präsentiert. In [31] wurde statt dem  $Nb_{sv}$ -Pseudopotential das  $Nb_{pv}$ -Pseudopotential für Nb verwendet. Der Gitterparameter  $a_{th}$  ist für diese Rechnung  $5,912 \text{ \AA}$  und  $c_{th} = 3,295 \text{ \AA}$ . Durch die Verwendung des  $Nb_{pv}$ -Pseudopotentials in [31] sind die Gitterparameter größer und weichen stärker von den experimentellen Gitterparametern als das in dieser Arbeit verwendete  $Nb_{sv}$ -Pseudopotential ab. Das FM-Modell weicht in [31] vom NM-Modell

---

um  $-0,19$  eV ab, während das AFM-Modell das energetisch günstigste Modell darstellt mit  $\Delta E = -0,22$  eV. Der Trend wird demnach auch mit dem Nb\_sv-Pseudopotential wiedergegeben.

Für  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ , das wir nun betrachten, ist eine ähnliche Situation zu beobachten. Das NM-Modell hat die Gitterparameter  $a_{th} = 5,735$  Å und  $c_{th} = 3,399$  Å. Das resultierende Volumen ist daher  $111,78$  Å<sup>3</sup>. Das ferromagnetische Modell liefert als Gitterparameter  $a_{th} = 5,882$  Å und  $c_{th} = 3,274$  Å, das ein Volumen von  $113,27$  Å<sup>3</sup> ergibt. Im antiferromagnetischen Modell sind die Gitterparameter  $a_{th} = 5,873$  Å und  $c_{th} = 3,287$  Å mit dem Volumen von  $113,37$  Å<sup>3</sup>. Auch hier zeigt ein Vergleich mit den experimentellen Gitterparametern [28]  $a_{exp} = 5,864$  Å und  $c_{exp} = 3,274$  Å und dem Volumen  $112,58$  Å<sup>3</sup>, dass weniger Übereinstimmung mit dem NM-Modell besteht. Die energetischen Unterschiede, die in Abbildung 4.39 gezeigt sind, liefern ebenfalls den Hinweis, dass die magnetischen Momente sich im energetischen Grundzustand für  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  antiferromagnetisch ordnen. Die Energiedifferenz von FM zu NM ist  $-0,127$  eV, während diese Differenz von AFM zu NM mit  $-0,158$  eV deutlich höher ist. In [32] wurde schon über quantenchemisch bestimmte Gitterparameter und Energiedifferenzen der NM, FM und AFM-Modelle von  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  berichtet. Auch hier wurde ein anderes Pseudopotential für Ta eingesetzt und nicht das in dieser Arbeit verwendete Pseudopotential Ta\_pv. Die Energiedifferenzen sind  $\Delta E(\text{FM-NM}) = -0,12$  eV und  $\Delta E(\text{AFM-NM}) = -0,15$  eV, so dass der Trend genau wiedergegeben wird. Die Gitterparameter des AFM-Modells sind dort mit  $a_{th} = 5,865$  Å und  $c_{th} = 3,286$  Å angegeben. Zwar stimmen die Gitterparameter, die in [32] berichtet wurden, etwas besser mit den experimentellen Gitterparametern überein, dennoch erhofft sich der Autor durch die Verwendung des „besseren“ Pseudopotentials eine genauere Beschreibung der elastischen Eigenschaften, die wir später vornehmen werden.

$\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  sind demnach antiferromagnetisch, da sowohl die Gitterparameter der magnetischen Modelle besser mit den, so weit vorhanden, experimentellen Daten übereinstimmt und die Energien für das AFM-Modell günstiger als das FM-Modell und deutlich günstiger als das NM-Modell sind.

Für die  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ -Typ-Boride  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  sind teilweise ähnliche Befunde zu beobachten, wie Abbildung 4.39 und Abbildung 4.40 zeigen. Beginnen wir die nachfolgende Diskussion über Gitterparameter und den magnetischen Grundzustand der Verbindung  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ , das vom magnetischen Verhalten von den anderen hier diskutierten  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ -Typ-Boriden abweicht.

Von  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  sind leider ebenfalls experimentelle Daten nicht vorhanden, so dass sich die Diskussion ähnlich gestaltet wie bei  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ . Wie oben schon angedeutet, spiegelt nicht das AFM-Modell den energetischen Grundzustand wider, sondern das FM-Modell, da die Energiedifferenz zum NM-Modell für das FM-Modell  $-0,222$  eV beträgt. Das AFM-Modell liegt  $5$  meV über dem FM-Modell mit einer Differenz von  $-0,217$  eV zum NM-Modell. Die Gitterparameter im ferromagnetischen Zustand werden mit  $a_{th} = 5,466$  Å und  $c_{th} = 2,945$  Å mit einem Volumen von  $88,15$  Å<sup>3</sup> vorhergesagt. Die Gitterparame-

ter des AFM-Modells weichen nur wenig vom FM-Modell ab, da sie  $a_{th} = 5,482 \text{ \AA}$  und  $c_{th} = 2,934 \text{ \AA}$  betragen. Das Volumen ist  $88,00 \text{ \AA}^3$  und somit ähnlich zum FM-Modell. Ebenfalls wenig abweichend vom FM-Modell sind die Gitterparameter für das NM-Modell mit  $a_{th} = 5,459 \text{ \AA}$  und  $c_{th} = 2,945 \text{ \AA}$ . Das Volumen von  $87,16 \text{ \AA}^3$  weicht erkennbar von den Volumina der magnetischen Modelle ab.

Experimentelle Daten zu der Raumgruppe, Atomkoordinaten, und Gitterparametern sind für  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  vorhanden und die Gitterparameter werden mit denen der magnetischen Modelle im folgenden verglichen. Für das NM-Modell von  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  sind die Gitterparameter  $a_{th} = 5,966 \text{ \AA}$  und  $c_{th} = 3,202 \text{ \AA}$  und das Volumen  $103,91 \text{ \AA}^3$ . Im ferromagnetischen Modell sind diese  $a_{th} = 5,763 \text{ \AA}$  und  $c_{th} = 3,161 \text{ \AA}$  mit einem Volumen der Elementarzelle von  $104,96 \text{ \AA}^3$ . Im AFM-Modell sind die Gitterparameter  $a_{th} = 5,774 \text{ \AA}$  und  $c_{th} = 3,156 \text{ \AA}$  und das Volumen  $105,24 \text{ \AA}^3$ . Laut Röntgenbeugung lauten die Gitterparameter für  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$   $a_{exp} = 5,782 \text{ \AA}$  und  $c_{exp} = 3,148 \text{ \AA}$  [26]. Das Volumen ist demnach  $105,24 \text{ \AA}^3$  und das AFM-Modell zeigt bezüglich des Volumens die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Auch die Gesamtenergie ist im AFM-Modell am niedrigsten, da die Energiedifferenz zum NM-Modell  $-0,307 \text{ eV}$ , während die Energiedifferenz des FM-Modells zum NM-Modell nur  $-0,290 \text{ eV}$  beträgt. *Wang et al.* [48] fanden in ihren quantenchemischen Rechnungen (CASTEP, US-PP, GGA-PBE) einen ähnliche Trend für die Modelle NM, FM und AFM. Auch hier ist das AFM-Modell energetisch das günstigste und die Gitterparameter dieses Modells ergeben  $a_{th} = 5,743 \text{ \AA}$  und  $c_{th} = 3,159 \text{ \AA}$  nach quantenchemischer Rechnung und sind in guter Übereinstimmung mit den Werten des Autors.

Die letzte Verbindung, die wir hinsichtlich der Gitterparameter und des magnetischen Grundzustands diskutieren ist  $\text{W}_2\text{FeB}_2$ . Das NM-Modell von  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  hat die Gitterparameter  $a_{th} = 5,684 \text{ \AA}$  und  $c_{th} = 3,202 \text{ \AA}$  und das Volumen  $105,07 \text{ \AA}^3$ . Für das FM-Modell sind die Gitterparameter  $a_{th} = 5,770 \text{ \AA}$  und  $c_{th} = 3,182 \text{ \AA}$ . Das Volumen ist  $105,94 \text{ \AA}^3$ . Die Gitterparameter des antiferromagnetische Modell sind  $a_{th} = 5,777 \text{ \AA}$  und  $c_{th} = 3,180 \text{ \AA}$ , die ein Volumen von  $106,10 \text{ \AA}^3$  ergeben. Wir sehen uns nun die experimentellen Gitterparameter an:  $a_{exp} = 5,690 \text{ \AA}$  und  $c_{exp} = 3,162 \text{ \AA}$  [29]. Das Volumen ist daher  $102,37 \text{ \AA}^3$ . Interessanterweise stimmt der Gitterparameter  $a_{th} = 5,684 \text{ \AA}$  des NM-Modells am besten mit dem experimentellen Wert überein, während der Gitterparameter  $c$  der magnetischen Modelle (FM:  $c_{th} = 3,182 \text{ \AA}$ , AFM:  $c_{th} = 3,180 \text{ \AA}$ ) besser mit dem experimentellem Wert übereinstimmt als der Wert des NM-Modells (NM:  $c_{th} = 3,202 \text{ \AA}$ ). Klarheit über den magnetischen Grundzustand liefert erneut die Betrachtung der Gesamtenergie. Der Energieunterschied AFM–NM ist  $-0,255 \text{ eV}$  und somit höher als der Energieunterschied FM–NM mit  $-0,249 \text{ eV}$ .  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  ordnet sich demnach antiferromagnetisch.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  ferromagnetisch ist, da die Gesamtenergie für das FM-Modell am niedrigsten ist.  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  sind dagegen analog zu  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  antiferromagnetisch wie der Vergleich der Gesamtenergien der Modelle in Abbildung 4.39 zeigt.

Als nächstes wollen wir uns die resultierenden magnetischen Momente der FM- und AFM-Modelle nach VASP- und LMTO-Rechnungen anschauen. Tabelle 4.13 zeigt diese Werte für  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$ .

Tabelle 4.13: Magnetische Momente des ferromagnetischen Modells (FM) und antiferromagnetischen Modells (AFM) in  $T_2FeB_2$  ( $T = V, Nb, Ta$ ). \*: Ergebnisse aus LMTO-Rechnung, \*\*: Ergebnisse aus VASP-Rechnung

Magnetisches Moment	$V_2FeB_2$	$Nb_2FeB_2$	$Ta_2FeB_2$
T FM ( $\mu_B$ )	0,09*	0,04*	0,02*
T AFM ( $\mu_B$ )	0,00*	0,00*	0,00*
Fe FM ( $\mu_B$ )	1,81*	2,09*	1,90*
Fe AFM ( $\mu_B$ )	$\pm 1,89^*$	$\pm 2,08^*$	$\pm 1,94^*$
Gesamtmoment p.EZ FM ( $\mu_B$ )	3,90*/3,32**	3,99*/3,60**	3,79*/3,45**
Gesamtmoment p.EZ AFM ( $\mu_B$ )	0,00*/0,00**	0,00*/0,00**	0,00*/0,00**

Beginnen wir mit den magnetischen Momenten in  $V_2FeB_2$ . Im FM-Modell besitzt nach LMTO-Rechnung das V-Atom ein kleines magnetisches Moment von 0,09 Bohr'sche Magneton ( $\mu_B$ ) und Fe ein großes magnetisches Moment von 1,81  $\mu_B$ . Als Gesamtmoment resultiert 3,90  $\mu_B$  nach LMTO-Rechnung und 3,32  $\mu_B$  nach VASP-Rechnung. Für das AFM-Modell beträgt das magnetische Moment von Vanadium 0,00  $\mu_B$  und das von Eisen  $\pm 1,89 \mu_B$  nach LMTO-Rechnung. Das Moment für Fe ist somit etwas höher als im FM-Modell. Als Gesamtmoment resultiert wie erwartet 0,00  $\mu_B$  laut LMTO- und VASP-Rechnung.

Bei  $Nb_2FeB_2$  ergibt sich folgendes Bild. Die magnetischen Momente von Nb und Fe im FM-Modell betragen 0,04  $\mu_B$  bzw. 2,09  $\mu_B$ . Laut LMTO-Rechnung beträgt das Gesamtmoment 3,99  $\mu_B$ , während in der VASP-Rechnung dieses zu 3,60  $\mu_B$  berechnet wurde. Im AFM-Modell ist das Gesamtmoment 0,00  $\mu_B$ . Für Nb ist das Moment 0,00  $\mu_B$  und für Fe  $\pm 2,08$  berechnet worden. In diesem Fall ähneln sich die Momente von Fe zwischen dem FM und AFM-Modell.

Für das FM-Modell von  $Ta_2FeB_2$  besitzt nach LMTO-Rechnung das Ta ein sehr kleines Moment von 0,02  $\mu_B$ , während Fe eines von 1,90  $\mu_B$  aufweist. Das Gesamtmoment beläuft sich auf 3,79  $\mu_B$  (LMTO) bzw. 3,45  $\mu_B$  (VASP). Das antiferromagnetische Modell weist nach LMTO-Rechnung für Ta ein Moment von 0,00  $\mu_B$  und für Fe  $\pm 1,94 \mu_B$  auf. Das Moment auf dem Eisenatom ist somit nur geringfügig größer als im FM-Modell. 0,00  $\mu_B$  ist das Gesamtmoment aus LMTO- und VASP-Rechnung für das AFM-Modell. In all diesen Verbindungen ist das Moment von Bor mit  $\approx 0$  verschwindend gering.

Tabelle 4.14 zeigt die magnetischen Momente der Modelle FM und AFM von  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$ .

Das FM-Modell von  $Cr_2FeB_2$  zeigt für Cr nach LMTO-Rechnung ein magnetisches Mo-

Tabelle 4.14: Magnetische Momente des ferromagnetischen Modells (FM) und antiferromagnetischen Modells (AFM) in  $T_2FeB_2$  ( $T = Cr, Mo, W$ ). \*: Ergebnisse aus LMTO-Rechnung, \*\*: Ergebnisse aus VASP-Rechnung

	$Cr_2FeB_2$	$Mo_2FeB_2$	$W_2FeB_2$
Magn. Moment T FM ( $\mu_B$ )	0,33*	0,06*	0,04*
Magn. Moment T AFM ( $\mu_B$ )	0,00*	0,00*	0,00*
Magn. Moment Fe FM ( $\mu_B$ )	1,78*	1,89*	1,73*
Magn. Moment Fe AFM ( $\mu_B$ )	$\pm 1,99^*$	$\pm 2,05^*$	$\pm 1,94^*$
Magn. Gesamtmoment p.EZ FM ( $\mu_B$ )	4,69*/4,30**	3,93*/3,73**	3,56*/3,48**
Magn. Gesamtmoment p.EZ AFM ( $\mu_B$ )	0,00*/0,00**	0,00*/0,00**	0,00*/0,00**

ment von  $0,33 \mu_B$  und zeigt somit ein deutlich größeres Moment als V, Nb, Ta, Mo oder W. Dennoch ist das magnetische Moment von Fe mit  $1,78 \mu_B$  (LMTO) größer und hauptsächlich verantwortlich für den Ferromagnetismus. Pro Zelle ergibt sich somit ein magnetisches Moment von  $4,69 \mu_B$  (LMTO) oder  $4,30 \mu_B$  (VASP). Im antiferromagnetischen Modell besitzt Cr ein Moment von  $0,00 \mu_B$ , während Fe  $\pm 1,99 \mu_B$  nach LMTO-Rechnung aufweist. Das Gesamtmoment nach LMTO- und VASP-Rechnung ist  $0,00 \mu_B$ .

Die magnetischen Momente der Modelle von  $Mo_2FeB_2$  verhalten sich wie folgt. Im ferromagnetischen Modell hat Molybdän ein Moment von  $0,06 \mu_B$  und Eisen eines von  $1,89 \mu_B$  nach LMTO-Rechnung. Das Gesamtmoment pro Zelle beläuft sich auf  $3,93 \mu_B$  (LMTO) oder  $3,73 \mu_B$  (VASP). Im AFM-Modell ist das Gesamtmoment laut LMTO-Rechnung wie erwartet  $0,00 \mu_B$  genau wie das magnetische Moment von Mo. Die magnetischen Momente von Fe sind  $\pm 2,05 \mu_B$ .

Im Fall von  $W_2FeB_2$  verhält es sich mit den magnetischen Momenten im FM-Modell laut LMTO-Rechnung so, dass W ein vernachlässigbar kleines Moment von  $0,04 \mu_B$  aufweist, während Fe ein Moment von  $1,73 \mu_B$  zeigt. Als Gesamtmoment werden laut LMTO-Rechnung  $3,56 \mu_B$  gefunden, während nach VASP-Rechnung ein Moment von  $3,48 \mu_B$  resultiert. Für das AFM-Modell ist das Moment für Eisen  $\pm 1,94 \mu_B$ , während das Moment von W und das Gesamtmoment  $0,00 \mu_B$  ergibt. Auch hier ist in all diesen Verbindungen das Moment von Bor mit  $\approx 0$  nahezu nicht existent.

Die Verbindung mit dem größten Gesamtmoment ist somit das ferromagnetische  $Cr_2FeB_2$  mit  $4,69/4,30 \mu_B$  (LMTO/VASP). Dies kommt hauptsächlich durch die ferromagnetische Kopplung von Eisen und Chrom zustande, da hier Cr ein besonders hohes Moment von  $0,33 \mu_B$  im FM-Modell zeigt. Dennoch ist in dieser Verbindung nicht das höchste atomare Moment für Fe zu finden, da dies für das ferromagnetische  $Nb_2FeB_2$  der Fall ist. In dieser Verbindung beträgt das Moment für Fe  $2,09 \mu_B$ . Ein ähnlich hohes Moment für Eisen ist auch im antiferromagnetischen  $Nb_2FeB_2$  mit  $\pm 2,08 \mu_B$  zu finden. Bei den anderen Verbindungen ist das magnetische Moment für Eisen im stabilen AFM-Modell

größer als im FM-Fall, so dass für die meisten AFM-Modelle bis auf  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  die Austauschspaltung für Fe größer ist als für die FM-Modelle.

## 4.2.2 Kohäsivenergien und Bildungsenthalpien der Verbindungen

### $\text{T}_2\text{FeB}_2$ ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )

Da wir nun den magnetischen Grundzustand der Verbindungen  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  bestimmt haben, ist es nun von Interesse zu ermitteln, ob diese Verbindungen zu synthetisieren sind. Hierfür muss, wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, die Bildungsenthalpie der Verbindung berechnet werden. Die hierfür benötigte Kohäsivenergie  $E_{coh}$  sowie die molare Bildungsenthalpie  $H_f$  sind in Abbildung 4.41 und Tabelle 4.15 gezeigt. Die Bildung erfolgt über folgende Reaktion:



mit  $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ .

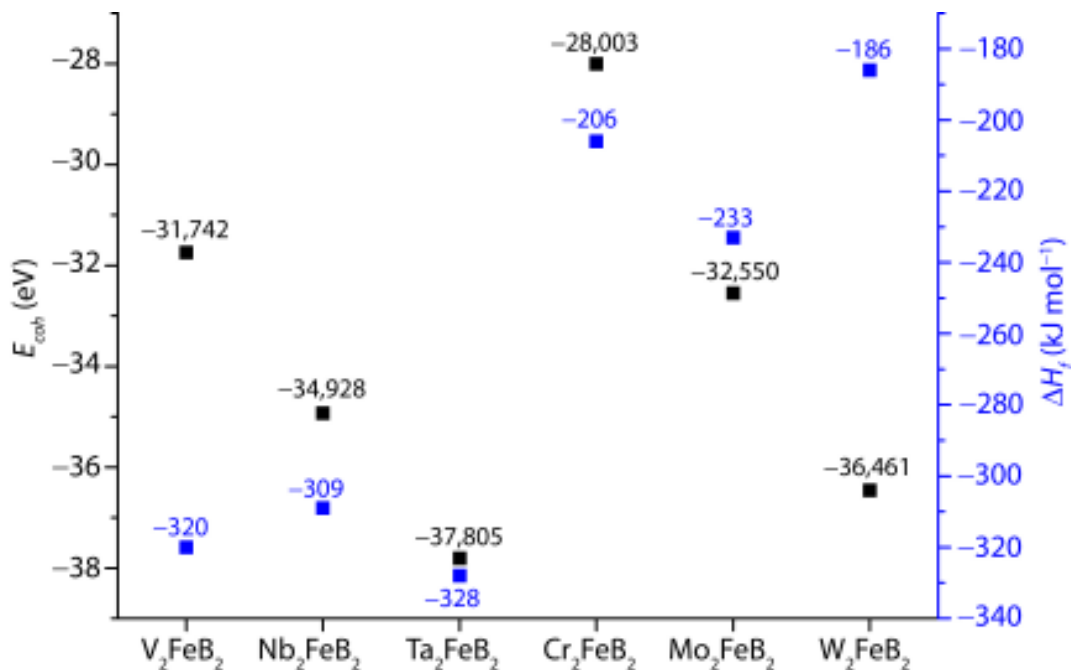


Abbildung 4.41: Auftragung der Kohäsivenergie pro Formeleinheit  $E_{coh}$  und molare Bildungsenthalpie  $\Delta H_f$  der magnetischen Grundzustandsmodelle von  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )

Die niedrigsten Kohäsivenergien pro Formeleinheit besitzen demnach die Verbindungen mit den  $3d$ -Metallen  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  mit  $-28,003$  eV und  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  mit  $-31,742$  eV. Es folgen die

Tabelle 4.15: Kohäsivenergien  $E_{coh}$  und molare Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  für  $T_2FeB_2$  ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ )

Verbindung (Grundzustandsmodell)	$E_{coh}$ pro FE (eV)	$\Delta H_f$ ( $\frac{kJ}{mol}$ )
$V_2FeB_2$ (AFM)	-31,742	-320
$Nb_2FeB_2$ (AFM)	-34,928	-309
$Ta_2FeB_2$ (AFM)	-37,805	-328
$Cr_2FeB_2$ (FM)	-28,003	-206
$Mo_2FeB_2$ (AFM)	-32,550	-233
$W_2FeB_2$ (AFM)	-36,461	-186

Verbindungen mit den  $4d$  Übergangsmetallen  $Mo_2FeB_2$  mit  $-32,550$  eV und  $Nb_2FeB_2$  mit  $-34,928$  eV. Die höchsten Kohäsivenergien haben die Phasen mit den  $5d$ -Metallen  $W_2FeB_2$  mit  $-36,461$  eV und  $Ta_2FeB_2$  mit  $-37,805$  eV. Auffällig ist zudem, dass die Gruppe 5 Boride ( $V, Nb, Ta$ ) eine höhere Kohäsivenergie besitzen als ihre Gruppe 6-Analoga ( $Cr, Mo, W$ ). Die niedrigste Schmelztemperatur unter diesen Boriden sollte daher bei  $Cr_2FeB_2$  zu finden sein, während  $Ta_2FeB_2$  die höchste Schmelztemperatur besitzen sollte [49].

Bei den molaren Bildungsenthalpien ist ein anderer Trend zu erkennen. Die niedrigste molare Bildungsenthalpie ist bei  $W_2FeB_2$  zu erkennen mit  $-186 \frac{kJ}{mol}$ . Es folgen  $Cr_2FeB_2$  mit  $-206 \frac{kJ}{mol}$  und  $Mo_2FeB_2$  mit  $-233 \frac{kJ}{mol}$ .  $Nb_2FeB_2$  mit  $-309 \frac{kJ}{mol}$  und  $V_2FeB_2$  mit  $-320 \frac{kJ}{mol}$  haben deutlich höhere molare Bildungsenthalpien als die vorher genannten Verbindungen. Die höchste molare Bildungsenthalpie besitzt  $Ta_2FeB_2$  mit  $-328 \frac{kJ}{mol}$ , während die niedrigste molare Bildungsenthalpie bei  $W_2FeB_2$  zu finden ist. In der Tat handelt es sich bei der tetragonalen Variante von  $W_2FeB_2$ , um eine Hochtemperaturmodifikation [29], die Niedrigtemperatur-Form (orthorhombisches KS, Raumgruppe  $Immm$ ) [95] ist mit  $\Delta E = -21 \frac{kJ}{mol}$  energetisch günstiger.

### 4.2.3 Elektronische Strukturen und Chemische Bindung in $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ )

In diesem Unterabschnitt wird der Ursache des Magnetismus in diesen Boriden nachgegangen. Hierfür ist eine Analyse der chemischen Bindung nötig. Ebenso werden die Zustandsdichten der Verbindungen im magnetischen Grundzustand betrachtet. Weitere Untersuchungen zur chemischen Bindung betreffen die Wechselwirkungen, die nicht zum Ausbilden des Magnetismus beitragen.

## Ursache des Magnetismus der $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ -Typ-Boride

Die Ursache des Magnetismus liegt ähnlich wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, in den Wechselwirkungen zwischen den Eisenatomen in der Kette. Wir werden zunächst die Ursache des Magnetismus für die Verbindungen  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  beschreiben.

Abbildung 4.42 zeigt die Kristallorbital-Hamilton Population (COHP)-Kurven der Fe-Fe-Wechselwirkungen im nicht-spinpolarisierten Fall (nsp) dieser drei Verbindungen, während in Abbildung 4.43 die COHP-Kurven der Fe-Fe-Wechselwirkung im spinpolarisierten Fall (sp) für  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  aufgetragen sind.

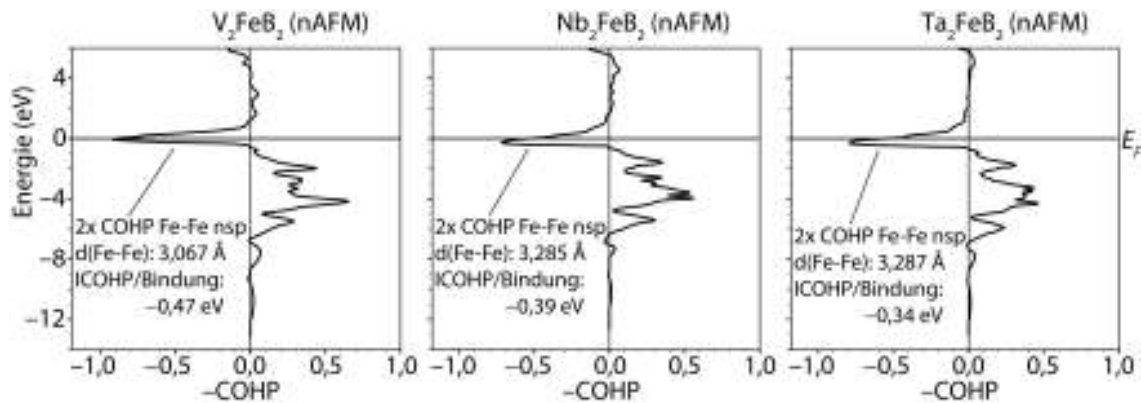


Abbildung 4.42: COHP-Kurven der nicht-spinpolarisierten (nsp) Eisen-Eisen-Wechselwirkung in  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  (links),  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  (mitte) und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  (rechts) im Modell nAFM

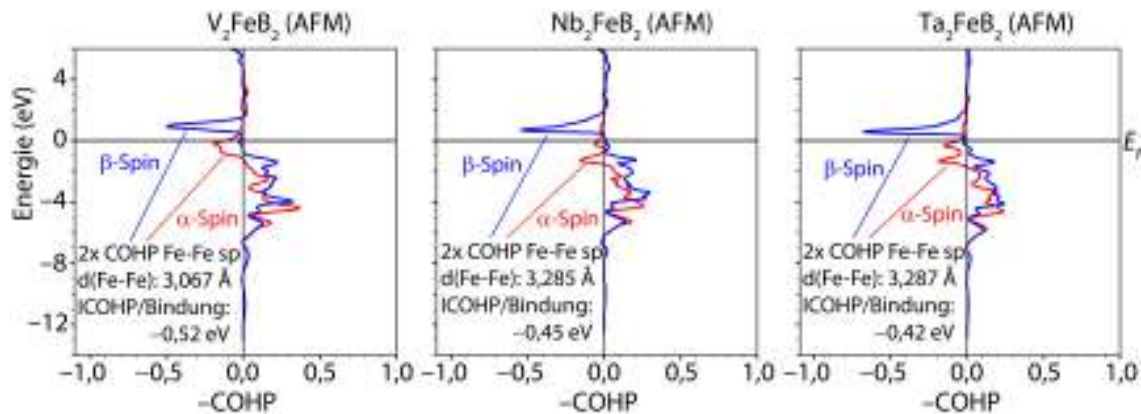


Abbildung 4.43: COHP-Kurven der spinpolarisierten (sp) Eisen-Eisen-Wechselwirkung in  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  (links),  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  (mitte) und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  (rechts) im Modell AFM

Da sich die Kurven stark ähneln, werden diese gemeinsam diskutiert und eventuelle Unterschiede hervorgehoben. Im nicht-spinpolarisierten Fall liegen im Energiebereich von

---

ca.  $-13$  eV bis ca.  $-8$  eV nicht-bindende Wechselwirkungen vor. Nun folgt für  $V_2FeB_2$  ein kleiner Bereich von  $-8$  eV bis etwa  $-7$  eV mit leicht bindenden Zuständen. Für  $Ta_2FeB_2$  sind die bindenden Wechselwirkungen deutlich weniger ausgeprägt, während in  $Nb_2FeB_2$  auf einem Bereich wenig bindender Zustände ein Bereich mit antibindenden Wechselwirkungen folgt. Der Verlauf bis knapp unter dem Fermi-Niveau ist ähnlich. Von  $-7$  eV bis  $-0,5$  eV sind ausschließlich bindende Wechselwirkungen präsent. Anschließend sind antibindende Wechselwirkungen vorhanden in dem Energiebereich von  $-0,5$  eV bis  $+1$  eV ( $V_2FeB_2$ ),  $+1,5$  eV ( $Nb_2FeB_2$ ) bzw.  $+2$  eV ( $Ta_2FeB_2$ ). Das Maximum der antibindenden Wechselwirkung ist stets in der unmittelbaren Nähe des Fermi-Levels. Dies ist ein Zeichen für Instabilität. Da eine kristallstrukturelle Änderung nicht beobachtet wird, sondern eine elektronenstrukturelle Änderung in Form einer Austauschaufspaltung eintritt, wird diese ungünstige Situation behoben.

Abbildung 4.43 zeigt das Resultat der Austauschaufspaltung in der COHP-Kurve der Fe-Fe-Wechselwirkung der Verbindungen  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$ . Die Energie der Bänder für die Majoritätselektronen (hier mit  $\alpha$ -Spin) sinkt aufgrund der Austauschwechselwirkung, während die Energie der Bänder der Minoritätselektronen (hier mit  $\beta$ -Spin) angehoben wird. Der bindende Energiebereich für die Majoritätselektronen liegt bei etwa  $-7$  bis  $-1$  eV. Es sind anschließend von  $-1$  eV bis  $0$  eV antibindende Zustände besetzt, deren COHP-Kurve für  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$  die Form einer Gabel hat. Oberhalb des Fermi-Niveaus sind nicht-bindende Wechselwirkungen zu erkennen.

Für die Minoritätselektronen ergibt sich ein anderes Bild. Der Energiebereich der bindenden Wechselwirkungen erstreckt sich von  $-7$  bis  $-0,5$  eV und ist damit etwas größer als für die Majoritätselektronen. Am Fermi-Niveau selbst sind nicht-bindende Zustände präsent. Während im nicht-spinpolarisierten Fall der große Teil der antibindenden Wechselwirkung am Fermi-Niveau liegt, befindet sich im spinpolarisierten Fall der große Teil der antibindenden Zustände deutlich über dem Fermi-Niveau im Energiebereich von  $+0,5$  bis  $+1,5$  eV, und ist daher unbesetzt. Als Folge dessen steigt der ICOHP-Wert pro Bindung in  $V_2FeB_2$  von  $-0,47$  eV (nsp) auf  $-0,52$  eV (sp). In  $Nb_2FeB_2$  steigt dieser Wert von  $-0,39$  eV (nsp) auf  $-0,45$  eV (sp), während für  $Ta_2FeB_2$  die stärkste Änderung von  $-0,34$  eV (nsp) auf  $-0,42$  eV (sp) zu beobachten ist.

Ähnliche Beobachtungen zu Instabilität und Austauschaufspaltung sind auch für  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  vorhanden. aufgrund der Ähnlichkeit der COHP im nicht-spinpolarisierten und spinpolarisierten Fall werden die Auftragungen gemeinsam diskutiert.

Die Abbildung 4.44 zeigt die Auftragung der COHP für die Fe-Fe-Wechselwirkung im nicht-spinpolarisierten Fall. Im Energieintervall von  $-13$  eV bis  $-9$  eV sind nicht bindende Zustände besetzt. Im Energiebereich von  $-9$  eV bis  $-7$  eV sind in  $Cr_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  einige bindende Wechselwirkungen vorhanden, während im Fall von  $Mo_2FeB_2$  zunächst einige bindende Zustände und dann wenige antibindende Zustände existieren. Von  $-7$  eV bis  $-1$  eV sind deutlich bindende Wechselwirkungen zu erkennen. Antibin-

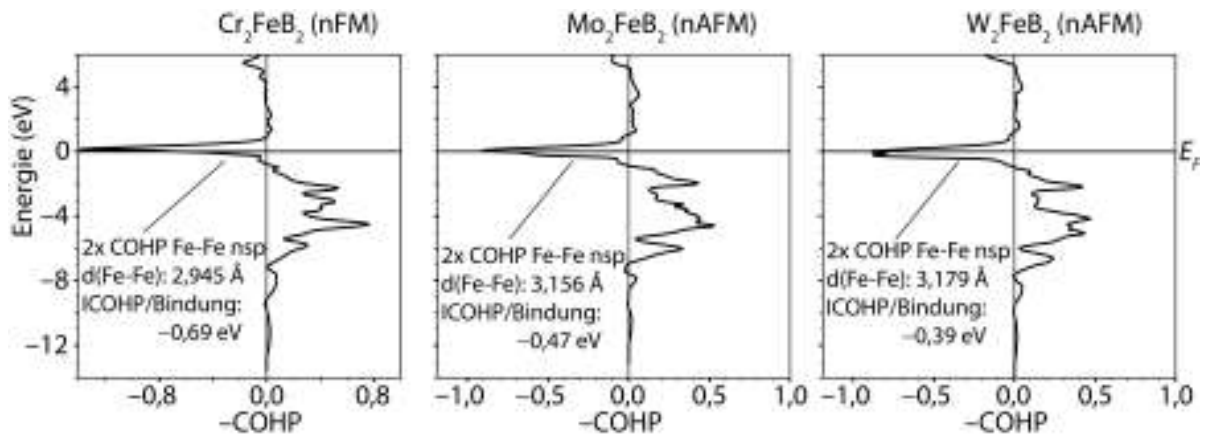


Abbildung 4.44: COHP-Kurven der nicht-spinpolarisierten (nsp) Eisen-Eisen-Wechselwirkung in  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  (links),  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  (mitte) und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  (rechts) im Modell nFM (Cr) und nAFM

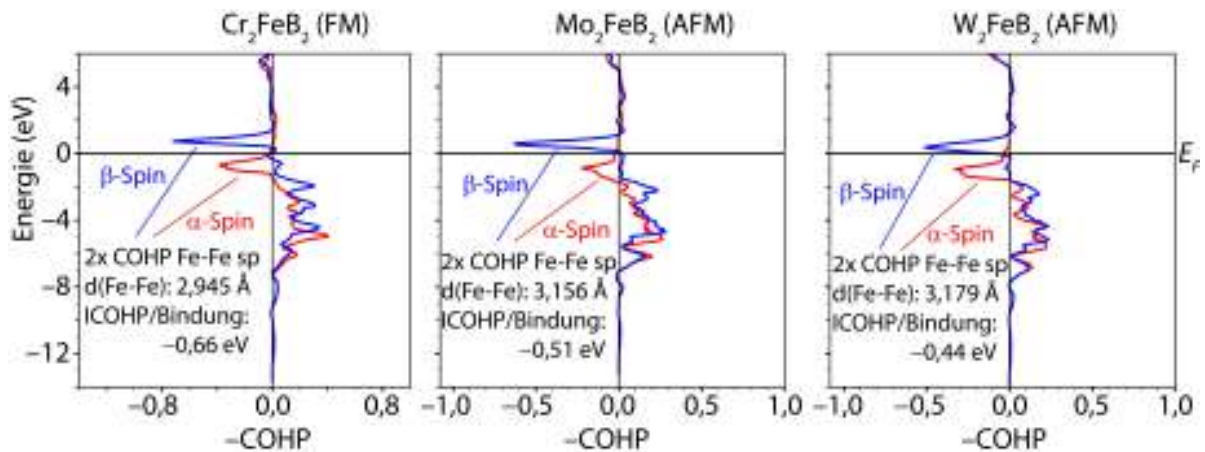


Abbildung 4.45: COHP-Kurven der spinpolarisierten (sp) Eisen-Eisen-Wechselwirkung in  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  (links),  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  (mitte) und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  (rechts) im Modell FM (Cr) und AFM

dende Zustände sind von  $-1$  eV bis  $+1$  eV präsent, so dass ähnlich wie für  $T_2FeB_2$  ( $T = V, Nb, Ta$ ) am Fermi-Niveau antibindende Wechselwirkungen vorhanden sind, die sich ungünstig auf die Stabilität des Systems auswirken. Eine kristallstrukturelle Änderung wird auch hier in den Phasen  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  nicht beobachtet, sondern eine elektronenstrukturelle Änderung in Form der Spinpolarisation. Die Folge dessen wird in Abbildung 4.45 gezeigt. In dieser Abbildung ist die Auftragung der COHP für den spinpolarisierten Fall der Fe-Ketten gezeigt. Die Majoritätselektronen mit  $\alpha$ -Spin gewinnen aufgrund der Austauschwechselwirkung an Energie und deren Bänder sinken im Vergleich zum nicht-spinpolarisierten Fall energetisch ab. Der Energiebereich für bindende Zustände verläuft von  $-7$  eV bis  $-2$  eV. Die Majoritätselektronen sind im Energiebereich von  $-2$  eV bis etwa  $0$  eV Teil antibindender Wechselwirkungen, während am Fermi-Niveau selbst nicht-bindende Zustände besetzt sind. Im weiteren Verlauf der COHP-Auftragung sind nicht-bindende Wechselwirkungen für die Majoritätselektronen zu erkennen.

Für die Minoritätselektronen mit  $\beta$ -Spin ergibt sich ein davon abweichendes Verhalten. Wegen der schwächeren Austauschwechselwirkung verlieren sie an Energie und ihre Bänder steigen energetisch auf im Vergleich zum nicht-spinpolarisierten Fall. Die bindenden Zustände sind im Bereich von  $-7$  eV bis etwa  $0$  eV besetzt. Am Fermi-Niveau selbst sind nicht-bindende Wechselwirkungen vorhanden. Antibindende Zustände bleiben für die Minoritätselektronen unbesetzt, da diese deutlich über dem Fermi-Niveau im Energieintervall von  $+0,5$  eV bis  $+1,5$  eV präsent sind.

Die ICOHP-Werte pro Bindung ändern sich vom nicht-spinpolarisierten Fall zu spinpolarisiertem Fall für  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  wie folgt. aufgrund des größeren Anteils an antibindenden Zuständen im  $Cr_2FeB_2$  im Vergleich zum nicht-spinpolarisiertem  $Cr_2FeB_2$  sinkt der ICOHP-Wert der Fe-Fe-Wechselwirkung kaum erkennbar von  $-0,69$  eV (nsp) auf  $-0,66$  eV (sp). Die Fe-Fe-Wechselwirkung in  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  verhält sich anders und analog wie in  $T_2FeB_2$  ( $T = V, Nb, Ta$ ). Der ICOHP-Wert der Fe-Fe-Wechselwirkung in  $Mo_2FeB_2$  steigt geringfügig von  $-0,47$  eV (nsp) auf  $-0,51$  eV (sp), während die Fe-Fe-Bindung in  $W_2FeB_2$  ebenfalls etwas von  $-0,39$  eV (nsp) auf  $-0,44$  eV (sp) ansteigt.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Fe-Fe-Bindung in  $T_2FeB_2$  ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) im nicht-spinpolarisierten Fall instabil ist und eine kristallstrukturelle Änderung nicht eintritt, sondern eine elektronenstrukturelle Änderung in Form der Spinpolarisation stattfindet. Hierdurch werden die antibindenden Zustände am Fermi-Niveau so verschoben, dass am Fermi-Niveau nun nicht-bindende Wechselwirkungen vorhanden sind und eine elektronische Stabilisierung erfolgt. Die ICOHP-Werte ändern sich nur marginal und führen bis auf den Fall von  $Cr_2FeB_2$  zu besseren Bandstrukturenergien für diese Wechselwirkung.

## Zustandsdichte und Kristallorbital-Hamiltonpopulationen der Verbindungen $T_2FeB_2$ ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ )

In diesem Unterabschnitt werden wir die Zustandsdichten von  $T_2FeB_2$  ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) betrachten sowie die chemische Bindung mittels Kristallorbital-Hamiltonpopulation (engl. COHP) analysieren. Beginnen werden wir mit den Zustandsdichten von  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$ , die in Abbildung 4.46 gezeigt sind.

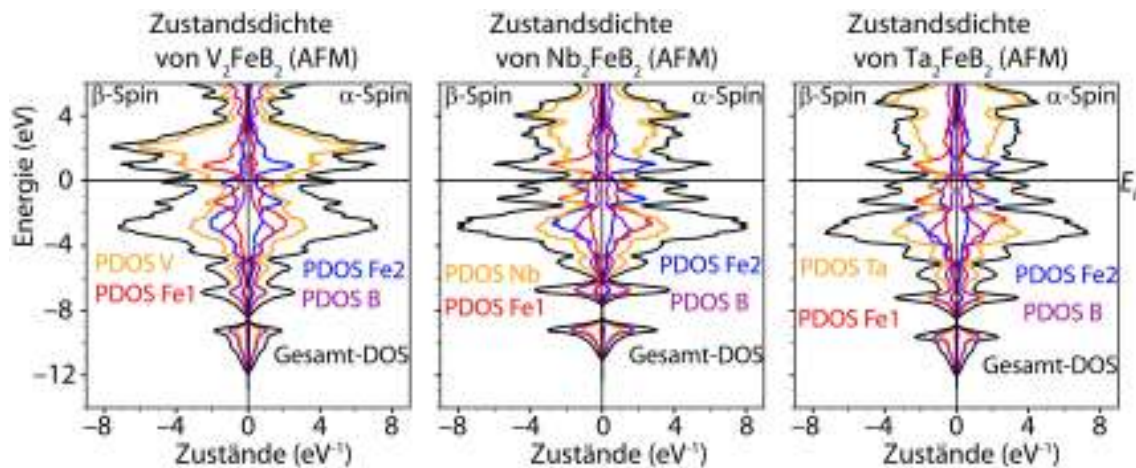


Abbildung 4.46: Auftragungen der Zustandsdichte von  $V_2FeB_2$  (links),  $Nb_2FeB_2$  (mitte) und  $Ta_2FeB_2$  (rechts) im magnetischen Grundzustand

Die Zustandsdichten (engl. Density-of States: DOS) von  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$  (Abbildung 4.46 mitte und rechts) ähneln sich, während die DOS von  $V_2FeB_2$  (Abbildung 4.46, links) zu den anderen beiden Phasen abweichende Charakteristik zeigt. Die Zustandsdichte von  $V_2FeB_2$  ist im Energiebereich von  $-12$  bis  $-8,5$  eV mit Zuständen von Vanadium und Bor präsent, während Zustände von Eisen in diesem Intervall nicht zu erkennen sind. Kleinere Anteile von Eisen zur Gesamtzustandsdichte sind im Energiebereich von  $-8,5$  bis etwa  $-5$  eV vorhanden, die Hauptanteile an der Gesamtzustandsdichte sind wiederum Vanadium und Bor zuzuordnen. Ab dieser Energie ist die unterschiedliche Austauschaufspaltung der beiden Eisen-Atome Fe1 und Fe2 ersichtlich. Für den  $\alpha/\beta$ -Spinkanal, der jeweils im rechten/linken Teil der Zustandsdichtenauftragung gezeigt ist, tragen V, B und Fe1/Fe2 hauptsächlich zur Zustandsdichte im Energiebereich von  $-5$  eV bis etwa  $-2$  eV bei, während der Anteil von Fe2/Fe1 zur Gesamtzustandsdichte geringer ist als der der anderen Elemente. Im Energiebereich des  $\alpha/\beta$ -Spins von  $-2$  eV bis etwa  $-0,5$  eV ist der Anteil von Fe2/Fe1 größer als der der anderen Eisenzustandsdichte. Die Bor-Zustandsdichte nimmt in diesem Bereich deutlich ab und trägt kaum noch im gesamten weiteren Verlauf zur Gesamtzustandsdichte bei, während Vanadium immer noch präsent ist. In der Nähe des Fermi-Niveaus, im Bereich von etwa  $-0,5$  eV bis etwa  $+0,5$  eV wechselt der Anteil der verschiedenen Eisenzustandsdichte erneut im  $\alpha/\beta$ -Spinkanal und Fe1/Fe2 ist wieder die dominierende Eisenspezies. Insbesondere am

---

Fermi-Niveau selbst haben die Metall-Zustandsdichten eine von 0 verschiedene DOS, so dass  $V_2FeB_2$  ein Metall sein sollte. Man erkennt zudem, dass die Fe-Zustände sowie die Vanadium-Zustände und somit die Gesamtzustandsdichte ein lokales Maximum in der Nähe des Fermi-Niveaus aufweisen. Dies deutet auf eine kristallstrukturelle Instabilität hin, da eine mögliche elektronische Instabilität durch Spinpolarisation nicht mehr möglich ist. Die Verbindung liegt spinpolarisiert vor. Dies würde erklären, warum  $V_2FeB_2$  mit diesem Strukturtyp noch nicht werden konnte. Möglicherweise könnte eine kinetisch kontrollierte Synthese für  $V_2FeB_2$  erfolgreich sein. Über dem Fermi-Niveau bei +0,5 eV bis 3 eV sind wieder die anderen Eisenzustände Fe2/Fe1 im  $\alpha/\beta$ -Spinkanal vorhanden, während Vanadium-Zustände überaus deutlich im Bereich von +0,5 eV bis etwa +4 eV zu erkennen sind und fast den Hauptteil der Gesamtzustandsdichte darstellen.

Wie bereits oben erwähnt weichen die Zustandsdichten von  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$  von der Zustandsdichte von  $V_2FeB_2$  ab, aber sie gleichen sich untereinander. Aus diesem Grund werden diese zusammen diskutiert und etwaige Unterschiede gesondert erläutert. Für die Valenzelektronen beginnt der Energiebereich der Zustandsdichte von  $-11$  eV bis  $-8,5$  eV in denen das  $4d$  Element Niob bzw.  $5d$  Element Tantal und das Element Bor besetzte Zustände aufweisen, während Eisen unbeteiligt an der Gesamtzustandsdichte ist. Dem schließt sich eine Lücke in der Zustandsdichte von  $Nb_2FeB_2$  im Bereich von  $-8,5$  eV bis  $-7,5$  eV an, die in  $Ta_2FeB_2$  deutlich kleiner und in  $V_2FeB_2$  so gut wie nicht vorhanden ist. Analog zu  $V_2FeB_2$  existieren im Energiebereich von  $-7,5$  eV bis etwa  $-5$  eV Zustände der Atome Nb bzw. Ta, B und zu einem geringeren Anteil von Fe1 und Fe2. Oberhalb von  $-5$  eV kommt die unterschiedliche Spinpolarisation der beiden Eisenatome zu Tage. Im Fall der partiellen DOS mit  $\alpha/\beta$ -Spin, die rechts/links in den Zustandsdichtenauftragungen gezeigt werden, sind von  $-5$  eV bis  $-1,5$  eV Zustände der Atome Nb bzw. Ta, B sowie Fe1/Fe2 hauptanteilig in der Gesamtzustandsdichte vertreten, während Fe2/Fe1 einen geringeren Teil der DOS auszumachen scheint. Oberhalb von  $-1,5$  eV sind die Bor-Zustände deutlich weniger präsent als unterhalb dieser Energie, während Fe2/Fe1 im  $\alpha/\beta$ -Spinkanal sowie Nb bzw. Ta im Energieintervall  $-1,5$  eV bis  $-0,5$  eV die Hauptanteile der Gesamtzustandsdichte sind. In diesem Intervall ist Fe1/Fe2 weniger vorhanden als im Intervall davor. Dies ändert sich im Energiebereich von  $-0,5$  eV bis ca.  $+0,25$  eV, in dem Fe1/Fe2 und Nb bzw. Ta die Gesamtzustandsdichte dominieren, während Fe2/Fe1 weniger vorhanden sind als im Intervall davor. Am Fermi-Niveau selbst sind endliche Zustände der Atome Niob bzw. Tantal sowie Eisen vorhanden, so dass auch  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$  metallische Eigenschaften aufweisen sollten. Oberhalb von  $+0,25$  eV sind die Minoritätselektronen der Atome Fe2/Fe1 mit mehr Zuständen präsent als die Majoritätselektronen der Atome Fe1/Fe2 und prägen zusammen mit Nb bzw. Ta die Gesamtzustandsdichte bis etwa  $+3$  eV.

Im folgenden Absatz werden die Zustandsdichten von  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$ , die in Abbildung 4.47 gezeigt sind, beschrieben. Da  $Cr_2FeB_2$  ferromagnetisch ist,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  jedoch antiferromagnetisch sind, unterscheidet sich die DOS der Verbindung  $Cr_2FeB_2$  von den beiden anderen. Die Diskussion über die Zustandsdichten beginnt mit der DOS von  $Cr_2FeB_2$ , die in Abbildung 4.47 links gezeigt ist.

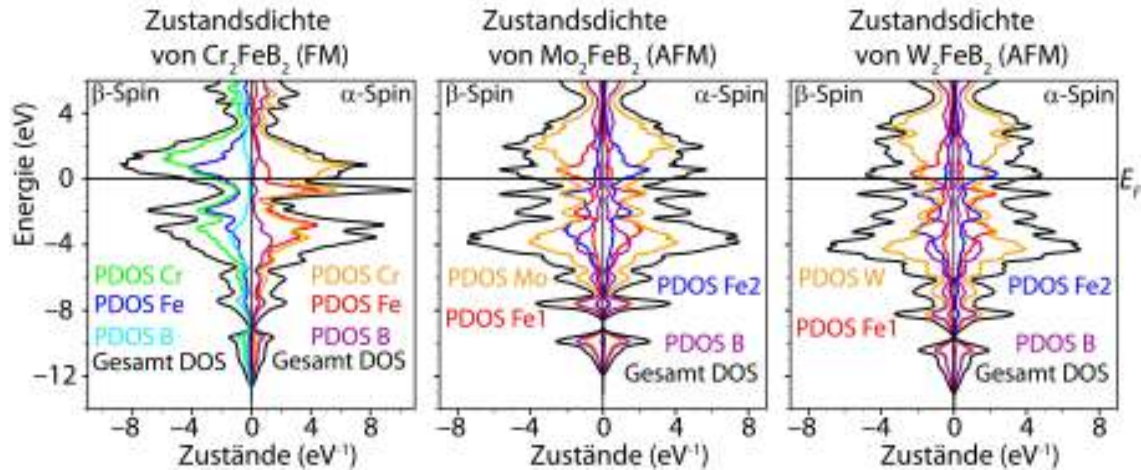


Abbildung 4.47: Auftragungen der Zustandsdichte von  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  (links),  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  (mitte) und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  (rechts) im magnetischen Grundzustand

Erste Valenzzustände sind im Energiebereich von  $-12,5$  eV bis  $-9$  eV vorhanden. In diesem Intervall sind es die Zustände von Cr und B, die den Hauptanteil der DOS ausmachen, während Fe nahezu keine Zustände aufweist. Im nächsten Intervall von  $-9$  eV bis  $-5$  eV tragen die Elemente Cr, B und Fe zur Gesamtzustandsdichte bei. Bei ansteigender Energie ist die Austauschspaltung der Elemente Cr und Fe deutlich sichtbar. Die DOS der Minoritätselektronen mit  $\beta$ -Spin, die im linken Teil gezeigt wird, unterscheidet sich stark von der DOS der  $\alpha$ -Spin-Majoritätselektronen, die im rechten Teil zu sehen ist. Für das Element Bor sind nur marginale Unterschiede für die beiden Spin-Sorten zu erkennen, die vernachlässigt werden können. Für die Majoritätselektronen ( $\alpha$ -Spin) sind Zustände der Atome Fe, Cr und B im Energieintervall von  $-5$  eV bis  $-3$  eV präsent. Die  $3d$  Elemente tragen in diesem Intervall mehr zur Gesamtzustandsdichte als Bor bei. Oberhalb von  $-3$  eV sind nur kaum noch Zustände von Bor vorhanden, während im Energiebereich von  $-3$  eV bis  $-2$  eV Zustände von Cr und Fe besonders die Gesamtzustandsdichte im  $\alpha$ -Spin-Kanal prägen. Von  $-2$  eV bis  $-1$  eV sind nur wenige Zustände der Elemente vorhanden. Im nächsten Energiebereich der Majoritätselektronen von  $-1$  eV bis knapp unterhalb des Fermi-Niveaus sind wiederum deutlich Zustände der  $3d$  Elemente zu beobachten. Oberhalb des Fermi-niveaus sind im Energieintervall von etwa  $+0,1$  eV bis  $+3$  eV sind überwiegend Zustände des Chroms vorhanden, während Fe und B weniger Anteil an der Gesamtzustandsdichte haben.

Die Zustände der Minoritätselektronen zeigen das folgende abweichende Verhalten von dem der Zustände der Majoritätselektronen. Im Energieintervall von  $-5$  eV bis  $-3,5$  eV tragen besonders Zustände des Chroms zur Gesamtzustandsdichte bei, während Eisen und Bor weniger Anteil daran haben. Deutliche Anteile der  $3d$ -Elemente Cr und Fe sind im Energieintervall von  $-3,5$  eV bis  $-0,5$  eV präsent, während B kaum eine Rolle für die Gesamtzustandsdichte spielt. Von  $-0,5$  eV bis  $+3$  eV sind wieder überwiegend Zustände von Cr und Fe zu erkennen. Da die Gesamtzustandsdichte in beiden Spin-

---

Kanälen endlich und von null verschieden ist, sollte  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  metallische Eigenschaften besitzen.

Abschließen wollen wir die Diskussion über die Zustandsdichten mit den DOS von  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$ , die in Abbildung 4.47, mitte bzw. rechts gezeigt sind. aufgrund ihrer Ähnlichkeit werden diese gemeinsam beschrieben. Ab  $-13$  eV bei  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  bzw.  $-12$  eV bei  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  bis  $-9,5$  eV ( $\text{W}_2\text{FeB}_2$ ) bzw.  $-9$  eV ( $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ) sind Zustände der Elemente Bor und Molybdän bzw. Wolfram vorhanden, während Zustände von Eisen nicht zur Gesamtzustandsdichte beitragen. Im Energiebereich von  $-9,5$  eV ( $\text{W}_2\text{FeB}_2$ ) bzw.  $-9$  eV ( $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ) bis  $-7,5$  eV ( $\text{W}_2\text{FeB}_2$ ) bzw.  $-7$  eV ( $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ) sind die Zustände von Mo bzw. W, B und zu einem kleineren Anteil Fe an der Gesamtzustandsdichte beteiligt. Oberhalb des Energiebereichs  $-7,5$  eV für  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  bzw.  $-7$  eV für  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  kommen die Einflüsse der Spinpolarisation der beiden Fe-Ketten mit zueinander entgegengesetztem Spin zum Vorschein. Im Energiebereich von  $-7,5$  eV bis  $-2,5$  eV für  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  bzw.  $-7$  eV bis  $-2,5$  eV für  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  sind im  $\alpha/\beta$ -Spin Kanal Zustände der Atome W bzw. Mo, B und Fe1/Fe2 vorhanden. Oberhalb dieser Energiebereiche tragen die Zustände des Bors kaum an der Gesamtzustandsdichte bei. W bzw. Mo sowie das weitere Eisenatom Fe2/Fe1 sind im Energiebereich für beide Boride von  $-2,5$  eV bis  $-1,5$  eV präsent. Im Energiebereich von  $-1,5$  bis  $-0,5$  eV kehrt sich die Situation abermals um, da in  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  neben Zustände von Mo bzw. W nun wieder Zustände von Fe1/Fe2 besetzt werden. Eine weitere Umkehrung ist im Energiebereich von  $-0,5$  eV bis  $+3$  eV zu erkennen, weil in diesem Bereich sowohl Zustände von Mo bzw. W als Zustände von Fe2/Fe1 auszumachen sind. Oberhalb von  $+3$  eV sind fast nur noch Zustände von Molybdän bzw. Wolfram zu erkennen. aufgrund der endlichen von null verschiedenen DOS sind auch  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  Metalle.

Zusammengefasst ergibt sich folgende Situation für die Zustandsdichten der hier untersuchten  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ -Typ-Boriden. Die Zustandsdichten von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  weichen von den Zustandsdichten ihrer isoelektronischen Analoga  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  bzw.  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  ab.  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  zeigt trotz Spinpolarisation Anzeichen für eine elektronische Instabilität, während  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  als einziges hier gezeigtes  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ -Typ-Borid ferromagnetisch ist. aufgrund ihrer von null verschiedenen endlichen Zustandsdichte sind die hier gezeigten Boride Metalle.

Da sich in  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  der Verlauf der partiellen DOS der Elemente V, Nb, Ta, Cr, Mo und W Ähnlichkeiten mit den partiellen DOS von Fe und B ergeben (vgl. Abbildung 4.46 und Abbildung 4.47), ist davon auszugehen, dass es unter diesen Elementen zu kovalenten Wechselwirkungen kommt. Dieser Vermutung wird in den nächsten Absätzen nachgegangen.

Die atomaren Wechselwirkungen werden mit Hilfe des COHP-Formalismus [46] beschrieben und diskutiert. Da sich die COHP-Auftragungen der einzelnen Wechselwirkungen in den hier vorgestellten Verbindungen ähneln, werden diese als Ganzes betrachtet.

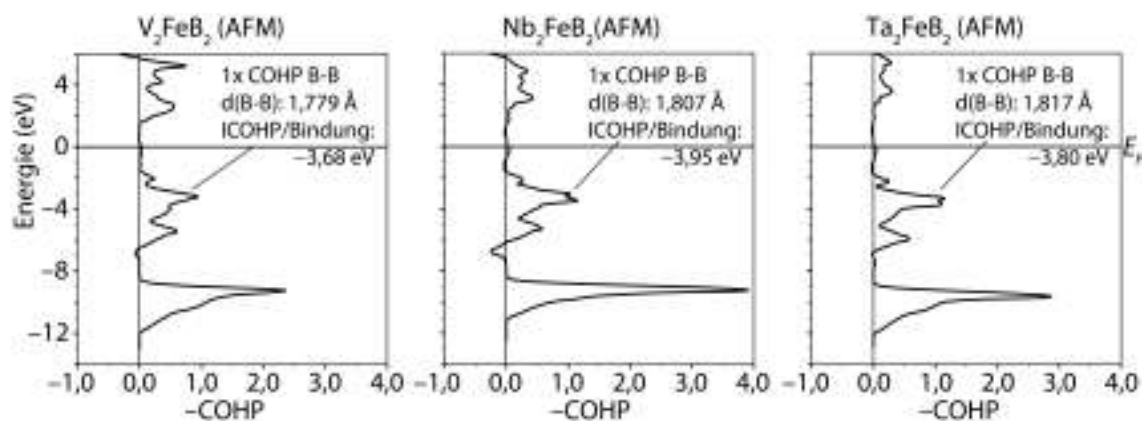


Abbildung 4.48: COHP-Kurven der Bor-Bor-Wechselwirkung in  $V_2FeB_2$  (links),  $Nb_2FeB_2$  (mitte) und  $Ta_2FeB_2$  (rechts) im magnetischen Grundzustand

Die Bor-Bor-Bindung wird als erste erläutert. Für  $V_2FeB_2$  (Abbildung 4.48, links),  $Nb_2FeB_2$  (Abbildung 4.48, mitte) und  $Ta_2FeB_2$  (Abbildung 4.48, rechts) ergibt sich folgendes Bild. Stark bindende Wechselwirkungen sind im Energieintervall von  $-12$  eV bis  $-8,5$  eV vorhanden. Von  $-7,5$  eV bis  $-6,5$  eV sind im Fall von  $V_2FeB_2$  schwach antibindende Wechselwirkungen vorhanden, während im Fall von  $Nb_2FeB_2$  im Bereich von  $-7,5$  eV bis  $-6,0$  eV stärker antibindende Zustände als im Fall davor besetzt sind. Für  $Nb_2FeB_2$  sind keine antibindende Wechselwirkungen vorhanden. Von etwa  $-6,5$  eV ( $V_2FeB_2$ ) bzw.  $-6$  eV ( $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$ ) bis etwa  $-2$  eV sind bindende Zustände besetzt. Von  $-2$  eV bis  $+2$  eV ( $V_2FeB_2$ ) bzw. bis  $+3$  eV ( $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$ ) sind nicht-bindende Wechselwirkungen präsent, so dass das am Fermi-Niveau ebenfalls nicht-bindende Zustände besetzt sind. Dies ist ein Hinweis für eine optimale kovalente Bindung. Die Bindungslänge der Bor-Bor-Wechselwirkung beträgt  $1,779$  Å in  $V_2FeB_2$ ,  $1,807$  Å in  $Nb_2FeB_2$  und für  $Ta_2FeB_2$   $1,817$  Å. Ähnlichkeiten der COHP wie in  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$ ,  $Ta_2FeB_2$  sind für  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  zu erkennen.

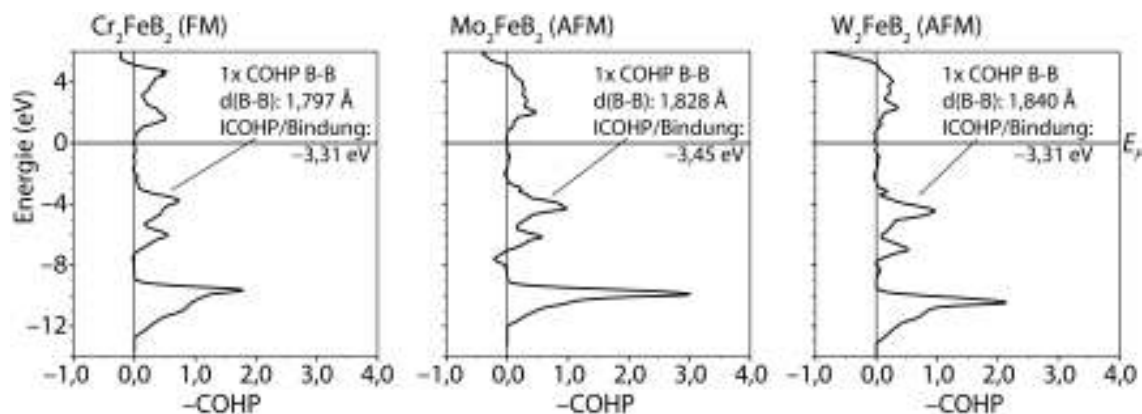


Abbildung 4.49: COHP-Kurven der Bor-Bor-Wechselwirkung in  $Cr_2FeB_2$  (links),  $Mo_2FeB_2$  (mitte) und  $W_2FeB_2$  (rechts) im magnetischen Grundzustand

Die Abbildung 4.49 zeigt die COHP der B-B-Wechselwirkung in  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  (links),  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  (mitte) und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  (rechts). Auch in diesem Fall ähneln sich die Kurven, so dass diese gemeinsam analysiert werden. Die bindenden Wechselwirkungen beginnen bei  $-13$  eV in den Fällen  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  bzw.  $-12$  eV für  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und sind in etwa bis  $-9$  eV zu erkennen. Im Energieintervall von  $-8$  eV bis  $-7$  eV sind antibindende Zustände in  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  besetzt, die ebenfalls in  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  vorhanden sind. Für  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  hingegen sind nicht-bindende Wechselwirkungen in diesem Intervall präsent. Von  $-7$  eV bis  $-2$  eV sind bindende Zustände besetzt. Der Energiebereich  $-2$  eV bis  $+1$  eV enthält nur nicht-bindende Wechselwirkungen, so dass die  $-\text{COHP}$  am Fermi-Niveau ebenfalls null ist und dies eine optimale kovalente Bindungssituation darstellt, wie wir sie schon in  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  vorgefunden haben. Die Kerne der Boratome haben, wie schon oben erwähnt, einen Abstand von  $1,797$  Å in  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $1,828$  Å in  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und in  $\text{W}_2\text{FeB}_2$   $1,840$  Å zueinander.

Bor bildet in diesem Strukturtyp auch zu den Metallen T ( $T = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) und zu Fe Bindungen aus. Beide Bindungstypen ähneln sich von  $-14$  eV bis knapp unter dem Fermi-Niveau wie die COHP-Auftragungen in Abbildung 4.50 und Abbildung 4.51 zeigen. Zunächst schauen wir uns die B-T-Bindungen an. Beginnen wir mit den B-V-, B-Nb- und B-Ta-Wechselwirkungen, die sich untereinander stark ähneln. Bindende Zustände sind von  $-12$  eV in den Fällen  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  bzw.  $-11$  eV im Fall  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  bis  $-8,5$  eV auszumachen. Von  $-8,5$  eV ( $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ ) bzw.  $-8$  eV bis etwa  $+2,5$  eV sind bindende Wechselwirkungen für die B-V, B-Nb und B-Ta Bindungen vorhanden. Am Fermi-Niveau selbst sind bindende Zustände besetzt, im Fall der B-V-Bindung ein lokales Maximum der  $-\text{COHP}$ , was auf eine Instabilität dieser Bindung deutet. Oberhalb von  $+2,5$  eV sind antibindende Zustände bis mindestens  $+6$  eV zu sehen.

Die nächsten Bindungen, die wir betrachten, sind die Fe-B-Wechselwirkungen in  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ , die untereinander Ähnlichkeiten aufweisen wie Abbildung 4.50 zeigt. Von  $-12$  eV für die Verbindungen  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  bzw.  $-11$  eV für  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  bis  $-8,5$  eV zeigen die  $-\text{COHP}$ -Auftragungen bindende Zustände. Im nächsten Energiebereich  $-8,5$  eV in den Fällen  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  bzw.  $-8$  eV im Fall von  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  bis etwa  $-0,5$  eV sind wieder bindende Wechselwirkungen präsent. Anschließend sind antibindende Zustände zu erkennen, die im Intervall von  $-0,5$  eV bis  $+2,5$  ( $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ) bzw.  $+4$  eV ( $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ ) bzw.  $+4,5$  eV ( $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ ) verlaufen, so dass am Fermi-Niveau ebenfalls antibindende Wechselwirkungen vorhanden sind. Für  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  ist sogar ein lokales Maximum der antibindenden Zustände der Fe-B-Bindung am Fermi-Niveau besetzt, ein Zeichen für eine deutlich instabile Bindungssituation in dieser Wechselwirkung.

Abbildung 4.51 zeigt die  $-\text{COHP}$ -Auftragungen der B-T ( $T = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) und Fe-B-Bindungen, die wir im folgenden Absatz diskutieren wollen. Die B-Cr-, B-Mo- und B-W-Wechselwirkungen ähneln den B-V-, B-Nb- und B-Ta-Bindungen, die in Abbildung 4.50 gezeigt wurden. Von  $-12,5$  eV in den Fällen  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  bzw.  $-12$  eV im Fall

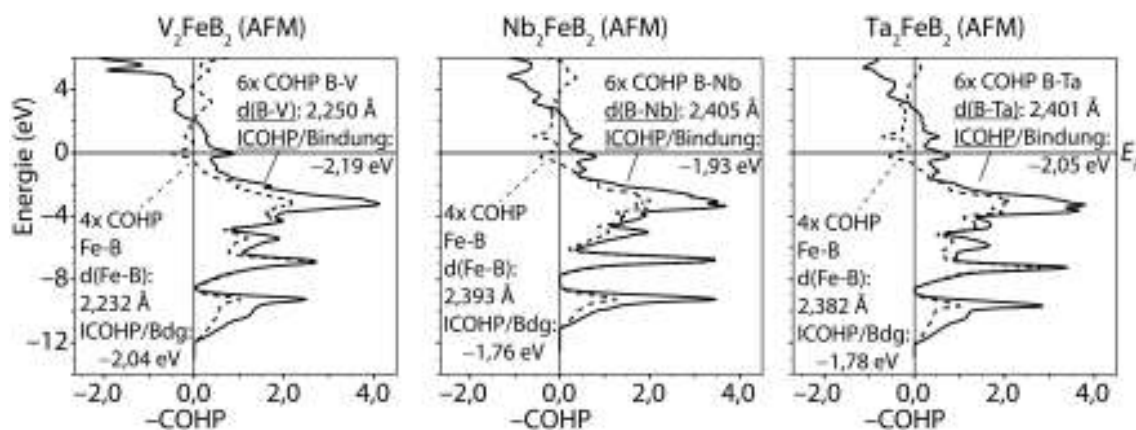


Abbildung 4.50: COHP-Kurven der Bor-T- und Eisen-Bor-Wechselwirkung in  $V_2FeB_2$  (links),  $Nb_2FeB_2$  (mitte) und  $Ta_2FeB_2$  (rechts) im magnetischen Grundzustand

$Mo_2FeB_2$  bis  $-9$  eV sind bindende Wechselwirkungen zu erkennen. Weitere bindende Zustände sind von etwa  $-9$  eV ( $Cr_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$ ) bzw.  $-8,5$  eV ( $Cr_2FeB_2$ ) bis etwa  $+1,5$  eV präsent. Oberhalb von  $+1,5$  eV sind antibindende Zustände bis mindestens  $+6$  eV auszumachen.

Die Fe-B-Wechselwirkungen der Verbindungen  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  sind ebenfalls aufgrund ihrer Ähnlichkeit zur B-T-Bindungen ( $T = Cr, Mo, W$ ) in Abbildung 4.51 als  $-COHP$  aufgetragen. Bindende Zustände von  $-12,5$  eV für die Verbindungen  $Cr_2FeB_2$  und  $Mo_2FeB_2$  bzw.  $-12$  eV für  $Mo_2FeB_2$  bis  $-9$  eV machen den ausschließlichen Teil der Wechselwirkungen aus. Im nächsten Energiebereich, der von  $-9$  eV in den Fällen  $Cr_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$  bzw.  $-8,5$  eV im Fall von  $Mo_2FeB_2$  bis  $-1$  eV verläuft, sind wieder bindende Wechselwirkungen zu erkennen. Antibindende Bindung ist im Energieintervall von  $-1$  eV bis  $0$  eV vorhanden, so dass das Fermi-Niveau nicht-bindende Zustände aufweist. Im Gegensatz zu den Fe-B-Wechselwirkungen der Verbindungen  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$ , herrscht für  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  eine optimale kovalente Bindungssituation vor. Für  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  sind oberhalb des Fermi-Niveaus im Bereich von  $+0,1$  eV bis etwa  $+2,5$  eV weitere antibindende Zustände vorhanden, während in  $Cr_2FeB_2$  bindende Zustände von im Intervall  $+1$  eV bis  $+4$  eV ersichtlich sind.

Die Ähnlichkeiten der  $-COHP$ -Auftragungen der Fe-B sowie der B-T-Bindungen ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) kommt vermutlich daher, dass die Abstände der Atome relativ ähnlich sind. In  $V_2FeB_2$  sind die Bindungslängen B-T und Fe-B  $2,250$  Å und  $2,232$  Å, in  $Nb_2FeB_2$   $2,405$  Å und  $2,393$  Å und in  $Ta_2FeB_2$   $2,401$  Å und  $2,382$  Å. Für die Verbindung  $Cr_2FeB_2$  werden die B-T und Fe-B-Bindungslängen mit  $2,185$  Å und  $2,192$  Å gefunden, während sie in  $Mo_2FeB_2$   $2,330$  Å und  $2,332$  Å und in  $W_2FeB_2$   $2,335$  Å und  $2,331$  Å betragen.

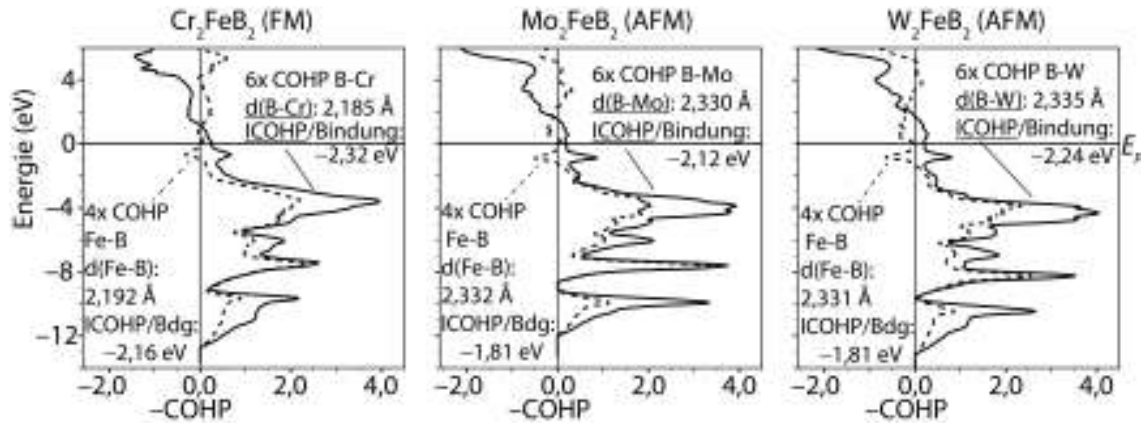


Abbildung 4.51: COHP-Kurven der Bor-T- und Eisen-Bor-Wechselwirkung in  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  (links),  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  (mitte) und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  (rechts) im magnetischen Grundzustand

Die letzten Bindungen, die wir im Detail betrachten, sind die Fe-T-Bindungen ( $T = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ). Abbildung 4.52 zeigt die Fe-V- (links), Fe-Nb- (mitte) und die Fe-Ta-Bindung (rechts). Für diese Bindungen sind im Energieintervall von  $-12 \text{ eV}$  in den Fällen  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  bzw.  $-11 \text{ eV}$  im Fall von  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  bis  $-9 \text{ eV}$  bindende Zustände vorhanden. Von  $-9 \text{ eV}$  ( $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ) bzw.  $-8 \text{ eV}$  ( $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ ) bzw.  $-8 \text{ eV}$  bis  $-0,1 \text{ eV}$  für  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  bzw.  $+0,5 \text{ eV}$  für  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  sind ebenfalls bindende Wechselwirkungen vorhanden. Nicht-bindende Zustände sind am Fermi-Niveau von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  zu erkennen, während die  $-\text{COHP}$  der Fe-Nb-Bindung von  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  leicht bindende Wechselwirkungen zeigt. Antibindende Wechselwirkungen sind in den Fe-T-Bindungen von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  im Energiebereich über  $+0,5 \text{ eV}$  auszumachen.

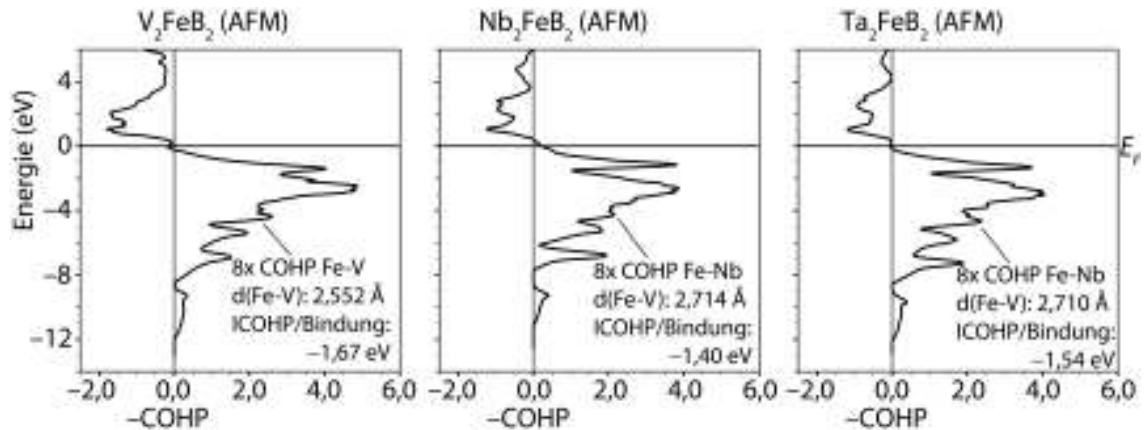


Abbildung 4.52: COHP-Kurven der Eisen-T-Wechselwirkung in  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  (links),  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  (mitte) und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  (rechts) im magnetischen Grundzustand

Für die Fe-T Bindung in  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$ , die in Abbildung 4.53 mitte bzw. rechts gezeigt werden, ergibt sich ein ähnliches Bild wie oben beschrieben. Der Energiebereich

–13 eV im Fall von  $W_2FeB_2$  bzw. –12 eV im Fall von  $Mo_2FeB_2$  bis etwa –9,5 eV zeigt anhand der –COHP-Auftragungen bindende Wechselwirkungen. Weitere bindende Zustände werden im Energieintervall –8,5 eV bis –0,5 eV im Fall von  $Mo_2FeB_2$  bzw. –9,5 eV bis –1 eV im Fall von  $W_2FeB_2$  beobachtet. Unmittelbar nach –0,5 eV ( $Mo_2FeB_2$ ) bzw. –1 eV ( $Mo_2FeB_2$ ) sind bis +5,5 eV antibindende Wechselwirkungen vorhanden, so dass das Fermi-Niveau selbst leicht antibindende Zustände enthält. Von diesen Beobachtungen abweichend, sind die Wechselwirkungen in der Fe-Cr-Bindung in  $Cr_2FeB_2$ , deren –COHP in Abbildung 4.53 links gezeigt werden. Für diese Bindung ist die Auswirkung der Spinpolarisation sichtbar, da sowohl Fe als auch Cr zueinander parallel stehende magnetische Momente haben. Die –COHP-Auftragung der Majoritätselektronen mit  $\alpha$ -Spin wird als erste diskutiert. Bindende Wechselwirkungen sind im Energieintervall von –12,5 eV bis –9 eV zu erkennen. Bindende Zustände sind weiterhin im Energiebereich von –9 eV bis –1,5 eV präsent. Dem schließen sich antibindende Wechselwirkungen von –1,5 eV bis mindestens +6 eV an, so dass am Fermi-Niveau antibindende Zustände existieren. Allerdings ist an diesem energetischen Bereich ein lokales Minimum der antibindenden Wechselwirkungen sichtbar, so dass die elektronische Stabilität noch gewährleistet ist. Für die Minoritätselektronen mit  $\beta$ -Spin ist bis zur Energie –7 eV ein zu den Majoritätselektronen identischer Verlauf zur –COHP zu sehen. Erst über –7 eV sind Differenzen in den Verläufen der  $\alpha$ -Spin-COHP und  $\beta$ -Spin-COHP zu erkennen. Der bindende Energiebereich erstreckt sich von –12,5 bis –9 eV und anschließend von –9 eV bis 0 eV, so dass das eine optimale kovalente Bindungssituation für die hauptsächlich an den Bindungen teilnehmenden Minoritätselektronen existiert. Antibindende Zustände beginnen knapp über dem Fermi-Niveau und reichen bis mindestens +6 eV.

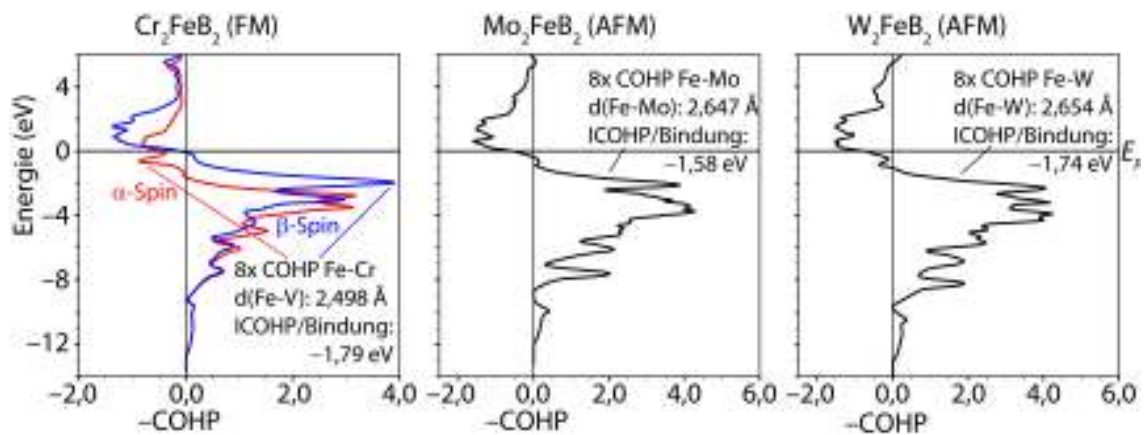


Abbildung 4.53: COHP-Kurven der Eisen-T-Wechselwirkung in  $Cr_2FeB_2$  (links),  $Mo_2FeB_2$  (mitte) und  $W_2FeB_2$  (rechts) im magnetischen Grundzustand

Die Bindungslängen der Fe-T-Bindungen variieren untereinander. Die kürzeste Bindung ist die Fe-Cr-Wechselwirkung in  $Cr_2FeB_2$  mit 2,400 Å, während in  $V_2FeB_2$  die Fe-V-Bindung 2,552 Å beträgt. Untereinander ähnliche Bindungslängen besitzen die Fe-T-Bindungen in  $Mo_2FeB_2$  und in  $W_2FeB_2$ . Die Fe-Mo-Bindung ist 2,647 Å lang und die Fe-W-Bindung 2,654 Å. Die Fe-T-Bindungen in  $Nb_2FeB_2$  und in  $Ta_2FeB_2$  sind die

---

längsten unter den sechs Boriden und ähneln sich untereinander. Die Länge der Fe-Nb-Wechselwirkung beträgt 2,714 Å und die der Fe-Ta-Bindung 2,710 Å.

Im nächsten Absatz wollen wir die ICOHP-Werte aller Bindungen betrachten und analysieren, welche Bindung zu welchen Anteilen zum Zusammenhalt des Festkörpers beitragen.

Die integrierten COHP-Werte (ICOHP) geben die Stärke der kovalenten Bindung wieder. Die stärkste kovalente Bor-Bor-Wechselwirkung (ICOHP pro Bindung) (siehe Abbildung 4.48 und Abbildung 4.49) ist mit  $-3,95$  eV in  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  zu beobachten. Es folgen  $-3,80$  eV für  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ ,  $-3,68$  eV in  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und in  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$   $-3,45$  eV. Die schwächste kovalente Bor-Bor-Bindung unter den hier gezeigten  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ -Typ-Boriden ist in  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  mit  $-3,31$  eV zu finden. Die Bor-Bor-Bindungen sind in  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  nicht nur länger, sondern zeigen auch eine schwächere kovalente Wechselwirkung als ihre Analoga  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ . Auffällig ist zudem, dass die ICOHP der Bor-Bor-Bindung bei den Verbindungen mit  $4d$ -Metallen  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  größer ist als ihrer  $3d$ - und  $5d$ -Analoga sind.

aufgrund der ähnlichen Bindungslängen und  $-\text{COHP}$ -Auftragungen für die B-T- und Fe-B-Bindungen sind daher auch ähnliche ICOHP-Werte für die diese Bindungen zu erwarten. In der Tat sind die ICOHP-Werte pro Bindungen für die B-T-Bindung und Fe-B-Bindung in  $\text{V}_2\text{FeB}_2$   $-2,19$  eV bzw.  $-2,04$  eV, während sie für  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$   $-1,93$  eV bzw.  $-1,76$  eV betragen. Für die Verbindung mit dem  $5d$ -Metall Tantal  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  sind die Abweichungen der Werte voneinander etwas größer, da die ICOHP pro Bindung  $-2,05$  eV bzw.  $-1,78$  eV sind.

Für  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  werden als ICOHP pro Bindung  $-2,32$  eV für die B-T-Bindung gefunden, während die Fe-B-Bindung einen ICOHP pro Bindung von  $-2,16$  eV besitzt. In  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  sind die ICOHP-Werte  $-2,12$  eV bzw.  $-1,81$  eV und die größte Abweichung der ICOHP-Werte pro Bindung voneinander wird für das  $5d$  Metallborid  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  gefunden, da diese  $-2,24$  eV bzw.  $-1,81$  eV betragen. Dennoch ist trotz der teilweise unterschiedlichen ICOHP-Werte die Ähnlichkeiten der Bindungen markant. Die kürzeste und stärkste B-T- und Fe-B-Bindung ist demnach in  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  zu finden, während  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  die schwächsten B-T- und Fe-B-Bindungen enthält. Dieses Bindungsverhalten erklärt, warum in  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  die schwächsten Bor-Bor-Bindungen beobachtet werden, während  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  die stärksten Bor-Bor-Bindungen enthält. Im Fall von  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  ist mehr Elektronendichte in den B-Cr- und Fe-B-Bindungen vorhanden als für die ähnlichen Bindungen in  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ . Für den Fall  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  ist es umgekehrt. Hier ist mehr Elektronendichte in den B-B-Bindungen als in  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  vorhanden. Dieser Befund lässt sich auch auf die anderen  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ -Typ-Boride ausweiten. In den Boriden mit Gruppe 5 Metallen (V, Nb, Ta) ist die B-B-Bindung stärker als in den Boriden mit Gruppe 6 Metallen (Cr, Mo, W). Umgekehrt sind die B-T- und Fe-B-Bindungen bei  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  stärker als bei  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ .

Als letztes werden die metallischen Fe-T-Bindungen analysiert. Den größten ICOHP-Wert pro Bindung mit  $-1,79$  eV wird in  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  gefunden. Es folgen die Fe-W-Bindungen in  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  mit einem ICOHP-Wert pro Bindung von  $-1,74$  eV. Anschließend die Fe-V-Bindung mit einem ICOHP-Wert von  $-1,67$  eV. Die Fe-Mo und Fe-Ta ähneln sich in Sachen ICOHP pro Bindung mit  $-1,58$  eV bzw.  $-1,54$  eV. Die schwächste heterogene Metall-Metall-Bindung ist in  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  mit einem ICOHP-Wert von  $-1,40$  eV vorhanden. Die T-T-Bindungen zeigen einen deutlich metallischen Charakter, da die ICOHP-Werte relativ klein sind (ICOHP pro Bindung  $\approx -1$  eV) und die  $-\text{COHP}$  am Fermi-Niveau im bindenden Bereich liegt.

Werden nun die ICOHP-Werte der Bindungen pro Zelle summiert ergibt sich das Bild, dass in Abbildung 4.54 gezeigt wird.

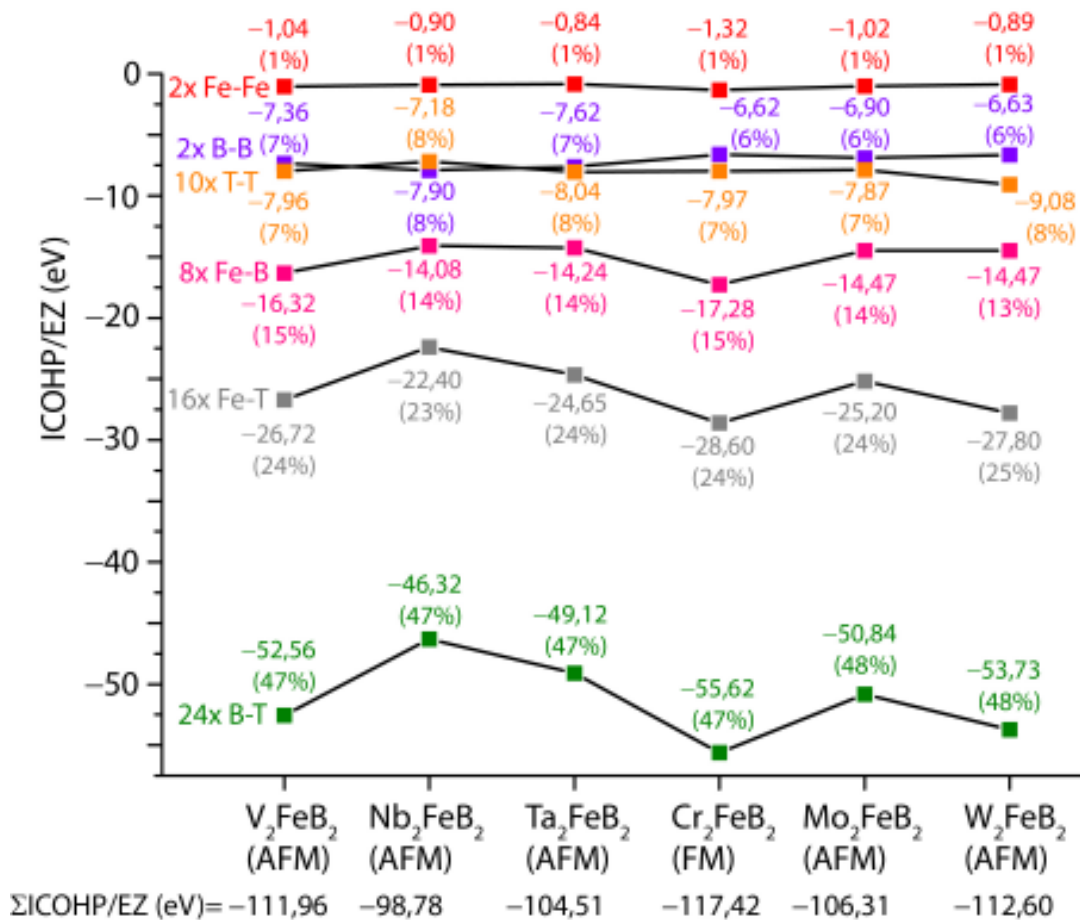


Abbildung 4.54: Auftragungen der ICOHP/EZ-Werte ausgewählter Bindungen für  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) im magnetischen Grundzustand

Zunächst wollen wir uns die Gesamtsumme der ICOHP pro Elementarzelle ( $\Sigma\text{ICOHP}/\text{EZ}$ ) der oben vorgestellten Bindungen ansehen. Für  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  beträgt diese  $-111,96$  eV, während  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  deutlich weniger  $\Sigma\text{ICOHP}/\text{EZ}$  mit  $-98,78$  eV besitzt.

In  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  ist die Gesamtsumme mit  $-104,51$  eV zwischen den Werten von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ . Die höchste Gesamtsumme ist bei  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  mit  $-117,42$  eV zu finden.  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  hat ein  $\Sigma\text{ICOHP}/\text{EZ}$  von  $-106,31$  eV. Die zweithöchste Gesamtsumme der ICOHP bei  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  ist  $-112,60$  eV.

Die Reihenfolge  $\Sigma\text{ICOHP}/\text{EZ}(\text{Cr}_2\text{FeB}_2) > \Sigma\text{ICOHP}/\text{EZ}(\text{W}_2\text{FeB}_2)$

$> \Sigma\text{ICOHP}/\text{EZ}(\text{V}_2\text{FeB}_2) > \Sigma\text{ICOHP}/\text{EZ}(\text{Mo}_2\text{FeB}_2) > \Sigma\text{ICOHP}/\text{EZ}(\text{Ta}_2\text{FeB}_2)$

$> \Sigma\text{ICOHP}/\text{EZ}(\text{Nb}_2\text{FeB}_2)$  lässt sich wie folgt erklären. Die Volumina von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  sind deutlich kleiner als von  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  bzw.  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ , so dass die Bindungslängen kürzer sind und daher die Orbitale besser überlappen als bei den  $4d$ - und  $5d$ -Metallboriden. Aus einem ähnlichen Grund sind die  $\Sigma\text{ICOHP}/\text{EZ}$ -Werte der Boride  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  energetisch tiefer als bei  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ , da  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  bzw.  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  ähnliche Volumina haben, jedoch ist die Elektronenanzahl in den  $5d$ -Metallboriden größer und somit auch die Elektrodichte, die für die kovalente Bindung genutzt werden kann. Aus dem gleichen Grund gilt auch  $\Sigma\text{ICOHP}/\text{EZ}(\text{Gruppe 5-Metallborid}) < \Sigma\text{ICOHP}/\text{EZ}(\text{Gruppe 6-Metallborid})$ . Diese drei Befunde erklären die Reihenfolge der  $\Sigma\text{ICOHP}/\text{EZ}$ -Werte, die oben gezeigt wurde. Im nächsten Absatz schauen wir uns die einzelnen Bindungsbeiträge genauer an.

Die Eisen-Eisen-Bindungen in den Verbindungen  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  zeigen ICOHP-Werte pro Elementarzelle (ICOHP/EZ) von  $-1,04$  eV,  $-0,90$  eV bzw.  $-0,84$  eV. Für  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ , und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  betragen die ICOHP/EZ  $-1,32$  eV,  $-1,02$  eV bzw.  $-0,89$  eV. Die Fe-Fe-Bindungen haben somit einen Anteil von  $\approx 1\%$  an der gesamten Kovalezenz für alle hier gezeigten Verbindungen. Insgesamt sind pro Elementarzelle (EZ) zwei Fe-Fe-Bindungen vorhanden.

Einen geringfügig höheren Anteil an der Gesamtsumme haben die Bor-Bor-Wechselwirkungen. Die zwei B-B-Bindungen pro EZ in  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  haben einen ICOHP/EZ von  $-7,36$  eV und in  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  ist dieser Wert  $-7,90$  eV. In  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  ist der ICOHP-Wert/EZ für diese Bindung  $-7,62$  eV. Wie schon oben beschrieben, sind die B-B-Bindungen in  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  deutlich schwächer als in  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ . Die ICOHP/EZ betragen  $-6,62$  eV in  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $-6,90$  eV in  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  und  $-6,63$  eV in  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ . Der Anteil an der Gesamtsumme beträgt bei  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2 \approx 6\%$ , bei  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2 \approx 7\%$  und in  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2 \approx 8\%$  ist.

Einen ähnlichen Anteil zur Gesamtsumme der ICOHP wie die Bor-Bor-Wechselwirkungen haben die metallischen T-T-Bindungen, von denen es zehn pro EZ gibt. Die V-V-Bindungen zeigen einen ICOHP/EZ-Wert von  $-7,96$  eV, während die Nb-Nb-Bindungen deutlich schwächer sind und einen ICOHP/EZ-Wert von  $-7,18$  eV haben. Die Ta-Ta-Bindungen sind mit einem ICOHP/EZ-Wert von  $-8,04$  eV stärker als die Metall-Metall-Bindung zuvor. Für die Cr-Cr-Bindungen wird ein ICOHP/EZ-Wert von  $-7,97$  eV gefunden. Etwas schwächer sind die Mo-Mo-Bindungen mit einem ICOHP/EZ-Wert von  $-7,87$  eV. Die stärksten T-T-Bindungen sind die W-W-Bindungen

---

mit einem

ICOHP/EZ-Wert von  $-9,08$  eV. Der Anteil an der Gesamtsumme beträgt  $\approx 7\%$  für  $V_2FeB_2$ ,  $Cr_2FeB_2$  und  $Mo_2FeB_2$ , während für  $Nb_2FeB_2$ ,  $Ta_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  der Anteil  $\approx 8\%$ .

Die nächsten Wechselwirkungen, Fe-B, haben einen deutlich höheren Anteil an der Gesamtsumme als die vorher beschriebenen Bindungen. Der ICOHP/EZ-Wert von  $-16,32$  eV der Fe-B-Bindung in  $V_2FeB_2$  entspricht  $\approx 15\%$  der Gesamtsumme. In  $V_2FeB_2$  ist der ICOHP/EZ-Wert  $-14,08$  eV und somit  $\approx 14\%$  der  $\Sigma$ ICOHP/EZ. Für  $Ta_2FeB_2$  beträgt der Anteil ebenfalls  $\approx 14\%$  mit einem ICOHP-Wert von  $-14,24$  eV für die Fe-B-Bindung.  $-17,28$  eV beträgt der ICOHP/EZ6-Wert in  $Cr_2FeB_2$  und macht somit einen Anteil von  $\approx 15\%$  aus. Für  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  wird ein numerisch ähnlicher ICOHP/EZ-Wert von  $-14,47$  eV und leicht abweichende Anteile an der Gesamtsumme mit  $\approx 14\%$  bzw.  $\approx 13\%$  beobachtet. Die Anzahl der Fe-B-Bindungen pro EZ beträgt acht.

aufgrund ihrer hohen Anzahl von sechzehn Bindungen pro Elementarzelle und ihrer relativ hohen ICOHP-Werte ( $\geq -1,40$  eV pro Bindung) haben die Fe-T-Bindung den zweithöchsten Anteil an die Gesamtsumme der ICOHP. Mit einem ICOHP-Wert pro EZ von  $-26,72$  eV wird für die Fe-V-Bindungen ein Anteil von  $\approx 24\%$  der Gesamtsumme der ICOHP in  $V_2FeB_2$  erreicht. In  $Nb_2FeB_2$  beträgt der Anteil  $23\%$  mit einem ICOHP-Wert pro EZ von  $-22,40$  eV für die Fe-Nb-Bindungen. Für die Fe-Ta-Bindungen in  $Ta_2FeB_2$  wird ein ICOHP-Wert pro EZ von  $-24,65$  eV gefunden. Der Anteil zur Gesamtsumme beträgt  $\approx 24\%$ . Die ICOHP pro EZ der Fe-Cr-Bindungen machen  $\approx 24\%$  der Gesamtsumme aus mit einer Energie von  $-28,60$  eV. Die Fe-Mo-Bindungen haben einen ICOHP/EZ von  $-25,20$  eV, das einen Anteil von  $\approx 24\%$  der  $\Sigma$ ICOHP/EZ macht. In  $W_2FeB_2$  haben die Fe-W-Bindungen einen Anteil von  $\approx 25\%$  der Gesamtsumme der ICOHP, während die ICOHP/EZ  $-27,80$  eV sind.

Die letzten Bindungen, die wir betrachten, sind die B-T-Bindungen. Mit 24 Bindungen pro EZ werden hier die meisten Bindungen pro EZ realisiert. Die B-V-Bindungen besitzen ein ICOHP/EZ von  $-52,56$  eV, das einen Anteil von  $\approx 47\%$  und damit den höchsten Anteil an der Gesamtsumme ausmacht. Die B-Nb-Bindungen haben ebenfalls einen Anteil von  $\approx 47\%$  mit einem ICOHP/EZ von  $-46,32$  eV. In  $Ta_2FeB_2$  ist der ICOHP/EZ für die Bor-Tantal-Bindung  $-49,12$  eV. Der Anteil liegt somit bei ebenfalls  $\approx 47\%$ .  $-55,62$  eV beträgt der ICOHP/EZ für die B-Cr-Wechselwirkung, was einem Anteil an der  $\Sigma$ ICOHP/EZ von  $\approx 47\%$  entspricht. Die B-Mo-Bindung trägt zu  $\approx 48\%$  zur Gesamtsumme bei, da für den ICOHP/EZ  $-50,84$  eV gefunden werden. Die B-W-Bindungen sind mit einem ICOHP/EZ von  $-53,73$  eV zu  $\approx 48\%$  an der Gesamtsumme der ICOHP der Elementarzelle beteiligt.

Zusammengefasst, trägt die Fe-Fe-Bindung in den Verbindungen  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$ ,  $Ta_2FeB_2$ ,  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  nur zu  $\approx 1\%$  an der Gesamtsumme der ICOHP bei. Ebenfalls nur zu geringen Anteilen von etwa  $6-8\%$  tragen die B-B- und

---

die T-T-Bindungen zur ICOHP-Gesamtsumme bei. Wesentlich größeren Einfluss auf die Gesamtsumme wird den Fe-B-Bindungen zugesprochen, da hier Anteile von etwa 13-15% gefunden werden. Noch wichtiger sind die Beiträge der Fe-T-Bindungen, da hier die Anteile etwa 23-25% betragen. Den wichtigsten Anteil zur Gesamtsumme haben die B-T-Bindungen, deren relativer Anteil zu etwa 47-48% besteht. Die Struktur lässt sich so als ein Netzwerk aus B-T-Bindungen, Fe-B-Bindungen und Fe-T-Bindungen verstehen, in denen die Fe-Ketten und Bor-Hanteln nur einen geringen Einfluss auf den strukturellen Zusammenhalt haben. Werden nun nur die wichtigen Beiträge größer als 10% zum Zusammenhalt, die Fe-B-, Fe-T- und B-T-Bindungen, betrachtet und deren ICOHP-Summe gebildet, so wird von ICOHP pro Formeleinheit (ICOHP/FE) gesprochen. Die Größe wird uns bei der Beschreibung der Elastizität, die im nächsten Abschnitt folgt, von großem Nutzen sein.

#### 4.2.4 Elastische Eigenschaften der Boride

##### $T_2FeB_2$ (T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W)

In diesem Abschnitt werden die elastischen Größen Kompressionsmodul, Schubmodul, Elastizitätsmodul, Poisson-Zahl und Pugh-Verhältnis der  $T_2FeB_2$ -Phasen (T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) besprochen. Im darauffolgenden Abschnitt wird der Kompressionsmodul der VRH-Näherung mit dem Kompressionsmodul aus der Anpassung an die Murnaghan-Gleichung verglichen. Im übernächsten Unterabschnitt werden wir den Einfluss der kovalenten Bindung ICOHP/FE und der elektronischen Beschaffenheit auf den Kompressionsmodul und Schubmodul untersuchen.

#### Einfluss der chemischen Bindung und elektronischen Struktur auf die isotrope Elastizität

Der Einfluss der chemischen Bindung und der Zustandsdichte auf die elastischen Moduln wird anhand der ICOHP-Werte des vorigen Abschnitts untersucht. Zuerst werden der Kompressions- und Schubmoduln der energetisch stabilsten Modelle, die wir im vorigen Abschnitt diskutiert haben, mit ICOHP pro Formeleinheit (ICOHP/FE) aufgetragen. Abbildung 4.55 zeigt diese Auftragungen.

Der Kompressionsmodul  $B$  von  $V_2FeB_2$  beträgt 260 GPa und sinkt auf 244 GPa bei  $Nb_2FeB_2$ .  $B$  nimmt dann zu auf 265 GPa bei  $Ta_2FeB_2$  und steigt für  $Cr_2FeB_2$  auf 286 GPa weiter an. Eine kleine Abnahme auf 283 GPa wird für den Kompressionsmodul von  $Mo_2FeB_2$  beobachtet mit einem Anstieg auf 313 GPa für  $W_2FeB_2$ .

Bei dem Schubmodul  $G$  ergibt sich folgendes Bild: Für  $V_2FeB_2$  beträgt  $G$  182 GPa.  $G$  nimmt ab auf 156 GPa für  $Nb_2FeB_2$  und steigt auf 168 GPa für  $Ta_2FeB_2$ . Bei  $Cr_2FeB_2$

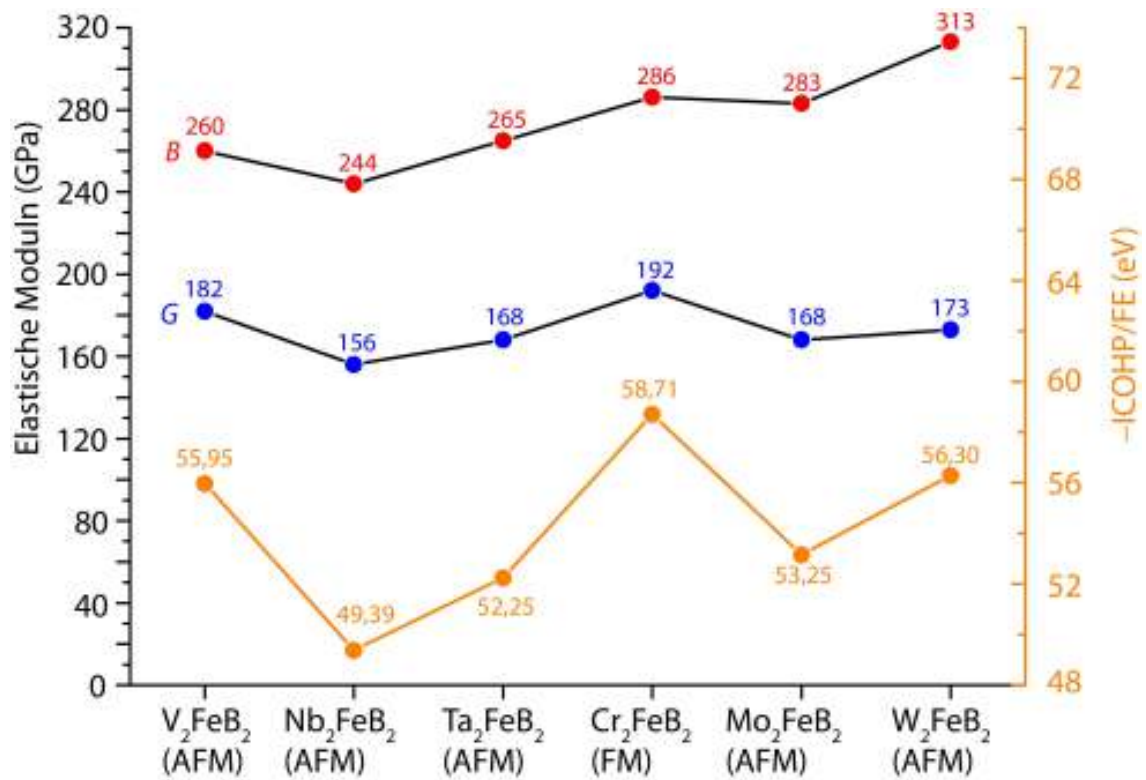


Abbildung 4.55: Auftragungen des Kompressionsmoduls (rot) und des Schubmoduls (blau) sowie der ICOHP/FE-Werte (gelb) ausgewählter Bindungen für  $T_2FeB_2$  ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) im magnetischen Grundzustand

---

ist ein Anstieg des Schubmoduls auf 192 GPa festzustellen.  $G$  nimmt dann für  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  auf 168 GPa ab und steigt leicht für  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  auf 173 GPa.

–ICOHP/FE von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  ist 55,98 eV und fällt für  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  auf das Minimum von 49,39 eV. Anschließend steigt dieser Wert für  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  auf 52,54 eV und erreicht das Maximum für  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  mit 58,59 eV. Für  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  fällt der Wert auf 53,16 eV ab, um schließlich für  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  auf 56,30 eV zu steigen. Wenn wir den Verlauf der –ICOHP/FE-Auftragung mit dem des Schubmoduls vergleichen, so ist der Verlauf qualitativ fast identisch. Insbesondere das Minimum des Schubmoduls wird für  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  beobachtet, während das Maximum des Schubmoduls für  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  beobachtet wird. Der Vergleich des Verlaufs des Kompressionsmoduls mit dem der –ICOHP/FE zeigt für die Verbindungen  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  einen ähnlichen Trend. Der Kompressionsmodul für  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  ist allerdings höher als –ICOHP/FE vermuten lässt. Nichtsdestotrotz sind folgende Annahmen möglich:  $\Delta B \sim \Delta\text{–ICOHP/EZ}$  und  $\Delta G \sim \Delta\text{–ICOHP/EZ}$ , da die drei Verläufe qualitativ übereinstimmen.

Der Einfluss des Magnetismus und der elektronischen Struktur der Verbindungen auf die elastischen Eigenschaften wird mit Hilfe der Modelle NM, FM, AFM, nFM und nAFM untersucht. nFM und nAFM haben die selben Gitterparameter und Atompositionen wie FM bzw. AFM, nur sind diese Modelle nicht-spinpolarisiert. Dieser Schritt ist, wie schon in Abschnitt 4.1.4 beschrieben nötig, um den Einfluss der Bindungslängen und somit der –ICOHP/FE und des Magnetismus sowie der Zustandsdichte auf den Kompressions- und Schubmodul zu untersuchen. Abbildung 4.56 zeigt den Verlauf des Kompressionsmoduls, Schubmoduls und –ICOHP/FE in Abhängigkeit des verwendeten Modells NM, FM, AFM, nFM und nAFM für die Verbindungen  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ .

Der Kompressionsmodul des nicht-magnetischen Modells (NM) von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  ist 278 GPa, während für das ferromagnetische Modell (FM) und antiferromagnetische Modell (AFM) der Kompressionsmodul die Werte 263 bzw. 260 GPa zu finden sind. Für die unspinpolarierten Varianten nFM und nAFM steigt der Kompressionsmodul auf 269 GPa bzw. 267 GPa. Einen ähnlichen Verlauf wie der des Kompressionsmoduls ist für die –ICOHP/FE zu finden. Der Wert für das NM-Modell beträgt 56,47 eV.

Die –ICOHP/FE nimmt dann für das FM und AFM-Modell auf 55,95 bzw. 55,98 eV ab. anschließend steigt der Wert für die Modelle nFM und nAFM auf 56,15 eV bzw. 56,16. eV. Der Verlauf des Kompressionsmodul und der des ICOHP/FE ähneln sich also. Der Verlauf des Schubmoduls zeigt zu diesem Verlauf Unterschiede. Der Schubmodul für das NM-Modell ist 179 GPa und steigt für die Modelle FM und AFM auf 180 GPa bzw. 182 GPa an. Mit Aufhebung der Spinpolarisation fällt der Schubmodul drastisch für die Modelle nFM und nAFM auf 160 GPa bzw. 161 GPa ab. Für  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  ergeben sich ähnliche Beobachtungen zum Kompressionsmodul und –ICOHP/FE, aber abweichendes Verhalten beim Schubmodul.

Das NM-Modell von  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  zeigt einen Kompressionsmodul von 265 GPa. Für das FM- und AFM-Modell sinkt  $B$  auf 243 GPa bzw. 244 GPa und steigt für die nicht-

spinpolarisierten Modelle nFM und nAFM auf 249 bzw. 248 GPa. Die  $-ICOHP/EZ$ -Wert für das NM-Modell beträgt 50,01 eV. Für das FM und AFM-Modell sinken die Werte und der  $-ICOHP/EZ$ -Wert ist 49,46 eV bzw. 49,39 eV. Einen Anstieg der  $-ICOHP/EZ$ -Werte wird für nFM und nAFM beobachtet, da nun die Werte 49,46 eV bzw. 49,56 eV betragen. Der Schubmodul verhält sich in  $Nb_2FeB_2$  wie folgt. Für das NM-Modell 166 GPa.  $G$  für die Modelle FM und AFM sinkt auf 151 GPa bzw. 156 GPa und sinkt weiter auf 122 GPa und 126 GPa für die Modelle nFM bzw. nAFM. Der Verlauf des Schubmoduls weicht somit dem Verlauf von  $-ICOHP/FE$  und auch dem Verlauf von  $G$  in  $V_2FeB_2$  ab.

Für  $Ta_2FeB_2$  beträgt der Kompressionsmodul des NM-Modells 285 GPa.  $B$  sinkt ab auf 266 GPa und 265 GPa für die Modelle FM bzw. AFM, während für die Modelle nFM und nAFM ein Anstieg auf jeweils 269 GPa gefunden wird. Der Verlauf der  $-ICOHP/FE$  der Modelle für  $Ta_2FeB_2$  verhält sich auch hier nahezu identisch wie der Kompressionsmodul. Für das NM-Modell wird 52,69 eV gefunden, während es zu einem Absinken bei den Modellen FM und AFM zu den Werten 55,22 eV bzw. 55,24 eV kommt. Für nFM und nAFM steigt  $-ICOHP/FE$  auf 52,43 eV bzw. 52,44 eV. Für den Schubmodul wird auch hier ein abweichender Verlauf beobachtet.  $G$  im NM-Modell ist 184 GPa. Für das FM-Modell und AFM-Modell sinkt  $G$  auf 164 GPa bzw. 168 GPa und sinkt noch weiter auf 139 GPa bzw. 143 GPa für die Modelle nFM und nAFM.

Die hier beschriebenen Werte für den Kompressions- und Schubmodul stimmen gut mit den Werten überein, die in [32] für die Modelle NM, FM, AFM, nFM und nAFM der Verbindungen  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$  (andere PP für Nb und Ta) berichtet wurden. Hier sind die Kompressionsmoduln der Modelle NM, FM, AFM, nFM und nAFM von  $Nb_2FeB_2$  wie folgt in Tabelle 4.16 angegeben.

Tabelle 4.16: Vergleich der Kompressionsmoduln und Schubmoduln dieser Arbeit mit den Moduln aus [32] der magnetischen Modelle von  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$

Phase	$B$ (GPa)	$B$ (GPa) in [32]	$G$ (GPa)	$G$ (GPa) in [32]
NM- $Nb_2FeB_2$	265	264	166	161
FM- $Nb_2FeB_2$	243	242	151	149
AFM- $Nb_2FeB_2$	244	243	156	154
nFM- $Nb_2FeB_2$	249	248	122	117
nAFM- $Nb_2FeB_2$	248	248	126	121
NM- $Ta_2FeB_2$	285	291	184	185
FM- $Ta_2FeB_2$	266	273	164	164
AFM- $Ta_2FeB_2$	265	271	168	169
nFM- $Ta_2FeB_2$	269	276	139	140
nAFM- $Ta_2FeB_2$	269	275	143	144

Für  $Nb_2FeB_2$  sind folgende Werte für den Kompressionsmodul berechnet worden.  $B(NM) = 264$  GPa,  $B(FM) = 242$  GPa,  $B(AF\!M) = 243$  GPa,  $B(nFM) = 248$  GPa und

---

$B(\text{nAFM}) = 248$  GPa. Für  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  wurde  $B$  der Modelle mit 291 GPa für das NM-Modell, 273 GPa für das FM-Modell und 271 GPa für das AFM-Modell angegeben. Für das nFM-Modell beträgt  $B$  276 GPa und für das nAFM-Modell 275 GPa. Im Fall der Modelle von  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  stimmen die Kompressionsmoduln aus [32] sehr gut mit den Kompressionsmoduln dieser Arbeit überein. Für die Modelle von  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  ist  $B$  aus [32] nur um etwa 3% größer als die in dieser Arbeit gezeigten Kompressionsmoduln. Der Wechsel der Pseudopotentiale für Nb beeinflusst demnach kaum den Kompressionsmodul, während der Einfluss des Pseudopotential-Wechsels für Ta auf den Kompressionsmodul bemerkbar ist.

Für den Schubmodul wurden folgende Werte berichtet [32]. Der Schubmodul von NM- $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  beträgt 161 GPa, während für die Modelle AFM und FM 149 GPa bzw. 154 GPa gefunden werden. Der isotrope Schubmodul des nFM- und nAFM-Modells ist deutlich kleiner mit 117 GPa bzw. 121 GPa. Bei  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  ergibt sich ein ähnliches Bild [32].  $G(\text{NM})$  ist hier 185 GPa. Für die Modelle FM und AFM ist der Schubmodul 164 GPa bzw. 169 GPa, während für die Modelle nFM und nAFM  $G$  140 GPa bzw. 144 GPa beträgt. Für die Modelle von  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  in [32] ist  $G$  um etwa 4% kleiner als in dieser Arbeit. Die Schubmoduln der Modelle von  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  weichen kaum von den Moduln dieser Arbeit ab. Der Wechsel des Pseudopotentials von Nb beeinflusst somit den Schubmodul, während der Wechsel des Ta-Pseudopotentials kaum Einfluss auf den Schubmodul nimmt. Die jeweiligen Trends zu  $B$  und  $G$  werden ebenfalls sehr gut wiedergegeben.

Wir fahren unsere Diskussion der Verläufe der Moduln  $B$  und  $G$  sowie der ICOHP/EZ für die Verbindungen  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  fort.

Die Verbindungen  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  zeigen ein ähnliches Verhalten für den Kompressionsmodul, Schubmodul und  $-\text{ICOHP}/\text{FE}$  wie  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ . Dies wird in Abbildung 4.57 gezeigt.  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  zeigt folgenden Verlauf für den Kompressionsmodul in Abhängigkeit des magnetischen Modells. Für das NM-Modell ist  $B$  303 GPa, während es für das FM-Modell und AFM-Modell auf 286 GPa bzw. 283 GPa absinkt. Ein Anstieg wird dann für das nFM und nAFM-Modell beobachtet, da hier der Kompressionsmodul 294 GPa bzw. 292 GPa beträgt. Der Verlauf des  $-\text{ICOHP}/\text{FE}$  entspricht dem des Kompressionsmoduls. 59,53 eV ist der Wert für das NM-Modell. Für die Modelle FM und AFM wird ein Abstieg des  $-\text{ICOHP}/\text{FE}$  von 58,59 eV bzw. 58,71 eV gefunden. Einen Anstieg für die Modelle nFM und nAFM mit 58,98 eV bzw. 58,89 eV ist ersichtlich. Der Schubmodul zeigt ein hiervon abweichendes Verhalten, da  $G$  im NM-Modell 169 GPa beträgt, dann aber kein Abstieg, sondern ein Anstieg auf 192 GPa bzw. 190 GPa der Schubmoduln für die Modelle FM und AFM.  $G$  sinkt anschließend für die Modelle nFM und nAFM auf 162 GPa bzw. 164 GPa.

Das NM-Modell von  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  besitzt für den Kompressionsmodul 306 GPa. Dieser sinkt für die Modelle FM und AFM auf 289 GPa bzw. 283 GPa. Mit den Modellen nFM und

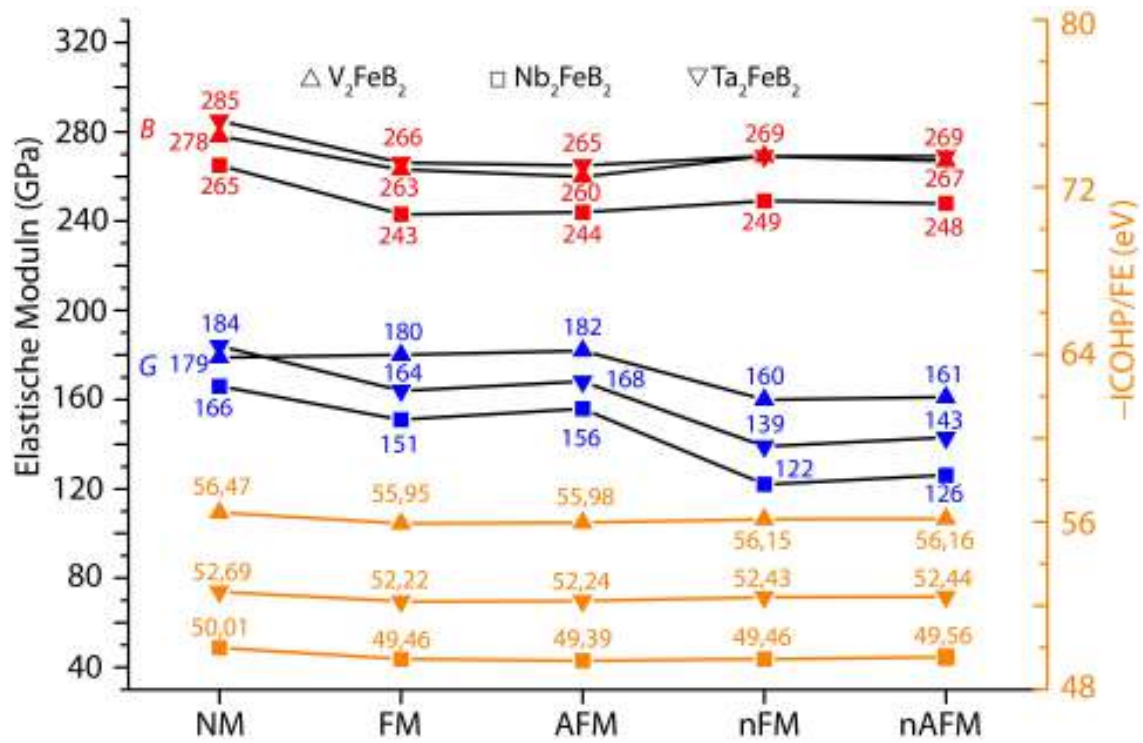


Abbildung 4.56: Auftragungen des Kompressionsmoduls (rot), Schubmoduls (blau) und ICOHP/FE (gelb) für  $V_2FeB_2$  ( $\Delta$ ),  $Nb_2FeB_2$  ( $\square$ ), und  $Ta_2FeB_2$  ( $\nabla$ ) mit unterschiedlichen magnetischen Modellen

nAFM ist nun wieder ein Anstieg des Kompressionsmoduls zu 295 GPa bzw. 292 GPa zu verzeichnen. Der  $-ICOHP/FE$  des NM-Modells ist 54,22 eV, während dieser Wert für die Modelle FM und AFM auf 53,25 eV bzw. 53,16 eV absinkt. Für die Modelle nFM und nAFM sind wieder höhere Werte des  $-ICOHP/FE$  zu beobachten, da die Werte 53,61 eV bzw. 53,60 eV betragen. Für den Schubmodul von  $Mo_2FeB_2$  ist folgendes zu sehen.  $G$  beträgt für das NM-Modell 141 GPa, während für das FM- und AFM-Modell ein Anstieg auf 171 GPa bzw. 168 eV resultiert. Für die Modelle nFM und nAFM verringert sich  $G$  auf jeweils 139 GPa. Die quantenchemische Berechnung Kompressions- und Schubmoduln der Modelle NM, FM und AFM wurden von *Wang et al.* [48] erstmals durchgeführt. Wir werden diese Werte mit denen des Autors dieser Arbeit vergleichen.

Tabelle 4.17: Vergleich der Kompressionsmoduln und Schubmoduln dieser Arbeit mit den Moduln aus [48] der magnetischen Modelle NM, FM und AFM von  $Mo_2FeB_2$

Phase	$B$ (GPa)	$B$ (GPa) in [48]	$G$ (GPa)	$G$ (GPa) in [48]
NM- $Mo_2FeB_2$	306	310	141	146
FM- $Mo_2FeB_2$	289	277	171	178
AFM- $Mo_2FeB_2$	283	290	168	173

Die Werte für den Kompressionsmodul von *Wang et al.* (CASTEP, US-PP-GGA-PBE) sind  $B(NM)= 310$  GPa,  $B(FM)= 277$  GPa und  $B(AFM)= 290$  GPa. Die Werte für die Modelle NM und AFM stimmen sehr gut mit den Werten des Autors dieser Arbeit überein. Für das FM-Modell beträgt die Abweichung der Werte von *Wang et al.* und dem Autor dieser Arbeit 4%.

Ähnliche Befunde sind auch für den Schubmodul zu sehen. Die Schubmoduln laut *Wang et al.* sind  $B(NM)= 146$  GPa,  $B(FM)= 178$  GPa und  $B(AFM)= 173$  GPa. Auch hier stimmen die Werte der Modelle NM und AFM sehr gut mit denen des Autors überein. Für das FM-Modell weichen die Werte um 4% ab.

Als nächstes besprechen wir die Verläufe der Kompressions- und Schubmoduln sowie der  $-ICOHP/FE$  der magnetischen Modelle von  $W_2FeB_2$ . Für  $W_2FeB_2$  ist der Kompressionsmodul des NM-Modells 333 GPa. Für die Modelle FM und AFM nimmt dieser ab auf 317 GPa bzw. 313 GPa, während für die Modelle nFM und nAFM ein Anstieg auf 323 GPa bzw. 321 GPa zu sehen ist.  $-ICOHP/FE$  des NM-Modells ist 56,72 eV, während dieser Wert für die Modelle FM und AFM auf 56,31 eV bzw. 56,30 eV abnimmt. Eine Zunahme wird dann für die Modelle nFM und nAFM auf 56,75 eV bzw. 56,77 eV beobachtet. Der Schubmodul des NM-Modells ist 143 GPa.  $G$  für die Modelle FM und AFM steigt auf 177 bzw. 173 GPa, während er für die Modelle nFM und nAFM deutlich auf 142 bzw. 141 GPa abnimmt.

Der Kompressionsmodul des NM-Modells der Verbindungen  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$ ,  $Ta_2FeB_2$ ,  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  ist stets von allen Modellen der größte. Gleiches gilt auch

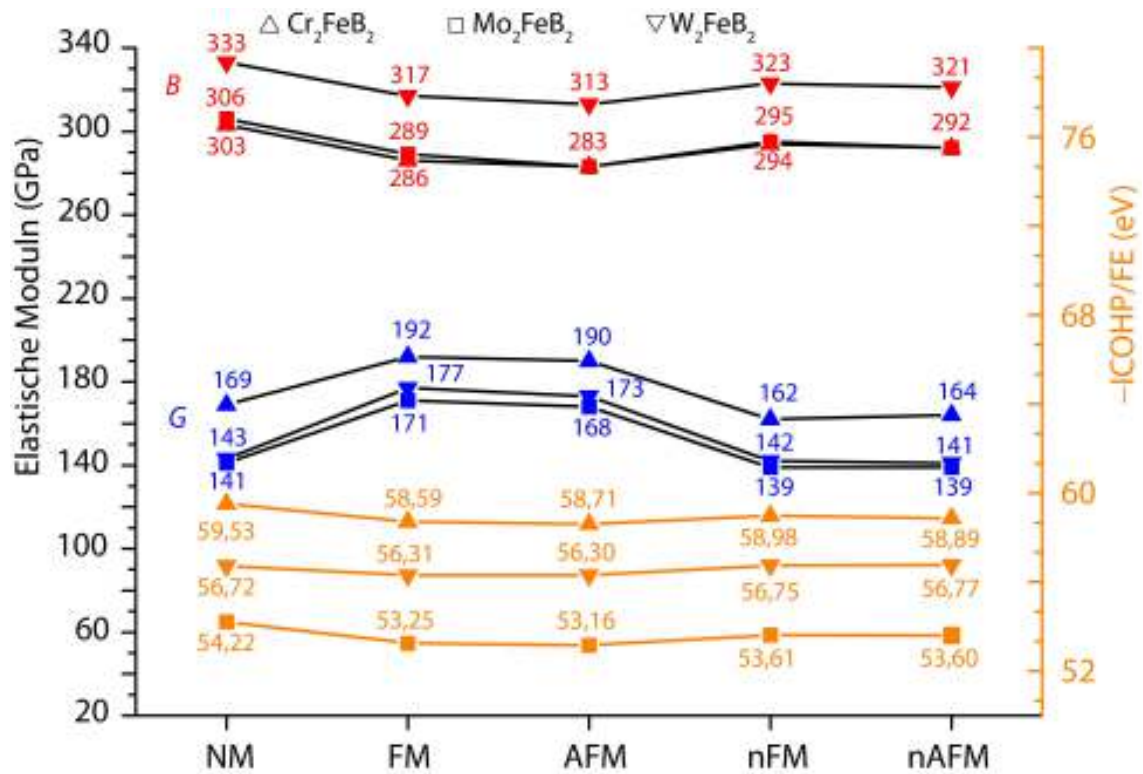


Abbildung 4.57: Auftragungen des Kompressionsmoduls (rot), Schubmoduls (blau) und ICOHP/FE (gelb) für  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  ( $\Delta$ ),  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\square$ ),  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  ( $\nabla$ ) mit unterschiedlichen magnetischen Modellen

für  $-ICOHP/FE$ , der in all diesen Verbindungen größer war, als der der anderen Modelle. Für den Schubmodul war das Maximum bei den Modellen AFM und FM zu finden, außer in den Fällen  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$ , wo das NM-Modell den größten Schubmodul besaß. Den niedrigsten Kompressionsmodul und  $-ICOHP/FE$  hatten stets die FM- und AFM-Modelle der hier gezeigten Verbindungen, während der niedrigste Schubmodul bei den nFM und nAFM-Modellen beobachtet wurde. Die Stärke der kovalenten Bindung hat somit einen Einfluss auf den Kompressionsmodul, so dass mindestens der Zusammenhang  $\Delta B \sim \Delta -ICOHP/FE$  besteht. Das Verhalten des Schubmoduls in Abhängigkeit des magnetischen Modells hat nur elektronische Gründe, da die Metrik der Modelle FM und nFM bzw. AFM und nAFM identisch ist und auch die  $-ICOHP/FE$  einen anderen Trend vermuten lassen. Neben der Stärke der kovalenten Bindung müssen auch andere Faktoren den Schubmodul beeinflussen. Es gilt somit  $\Delta G \sim x \cdot \Delta -ICOHP/FE$ , worin  $x$  eine Größe sein muss, die durch Spinpolarisation beeinflusst wird, was wir auch in Abschnitt 4.1.4 gesehen haben. Deshalb wird nun die Zustandsdichte der Modelle NM, FM, AFM, nFM und nAFM betrachtet und insbesondere die Anzahl der Zustände am Fermi-Niveau untersucht. Beispielhaft sind die DOS der Modelle NM, FM, nFM und nAFM von  $V_2FeB_2$  aufgetragen.

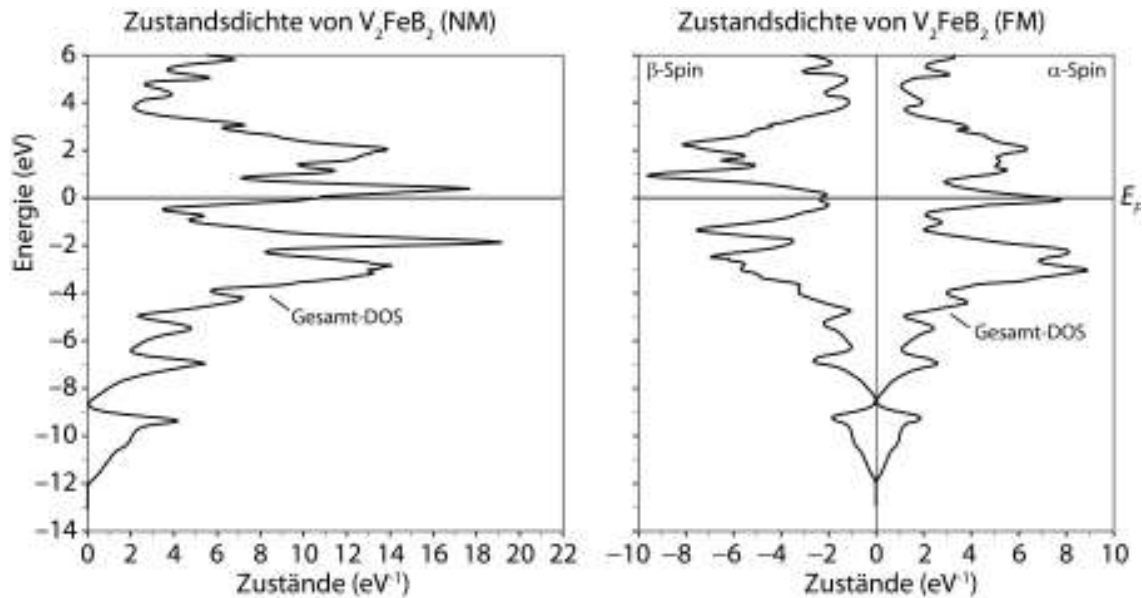


Abbildung 4.58: Auftragungen der Zustandsdichte für NM- und FM- $V_2FeB_2$

In Tabelle 4.18 ist die Anzahl der Zustände am Fermi-Niveau der Modelle NM, FM, AFM, nFM und nAFM von  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$ ,  $Ta_2FeB_2$ ,  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  dargestellt.

Das NM-Modell von  $V_2FeB_2$  hat  $9,11 \text{ Zustände eV}^{-1}$  am Fermi-Niveau, während die anderen nsp-Modelle nFM und nAFM deutlich höhere Werte mit  $12,69 \text{ eV}^{-1}$  und  $11,95 \text{ eV}^{-1}$  am Fermi-Niveau haben. Sie sind daher die „metallischsten“ Modelle, da die spinpolarisierten Modelle FM und AFM deutlich weniger Zustände am Fermi-Niveau

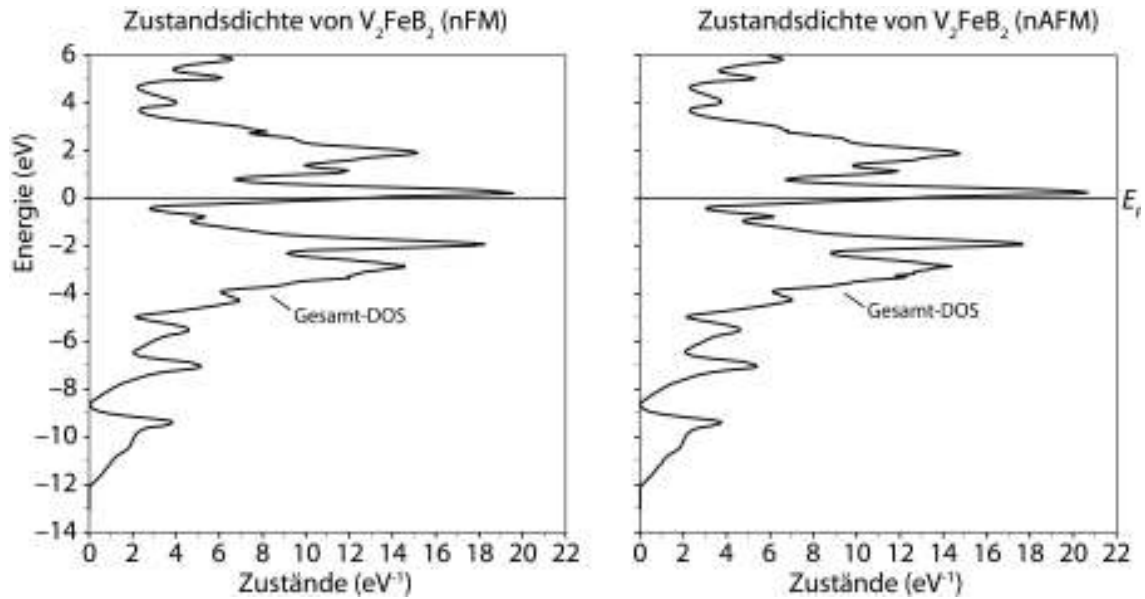


Abbildung 4.59: Auftragungen der Zustandsdichte für nFM- und nAFM- $V_2FeB_2$

Tabelle 4.18: Anzahl der Zustände der Modelle NM, FM, AFM, nFM und nAFM der Verbindungen  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$ ,  $Ta_2FeB_2$ ,  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$

	NM	FM	AFM	nFM	nAFM
Zustände von $V_2FeB_2$ ( $eV^{-1}$ )	9,11	6,20	6,22	12,69	11,95
Zustände von $Nb_2FeB_2$ ( $eV^{-1}$ )	5,77	3,73	4,50	9,85	9,95
Zustände von $Ta_2FeB_2$ ( $eV^{-1}$ )	3,97	3,94	3,89	8,10	7,62
Zustände von $Cr_2FeB_2$ ( $eV^{-1}$ )	16,98	8,79	7,95	19,43	15,20
Zustände von $Mo_2FeB_2$ ( $eV^{-1}$ )	16,23	5,70	6,67	20,94	19,73
Zustände von $W_2FeB_2$ ( $eV^{-1}$ )	11,07	5,26	6,86	15,09	15,97

haben mit  $6,20 eV^{-1}$  und  $6,22 eV^{-1}$ . Ein ähnliches Bild ist auch für einige der anderen Verbindungen zu sehen. Die nsp-Modelle NM, nFM und nAFM von  $Nb_2FeB_2$  sind metallischer mit  $5,77 eV^{-1}$ ,  $9,85 eV^{-1}$  bzw.  $9,95 eV^{-1}$ , während die Modelle FM und AFM weniger Zustände am Fermi-Niveau haben mit  $3,73 eV^{-1}$  bzw.  $4,50 eV^{-1}$ .

Besonders deutlich sind die Unterschiede in der Anzahl der Zustände am Fermi-Niveau von den nsp-Modelle und sp-Modellen bei  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$ . Die Modelle NM, nFM und nAFM von  $Cr_2FeB_2$  haben  $16,98$  Zustände  $eV^{-1}$ ,  $19,43$  Zustände  $eV^{-1}$  bzw.  $15,20$  Zustände  $eV^{-1}$ , während die sp-Modelle FM und AFM nur  $8,79$  Zustände  $eV^{-1}$  bzw.  $7,95$  Zustände  $eV^{-1}$  am Fermi-Niveau aufweisen. Für  $Mo_2FeB_2$  ist die Situation wie folgt. Die NM, nFM und nAFM-Modelle zeigen  $16,23$  Zustände  $eV^{-1}$ ,  $20,94$  Zustände  $eV^{-1}$  bzw.  $19,73$  Zustände  $eV^{-1}$ . Die Modelle FM und AFM sind weniger metallisch mit  $5,70$  Zuständen  $eV^{-1}$  bzw.  $6,67$  Zuständen  $eV^{-1}$ . Auch die spinpolarisier-

ten Modelle FM und AFM von  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  sind wenige metallisch mit 5,26 Zuständen  $\text{eV}^{-1}$  bzw.

6,86 Zuständen  $\text{eV}^{-1}$ , während die nicht-spinpolarisierten Modelle NM, nFM und nAFM deutlich metallisch sind mit 11,07 Zuständen  $\text{eV}^{-1}$ , 15,09 Zuständen  $\text{eV}^{-1}$  bzw. 15,97 Zuständen  $\text{eV}^{-1}$ .

Die Beobachtungen zu  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  bzgl. der Zustände der Modelle ergeben im Vergleich zu den anderen Verbindungen ein anderes Bild. Hier sind die Modelle NM, FM und AFM wenig metallisch mit 3,97 Zuständen  $\text{eV}^{-1}$ , 3,94 Zuständen  $\text{eV}^{-1}$  bzw. 3,89 Zuständen  $\text{eV}^{-1}$ , wo hingegen die Modelle nFM und nAFM mit 8,10 Zuständen  $\text{eV}^{-1}$  bzw. 7,62 Zuständen  $\text{eV}^{-1}$  metallischer sind.

Die Zustandsdichte pro Volumen am Fermi-Niveau übt nun, wie in Abschnitt 4.1.4 beschrieben eine Art Dämpfung auf die ICOHP-Summe pro Elementarzelle aus. Die Resultate dieses Ansatzes sind in Abbildung 4.60 für  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  und Abbildung 4.61 für  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  zu sehen.

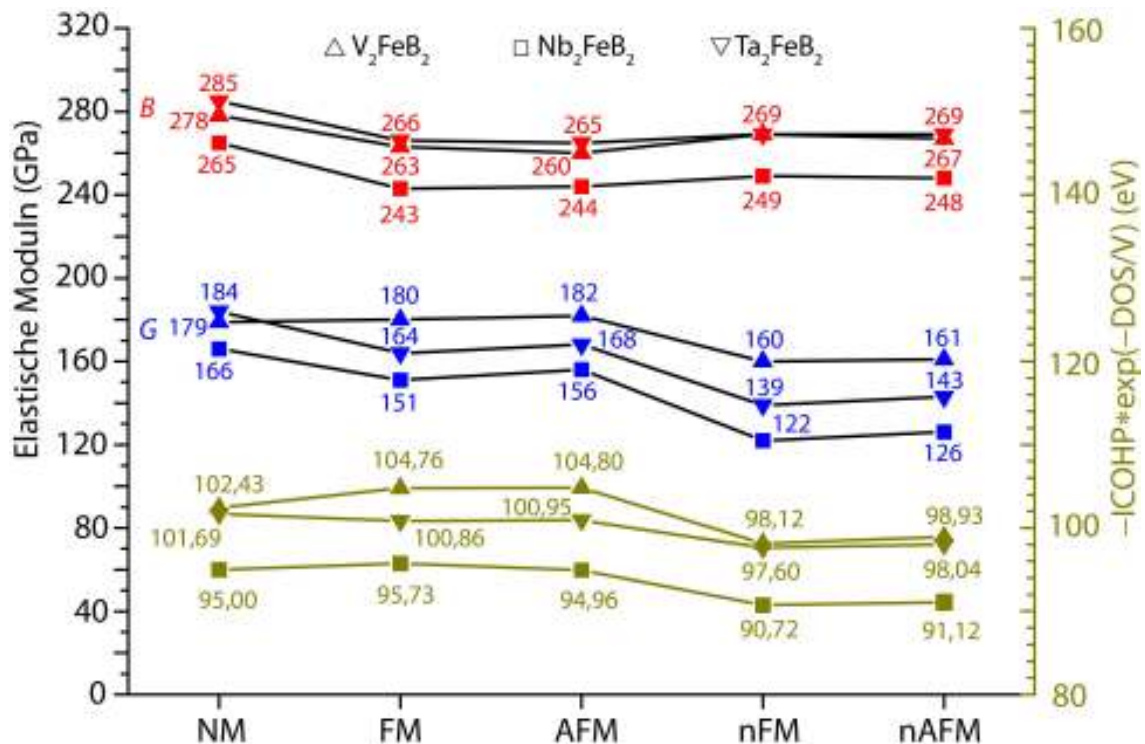


Abbildung 4.60: Auftragungen des Kompressionsmoduls (rot), Schubmoduls (blau) und DOS pro Volumen gedämpfter ICOHP-Summe pro Elementarzelle (grün) für  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  ( $\Delta$ ),  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  ( $\square$ ) und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  ( $\nabla$ ) mit unterschiedlichen magnetischen Modellen

Für  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  ergeben sich die folgenden gedämpften ICOHP-Summen pro EZ für die Modelle NM, FM, AFM, nFM und nAFM. Für das NM-Modell werden 102,43 eV berechnet,

während das FM-Modell 104,76 eV und das AFM-Modell 104,80 eV aufweisen. Für die Modelle nFM und nAFM werden kleinere Zahlen, nämlich 98,12 eV bzw. 98,93 eV beobachtet. Bei  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  ist der Verlauf wie folgt. Das NM-Modell hat als gedämpfte ICOHP-Summe pro EZ 95,00 eV, die Modelle FM und AFM 95,73 eV bzw. 94,96 eV. Die nsp-Modelle nFM und nAFM zeigen kleinere Werte mit 90,72 eV bzw. 91,12 eV.  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  zeigt folgenden Verlauf für die gedämpfte ICOHP-Summe pro EZ. Das NM-Modell weist einen Wert von 101,69 eV auf, während dieser Wert für die Modelle FM und AFM 100,86 eV bzw. 100,95 eV beträgt. Für nFM und nAFM sinkt dieser Wert auf 97,60 eV bzw. 98,04 eV.

Wird der Verlauf der gedämpften ICOHP-Summe mit dem Verlauf des Schubmoduls verglichen, so ist bei  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  eine gute Übereinstimmung beider Verläufe über alle Modelle zu sehen. Bei  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  ist nur der Abstieg des Schubmoduls und der gedämpften ICOHP-Summe beim Übergang FM und AFM auf nFM und nAFM zufriedenstellend wiedergegeben.

Als nächstes wird das Konzept der gedämpften ICOHP-Summe auf  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  angewendet (siehe Abbildung 4.61).

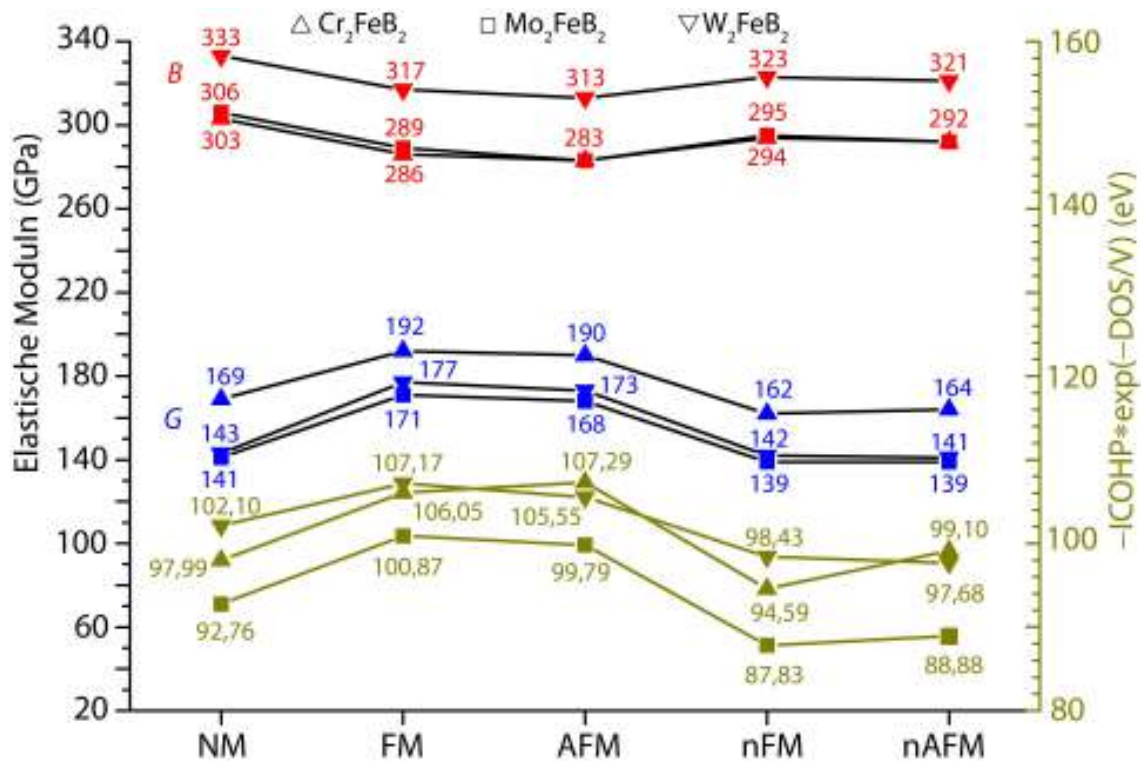


Abbildung 4.61: Auftragungen des Kompressionsmoduls (rot), Schubmoduls (blau) und DOS pro Volumen gedämpfter ICOHP-Summe pro Elementarzelle (grün) für  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  ( $\Delta$ ),  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\square$ ),  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  ( $\nabla$ ) mit unterschiedlichen magnetischen Modellen

Die gedämpfte ICOHP-Summe der Modelle von  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  haben folgende Werte. Das NM-Modell zeigt 97,99 eV und die Modelle FM und AFM höhere Werte mit 106,05 eV bzw. 107,29 eV. Bei den Modellen nFM und nAFM sinkt dieser Wert auf 94,59 eV bzw. 99,10 eV. Für NM- $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  werden 92,76 eV beobachtet und für die spinpolarisierten Modelle FM und AFM ein Anstieg auf 100,87 eV bzw. 99,79 eV. Bei den nicht-spinpolarisierten Modellen nFM und nAFM ist ein Abstieg auf 87,83 eV bzw. 88,88 eV zu sehen.  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  zeigt mit seinen Modellen eine ähnliche Situation für die gedämpfte ICOHP-Summe. Hier hat das NM-Modell den Wert 102,10 eV, während ein Anstieg bei den Modellen FM und AFM auf 107,17 eV bzw. 107,29 eV festgestellt werden kann. Ein Abstieg auf 98,43 eV und 97,68 eV wird für die Modelle nFM und nAFM beobachtet. Auch hier zeigt der Vergleich der Verläufe des Schubmoduls und der gedämpften ICOHP-Summe eine gute Übereinstimmung für die meisten Modelle zueinander. Einzig das nAFM-Modell von  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  sorgt für einen Ausreißer im Verlauf.

Zusammengefasst, wird der Schubmodul u.a. durch die Zustandsdichte am Fermi-Niveau beeinflusst. Allerdings scheint dies nicht die einzige Größe zu sein, die einen Einfluss auf den Schubmodul hat.

Zum Abschluss des Abschnitts über die isotropen elastischen Eigenschaften betrachten wir nun die Größen, die vom Kompressions- und Schubmodul abhängen nämlich den Elastizitätsmodul, Poisson-Zahl, Sprödigkeit und Duktilität sowie die Vickers-Härtezahl in Abhängigkeit unserer fünf magnetischen Modelle. Beginnen wir mit den Elastizitätsmoduln  $Y$  und den Poisson-Zahlen  $\eta$  der Verbindungen  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ , die in Abbildung 4.62 gezeigt sind.

Für das NM-Modell von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  wird beobachtet, dass der Elastizitätsmodul 443 GPa beträgt. Dieser Wert ändert sich kaum bei den Modellen FM und AFM, da  $Y$  440 GPa bzw. 443 GPa betragen. Bei den Modellen nFM und nAFM sinkt der Elastizitätsmodul auf 400 bzw. 401 GPa.  $Y$  für das NM-Modell von  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  ist 413 GPa. Für die Modelle FM und AFM wird ein Abstieg des Elastizitätsmodul auf 376 GPa bzw. 386 GPa beobachtet. Ein stärkerer Abfall ist für die Modelle nFM und nAFM zu erkennen, da hier  $Y$  nur noch 316 bzw. 324 GPa beträgt. Ein ähnlicher Verlauf zu den Modellen von  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  ist für  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  ersichtlich. Das NM-Modell zeigt einen Elastizitätsmodul von 454 GPa, während  $Y$  für die Modelle FM und AFM auf 408 bzw. 416 GPa absinkt.  $Y$  der Modelle nFM und nAFM sinkt weiter auf 356 GPa bzw. 365 GPa.

Die Poisson-Zahl zeigt einen zum Elastizitätsmodul umgekehrten Verlauf. Für das NM-Modell von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  beträgt  $\nu$  0,23. Sie nimmt leicht ab auf 0,22 für die Modelle FM und AFM und steigt für die Modelle nFM und nAFM auf jeweils 0,25. Die Modelle NM, FM und AFM der Verbindung  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  zeigen eine ähnliche Poisson-Zahl mit jeweils 0,24. Sie steigt auf 0,29 bzw. 0,28 bei den Modellen nFM und nAFM. In  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  ergibt sich folgendes Bild. Für das NM-Modell ist  $\nu$  0,23 und für die Modelle FM und AFM 0,24. Sie nimmt bei den Modellen nFM und nAFM auf 0,28 bzw. 0,27 zu.

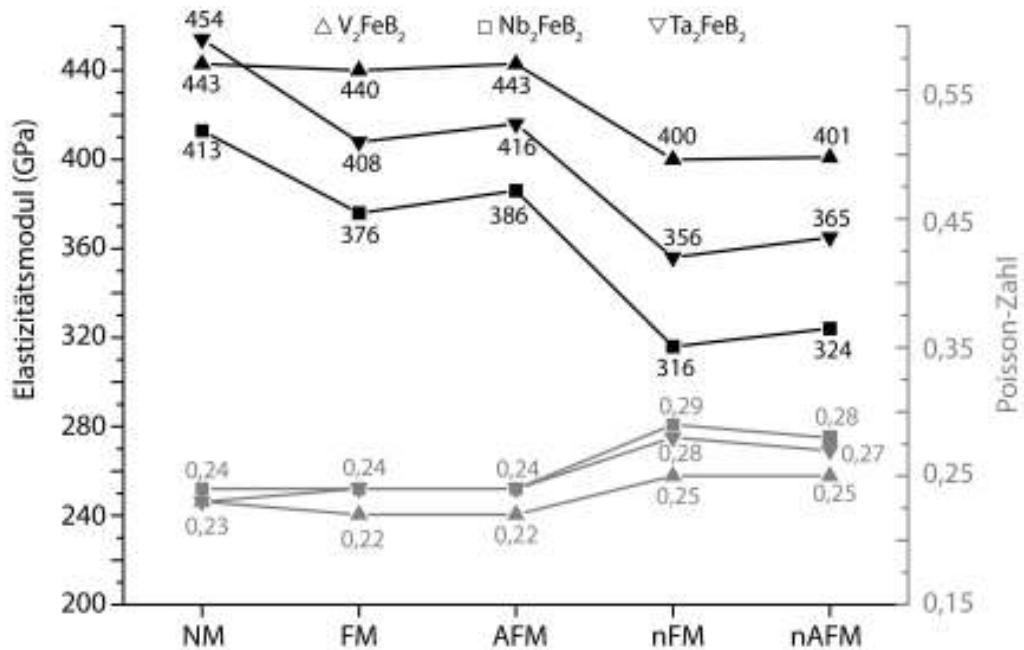


Abbildung 4.62: Auftragungen des Elastizitätsmoduls und Poisson-Zahl für  $V_2FeB_2$  ( $\triangle$ ),  $Nb_2FeB_2$  ( $\square$ ),  $Ta_2FeB_2$  ( $\nabla$ ) mit unterschiedlichen magnetischen Modellen

Die Elastizitätsmoduln und Poisson-Zahlen der magnetischen Modelle von  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$ , die zueinander einen ähnlichen Verlauf für  $Y$  und  $\nu$  zeigen, sind nun Gegenstand der Diskussion.

Das NM-Modell von  $Cr_2FeB_2$  zeigt für den Elastizitätsmodul 427 GPa. Dieser Wert steigt für die Modelle FM und AFM auf 471 GPa bzw. 466 GPa. Die Modelle nFM und nAFM zeigen eine Abnahme von  $Y$  auf 411 GPa bzw. 414 GPa. Der Elastizitätsmodul für das NM-Modell von  $Mo_2FeB_2$  ist 367 GPa. Für die Modelle FM und AFM nimmt  $Y$  auf 428 GPa bzw. 421 GPa zu. Die Modelle nFM und nAFM zeigen einen starken Abfall für  $Y$  auf 361 GPa bzw. 359 GPa. Für  $W_2FeB_2$  zeigt das NM-Modell einen Elastizitätsmodul von 376 GPa. Die Modelle FM und AFM verzeichnen einen Anstieg des Elastizitätsmoduls auf 447 GPa bzw. 439 GPa. Er sinkt für die Modelle nFM und nAFM auf 370 GPa bzw. 369 GPa ab.

Auch hier ist für die Poisson-Zahl ein zum Elastizitätsmodul umgekehrter Verlauf zu erkennen.  $\nu$  des NM-Modells von  $Cr_2FeB_2$  ist 0,27. Ein Abstieg auf 0,27 für die Modelle FM und AFM wird beobachtet und ein Anstieg für die Modelle nFM und nAFM auf jeweils 0,31. Die Poisson-Zahl des NM-Modell von  $Mo_2FeB_2$  beträgt 0,30.  $\nu$  sinkt für die Modelle FM und AFM auf jeweils 0,25. Bei den Modellen nFM und nAFM steigt sie auf 0,30 bzw. 0,29. Das NM-Modell von  $W_2FeB_2$  zeigt ein  $\nu$  von 0,31, während für die Modelle FM und AFM eine kleinere Poisson-Zahl mit 0,27 beobachtet wird. Eine Zunahme bei den Modellen nFM und nAFM auf jeweils 0,31 führt zu einem ähnlichen

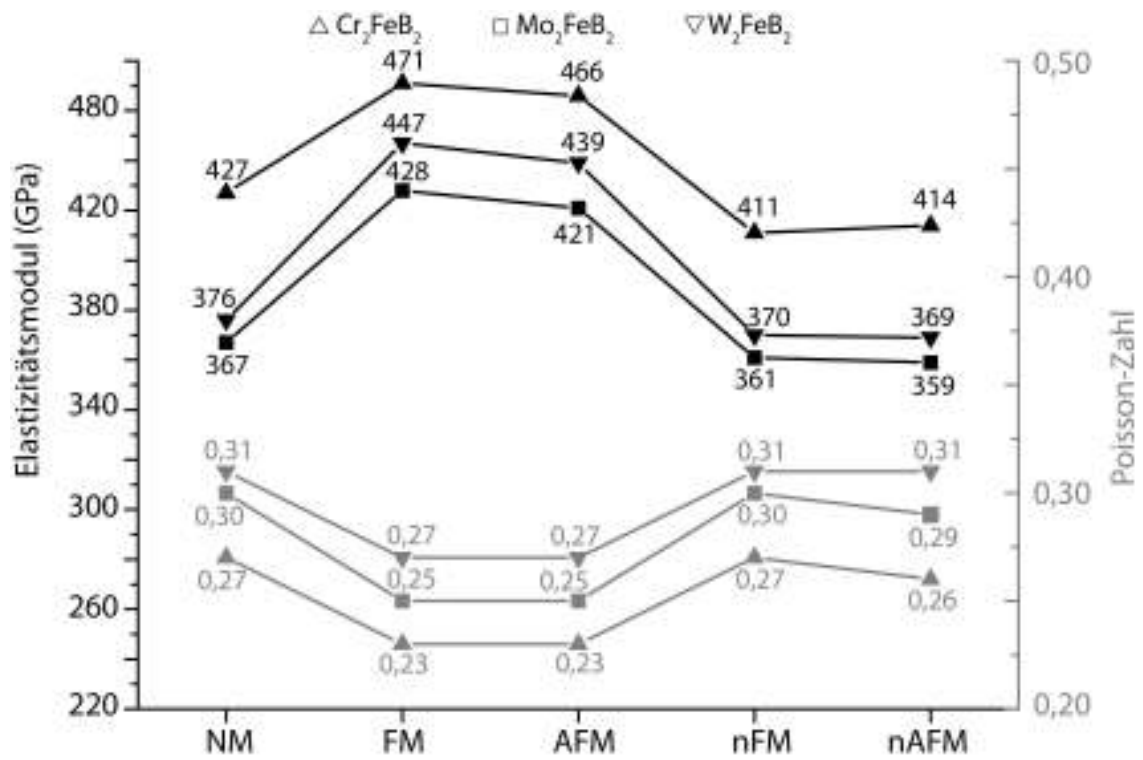


Abbildung 4.63: Auftragungen des Elastizitätsmoduls und Poisson-Zahl  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  ( $\Delta$ ),  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ( $\square$ ),  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  ( $\nabla$ ) mit unterschiedlichen magnetischen Modellen

---

Wert, der für das NM-Modell beobachtet wird.

Aus den obigen Daten zu der Poisson-Zahl lässt sich ein Trend erkennen. Für die FM und AFM-Modelle aller Verbindungen und insbesondere für  $V_2FeB_2$  und  $Cr_2FeB_2$  wird ein eher sprödes Verhalten erwartet, während für die Modelle nFM und nAFM ein weniger sprödes Verhalten vorausgesagt wird. Besonders  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  sollten eine höhere Tendenz zur Duktilität aufweisen als die anderen Verbindungen.

Um die Sprödigkeit und Duktilität besser zu beurteilen, werden als Kriterium das Pugh-Verhältnis und der Pettifor-Gauchy-Niu-Druck benutzt. Wie schon in Abschnitt 2.3.2 anhand Gleichung 2.45 und Gleichung 2.46 gezeigt, gelten bestimmte Grenzen für sprödes und duktilen Verhalten. Abbildung 4.64 zeigt, welche Modelle der Verbindungen  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$ ,  $Ta_2FeB_2$ ,  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  spröde (unten links in der Abbildung) oder duktil (oben rechts in der Abbildung) sind.

Das AFM-Modell von  $V_2FeB_2$  sollte spröde sein, da das Pugh-Verhältnis  $\kappa$  1,43 und der Pettifor-Gauchy-Niu-Druck (PGN)  $\eta$   $-0,23$  beträgt.  $V_2FeB_2$  im ferromagnetischen Zustand (FM) sollte ebenfalls spröde sein ( $\kappa = 1,46$  und  $\eta = -0,20$ ).

Die nicht-spinpolarisierten (nsp) Modelle sind ebenfalls spröde mit  $\kappa(NM) = 1,55$  und  $\eta(NM) = -0,15$ ,  $\kappa(nAFM) = 1,67$  und  $\eta(nAFM) = -0,12$  und  $\kappa(nFM) = 1,68$  und  $\eta(nFM) = -0,11$ . Als weniger spröde entpuppt sich  $Cr_2FeB_2$ , da das Pugh-Verhältnis und der PGN-Druck für das AFM-Modell und FM-Modell 1,49 bzw.  $-0,15$  betragen. Für die nsp-Modelle NM, nFM und nAFM lassen sich keine eindeutige Aussage bzgl. Sprödigkeit und Duktilität machen, da  $\kappa(nAFM) = 1,78$  und  $\eta(nAFM) = 0,00$ ,  $\kappa(NM) = 1,80$  und  $\eta(NM) = 0,00$  und  $\kappa(nFM) = 1,81$  und  $\eta(nFM) = 0,00$  sind. Ggf. ist aufgrund des Pugh-Verhältnisses eher der Trend zum duktilen Verhalten gegeben.  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$  zeigen hinsichtlich ihrer Sprödigkeit und Duktilität ein zueinander ähnliches Verhalten in Abhängigkeit der magnetischen Modelle. Die Modelle NM, FM und AFM sollten spröde sein, da für  $Nb_2FeB_2$   $\kappa(AF\!M) = 1,56$  und  $\eta(AF\!M) = -0,12$ ,  $\kappa(NM) = 1,59$  und  $\eta(NM) = -0,08$  und  $\kappa(FM) = 1,61$  und  $\eta(FM) = -0,09$ . Das Pugh-Verhältnis und der PGN-Druck der Modelle NM, AFM und FM von  $Ta_2FeB_2$  ist  $\kappa(NM) = 1,55$  und  $\eta(NM) = -0,11$ ,  $\kappa(AF\!M) = 1,58$  und  $\eta(AF\!M) = -0,11$  und schließlich  $\kappa(FM) = 1,62$  und  $\eta(FM) = -0,08$ . Die nFM und nAFM-Modelle von  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$  sollten hingegen duktilen Verhalten zeigen. Für  $Ta_2FeB_2$  sind  $\kappa(nAFM) = 1,88$  und  $\eta(nAFM) = 0,02$  und  $\kappa(nFM) = 1,94$  und  $\eta(nFM) = 0,04$  beobachtet wird. Das nAFM-Modell von  $Nb_2FeB_2$  zeigt  $\kappa(nAFM) = 1,97$  und  $\eta(nAFM) = 0,05$ , während für das nFM-Modell  $\kappa(nFM) = 2,03$  und  $\eta(nFM) = 0,07$  gefunden wird. Bei  $Mo_2FeB_2$  nimmt die Sprödigkeit weiter ab, da die Modelle AFM und FM nur knapp das Kriterium für spröde Materialien erfüllen. Das Pugh-Verhältnis des AFM-Modells ist nämlich nur noch 1,68 und der PGN-Druck  $-0,02$ . Das FM-Modell zeigt ähnliche Werte mit  $\kappa(FM) = 1,69$  und  $\eta(FM) = -0,02$ . Die nsp-Modelle sind deutlich duktiler mit  $\kappa(nAFM) = 2,10$  und  $\eta(nAFM) = 0,15$ ,  $\kappa(nFM) = 2,12$  und  $\eta(nFM) = 0,16$  und  $\kappa(NM) = 2,17$  und  $\eta(NM) = 0,17$ .  $W_2FeB_2$  zeigt für alle Modelle duktilen Verhalten. Für das FM-Modell ist das Pugh-Verhältnis 1,79 und der PGN-Druck 0,03. Das AFM-Modell verhält sich

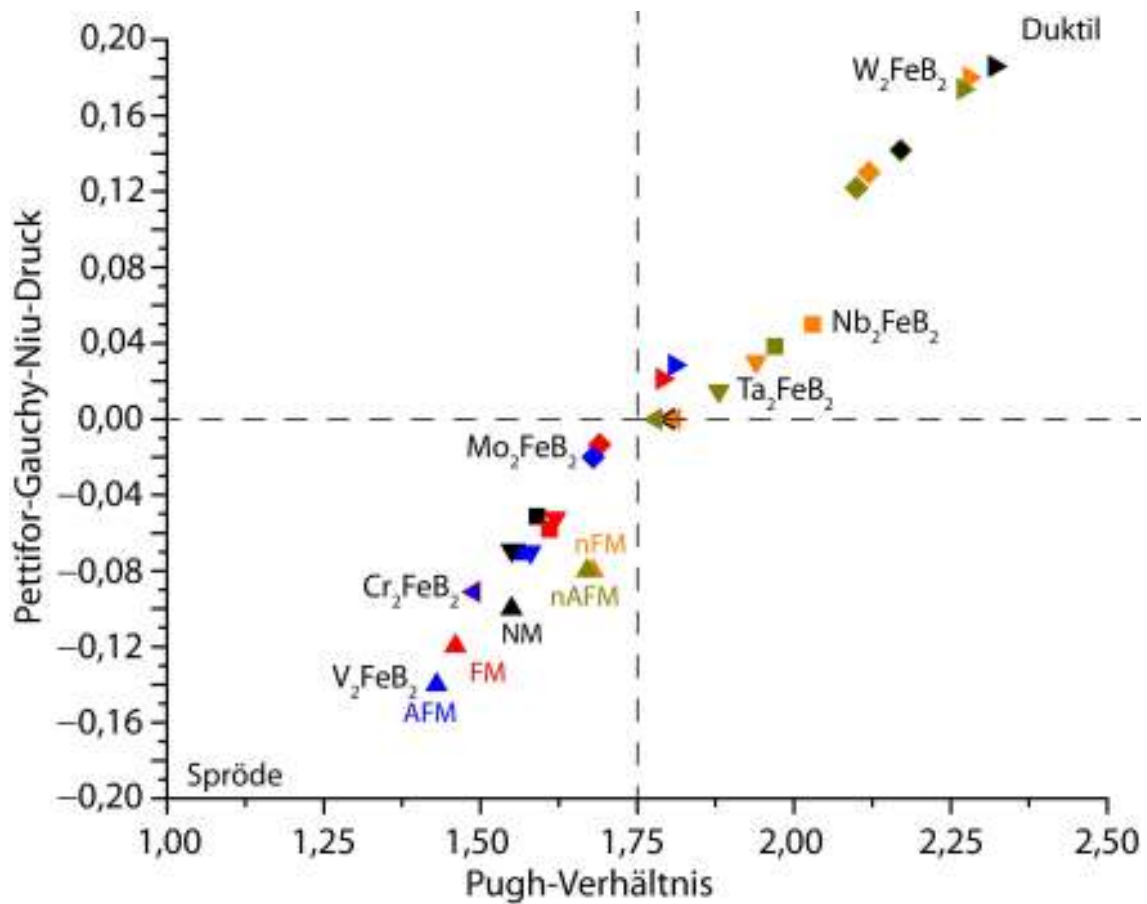


Abbildung 4.64: Auftragungen des Pugh-Verhältnisses und des Niu-Pettifor-Gauchy-Drucks für  $V_2FeB_2$  ( $\triangle$ ),  $Nb_2FeB_2$  ( $\square$ ),  $Ta_2FeB_2$  ( $\nabla$ ),  $Cr_2FeB_2$  ( $\triangleleft$ ),  $Mo_2FeB_2$  ( $\diamond$ ) und  $W_2FeB_2$  ( $\triangleright$ ) mit den Modellen NM (schwarz), AFM (blau), FM (rot), nFM (orange), nAFM (olivgrün). Auftragungsschema modifiziert übernommen aus [68]

---

ähnlich, da  $\kappa(\text{AFM}) = 1,81$  und  $\eta(\text{AFM}) = 0,04$  beträgt. Die höchste Duktilität wird für die nsp-Modelle von  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  gefunden. Das Pugh-Verhältnis ist  $\kappa(\text{nAFM}) = 2,27$  und der PGN-Druck  $\eta(\text{nAFM}) = 0,20$ . Ähnlich zu diesen Werten ist  $\kappa(\text{nFM}) = 2,28$  und  $\eta(\text{nFM}) = 0,20$ . Das duktilste Modell ist NM mit  $\kappa(\text{NM}) = 2,32$  und  $\eta(\text{NM}) = 0,21$ .

Der Trend bezüglich der Duktilität, der in Abbildung 4.62 und Abbildung 4.63 gezeigt wurde, konnte somit genauer qualifiziert und quantifiziert werden.  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  ist nicht nur unter den hier gezeigten Verbindungen diejenige mit der höchsten Sprödigkeit, sondern für alle Modelle konnte gezeigt werden, dass sie spröde sind.  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  besitzt für die Modelle AFM und FM die zweithöchste Sprödigkeit. Es folgen  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ , die sich im Verhalten für die Duktilität ähneln, mit den Modellen NM, FM und AFM. Die Modelle AFM und FM von  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  sind gerade so noch als spröde zu bezeichnen. Alle Modelle, selbst FM und AFM, für  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  hingegen sollten sich wie duktile Materialien verhalten.

Zu guter Letzt folgt nun eine Beschreibung der Vickers-Härtezahl in Abhängigkeit der magnetischen Modelle von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$ . Da laut dem Modell von Chen [33] und in der modifizierten Variante nach Tian [71] die Vickers-Härtezahl reziprok proportional zum Pugh-Verhältnis und somit zur Sprödigkeit/Duktilität ist, ist zu erwarten, dass das sprödeste Material tendenziell das härteste und das duktilste Material tendenziell das am wenigsten harte Material darstellen sollte. Genau dies wird in Abbildung 4.65 gezeigt.

Das NM-Modell von  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  hat eine Vickers-Härtezahl ( $H^V$ ) von 12 GPa. Die Modelle FM und AFM sind härter mit  $H^V = 18$  GPa. nFM und nAFM sind mit einer Vickers-Härtezahl von 12 GPa wiederum weniger hart. Geringfügig härter ist das NM-Modell von  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ , da hier  $H^V = 13$  GPa. Die spinpolarisierten Modelle FM und AFM haben eine Vickers-Härtezahl von jeweils 19 GPa und ihrer nicht-spinpolarisierten Varianten nFM und nAFM einer geringere Härtezahl  $H^V = 13$  GPa.  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  zeigt die größte Varietät der Vickers-Härtezahl bei den magnetischen Modellen. Das NM-Modell zeigt für  $H^V$  einen Wert von 18 GPa und steigt für die Modelle FM und AFM um 6 GPa auf 24 GPa. Die Vickers-Härtezahl sinkt für die Modelle nFM und nAFM wieder auf 17 GPa bzw. 18 GPa. Bei  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  wird ein anderes Verhalten bei der Vickers-Härtezahl beobachtet. Die Vickers-Härtezahl ist für das NM-Modell mit  $H^V = 20$  GPa. Sie sinkt für das FM-Modell auf 19 GPa und nimmt etwas für das AFM-Modell mit 20 GPa zu.  $H^V$  nimmt stark für die Modelle nFM und nAFM auf die Werte 12 GPa bzw. 13 GPa ab. Ein zu  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  ähnliches Verhalten der Vickers-Härtezahl wird bei  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  aufgrund der Ähnlichkeiten im Verhalten der Duktilität erwartet. Das nicht-magnetische Modell (NM) besitzt eine Vickers-Härtezahl von 22 GPa. Für das ferromagnetische Modell (FM) fällt sie auf 20 GPa und steigt anschließend für das AFM-Modell auf 21 GPa. Für das nFM-Modell sinkt  $H^V$  auf 14 GPa und steigt für das nAFM-Modell auf 15 GPa. Das Verhalten von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  bzgl. der Vickers-Härtezahl ähnelt dem Verhalten von  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ . Für das NM-Modell ist  $H^V = 22$  GPa. die magnetischen Modelle haben die größte Vickers-Härtezahl mit jeweils 24 GPa. Für die Modelle nFM und nAFM sinkt sie auf

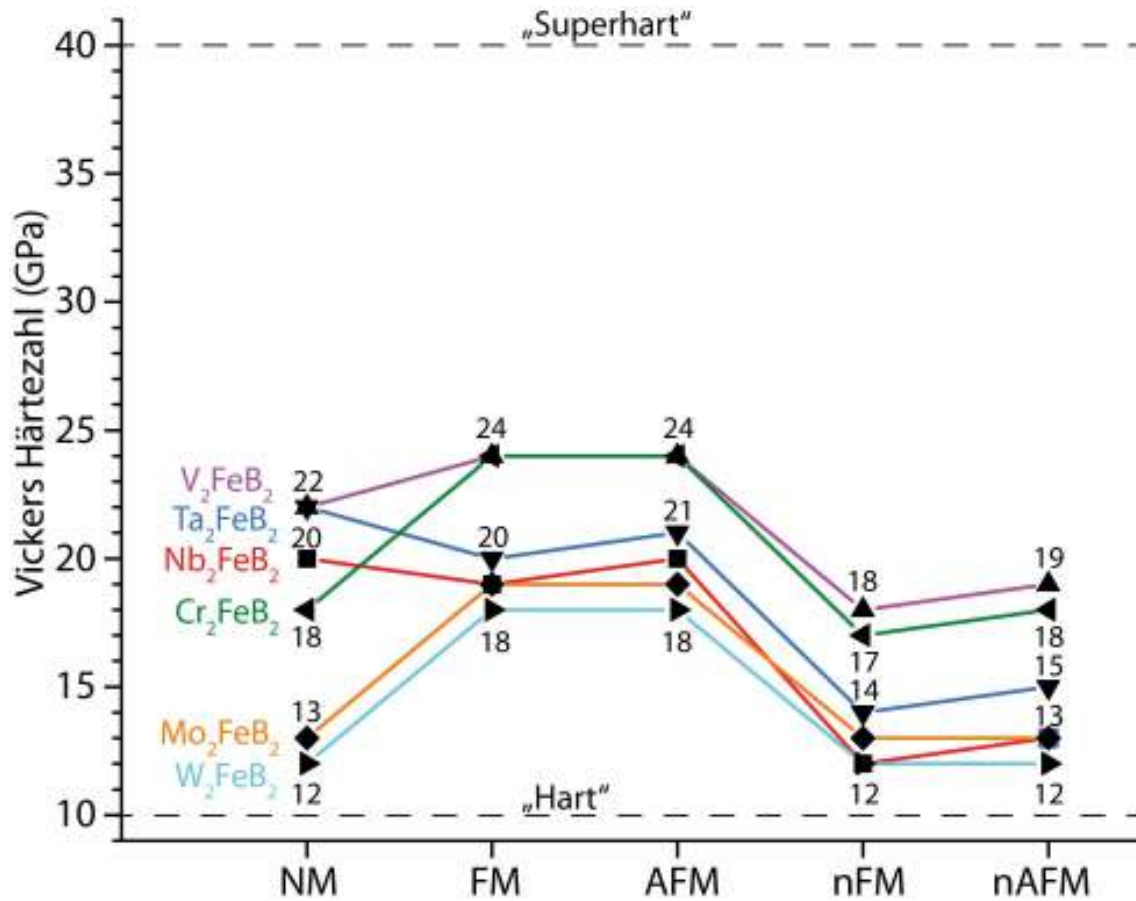


Abbildung 4.65: Auftragungen der Vickers-Härtezahl für  $V_2FeB_2$  ( $\Delta$ ),  $Nb_2FeB_2$  ( $\square$ ),  $Ta_2FeB_2$  ( $\nabla$ ),  $Cr_2FeB_2$  ( $\triangleleft$ ),  $Mo_2FeB_2$  ( $\diamond$ ) und  $W_2FeB_2$  ( $\triangleright$ ) mit unterschiedlichen magnetischen Modellen

18 GPa bzw. 19 GPa.

Zusammengefasst sind die Verbindungen mit der höchsten Vickers-Härtezahl  $V_2FeB_2$  und  $Cr_2FeB_2$  mit den Modellen FM und AFM, da hier  $H^V = 24$  GPa beträgt. Dies ist in sofern überraschend, da diese Verbindungen  $3d$ -Metalle enthalten und häufig beobachtet wurde, dass Verbindungen mit  $5d$ -Metallen häufig härter sind als ihre Analoga mit  $3d$ - oder  $4d$ -Metallen [87]. Einen ähnlichen Trend wurde für die Boride  $T_3B_2$  ( $T = V, Nb, Ta$ ) beobachtet, worin die Vickers-Härtezahl von  $V_3B_2$  mit 32 GPa größer war als die von  $Nb_3B_2$  mit 24 GPa und  $Ta_3B_2$  mit 25 GPa [96]. Nicht immer sind die magnetischen Modelle, die mit der größten Vickers-Härtezahl, wie an  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$  zu sehen ist, da hier das NM-Modell die höchste Vickers-Härtezahl aufweist. Bei den Modellen nFM und nAFM ist die Vickers-Härtezahl stets kleiner als bei den Modellen FM und AFM, so dass der Magnetismus die Härte erhöht, während bei Ausbleiben der Spinpolarisation die Härte geringer sein sollte. Die Verbindung mit der geringsten Vickers-Härtezahl ist  $W_2FeB_2$  mit den nsp-Modellen NM, nFM und nAFM und  $H^V = 12$  GPa. Alle gezeigten Modelle zeigen ein hartes Verhalten, da überall die Vickers-Härtezahl größer als 10 GPa ist. Kein Modell der Verbindungen ist isotrop superhart, da  $H^V < 40$  GPa.

In Tabelle 4.19 sind noch einmal die elastischen Größen Kompressions-, Schub- und Elastizitätsmodul sowie Poisson-Zahl, Pugh-Verhältnis, PGN-Druck und Vickers-Härtezahl der Verbindungen  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$ ,  $Ta_2FeB_2$ ,  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  in ihrem jeweiligen magnetischen Grundzustand aufgelistet.

Tabelle 4.19: Kompressionsmodul  $B$ , Schubmodul  $G$ , Elastizitätsmodul  $Y$ , Poisson-Zahl  $\nu$ , Pugh-Verhältnis  $\kappa$ , Pettifor-Gauchy-Niu-Druck  $\eta$  sowie Vickers-Härtezahl  $H^V$  der Verbindungen  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$ ,  $Ta_2FeB_2$ ,  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  im magnetischen Grundzustand (\*: AFM, \*\*: FM)

Verbindung	$V_2FeB_2^*$	$Nb_2FeB_2^*$	$Ta_2FeB_2^*$	$Cr_2FeB_2^{**}$	$Mo_2FeB_2^*$	$W_2FeB_2^*$
$B$ (GPa)	260	244	265	286	283	313
$G$ (GPa)	182	156	168	192	168	173
$Y$ (GPa)	443	386	416	471	421	439
$\nu$	0,22	0,24	0,24	0,23	0,25	0,27
$\kappa$	1,43	1,56	1,58	1,49	1,68	1,81
$\eta$	-0,23	-0,12	-0,11	-0,15	-0,02	+0,04
$H^V$ (GPa)	24	20	21	24	19	18

Die Kompressionsmoduln sind einem Bereich, der für  $Ni_2B$  mit 238 GPa, den Phasen mit  $Nb_2OsB_2$ -Struktur (Überstrukturvariante des  $Mo_2FeB_2$ -Typs) [24]  $Nb_2MB_2$  ( $M = Mo, W, Re, Os$ ) mit 277 GPa bis 311 GPa [17] und  $W_2B$  mit 315 GPa [97] berichtet wurde. Auch im Vergleich mit borreichen Boriden wie  $RuB_2$  mit 265-335 GPa [7] und  $OsB_2$  mit 312 GPa [98].

Die Schubmoduln liegen in dem Bereich von  $TaB_4$  mit 157 GPa [88],  $Nb_2MB_2$

(M = Mo, W, Re, Os) mit 165 GPa bis 209 GPa [17], und MoB<sub>2</sub> mit 192 GPa [99].

Die Vickers-Härtezahl liegt in dem Bereich von RuB<sub>2</sub> mit 17 GPa [100], Nb<sub>2</sub>MB<sub>2</sub> (M = Mo, W, Re, Os) mit 19 GPa bis 28 GPa [17] und OsB<sub>2</sub> mit 24 GPa [101].

### Vergleich des Kompressionsmoduls mit dem Kompressionsmodul aus Murnaghan-Zustandsgleichung

In diesem Abschnitt wollen wir die Güte der Berechnung des Kompressionsmoduls über die Elastizitätsmatrix bestimmen. Hierzu wird der Kompressionsmodul, der mit Hilfe der Murnaghan-Zustandsgleichung Gleichung 2.34 als Vergleich herangezogen. Eine Beispielauftragung zu diesem Vorgehen ist in Abbildung 4.66 für das antiferromagnetische Modell (AFM) von V<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> zu sehen.

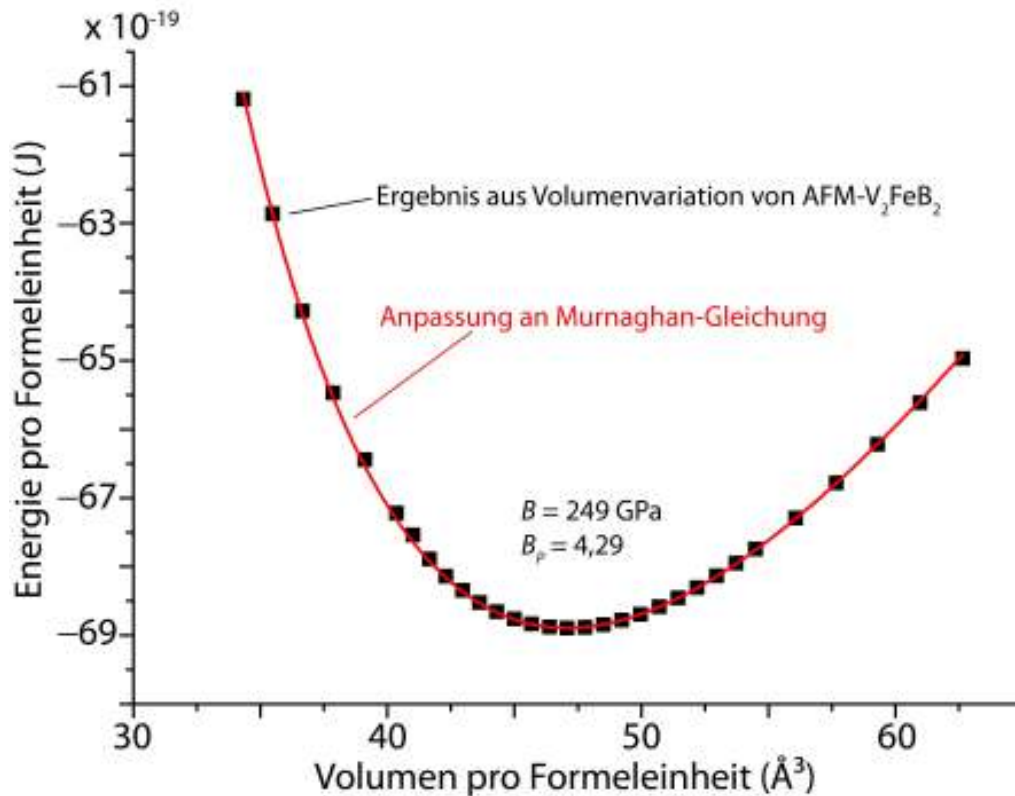


Abbildung 4.66: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für AFM-V<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>

In Tabelle 4.20 sind die Ergebnisse beider Vorgehensweisen für die Modelle NM, FM und AFM der Verbindungen V<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> und W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> gegenübergestellt.

Tabelle 4.20: Kompressionsmodul  $B$ , Kompressionsmodul nach Murnaghan  $B^M$  und die Druckabhängigkeit des Kompressionsmodul nach Murnaghan  $B_P$  der Verbindungen  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$ ,  $Ta_2FeB_2$ ,  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  der Modelle NM, FM und AFM

Verbindung	$B$ (GPa)	$B^M$ (GPa)	$B_P$ ( )
$V_2FeB_2$ (NM)	278	268	4,12
$V_2FeB_2$ (FM)	263	251	4,34
$V_2FeB_2$ (AFM)	260	249	4,29
$Nb_2FeB_2$ (NM)	265	256	4,11
$Nb_2FeB_2$ (FM)	243	231	4,11
$Nb_2FeB_2$ (AFM)	244	232	4,08
$Ta_2FeB_2$ (NM)	285	276	4,09
$Ta_2FeB_2$ (FM)	266	253	4,07
$Ta_2FeB_2$ (AFM)	265	253	4,05
$Cr_2FeB_2$ (NM)	303	292	4,22
$Cr_2FeB_2$ (FM)	286	273	4,48
$Cr_2FeB_2$ (AFM)	283	271	4,39
$Mo_2FeB_2$ (NM)	306	296	4,25
$Mo_2FeB_2$ (FM)	289	278	4,42
$Mo_2FeB_2$ (AFM)	283	273	4,42
$W_2FeB_2$ (NM)	333	322	4,26
$W_2FeB_2$ (FM)	317	305	4,40
$W_2FeB_2$ (AFM)	313	301	4,44

Die gefundenen Abweichungen sind mit 4-5% gering und es werden die gleichen Trends bezüglich des Kompressionsmoduls in Abhängigkeit der magnetischen Modelle beobachtet. Die Kompressionsmoduln anhand der Elastizitätsmatrix zu bestimmen ist somit eine gute Alternative neben der Bestimmung mit der Murnaghan-Zustandsgleichung.

Im nächsten Unterabschnitt wird es um anisotrope Elastizität gehen und auch hier werden wir den Effekt des Magnetismus auf die elastischen Eigenschaften untersuchen.

## Anisotrope Elastizität

Um die Anisotropie der elastischen Eigenschaften zu beschreiben, ist der universelle Anisotropieparameter [74] wie in Abschnitt 4.1.4 verwendet worden. Abbildung 4.67 zeigt diesen für die Modelle NM, FM, AFM, nFM und nAFM der Verbindungen  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$ ,  $Ta_2FeB_2$ ,  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$ .

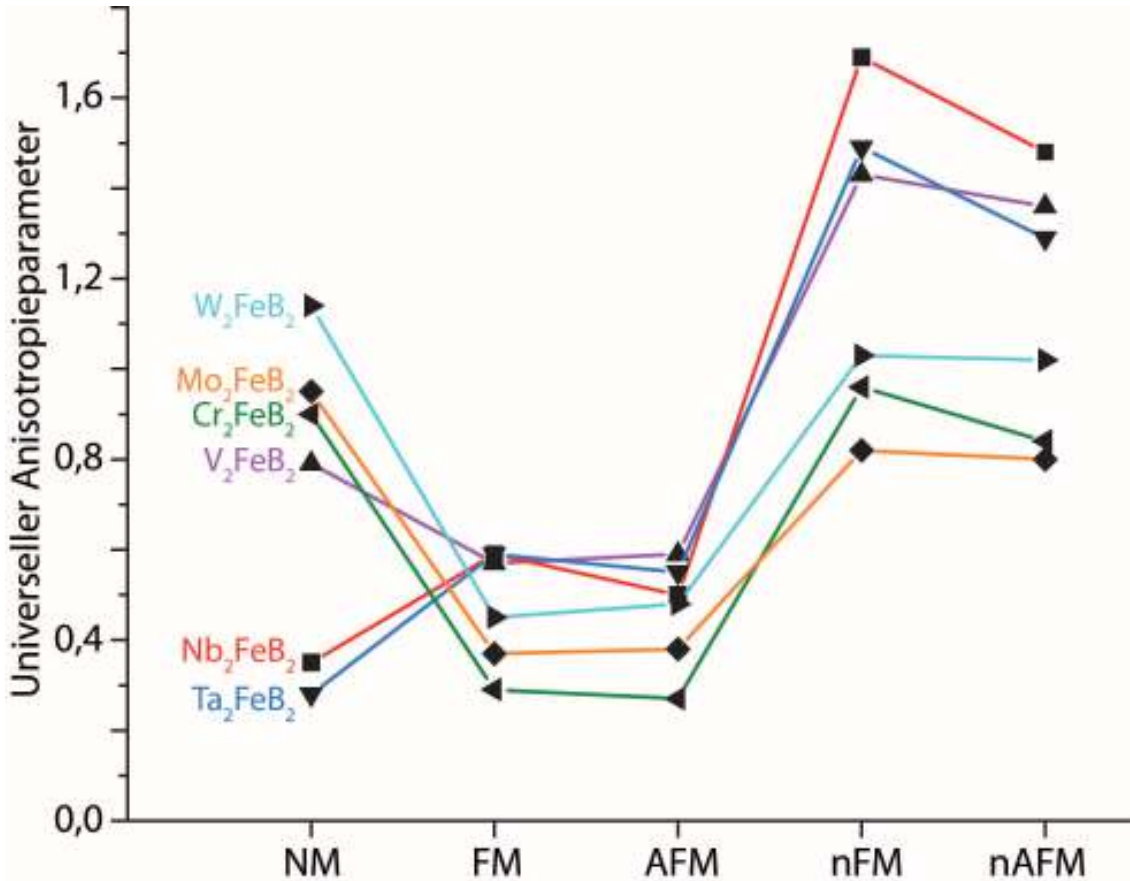


Abbildung 4.67: Auftragungen des universellen Anisotropieparameters für  $V_2FeB_2$  ( $\triangle$ ),  $Nb_2FeB_2$  ( $\square$ ),  $Ta_2FeB_2$  ( $\nabla$ ),  $Cr_2FeB_2$  ( $\triangleleft$ ),  $Mo_2FeB_2$  ( $\diamond$ ) und  $W_2FeB_2$  ( $\triangleright$ ) mit unterschiedlichen magnetischen Modellen

Für das NM-Modell von  $V_2FeB_2$  ist die universelle Anisotropie 0,79. Dieser sinkt bei dem FM-Modell auf 0,57. Das AFM-Modell ist etwas anisotroper, da der Parameter 0,59 beträgt. Deutlich anisotrop sollen die Modelle nFM mit 1,43 und nAFM mit 1,36 sein. Das nicht-magnetische Modell von  $Nb_2FeB_2$  ist vergleichsweise wenig elastisch anisotrop, da der universelle Anisotropieparameter 0,35 beträgt. Der Parameter steigt für das FM-Modell auf 0,59 und sinkt für das AFM-Modell auf 0,50. Wieder deutlich anisotroper sollen die nsp-Modelle nFM und nAFM sein, da hier der Parameter 1,69 bzw. 1,48 beträgt. Dieser Verhalten wird auch für  $Ta_2FeB_2$  beobachtet. Das NM-Modell ist wenig anisotrop mit  $A^U = 0,28$ . Geringfügig anisotroper im elastischen Verhalten sind

---

das FM und AFM-Modell mit 0,59 bzw. 0,55. Für die Modelle nFM und nAFM wird vorausgesagt, dass diese deutlich anisotroper mit 1,49 bzw. 1,29 sind.

Ein anderes Bild zum elastisch anisotropen Verhalten ist für  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  zu erkennen. Hier soll das NM-Modell ein relativ hohes anisotropes Verhalten zeigen, da der universelle Anisotropieparameter 0,90 beträgt. Die magnetischen Modelle FM und AFM sollten deutlich weniger anisotrop sein, da  $A^U(\text{FM}) = 0,29$  bzw.  $A^U(\text{AFM}) = 0,27$ . nFM ist ähnlich anisotrop wie das NM-Modell, weil hier der Parameter 0,96 beträgt. Der Parameter sinkt für das nAFM-Modell auf 0,84. Für die Modelle von  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  wird ähnliches zum Anisotropieparameter wie bei  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  beobachtet. Das nicht-magnetische Modell zeigt ein  $A^U$  von 0,95. Das FM-Modell ist mit 0,37 weniger elastisch anisotrop. Ähnlich verhält es mit dem AFM-Modell mit einem Parameter von 0,38. Auch hier zeigen die Modelle nFM und nAFM eine höhere elastische Anisotropie mit 0,82 und 0,80. Etwas elastisch anisotroper ist  $\text{W}_2\text{FeB}_2$ .  $A^U = 1,14$  wird für das NM-Modell beobachtet. Das ferro- und antiferromagnetische Modell ist deutlich weniger elastisch anisotrop, da der Parameter 0,45 bzw. 0,48. Wie schon bei den anderen Verbindungen gesehen, ist das nFM-Modell und nAFM-Modell elastisch anisotroper mit 1,03 bzw 1,02.

Elastisch wenig anisotrop sind demnach die NM-Modelle von  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  sowie die FM- und AFM-Modelle von  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ , da hier die Minima für den universellen Anisotropieparameter gefunden werden. Für diese Modelle sollten der Kompressions-, Schub- und Elastizitätsmodul sowie das Pugh-Verhältnis und die Vickers-Härtezahl wenig anisotrop sein. Deutlich elastisch anisotrop ist das NM-Modell von  $\text{W}_2\text{FeB}_2$ , sowie die nFM- und nAFM-Modelle von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$ . Für diese Modelle wird daher erwartet, dass sich die elastischen Größen deutlich elastisch anisotrop verhalten sollten.

Als nächstes betrachten wir die elastisch anisotropen Größen wie Kompressionsmodul, Schubmodul, Elastizitätsmodul, Pugh-Verhältnis und Vickers-Härtezahl. Abbildung 4.68 zeigt die elastische Anisotropie des Kompressionsmoduls in der kristallographischen  $ab$ -Ebene von  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) der verschiedenen magnetischen Modelle.

In Abbildung 4.68 a) ergibt die Auftragung von  $B_{nm}$  für alle Modelle von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  eine Gerade mit der Steigung 0. Der Kompressionsmodul in  $ab$ -Ebene ist somit isotrop. Für das NM-Modell beträgt  $B_{nm}$  in der  $ab$ -Ebene für alle Richtungen 301 GPa. Gleiches Verhalten ist für das FM-Modell und AFM-Modell zusehen, die kleinere Kompressionsmoduln von 254 GPa bzw. 252 GPa aufweisen. Das nFM und nAFM-Modell weichen ebenfalls nicht vom isotropen Verhalten für den Kompressionsmodul in  $ab$ -Ebene ab und zeigen größere Werte als ihre spinpolarisierten Analoga mit 283 GPa bzw. 282 GPa.

Die Abbildung 4.68 b) zeigt den Kompressionsmodul der Modelle von  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ . Auch hier sind alle Kompressionsmoduln elastisch isotrop. Das NM-Modell zeigt einen Kompressionsmodul von 253 GPa. Für das AFM-Modell und FM-Modell ist  $B$  zueinander

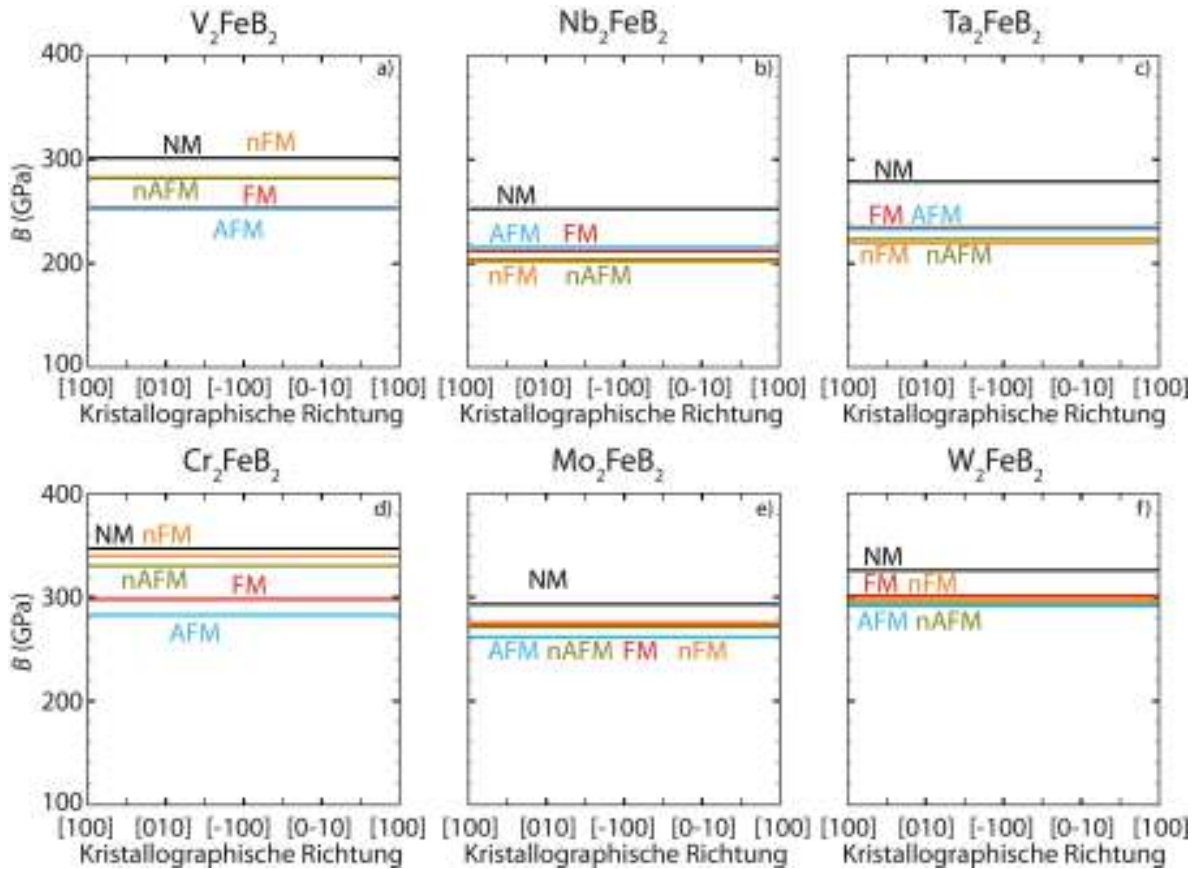


Abbildung 4.68: Auftragungen des Kompressionsmoduls in  $ab$ -Ebene von  $V_2FeB_2$  (a),  $Nb_2FeB_2$  (b),  $Ta_2FeB_2$  (c),  $Cr_2FeB_2$  (d),  $Mo_2FeB_2$  (e) und  $W_2FeB_2$  (f) mit den Modellen NM (schwarz), AFM (blau), FM (rot), nFM (orange), nAFM (olivgrün)

---

ähnlich und kleiner als im NM-Modell mit 216 GPa bzw. 212 GPa. Die nsp-Modelle nFM und nAFM besitzen noch kleinere Kompressionsmoduln von 202 GPa bzw. 204 GPa.

Für  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  verhalten sich die Kompressionsmoduln der  $ab$ -Ebene, die in Abbildung 4.68 c) gezeigt werden, ebenfalls elastisch isotrop.  $B(\text{NM})$  ist 279 GPa. Die Kompressionsmoduln der anderen Modelle sind kleiner.  $B(\text{FM})$  ist 235 GPa, während er für das AFM-Modell 233 GPa ist. Der Kompressionsmodul der Modelle nFM und nAFM ist 220 GPa bzw. 223 GPa.

In der Abbildung 4.68 d) ist der Kompressionsmodul der Modelle von  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  zu sehen, die ebenfalls richtungsunabhängig sind. Der Kompressionsmodul des NM-Modells beträgt 347 GPa. Die weiteren nsp-Modelle nFM und nAFM zeigen einen kleineren Kompressionsmodul von 340 GPa bzw. 330 GPa. Für die spinpolarisierten Modelle ergeben sich zu den oben genannten Moduln kleinere Kompressionsmoduln, die für das FM-Modell 298 GPa und für das AFM-Modell 283 GPa sind.

In Abbildung 4.68 e) ist  $B$  der Modelle von  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  aufgetragen. Der Kompressionsmodul des NM-Modells ist, wie der der anderen Modelle, isotrop mit einem Wert von 293 GPa. Die Modelle FM, nFM und nAFM haben zueinander ähnliche kleinere Zahlen für den Kompressionsmodul, da dieser 273 GPa, 275 GPa bzw. 271 GPa beträgt. Das AFM-Modell hat einen kleineren Wert für  $B$  mit 262 GPa.

Die Kompressionsmoduln der Modelle von  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  sind in Abbildung 4.68 f) aufgetragen und für das NM-Modell wird ein Kompressionsmodul von 326 GPa gefunden. Im ferromagnetischen Fall (FM) beträgt der Kompressionsmodul 301 GPa, während dieser bei nFM 298 GPa ist und somit ähnlich zum FM-Modell und kleiner als für das NM-Modell. Etwas kleiner sind die Kompressionsmoduln der folgenden Modelle. Für das nAFM-Modell ist  $B$  295 GPa, während im AFM-Modell der Kompressionsmodul zu 291 GPa bestimmt ist. Auch hier sind die Kompressionsmoduln elastisch isotrop.

Die Kompressionsmoduln in der  $ab$ -Ebene der Modelle der Verbindungen  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  verhalten sich demnach unterschiedlich. Einzig gemein ist, dass  $B$  im NM-Modell stets das größte unter den Modellen war. Für  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  war der Kompressionsmodul des AFM-Modells der niedrigste, während in  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  der niedrigste Kompressionsmodul beim nFM-Modell gefunden wurde. Ähnlichkeiten in der Reihenfolge der Stärke des Kompressionsmoduls mit den Modellen konnte bei  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  gefunden werden. Die Ähnlichkeiten des Kompressionsmoduls könnten von den ICOHP-Werten herrühren. Dies wurde im isotropen Fall zuvor ebenfalls beobachtet. Auffällig ist, dass die Kompressionsmoduln in der  $ab$ -Ebene von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  für die Modelle NM, nFM und nAFM größer, während für die Modelle FM und AFM die Kompressionsmoduln kleiner sind als im isotropen Fall. Bei den Phasen  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  sind die Kompressionsmoduln der Modelle in der  $ab$ -Ebene kleiner als im isotropen Fall.

Als nächstes betrachten wir den Schubmodul  $G$  in der  $ab$ -Ebene der Modelle von  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$ ,  $Ta_2FeB_2$ ,  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$ ,

In Abbildung 4.69 a) ist der Schubmodul der unterschiedlichen Modelle von  $V_2FeB_2$  aufgetragen.

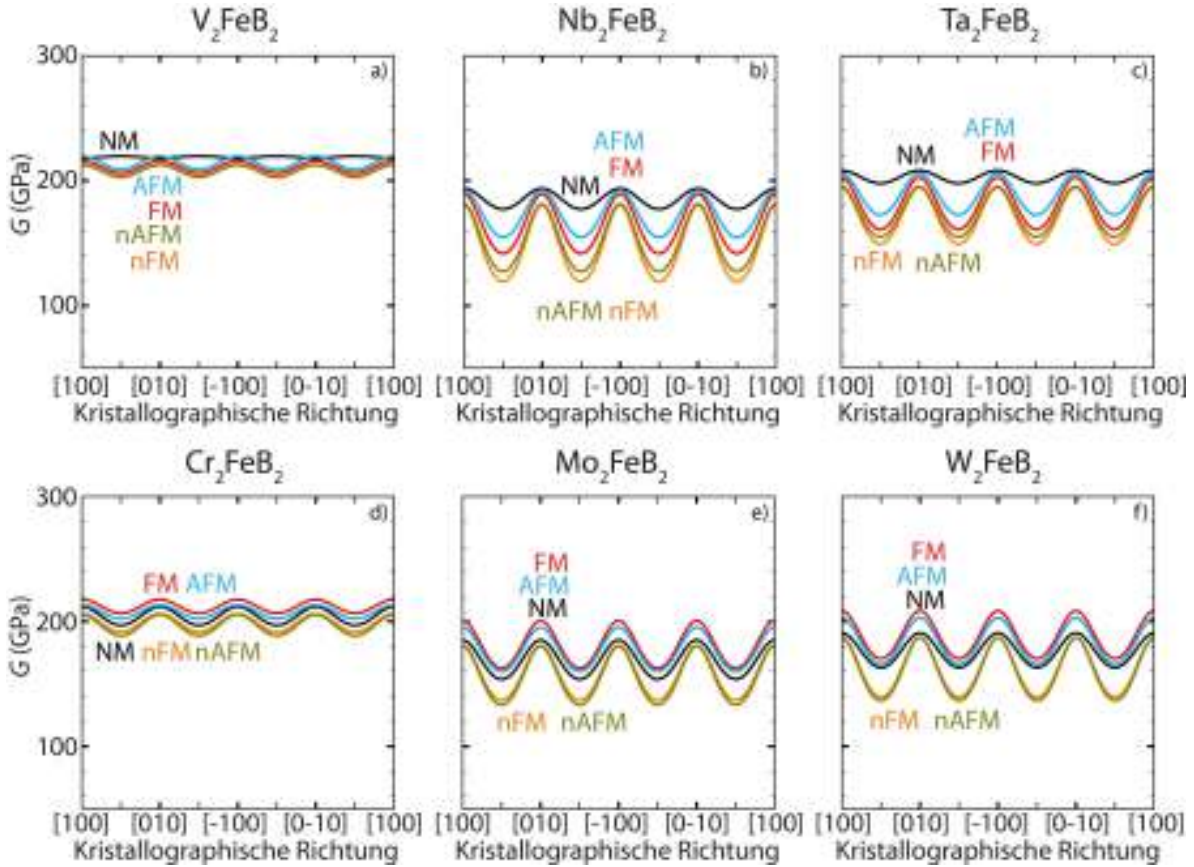


Abbildung 4.69: Auftragungen des Schubmoduls in  $ab$ -Ebene von  $V_2FeB_2$  (a),  $Nb_2FeB_2$  (b),  $Ta_2FeB_2$  (c),  $Cr_2FeB_2$  (d),  $Mo_2FeB_2$  (e) und  $W_2FeB_2$  (f) mit den Modellen NM (schwarz), AFM (blau), FM (rot), nFM (orange), nAFM (olivgrün)

Man erkennt, dass der Schubmodul des NM-Modells von  $V_2FeB_2$  sich nahezu isotrop verhält, während für die anderen Modelle eine deutlichere Richtungsabhängigkeit gegeben ist. Der Wert von  $G$  beträgt 218 GPa für die Minima bei der [100], [010], [-100] und [0-10] Richtung. Die Maxima in den Richtungen [110], [-110], [-1-10] und [1-10] sind 220 GPa. Für die anderen Modelle ergeben sich Maxima des Schubmoduls in [100], [010], [-100] und [0-10] Richtung, während Minima in den Richtungen [110], [-110], [-1-10] und [1-10] präsent sind. Die Maxima des Schubmoduls des nAFM-Modells sind kleiner 212 GPa und die kleineren Minima 203 GPa. Für das nFM-Modell sind sie etwas größer mit 213 GPa bzw. 203 GPa. Der Schubmodul des ferromagnetischen Modells ist maximal 216 GPa und minimal 206 GPa. Für das AFM-Modell sind die Maxima 220 GPa und

---

somit ähnlich zum NM-Modell und die Minima 209 GPa, die wiederum  $G(\text{FM})$  ähneln.

In Abbildung 4.69 b) sind die Schubmoduln der Modelle von  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  aufgetragen. Der Schubmodul des NM-Modells ist im Gegensatz zu dem in  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  deutlich anisotrop mit den Maxima in den Richtungen  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[-100]$  und  $[0-10]$ . Die Minima sind in  $[110]$ ,  $[-110]$ ,  $[-1-10]$  und  $[1-10]$  zu erkennen. Die Positionen der Maxima und Minima sind für alle Modelle die gleichen. Die Maxima des Schubmoduls des NM-Modells sind 194 GPa, während die Minima sich auf 177 GPa. Für das AFM-Modell sind die Maxima von  $G$  ähnlich zu dem NM-Modell in der  $ab$ -Ebene 192 GPa und die Minima mit 155 GPa deutlich kleiner. Die Maxima des FM-Modells haben einen zu den Maxima des AFM-Modells ähnlichen Wert von 189 GPa aber ein kleineres Minimum mit 142 GPa. Die Maxima des nFM und nAFM-Modells liegen zueinander ähnlich mit 181 GPa, aber unterschiedliche Minima mit 119 GPa bzw. 127 GPa.

Die Maxima und Minima des Schubmoduls von  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  sind bei höheren Werten wie man in Abbildung 4.69 c) erkennt. Die Maxima des Schubmoduls des NM-Modells liegt bei 208 GPa und die Minima bei 197 GPa. Für das AFM-Modell betragen die Maxima ähnlich zu dem NM-Modell 206 GPa, während die Minima mit 173 GPa kleiner sind. Die Maxima des Schubmoduls im ferromagnetischen Modell werden mit 203 GPa bestimmt, während die Minima bei 161 GPa liegen. Sie sind demnach kleiner als für das AFM- und NM-Modell. Der Schubmodul des nFM-Modells besitzt kleinere Maxima mit 195 GPa und Minima mit 149 GPa. Das nAFM-Modell hat ebenfalls wie das nFM-Modell seine Schubmodul-Maxima mit 195 GPa, aber größere Minima mit 155 GPa.

In Abbildung 4.69 d) ist nun der Schubmodul der Modelle von  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  aufgetragen. Das FM-Modell hat Maxima mit 218 GPa und Minima mit 207 GPa. Für das antiferromagnetische Modell (AFM) werden die geringfügig kleineren Maxima mit 213 GPa und Minima mit 202 GPa gefunden. Zu diesen Extrema passt das NM-Modell, da es Maxima mit 212 GPa und Minima mit 197 GPa zeigt. Der Schubmodul im nFM-Modell beträgt maximal 206 GPa und minimal 192 GPa. Sie sind kleiner als für das NM-, FM- und AFM-Modell. Betrachtet man  $G$  im nAFM-Modell, so ist das Maximum 205 GPa und das Minimum 189 GPa und somit ähnlich zu dem nFM-Modell.

Der Schubmodul der Modelle von  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  sind in Abbildung 4.69 e) zu sehen. Die maximalen Werte für das FM-Modell sind 201 GPa, während minimal dieser 163 GPa beträgt. Das AFM-Modell zeigt kleinere Maxima des Schubmoduls mit 195 GPa und Minima mit 160 GPa. Die Maxima des Schubmoduls des NM-Modells sind mit 185 GPa kleiner und die Minima mit 154 GPa präsent. Kleiner sind die Moduln der anderen nsp-Modelle nFM und nAFM. Für das nFM-Modell werden Maxima von 181 GPa und Minima von 137 GPa beobachtet. Das nAFM-Modell hat Maxima mit 180 GPa und Minima von 133 GPa und ähnelt somit dem nFM-Modell.

Abbildung 4.69 f) zeigt die Auftragung des Schubmoduls der Modelle von  $\text{W}_2\text{FeB}_2$ . Die Maxima und Minima des FM-Modells sind 208 GPa bzw. 170 GPa. Für das AFM-Modell

werden als Maxima 203 GPa und als Minima 166 GPa beobachtet. Diese sind somit nur etwas geringer als im FM-Modell. Für die nsp-Modelle sind die Moduln kleiner. Der Schubmodul im NM-Modell ist kleiner mit maximal 191 GPa und minimal 163 GPa. Im nFM-Modell ist der maximale Schubmodul 187 GPa und der minimale Schubmodul 139 GPa. Die Maxima des Schubmoduls des nAFM-Modells betragen 187 GPa, während die Minima von  $G$  137 GPa sind. Auch hier ähneln sich der Schubmodul der Modelle nFM und nAFM stark.

Tabelle 4.21: Globales Maximum  $G_{max}$  und globales Minimum  $G_{min}$  des anisotropen Schubmoduls in  $ab$ -Ebene der Phasen  $T_2FeB_2$  ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ )

Phase	$G_{max}$ (GPa)	$G_{min}$ (GPa)
NM- $V_2FeB_2$	220 in [110]	218 in [100] & [010]
FM- $V_2FeB_2$	216 in [100] & [010]	206 in [110]
AFM- $V_2FeB_2$	220 in [100] & [010]	209 in [110]
nFM- $V_2FeB_2$	213 in [100] & [010]	203 in [110]
nAFM- $V_2FeB_2$	212 in [100] & [010]	203 in [110]
NM- $Nb_2FeB_2$	194 in [100] & [010]	177 in [110]
FM- $Nb_2FeB_2$	180 in [100] & [010]	142 in [110]
AFM- $Nb_2FeB_2$	192 in [100] & [010]	155 in [110]
nFM- $Nb_2FeB_2$	181 in [100] & [010]	119 in [110]
nAFM- $Nb_2FeB_2$	191 in [100] & [010]	127 in [110]
NM- $Ta_2FeB_2$	208 in [100] & [010]	197 in [110]
FM- $Ta_2FeB_2$	203 in [100] & [010]	161 in [110]
AFM- $Ta_2FeB_2$	206 in [100] & [010]	173 in [110]
nFM- $Ta_2FeB_2$	195 in [100] & [010]	149 in [110]
nAFM- $Ta_2FeB_2$	195 in [100] & [010]	155 in [110]
NM- $Cr_2FeB_2$	212 in [100] & [010]	197 in [110]
FM- $Cr_2FeB_2$	218 in [100] & [010]	207 in [110]
AFM- $Cr_2FeB_2$	213 in [100] & [010]	202 in [110]
nFM- $Cr_2FeB_2$	206 in [100] & [010]	192 in [110]
nAFM- $Cr_2FeB_2$	205 in [100] & [010]	189 in [110]
NM- $Mo_2FeB_2$	185 in [100] & [010]	154 in [110]
FM- $Mo_2FeB_2$	201 in [100] & [010]	163 in [110]
AFM- $Mo_2FeB_2$	195 in [100] & [010]	160 in [110]
nFM- $Mo_2FeB_2$	181 in [100] & [010]	137 in [110]
nAFM- $Mo_2FeB_2$	180 in [100] & [010]	133 in [110]
NM- $W_2FeB_2$	191 in [100] & [010]	163 in [110]
FM- $W_2FeB_2$	208 in [100] & [010]	170 in [110]
AFM- $W_2FeB_2$	203 in [100] & [010]	166 in [110]
nFM- $W_2FeB_2$	187 in [100] & [010]	139 in [110]
nAFM- $W_2FeB_2$	187 in [100] & [010]	137 in [110]

Den höchsten Schubmodul hat für die Verbindungen  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$

somit das NM-Modell in den Richtungen [110], [-110], [-1-10] und [1-10], während das Schubmodul des nFM-Modells in den gleichen Richtungen den niedrigsten Schubmodul aufweist. Die Reihenfolge des Schubmoduls ist für  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$  ähnlich mit  $G(NM) > G(AFM) > G(FM) > G(nAFM) > G(nFM)$ , während für  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  die Reihenfolge eine andere ist, da hier  $G(FM) > G(AFM) > G(NM) > G(nFM) > G(nAFM)$  gilt. Die Reihenfolge könnte etwas mit der Valenzelektronenzahl (VEZ) zu tun haben, da diese für  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$  identisch ist. Eine höhere aber untereinander gleiche VEZ haben  $Cr_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$ . Wenig anisotrop verhalten sich  $V_2FeB_2$  und  $Cr_2FeB_2$ , da die Maxima und Minima relativ nahe beieinander liegen, während bei den anderen Verbindungen die Maxima und Minima sich deutlicher voneinander unterscheiden. Werden die anisotropen Schubmoduln der  $ab$ -Ebene mit den isotropen Schubmoduln verglichen, so sind zwei Dinge auffällig. Zunächst sind die Maxima des Schubmoduls in der  $ab$ -Ebene erwartungsgemäß größer als der isotrope Schubmodul. Die Minima der Schubmoduln von  $V_2FeB_2$  und  $Cr_2FeB_2$  sind hingegen bei allen magnetischen Modellen größer als die isotropen Schubmoduln. Bei den anderen Verbindungen ist der anisotropen Schubmodul in  $ab$ -Ebene nur für NM-Modell größer als im isotropen Fall. Für die anderen Modelle sind die anisotropen Schubmoduln mal größer und mal kleiner als die isotropen Schubmoduln.

Mit dem Elastizitätsmodul  $Y$  in der  $ab$ -Ebene werden wir uns nun beschäftigen. In Abbildung 4.70 ist  $Y$  der unterschiedlichen Modelle von  $V_2FeB_2$  a) aufgetragen.

Ähnlich wie beim Schubmodul in der  $ab$ -Ebene verhält sich der Elastizitätsmodul des NM-Modells von  $V_2FeB_2$  nahezu isotrop wie in Abbildung 4.70 a) gezeigt wird, während der Elastizitätsmodul der anderen Modelle ein deutlicheres anisotropes Verhalten aufweist. Der Elastizitätsmodul des NM-Modells hat Maxima bei den Richtungen [100], [010], [-100] und [0-10] und Minima bei [110], [-110], [-1-10] und [1-10] und verhält sich nahezu isotrop. Der Elastizitätsmodul der anderen Modelle bildet um  $45^\circ$  versetzte Maxima und Minima. Die Minima sind in den Richtungen [100], [010], [-100] und [0-10], während die Maxima in den Richtungen [110], [-110], [-1-10] und [1-10] vorhanden sind.

Das Elastizitätsmodul des NM-Modells von  $V_2FeB_2$  beträgt maximal 399 GPa und minimal 397 GPa. Das Maximum des AFM-Modells ist ähnlich und beläuft sich auf 395 GPa. Das Minimum ist kleiner mit 378 GPa. Für das FM-Modell ist das Maximum des Elastizitätsmodul kleiner als bei den vorigen Modellen mit 389 GPa und dem kleineren Minimum mit 373 GPa. Das nAFM-Modell zeigt für den Elastizitätsmodul ein kleineres Maximum von 338 GPa und ein kleineres Minimum von 326 GPa. Der Elastizitätsmodul des nFM-Modells hat sein Maximum mit 334 GPa und das Minimum mit 321 GPa und zeigt somit ähnliche Werte wie das nAFM-Modell.

Für  $Nb_2FeB_2$  (Abbildung 4.70 b) ergibt sich ein anderes Bild. Das NM-Modell zeigt für den Elastizitätsmodul Maxima mit 378 GPa und Minima mit 346 GPa. Für das AFM-Modell und FM-Modell ergeben sich zueinander ähnliche kleinere Maxima von  $Y$  mit

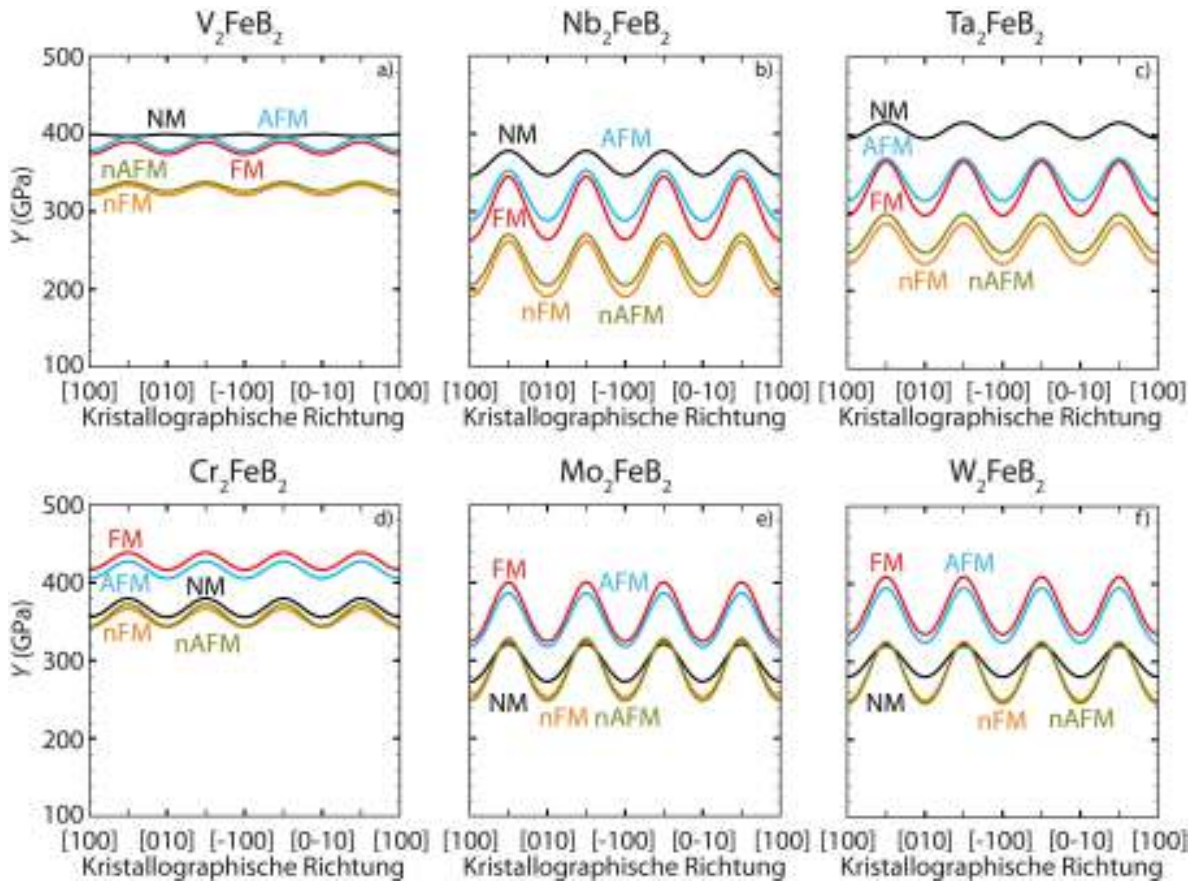


Abbildung 4.70: Auftragungen des Elastizitätsmoduls in  $ab$ -Ebene von  $V_2FeB_2$  (a),  $Nb_2FeB_2$  (b),  $Ta_2FeB_2$  (c),  $Cr_2FeB_2$  (d),  $Mo_2FeB_2$  (e) und  $W_2FeB_2$  (f) mit den Modellen NM (schwarz), AFM (blau), FM (rot), nFM (orange), nAFM (olivgrün)

353 GPa bzw. 347 GPa, während die Minima sich deutlich von einander unterscheiden und mit 288 GPa bzw. 264 GPa deutlich kleiner sind als das Minimum für das NM-Modell. Dies wird auch für nFM und nAFM beobachtet, da hier die maximalen Werte des kleineren Elastizitätsmoduls 262 GPa bzw. 271 GPa betragen, während als Minimum 191 GPa bzw. 205 GPa beobachtet werden. Hier sind die Maxima von  $G$  der Modelle nFM und nAFM kleiner als die Minima der Modelle FM und AFM.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ . Der anisotrope Elastizitätsmodul der Modelle ist in Abbildung 4.70 c) aufgetragen. Das  $Y(\text{NM})$  ist maximal 416 GPa und minimal 395 GPa. Der Elastizitätsmodul der Modelle AFM und FM haben zueinander ähnliche kleinere Maxima als das NM-Modell mit 370 GPa bzw. 366 GPa, aber unterschiedliche Minima mit 315 GPa bzw. 297 GPa, die ebenfalls kleiner sind als das Minimum des NM-Modells. Für das nAFM-Modell ist  $Y$  maximal 298 GPa und minimal 249 GPa.  $Y(\text{nFM})$  hat maximale Werte, die kleiner sind, von 286 GPa, während das Minimum bei 234 GPa liegt. Auch für diese Verbindung sind die Minima von  $G(\text{AFM})$  und  $G(\text{FM})$  größer als die Maxima von  $G(\text{nAFM})$  und  $G(\text{nFM})$ .

Die Modelle von  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  verhalten sich ähnlich anisotrop wie die Modelle von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ , wie man in Abbildung 4.70 d) erkennt. Minimal beträgt der Elastizitätsmodul im FM-Modell 416 GPa und maximal 439 GPa. Für das AFM-Modell ist  $Y$  maximal 427 GPa und minimal 405 GPa. Die nsp-Modelle zeigen deutlich geringere Werte für den Elastizitätsmodul. Das NM-Modell zeigt für das Elastizitätsmodul minimale Werte von 356 GPa und maximal 380 GPa. Die Maxima für das nAFM-Modell 372 GPa und die Minima 344 GPa. Das nFM-Modell verhält sich ähnlich mit minimalen Werten für  $Y$  mit 343 GPa und beträgt maximal 366 GPa. Die Minima der sp-Modelle AFM und FM sind größer als die Maxima der nsp-Modelle NM, nFM und nAFM.

In Abbildung 4.70 e) ist der Elastizitätsmodul der Modelle von  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  aufgetragen. Im ferromagnetischen Fall ist das Maximum des Elastizitätsmodul 400 GPa und das Minimum 325 GPa. Für das AFM-Modell werden kleinere Werte für  $Y$  von maximal 387 GPa und minimal 318 GPa gefunden. Die Maxima des Elastizitätsmoduls der nsp-Modelle NM, nFM und nAFM liegen dicht beieinander mit 321 GPa, 326 GPa bzw. 328 GPa und sind kleiner als die der sp-Modelle. Das Minimum von  $Y$  des NM-Modells liegt bei 273 GPa, während für das nFM- und nAFM-Modell 253 GPa bzw. 248 GPa beobachtet werden. Die Maxima für  $Y(\text{NM})$ ,  $Y(\text{nAFM})$  und  $Y(\text{nFM})$  sind kleiner als die Minima von  $Y(\text{FM})$  und  $Y(\text{AFM})$ .

Ein zu diesen Befunden in  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ähnliches Bild ist für  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  auszumachen. Abbildung 4.70 f) zeigt den Elastizitätsmodul der Modelle von  $\text{W}_2\text{FeB}_2$ . Die Maxima von  $Y(\text{FM})$  und  $Y(\text{AFM})$  liegen bei 409 GPa bzw. 395 GPa. Die Minima dieser beiden Modelle liegen nah beieinander, da hier der Elastizitätsmodul für das FM-Modell 335 GPa für das AFM-Modell 324 GPa beträgt. Das  $Y_{\min}$  für NM-Modell beträgt 280 GPa. Das Maximum des NM-Modell hingegen liegt in der Nähe der Maxima der Modelle nFM und nAFM, da hier  $Y(\text{NM})$  321,  $Y(\text{nFM})$  324 GPa und  $Y(\text{nAFM})$  325 GPa ist. Die Minima

der Modelle nFM und nAFM liegen ebenfalls dicht beieinander mit  $Y(\text{nFM}) = 250$  GPa und  $Y(\text{nAFM}) = 247$  GPa. Auch hier sind die Maxima der nsp-Modelle kleiner als die Minima der sp-Modelle.

Tabelle 4.22: Globales Maximum  $Y_{max}$  und globales Minimum  $Y_{min}$  des anisotropen Elastizitätsmoduls in  $ab$ -Ebene der Phasen  $T_2\text{FeB}_2$  ( $T = \text{V, Nb, Ta, Cr, Mo, W}$ )

Phase	$Y_{max}$ (GPa)	$Y_{min}$ (GPa)
NM- $\text{V}_2\text{FeB}_2$	399 in [100] & [010]	397 in [110]
FM- $\text{V}_2\text{FeB}_2$	389 in [110]	373 in [100] & [010]
AFM- $\text{V}_2\text{FeB}_2$	395 in [110]	378 in [100] & [010]
nFM- $\text{V}_2\text{FeB}_2$	334 in [110]	321 in [100] & [010]
nAFM- $\text{V}_2\text{FeB}_2$	338 in [110]	326 in [100] & [010]
NM- $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$	378 in [110]	346 in [100] & [010]
FM- $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$	347 in [110]	264 in [100] & [010]
AFM- $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$	353 in [110]	288 in [100] & [010]
nFM- $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$	262 in [110]	191 in [100] & [010]
nAFM- $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$	271 in [110]	205 in [100] & [010]
NM- $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$	416 in [110]	395 in [100] & [010]
FM- $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$	366 in [110]	297 in [100] & [010]
AFM- $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$	370 in [110]	315 in [100] & [010]
nFM- $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$	286 in [110]	234 in [100] & [010]
nAFM- $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$	298 in [110]	249 in [100] & [010]
NM- $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$	380 in [110]	356 in [100] & [010]
FM- $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$	439 in [110]	416 in [100] & [010]
AFM- $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$	427 in [110]	405 in [100] & [010]
nFM- $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$	366 in [110]	343 in [100] & [010]
nAFM- $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$	372 in [110]	344 in [100] & [010]
NM- $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	321 in [110]	273 in [100] & [010]
FM- $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	400 in [110]	325 in [100] & [010]
AFM- $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	387 in [110]	318 in [100] & [010]
nFM- $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	326 in [110]	253 in [100] & [010]
nAFM- $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	328 in [110]	248 in [100] & [010]
NM- $\text{W}_2\text{FeB}_2$	321 in [110]	280 in [100] & [010]
FM- $\text{W}_2\text{FeB}_2$	409 in [110]	335 in [100] & [010]
AFM- $\text{W}_2\text{FeB}_2$	395 in [110]	324 in [100] & [010]
nFM- $\text{W}_2\text{FeB}_2$	324 in [110]	250 in [100] & [010]
nAFM- $\text{W}_2\text{FeB}_2$	325 in [110]	247 in [100] & [010]

Auffällig ist, dass der Elastizitätsmodul des Modelle NM bei den Gruppe 5-Boriden  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  der größte ist, während er bei den Gruppe6-Boriden  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  kleiner als die sp-Modelle FM und AFM ist. Die nsp-Modelle zeigten einen kleineren Werte für den Elastizitätsmodul als ihre sp-Analoga FM und AFM. Werden anisotropen Elastizitätsmoduln der  $ab$ -Ebene mit den isotro-

pen Elastizitätsmoduln verglichen, so sind sowohl die Maxima als auch die Minima der anisotropen Moduln kleiner als die isotropen Moduln.

Das Pugh-Verhältnis ist ebenfalls als anisotrope Größe zu verwenden und wir richten nun unser Augenmerk auf  $\kappa$  in der  $ab$ -Ebene. Für  $V_2FeB_2$  ist dies in Abbildung 4.71 a) gezeigt.

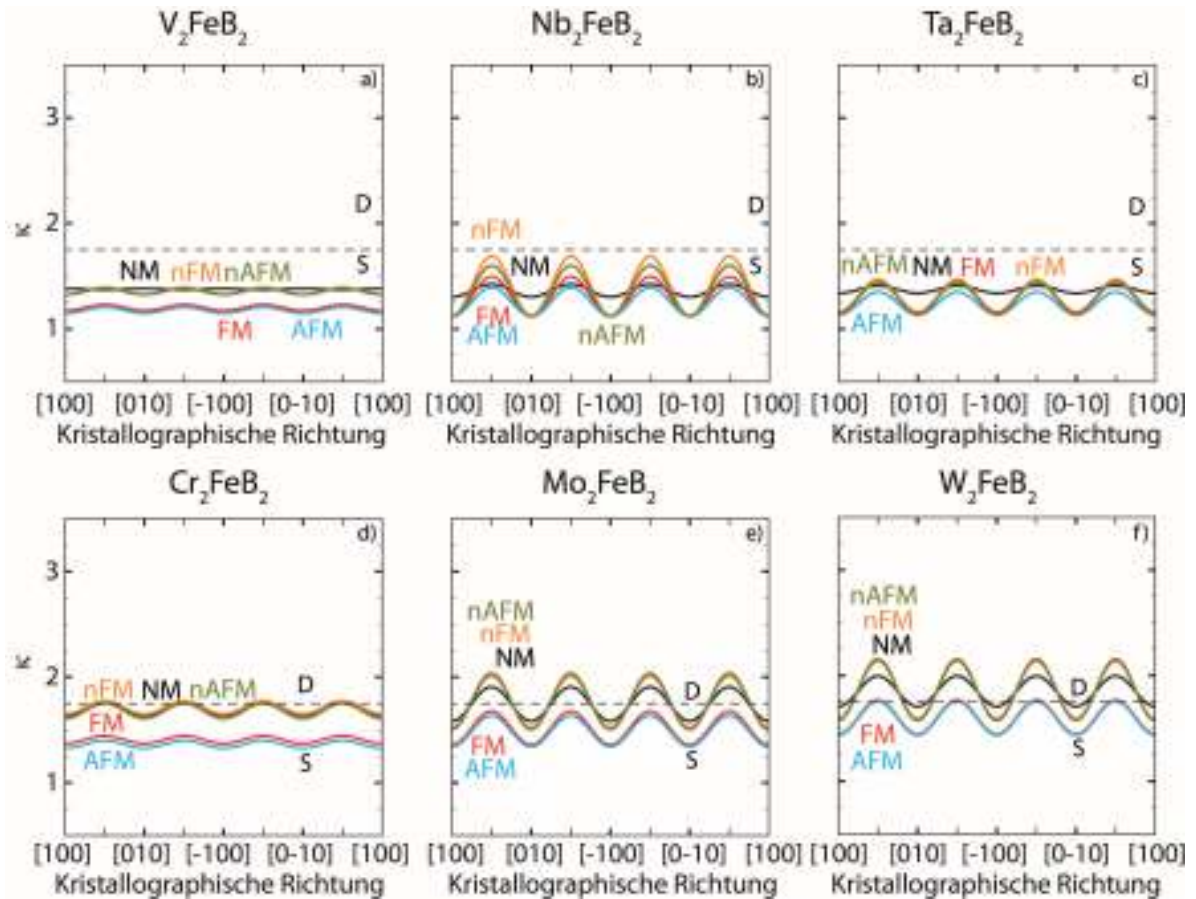


Abbildung 4.71: Auftragungen des Pugh-Verhältnisses in  $ab$ -Ebene von  $V_2FeB_2$  (a),  $Nb_2FeB_2$  (b),  $Ta_2FeB_2$  (c),  $Cr_2FeB_2$  (d),  $Mo_2FeB_2$  (e) und  $W_2FeB_2$  (f) mit den Modellen NM (schwarz), AFM (blau), FM (rot), nFM (orange), nAFM (olivgrün)

Auch hier ist das Pugh-Verhältnis des NM-Modells nahezu isotrop, während für die anderen Modelle das Pugh-Verhältnis  $\kappa$  sich als deutlich richtungsabhängiger erweist. Bei genauerer Betrachtung des Pugh-Verhältnisses in Abhängigkeit der Richtung ist dieses für das NM-Modell fast konstant mit den Maxima  $\kappa = 1,38$  in den Richtungen [100], [010], [-100] und [0-10] und den Minima  $\kappa = 1,37$  für die [110], [-110], [-1-10] und [1-10] Richtungen.

Die Maxima des Pugh-Verhältnisses der anderen Modelle sind bei den Richtungen [110],

[-110], [-1-10] und [1-10], während die Minima bei den Richtungen [100], [010], [-100] und [0-10] zu sehen sind. Das nFM und nAFM-Modell sind ähnlich spröde wie das NM-Modell mit dem Maximum bei  $\kappa = 1,39$  und die Minima bei  $\kappa = 1,33$ . Für das FM-Modell und AFM-Modell ist das Pugh-Verhältnis-Maximum bei 1,23 bzw. 1,21 und das Minimum bei 1,17 bzw. 1,15. In der *ab*-Ebene sind alle Modelle von  $V_2FeB_2$  spröde (S), da die Maxima für  $\kappa$  alle unter 1,75 liegen und somit nicht im Bereich des duktilen Verhaltens (D).

Das Pugh-Verhältnis der magnetischen Modelle von  $Nb_2FeB_2$  (Abbildung 4.71 b) wird nun besprochen. Für das nFM-Modell von  $Nb_2FeB_2$  liegt das Maximum nahe der Schwelle für duktilen Verhalten mit  $\kappa = 1,69$ . Das nAFM-Modell zeigt ein Maximum von  $\kappa = 1,60$ . Im ferromagnetischen Fall beträgt das Maximum des Pugh-Verhältnisses 1,50, während im AFM-Modell das Maximum des Pugh-Verhältnisses bei 1,39 liegt. Die Minima der Modelle nFM, nAFM, FM und AFM liegen sehr dicht beieinander mit jeweils etwa  $\kappa = 1,12$ . Das Pugh-Verhältnis des NM-Modell beträgt maximal 1,43 und minimal 1,30. Alle Modelle von  $Nb_2FeB_2$  sind demnach spröde.

Für das Pugh-Verhältnis von  $Ta_2FeB_2$  liegt ein hiervon abweichendes Verhalten vor, wie man in Abbildung 4.71 c) sieht. Das Pugh-Verhältnis der Modelle FM, nFM und nAFM verhalten sich sehr ähnlich mit den Maxima  $\kappa_{max} = 1,46, 1,47$  bzw. 1,44 und den Minima  $\kappa_{min} = 1,16, 1,13$  bzw. 1,14. Das Minimum des Pugh-Verhältnisses des AFM-Modells ist zu den zuvor gezeigten Minima ähnlich mit 1,13. Das Maximum liegt bei 1,35. Für das NM-Modell ist  $\kappa_{max} = 1,41$  und  $\kappa_{min} = 1,34$ .

Das Pugh-Verhältnis der Modelle von  $Cr_2FeB_2$  ist in Abbildung 4.71 d) aufgetragen. Wie bei  $V_2FeB_2$  ähneln sich die Pugh-Verhältnisse der nicht-spinpolarisierten Modelle NM, nFM und nAFM. Das Minimum liegt bei  $\kappa = 1,64, 1,65$  bzw. 1,61. Die Maxima liegen für das NM- und nFM-Modell knapp über 1,75 mit  $\kappa = 1,76$  bzw. 1,77, während für das nAFM-Modell das Verhältnis 1,75 beträgt. Die Modelle FM und AFM verhalten sich ähnlich mit den Maxima für  $\kappa = 1,44$  bzw. 1,40, während minimal 1,37 bzw. 1,33 erreicht werden. Das FM- und AFM-Modell sind demnach in dieser Ebene spröde, während für die nsp-Modelle keine klare Aussage zur Sprödigkeit gemacht werden kann.

Für die Modelle von  $Mo_2FeB_2$  sind hingegen genauere Aussagen zur Sprödigkeit möglich, wie in Abbildung 4.71 e) zu sehen ist. Die Modelle NM- nFM und nAFM sind in den Richtungen [100], [010], [-100] und [0-10] spröde mit einem minimalem Pugh-Verhältnis von 1,58, 1,52 bzw. 1,50. In den Richtungen [110], [-110], [-1-10] und [1-10] zeigen diese Modelle ein duktilen Verhalten mit den Maxima  $\kappa = 1,91, 2,01$  bzw. 2,04. In jeder Richtung der *ab*-Ebene spröde sind die Modelle FM und AFM mit den Maxima des Pugh-Verhältnisses 1,68 bzw. 1,63, während seine Minima 1,36 bzw. 1,34 betragen.

Abbildung 4.71 f) zeigt, dass in dem FM- und AFM-Modell von  $W_2FeB_2$  es Richtungen gibt, in denen die Verbindung weder spröde noch duktil ist. Die Maxima in den Richtungen [110], [-110], [-1-10] und [1-10] liegen bei  $\kappa = 1,77$  für das FM-Modell, während

beim AFM-Modell das Pugh-Verhältnis 1,76 beträgt. Die Minima haben einen Wert von  $\kappa = 1,45$  bzw. 1,44. In den gleichen Richtungen duktil sind die Modelle NM, nFM und nAFM mit den Maxima  $\kappa = 2,00$ , 2,14 bzw. 2,16. Das Minimum des NM-Modells beträgt 1,71 und ist somit in den Richtungen [100], [010], [-100] und [0-10] etwas spröde. Die Modelle nFM und nAFM sind überraschenderweise in diesen Richtungen deutlich spröder als das NM-Modell mit den Minima  $\kappa = 1,59$  bzw. 1,58.

Tabelle 4.23: Globales Maximum  $\kappa_{max}$  und globales Minimum  $\kappa_{min}$  des anisotropen Pugh-Verhältnisses in  $ab$ -Ebene der Phasen  $T_2FeB_2$  (T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W)

Phase	$\kappa_{max}$	$\kappa_{min}$
NM-V <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,38 in [100] & [010]	1,37 in [110]
FM-V <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,23 in [110]	1,17 in [100] & [010]
AFM-V <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,21 in [110]	1,15 in [100] & [010]
nFM-V <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,39 in [110]	1,33 in [100] & [010]
nAFM-V <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,39 in [110]	1,33 in [100] & [010]
NM-Nb <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,43 in [110]	1,30 in [100] & [010]
FM-Nb <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,50 in [110]	1,12 in [100] & [010]
AFM-Nb <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,39 in [110]	1,12 in [100] & [010]
nFM-Nb <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,69 in [110]	1,12 in [100] & [010]
nAFM-Nb <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,60 in [110]	1,12 in [100] & [010]
NM-Ta <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,41 in [110]	1,34 in [100] & [010]
FM-Ta <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,46 in [110]	1,16 in [100] & [010]
AFM-Ta <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,35 in [110]	1,13 in [100] & [010]
nFM-Ta <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,47 in [110]	1,13 in [100] & [010]
nAFM-Ta <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,44 in [110]	1,14 in [100] & [010]
NM-Cr <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,76 in [110]	1,64 in [100] & [010]
FM-Cr <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,44 in [110]	1,37 in [100] & [010]
AFM-Cr <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,40 in [110]	1,33 in [100] & [010]
nFM-Cr <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,77 in [110]	1,65 in [100] & [010]
nAFM-Cr <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,75 in [110]	1,61 in [100] & [010]
NM-Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,91 in [110]	1,59 in [100] & [010]
FM-Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,68 in [110]	1,36 in [100] & [010]
AFM-Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,63 in [110]	1,34 in [100] & [010]
nFM-Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	2,01 in [110]	1,52 in [100] & [010]
nAFM-Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	2,04 in [110]	1,50 in [100] & [010]
NM-W <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	2,00 in [110]	1,71 in [100] & [010]
FM-W <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,77 in [110]	1,45 in [100] & [010]
AFM-W <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	1,76 in [110]	1,44 in [100] & [010]
nFM-W <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	2,14 in [110]	1,59 in [100] & [010]
nAFM-W <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	2,16 in [110]	1,58 in [100] & [010]

Bis auf die NM-, nFM und nAFM-Modelle von Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> und W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, die duktilen

Verhalten in der  $[110]$ -Richtung zeigen, sind demnach die Modelle in allen Richtungen in der  $ab$ -Ebene nicht duktil. Der Vergleich der Pugh-Verhältnis in der  $ab$ -Ebene mit den isotropen Pugh-Verhältnissen zeigt, dass die isotropen Pugh-Verhältnisse größer sind als die Maxima der anisotropen Pugh-Verhältnisse in allen Modellen. Die Bindungen in der  $ab$ -Ebene sind demnach nicht hauptsächlich für die Duktilität verantwortlich.

Die Vickers-Härtezahl  $H^V$  in der  $ab$ -Ebene der Verbindungen ist in Abbildung 4.72 aufgetragen und wird als nächstes besprochen.

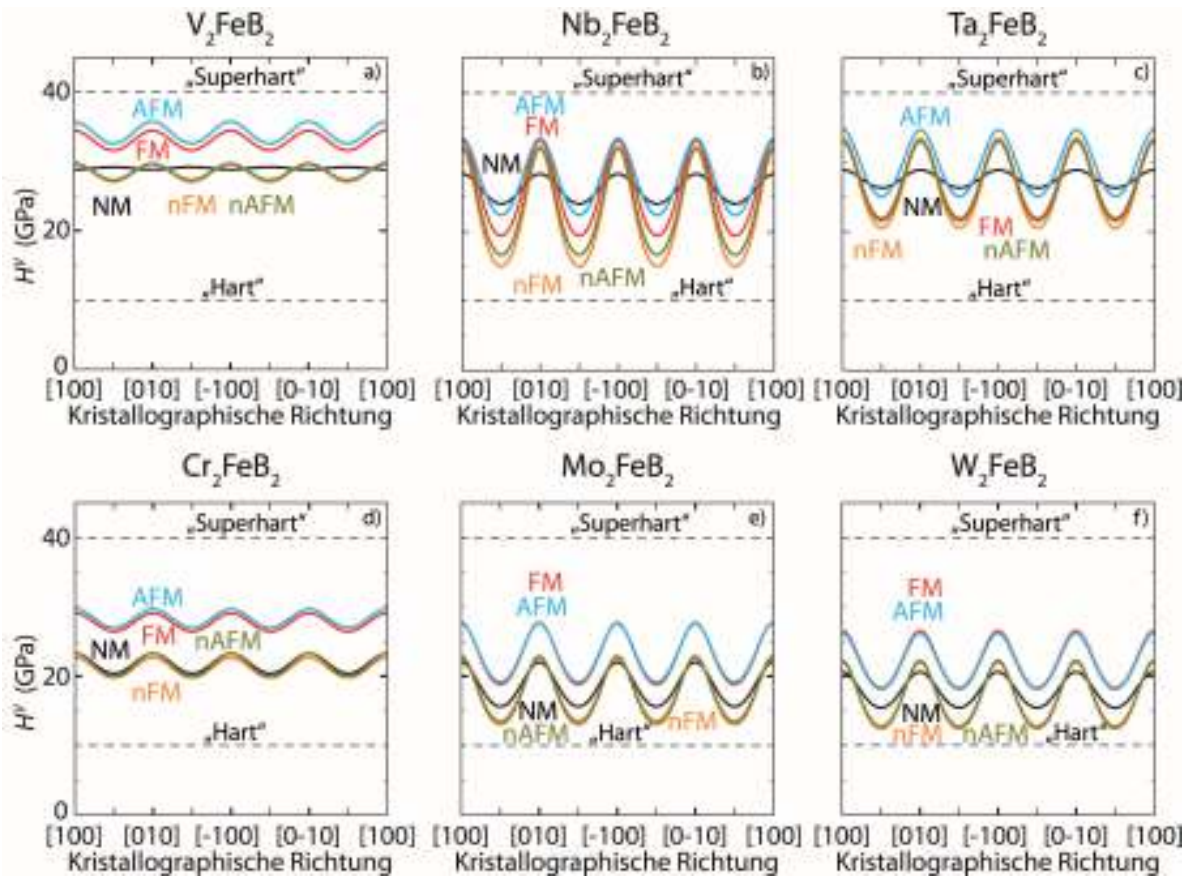


Abbildung 4.72: Auftragungen der Vickers-Härtezahl in  $ab$ -Ebene von  $V_2FeB_2$  (a),  $Nb_2FeB_2$  (b),  $Ta_2FeB_2$  (c),  $Cr_2FeB_2$  (d),  $Mo_2FeB_2$  (e) und  $W_2FeB_2$  (f) mit den Modellen NM (schwarz), AFM (blau), FM (rot), nFM (orange), nAFM (olivgrün)

Für die Modelle von  $V_2FeB_2$  sind diese in Abbildung 4.72 a) aufgetragen. Für das NM-Modell sind die Maxima bei den Richtungen  $[110]$ ,  $[-110]$ ,  $[-1-10]$  und  $[1-10]$ , während die Minima bei den  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[-100]$  und  $[0-10]$ -Richtungen zu finden sind. Die Vickers-Härtezahl des NM-Modells verhält sich kaum anisotrop mit maximal und minimal etwa 29 GPa. Die anderen Modelle sind anisotroper mit dem Maxima wieder versetzt bei  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[-100]$  und  $[0-10]$  und den Minima bei  $[110]$ ,  $[-110]$ ,  $[-1-10]$  und  $[1-10]$ . Die Modelle nFM und nAFM verhalten sich ähnlich mit  $H_{max}^V = 30$  GPa und  $H_{min}^V = 27$  GPa. Die

---

Maxima und Minima der Modelle AFM und FM unterscheiden sich gering voneinander mit 36 GPa bzw. 34 GPa als Maximalwert, während minimal 33 GPa bzw. 32 GPa gefunden werden. In jeder Richtung der *ab*-Ebene sind die Modelle demnach hart, aber nicht superhart, da die Vickers-Härtezahlen größer als 10 GPa aber kleiner als 40 GPa sind.

Die Anisotropie der Härte ist in  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  größer wie in Abbildung 4.72 b) gezeigt wird. Das Maximum für das NM-Modell beträgt 28 GPa, während für das Minimum 24 GPa erreicht werden. Die Modelle AFM, FM, nFM und nAFM haben ähnliche Maxima mit 33 GPa (AFM und FM) bzw. 32 GPa (nFM und nAFM), aber verschiedene Minima mit 22 GPa, 19 GPa, 15 GPa bzw. 17 GPa. Auch hier sind alle Modelle in der *ab*-Ebene nicht superhart, sondern hart.

Für  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  ist ein ähnliches Bild zur Vickers-Härtezahl vorhanden. Hier ist die Vickers-Härtezahl in Abbildung 4.72 c) aufgetragen. Die Vickers-Härtezahl des NM-Modells ist in wenig anisotrop mit maximal 29 GPa und minimal 26 GPa. Anisotroper sind die Modelle AFM, FM, nFM und nAFM, deren Maxima mit 35 GPa (AFM) bzw. 33 GPa (FM, nFM, nAFM) dicht beieinander liegen. Die Minima der Modelle FM, nFM und nAFM sind ebenfalls ähnlich mit 21 GPa (nFM) bzw. 22 GPa (FM und nAFM). Für das AFM-Modell ist Minima größer mit 25 GPa. Alle Modelle sind in jeder Richtung der *ab*-Ebene hart, aber nicht superhart.

Bei Betrachtung der Auftragungen der Vickers-Härtezahlen der Modelle von  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  in Abbildung 4.72 d) fällt auf, dass sich diese mit den Auftragungen der Vickers-Härtezahlen der Modelle von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  ähneln. Hier zeigt das NM-Modell keine Isotropie für die Vickers-Härtezahl, sondern ist maximal 23 GPa und minimal 20 GPa. Ähnliche Werte werden für die Modelle nFM und nAFM gefunden mit ebenfalls 23 GPa und 20 GPa für die Maxima bzw. Minima. Höhere Vickers-Härtezahlen sind für die Modelle AFM und FM zu beobachten mit den Maxima bei 30 GPa bzw. 29 GPa und den Minima bei 27 GPa bzw. 26 GPa.

Bei  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ist ein anderes Verhalten der Vickers-Härtezahlen in Abhängigkeit der Richtung in der *ab*-Ebene präsent wie in Abbildung 4.72 e) gezeigt wird. Die Modelle AFM und FM verhalten sich ähnlich mit gleichen Maxima mit jeweils 28 GPa. Die Minima unterscheiden sich kaum voneinander mit jeweils 19 GPa. Die Maxima des NM-, nFM- und nAFM-Modell sind im ähnlichen Bereich mit 22 GPa (NM) bzw. 23 GPa. Gleiches gilt auch für die Minima der Modelle nFM und nAFM mit 14 GPa bzw. 13 GPa. Das Minimum der Vickers-Härtezahl des NM-Modells liegt etwas höher mit 16 GPa. Auch hier sind alle Modelle in der *ab*-Ebene hart, aber nicht superhart.

Ähnlich wie die Modelle von  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  verhalten sich die Modelle von  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  (siehe Abbildung 4.72 f). Wie im *4d* Analogon sind die Vickers-Härtezahlen der Modelle AFM und FM ähnlich mit minimal jeweils 18 GPa und maximal 26 GPa bzw. 27 GPa. Die Vickers-Härtezahlen der Modelle nFM und nAFM sind ebenfalls ähnlich mit jeweils

22 GPa als Maximum und 13 GPa bzw. 12 GPa als Minimum. Für das NM-Modell ist die Vickers-Härtezahl minimal 15 GPa und maximal 21 GPa, so dass alle Modelle nicht superhartes Verhalten zeigen, aber zumindest in der  $ab$ -Ebene hart sind.

Tabelle 4.24: Globales Maximum  $H_{max}^V$  und globales Minimum  $H_{min}^V$  der anisotropen Vickers-Härtezahl in  $ab$ -Ebene der Phasen  $T_2\text{FeB}_2$  ( $T = \text{V, Nb, Ta, Cr, Mo, W}$ )

Phase	$H_{max}^V$ (GPa)	$H_{min}^V$ (GPa)
NM- $\text{V}_2\text{FeB}_2$	29 in [110]	29 in [100] & [010]
FM- $\text{V}_2\text{FeB}_2$	34 in [100] & [010]	32 in [110]
AFM- $\text{V}_2\text{FeB}_2$	36 in [100] & [010]	33 in [110]
nFM- $\text{V}_2\text{FeB}_2$	30 in [100] & [010]	27 in in [110]
nAFM- $\text{V}_2\text{FeB}_2$	30 in [100] & [010]	27 in in [110]
NM- $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$	28 in [100] & [010]	24 in [110]
FM- $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$	33 in [100] & [010]	22 in [110]
AFM- $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$	33 in [100] & [010]	19 in [110]
nFM- $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$	32 in [100] & [010]	15 in [110]
nAFM- $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$	32 in [100] & [010]	17 in [110]
NM- $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$	29 in [100] & [010]	26 in [110]
FM- $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$	33 in [100] & [010]	22 in [110]
AFM- $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$	35 in [100] & [010]	25 in [110]
nFM- $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$	33 in [100] & [010]	21 in [110]
nAFM- $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$	33 in [100] & [010]	22 in [110]
NM- $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$	23 in [100] & [010]	20 in [110]
FM- $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$	29 in [100] & [010]	26 in [110]
AFM- $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$	30 in [100] & [010]	27 in [110]
nFM- $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$	23 in [100] & [010]	20 in [110]
nAFM- $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$	23 in [100] & [010]	20 in [110]
NM- $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	22 in [100] & [010]	16 in [110]
FM- $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	28 in [100] & [010]	19 in [110]
AFM- $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	28 in [100] & [010]	19 in [110]
nFM- $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	23 in [100] & [010]	14 in [110]
nAFM- $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	23 in [100] & [010]	13 in [110]
NM- $\text{W}_2\text{FeB}_2$	21 in [100] & [010]	15 in [110]
FM- $\text{W}_2\text{FeB}_2$	27 in [100] & [010]	18 in [110]
AFM- $\text{W}_2\text{FeB}_2$	26 in [100] & [010]	18 in [110]
nFM- $\text{W}_2\text{FeB}_2$	22 in [100] & [010]	13 in [110]
nAFM- $\text{W}_2\text{FeB}_2$	22 in [100] & [010]	12 in [110]

Die Maxima der Vickers-Härtezahlen in der  $ab$ -Ebene sind, wenn man diese mit den isotropen Vickers-Härtezahlen vergleicht, größer. Überraschenderweise sind auch die Minima der Vickers-Härtezahlen in der  $ab$ -Ebene bis auf die Modelle FM, AFM, nFM und nAFM der Phasen  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$ , wo die Vickers-Härtezahlen nahezu identisch

zu den isotropen Vickers-Härtezahlen sind, größer als im isotropen Modell gerechnet.

Die Anisotropie der elastischen Eigenschaften in der  $ac$ -Ebene ist Gegenstand der folgenden Diskussion.

Wir beginnen mit den Kompressionsmoduln, die in Abbildung 4.73 aufgetragen sind.

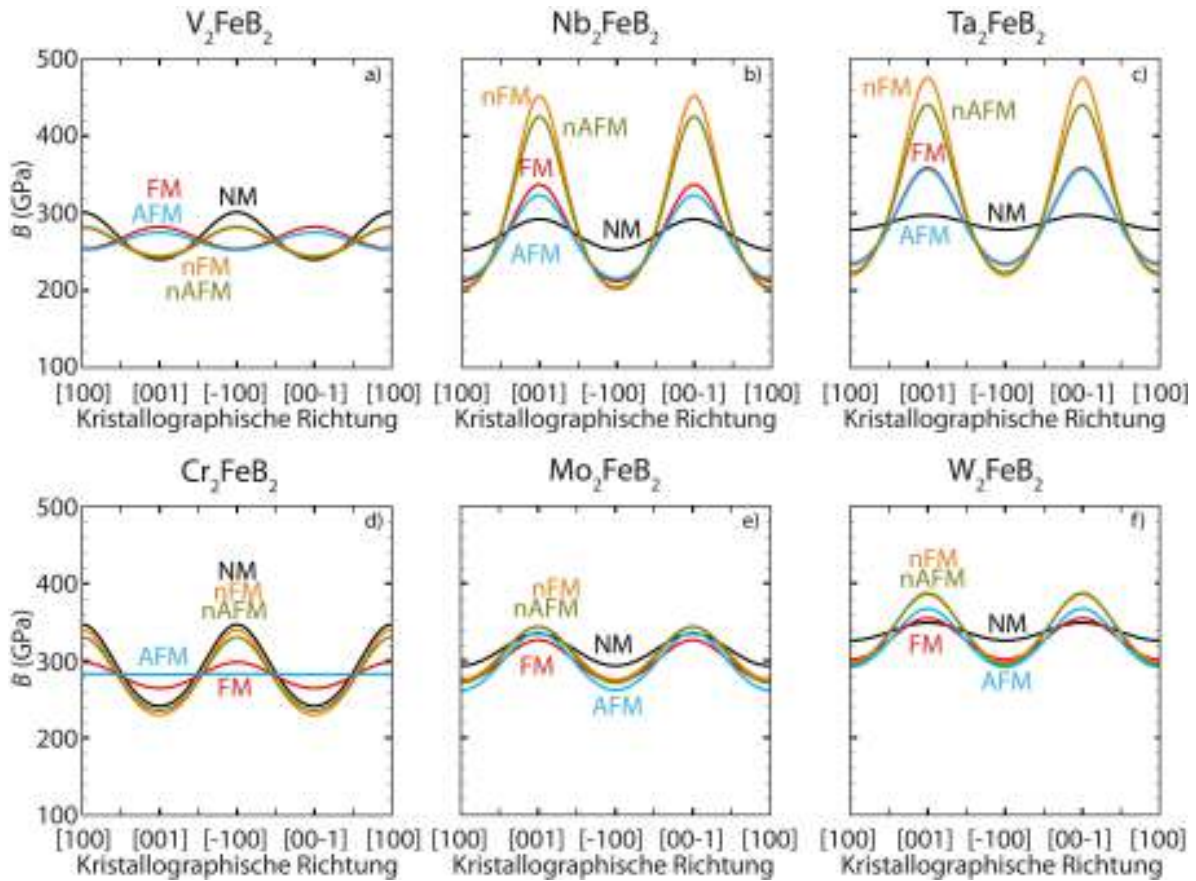


Abbildung 4.73: Auftragungen des Kompressionsmoduls in  $ac$ -Ebene von  $V_2FeB_2$  (a),  $Nb_2FeB_2$  (b),  $Ta_2FeB_2$  (c),  $Cr_2FeB_2$  (d),  $Mo_2FeB_2$  (e) und  $W_2FeB_2$  (f) mit den Modellen NM (schwarz), AFM (blau), FM (rot), nFM (orange), nAFM (olivgrün)

Die Maxima befinden sich in den Richtungen  $[001]$  und  $[00-1]$ , während sich die Minima in den Richtungen  $[100]$  und  $[-100]$  befinden. Die Ausnahmen bilden die Modelle NM, nFM und nAFM von  $V_2FeB_2$  sowie alle Modelle von  $Cr_2FeB_2$ .

In Abbildung 4.73 a) ist  $B$  der Modelle von  $V_2FeB_2$  gezeigt. Bei diesen Modellen sind die Maxima und Minima um  $90^\circ$  versetzt, so dass das Maximum des Kompressionsmoduls mit 301 GPa in den Richtungen  $[100]$  und  $[-100]$  zu finden ist. Die Minima in den  $[001]$  und  $[00-1]$ -Richtungen haben den Wert 240 GPa. Der Kompressionsmodul des FM-Modells ist

---

kleiner und maximal 282 GPa und das Minimum fällt fast mit dem Minimum des AFM-Modells zusammen mit 254 GPa bzw. 252 GPa. Das Kompressionsmodul-Maximum des AFM-Modells ist kleiner als das des FM-Modells mit 275 GPa. Nahezu identisch verläuft der Kompressionsmodul der Modelle nFM und nAFM mit maximal 283 GPa bzw. 282 GPa und minimal 245 GPa bzw. 242 GPa. Diese Modelle zeigen also ähnliche Werte wie ihre sp-Analoga nur sind diese um  $90^\circ$  versetzt zueinander.

$\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  zeigt mit seinen Modellen ein anderes Verhalten zu Anisotropie des Kompressionsmoduls wie in Abbildung 4.73 b) zu sehen ist.  $B$  des NM-Modells ist maximal 292 GPa, während minimal der Kompressionsmodul 253 GPa beträgt. Die Modelle FM und AFM verhalten sich anisotroper mit größeren Maxima mit 337 GPa bzw. 323 GPa und kleineren Minima mit 212 GPa bzw. 216 GPa. Ähnliche Minima sind in den Modellen nFM und nAFM präsent mit 201 GPa bzw. 204 GPa. Die Maxima des Kompressionsmoduls sind überraschenderweise deutlich größer als bei den anderen Modellen mit 452 GPa bzw. 425 GPa. In Richtung der  $c$ -Achse ist der Kompressionsmodul demnach für diese Modelle besonders groß.

Ähnliche Resultate sind auch für  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  zu beobachten (siehe Abbildung 4.73, c). Der Kompressionsmodul des NM-Modells beträgt an den Maxima 297 GPa und an den Minima 279 GPa. Auch hier sind die Kompressionsmoduln der Modelle AFM und FM anisotroper mit größeren Werten, die maximal 359 GPa und 357 GPa und kleineren Werten die minimal 235 bzw. 233 GPa sind. Ähnliche Minima sind für die nsp-Modelle nFM und nAFM zu sehen mit 220 GPa bzw. 223 GPa. nFM und nAFM sind noch anisotroper in ihrem Verhalten für  $B$  als die Modelle FM und AFM, da das Maximum 475 GPa bzw. 440 GPa beträgt. Der Kompressionsmodul in  $c$ -Richtung ist bei diesen Modellen demnach größer als bei den anderen Modellen.

Ein gänzlich anderer Verlauf des richtungsabhängigen Kompressionsmodul wird für die Modelle von  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  in Abbildung 4.73 d) gezeigt. Auch hier sind Maxima und Minima um  $90^\circ$  im Vergleich zu den anderen Verbindungen versetzt, so dass das Maximum in den Richtungen  $[100]$  und  $[-100]$  und die Minima in den  $[001]$  und  $[00\bar{1}]$ -Richtungen liegen. Am auffälligsten ist das Verhalten des Kompressionsmoduls des AFM-Modells, das sich nahezu isotrop verhält mit maximal 283 GPa und minimal 282 GPa. Anisotroper ist der Kompressionsmodul des FM-Modells mit den größeren Maxima mit 298 GPa und den kleineren Minima mit 264 GPa. Die Minima der Modelle nFM, nAFM und NM liegen in einem ähnlichen Bereich mit 230 GPa, 235 GPa bzw. 241 GPa und sind somit kleiner als bei den sp-Modellen. Die Maxima des Kompressionsmodul der Modelle nFM und NM sind ebenfalls ähnlich mit 340 GPa bzw. 347 GPa, die die größten sind unter den Modellen.  $B$  des nAFM Modells ist maximal 330 GPa und damit etwas geringer als die anderen nsp-Modelle.

Die Anisotropie des Kompressionsmoduls der Modelle von  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ist in Abbildung 4.73 e) aufgetragen. Die Maxima des Kompressionsmoduls der Modelle NM, AFM, nAFM und nFM sind ähnlich hoch mit 335 GPa, 336 GPa, 343 GPa bzw. 344 GPa. Das Ma-

ximum von  $B$  des Modells FM ist etwas kleiner und beträgt 326 GPa. Die Minima des Kompressionsmoduls der Modelle nFM, FM und nAFM sind ebenso in einem ähnlichen Bereich mit 275 GPa, 273 GPa bzw. 271 GPa.  $B(\text{NM})$  ist minimal 293 GPa, während  $B(\text{AFM})$  minimal 262 GPa ergibt.

Für  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  sind ähnliche Befunde zum Kompressionsmodul vorhanden. Der Kompressionsmodul der Modelle nFM und nAFM unterscheiden sich in ihrem Verlauf und ihren Extrema kaum voneinander mit  $B_{\max} = 386$  GPa bzw. 387 GPa und  $B_{\min} = 298$  GPa bzw. 295 GPa. Ähnliche Minima des Kompressionsmoduls sind für die Modelle AFM und FM zu erkennen mit 291 GPa bzw. 301 GPa. Das Maximum für  $B$  des AFM-Modells beträgt 367 GPa, während das Maximum des Kompressionsmoduls des FM-Modells 354 GPa beträgt. Hier sind also die Maxima für  $B$  kleiner als für ihre nsp-Analoga FM und AFM. Ein ähnliches Maximum ist für das NM-Modell zu erkennen mit 349 GPa und der Modul beträgt minimal in der  $ac$ -Ebene 326 GPa.

Es lassen sich demnach anhand des Verhaltens des Kompressionsmoduls drei Gruppen erstellen. Gruppe 1 besteht aus  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  (NM, nFM und nAFM) und  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ , wo der Kompressionsmodul die Maxima und Minima, um  $90^\circ$  versetzt zu den anderen Modellen ist (für  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  nur die Modelle NM, nFM und nAFM) und die Kompressionsmoduln der Modelle FM und AFM sehr wenig anisotrop sind. Die zweite Gruppe wird aus  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  gebildet, in der der Kompressionsmodul des Modells NM wenig anisotrop ist und die Kompressionsmoduln der Modelle nFM und nAFM stark anisotrop sind und die höchsten Werte für den Kompressionsmodul zeigen. In der dritten Gruppe bestehend aus  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  verhalten sich insbesondere die Kompressionsmoduln der Modelle NM, AFM und FM wenig anisotrop und zeigen ähnliche Maxima für  $B$ . Ähnliche Minima zeigen die Kompressionsmoduln der sp-Modelle mit den Kompressionsmoduln ihrer nsp-Analoga nFM und nAFM. Die Maxima der Kompressionsmoduln in der  $ac$ -Ebene sind größer als die isotropen Kompressionsmoduln, während die Minima von  $B$  in dieser Ebene kleiner sind als im isotropen Fall.

Das Verhalten des Schubmoduls  $G$  in der  $ac$ -Ebene wird als nächstes diskutiert. Abbildung 4.74 zeigt die Anisotropie des Schubmoduls der Modelle von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$ . Für den Schubmodul in der  $ac$ -Ebene sind generell zwei verschieden hohe Maxima für die Richtungen  $[100]$  sowie  $[-100]$  (lokales Maximum) und in der Nähe der Richtungen  $[001]$  sowie  $[00-1]$  (globales Maximum) und Minima in den Richtungen  $[101]$ ,  $[-101]$ ,  $[-10-1]$  und  $[10-1]$  mit einer gleichen Tiefe zu sehen.

Wir beginnen mit der Beschreibung der Schubmoduln der Modelle von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ , die in Abbildung 4.74 a) aufgetragen sind. Der Schubmodul der Modelle nAFM, nFM, FM, NM und AFM hat lokale Maxima in einem Bereich mit 212 GPa, 213 GPa, 216 GPa, 218 GPa bzw. 220 GPa. In der  $[001]$ - und  $[00-1]$ -Richtung sind die Schubmodule geringfügig größer mit 225 GPa, 227 GPa, 235 GPa, 229 GPa bzw. 234 GPa. Die Minima des Schubmoduls der Modelle befinden sich in der Nähe (d.h. ca.  $0,5-1^\circ$ ) der  $[101]$ -Richtungen. Das Mini-

Tabelle 4.25: Globales Maximum  $B_{max}$ , und globales Minimum  $B_{min}$  des anisotropen Kompressionsmoduls in  $ac$ -Ebene der Phasen  $T_2FeB_2$  (T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W)

Phase	$B_{max}$ (GPa)	$B_{min}$ (GPa)
NM-V <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	301 in [100]	240 in [001]
FM-V <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	282 in [001]	254 in [100]
AFM-V <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	275 in [001]	252 in [100]
nFM-V <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	283 in [100]	245 in [001]
nAFM-V <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	282 in [100]	242 in [001]
NM-Nb <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	292 in [001]	253 in [100]
FM-Nb <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	337 in [001]	212 in [100]
AFM-Nb <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	323 in [001]	216 in [100]
nFM-Nb <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	452 in [001]	201 in [100]
nAFM-Nb <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	425 in [001]	204 in [100]
NM-Ta <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	297 in [001]	279 in [100]
FM-Ta <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	357 in [001]	233 in [100]
AFM-Ta <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	359 in [001]	235 in [100]
nFM-Ta <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	475 in [001]	220 in [100]
nAFM-Ta <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	440 in [001]	223 in [100]
NM-Cr <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	347 in [100]	241 in [001]
FM-Cr <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	298 in [100]	264 in [001]
AFM-Cr <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	283 in [001]	282 in [100]
nFM-Cr <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	340 in [100]	230 in [001]
nAFM-Cr <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	330 in [100]	235 in [001]
NM-Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	335 in [001]	293 in [100]
FM-Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	326 in [001]	273 in [100]
AFM-Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	336 in [001]	262 in [100]
nFM-Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	344 in [001]	275 in [100]
nAFM-Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	343 in [001]	271 in [100]
NM-W <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	349 in [001]	326 in [100]
FM-W <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	354 in [001]	301 in [100]
AFM-W <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	367 in [001]	291 in [100]
nFM-W <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	386 in [001]	298 in [100]
nAFM-W <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	387 in [001]	295 in [100]

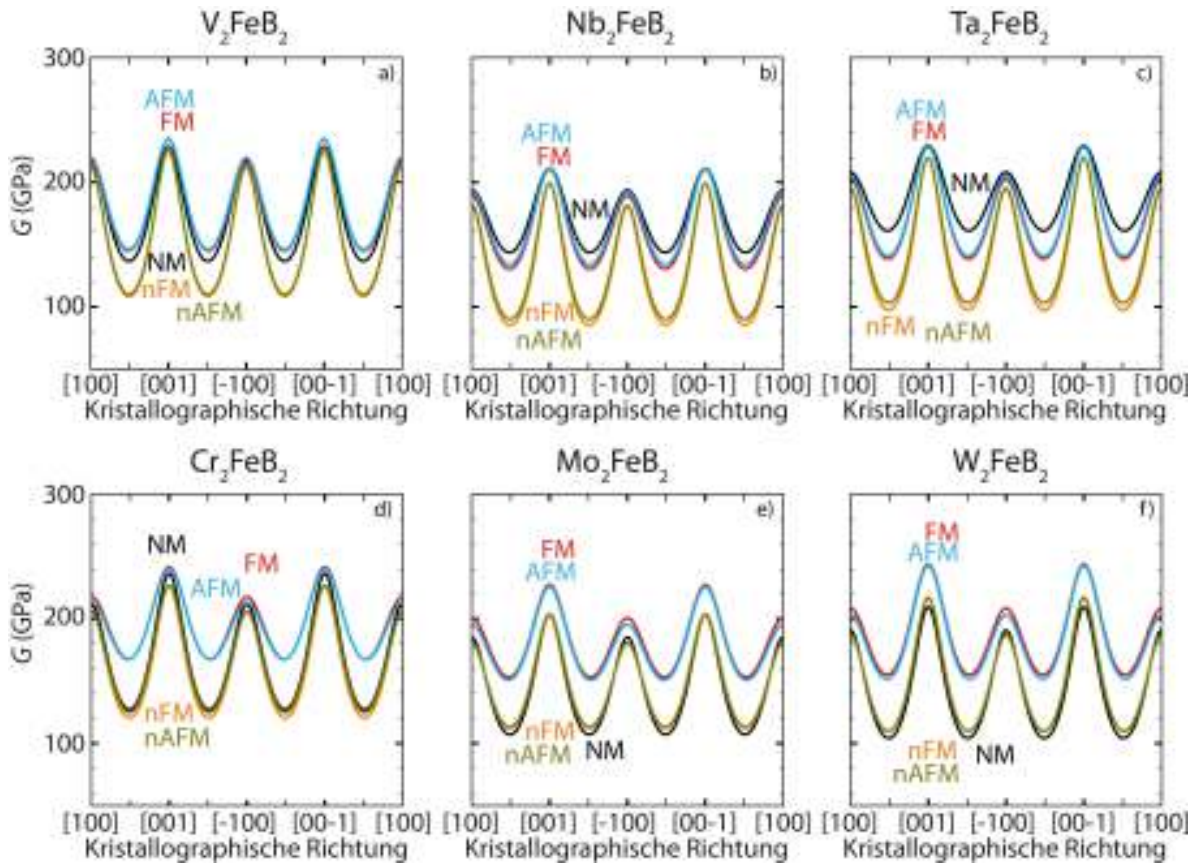


Abbildung 4.74: Auftragungen des Schubmoduls in  $ac$ -Ebene von  $V_2FeB_2$  (a),  $Nb_2FeB_2$  (b),  $Ta_2FeB_2$  (c),  $Cr_2FeB_2$  (d),  $Mo_2FeB_2$  (e) und  $W_2FeB_2$  (f) mit den Modellen NM (schwarz), AFM (blau), FM (rot), nFM (orange), nAFM (olivgrün)

---

mum des Schubmoduls der Modelle AFM und FM sind dicht beieinander mit 146 GPa bzw. 145 GPa. Das Minimum von  $G$  des NM-Modells ist etwas kleiner und beträgt 137 GPa. Für die Modelle nAFM und nFM sind die Minima zueinander ähnlich und kleiner mit 110 GPa bzw. 108 GPa.

Bei  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  ist ein etwas anderes Bild zum Verhalten des Schubmoduls der Modelle in Abbildung 4.74 b) aufgetragen. Die Maxima für die Modelle NM, AFM und FM sind in einem Bereich mit dem lokalen Maximum mit 194 GPa, 192 GPa bzw. 189 GPa und globalem Maximum mit 211 GPa (NM und FM) bzw. 210 GPa (AFM). Die Minima der eben genannten Modelle sind ebenfalls wie für  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  beobachtet in der Nähe (d.h. Abweichung ca.  $0,5-1,5^\circ$ ) der [101]-Richtungen. Sie betragen für die Modelle NM, AFM und FM 144 GPa, 134 GPa bzw. 130 GPa. Die lokalen Maxima des nFM und nAFM-Modells sind jeweils 181 GPa, während die globalen Maxima 199 GPa betragen. Die Minima sind 86 GPa bzw. 90 GPa und somit die niedrigsten aller Modelle.

Für das 5d-Homolog  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  ist prinzipiell ähnliches zu Schubmodul in der  $ac$ -Ebene zu beobachten wie in Abbildung 4.74 c) zu sehen ist. Das NM-Modell sowie die Modelle AFM und FM haben ähnliche hohe lokale Maxima für den Schubmodul mit 208 GPa, 206 GPa bzw. 203 GPa. Die globalen Maxima des Schubmoduls sind fast identisch mit 229 GPa (NM) bzw. 228 GPa (AFM und FM). Die Minima weichen teilweise um bis zu  $2^\circ$  von der  $c$ -Achse ab und betragen 161 GPa, 140 GPa bzw. 139 GPa und somit sind die Minima der Modelle AFM und FM niedriger als für das NM-Modell. Für die nsp-Modelle nFM und nAFM betragen die lokalen Maxima jeweils 195 GPa, während für die globalen Maxima 220 GPa bzw. 219 GPa beobachtet werden. Mit einer Abweichung von  $1^\circ$  der [101]-Richtungen befinden sich die Minima mit 97 GPa bzw. 103 GPa.

Bei  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  und seine Homologe sind ebenfalls für die Modelle zwei verschiedene Maxima und ein Minimum für den Schubmodul in der  $ac$ -Ebene vorhanden, wie in Abbildung 4.74 d) gezeigt. Für das NM-Modell fällt sowohl das lokale Maximum und das globale Maximum des Schubmoduls mit den Maxima der Modelle AFM und FM so aus, dass diese im gleichen Bereich liegen. Für das lokale Maximum wird somit 212 GPa, 213 GPa bzw. 218 GPa beobachtet, während das globale Maximum 236 GPa, 240 GPa bzw. 241 GPa beträgt. Die Minima des Schubmoduls von dem NM-Modell mit 127 GPa sind wiederum ähnlich zu denen der Modelle nFM und nAFM mit 121 GPa (Abweichung  $1^\circ$  von der Diagonalen zwischen  $a$  und  $c$ ) 125 GPa (Abweichung  $1^\circ$ ). Das globale Maximum dieser Modelle wird zu 226 GPa bzw. 227 GPa bestimmt. Das kleinere Maximum beträgt für nFM und nAFM 206 GPa bzw. 205 GPa. Die Minima der spinpolarisierten Modelle FM und AFM liegen dicht beieinander betragen 168 GPa (Abweichung  $2^\circ$  von der [101]-Richtung) bzw. 167 GPa mit einer Abweichung von  $2,5^\circ$  und sind somit größer als für ihre nsp-Analoga.

Die Modelle NM, nFM und nAFM von  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  zeigen für den Schubmodul in der  $ac$ -Ebene einen ähnlichen Verlauf wie man in Abbildung 4.74 e) erkennen kann. Die lokalen Maxima sind 185 GPa, 181 GPa bzw. 180 GPa. Für die höheren Maxima des

Schubmoduls werden 203 GPa (NM und nAFM) bzw. 204 GPa (nFM) beobachtet. Die Minima weichen etwas stärker voneinander ab mit 107 GPa, 112 GPa bzw. 113 GPa (Abweichung  $1^\circ$ ). Die Maxima und Minima der Modelle FM und AFM verlaufen ebenfalls nahezu simultan mit höheren Maxima und Minima als in den nsp-Modellen. Die globalen Maxima sind 227 GPa bzw. 226 GPa, während die lokalen Maxima 195 GPa bzw. 201 GPa betragen. Die Minima des Schubmoduls der spinpolarisierten Modelle FM und AFM sind 151 GPa und 153 GPa (jeweils Abweichung  $2,5^\circ$ ) und damit größer als die Minima von nFM und nAFM.

In Abbildung 4.74 f) schließlich ist der Schubmodul der  $ac$ -Ebene für die Modelle von  $W_2FeB_2$  aufgetragen. Der Verlauf der Modelle AFM und FM wird zuerst besprochen. Das lokale Maximum in z.B. [100]-Richtung des Schubmoduls beträgt 203 GPa bzw. 208 GPa. Den höchsten Wert für den Schubmodul beider Modelle ist in z.B. [001]-Richtung mit 243 GPa bzw. 244 GPa zu finden. Die kleinsten Werte sind mit einer Abweichung von  $3^\circ$  152 GPa bzw. 155 GPa ( $2,5^\circ$ ). Der Verlauf der nsp-Modelle NM, nAFM und nFM ist ebenfalls zu einander ähnlich mit den kleineren globalen Maxima 209 GPa, 216 GPa bzw. 217 GPa. Für die lokalen Maxima sind kleinere Werte des Schubmoduls zu sehen mit 191 GPa (NM) bzw. 187 GPa (nFM und nAFM). Die Minima betragen 104 GPa ( $0,5^\circ$ ) bzw. 110 GPa (nFM:  $1,5^\circ$ , nAFM:  $0,5^\circ$ ) und sind ebenfalls kleiner als für die spinpolarisierten Modelle FM und AFM.

Für das Verhalten des Schubmoduls lassen sich die Verbindungen in zwei Gruppen aufteilen. In der einen Gruppe bestehend aus den Gruppe 5-Boriden  $V_2FeB_2$ ,  $Nb_2FeB_2$  und  $Ta_2FeB_2$  verhält sich der Schubmodul des Modells NM ähnlich zu den Schubmoduln der Modelle FM und AFM. In der anderen Gruppe verhält sich  $G(NM)$  ähnlich wie  $G(nFM)$  und  $G(nAFM)$ . In allen Gruppen gemein ist, dass die Maxima der Schubmoduln der Modelle ähnlich zueinander sind. Werden die Maxima und Minima der Schubmoduln der  $ac$ -Ebene mit den isotropen Schubmodul verglichen, so sind die Werte bei den Maxima größer und bei den Minima kleiner als die isotropen Schubmoduln.

Im folgenden Abschnitt wird der Elastizitätsmodul in der  $ac$ -Ebene besprochen. Diese ist für die verwendeten Modelle in Abbildung 4.75 aufgetragen. Bei  $Y$  sind zwei verschiedene Minima vorhanden, ein lokales Minimum ungefähr in den Richtungen [100] und [-100] für alle Modelle außer für das FM-Modell von  $Nb_2FeB_2$ , AFM-Modell von  $W_2FeB_2$  und die AFM- und FM-Modelle von  $Mo_2FeB_2$  (globales Minimum) sowie ein globales Minimum bei ca. [001] und [00-1] (lokales Minimum für die Ausnahmen). Die Anzahl der Maxima beträgt eins in den Richtungen [101], [-101], [-10-1] und [10-1].

Abbildung 4.75 a) zeigt die Modelle von  $V_2FeB_2$ . Das lokale Minimum des NM-Modells von  $V_2FeB_2$  beträgt 399 GPa, während das globale Minimum 224 GPa (Abweichung  $0,5^\circ$ ) beträgt. 527 GPa ist der Wert für das Maximum, das deutlich mit  $10^\circ$  von der [101]- etc. Richtung abweicht. Die Verläufe des Elastizitätsmoduls der Modelle AFM und FM sind ähnlich zueinander mit den Maxima, die kleiner sind als im NM-Modell, bei 510 GPa bzw. 511 GPa und einer deutlichen Abweichung von der Diagonalen

Tabelle 4.26: Lokales Maximum  $G_{max1}$ , globales Maximum  $G_{max2}$ , und globales Minimum  $G_{min}$  des anisotropen Schubmoduls in  $ac$ -Ebene der Phasen  $T_2FeB_2$  (T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W)

Phase	$G_{max1}$ (GPa)	$G_{max2}$ (GPa)	$G_{min}$ (GPa)
NM-V <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	218 in [100]	229 in [001]	137 in [101]−0,5°
FM-V <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	216 in [100]	235 in [001]	145 in [101]−1°
AFM-V <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	220 in [100]	234 in [001]	146 in [101]−1°
nFM-V <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	213 in [100]	227 in [001]	108 in [101]−0,5°
nAFM-V <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	212 in [100]	225 in [001]	110 in [101]−0,5°
NM-Nb <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	194 in [100]	211 in [001]	144 in [101]−1,5°
FM-Nb <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	189 in [100]	211 in [001]	130 in [101]−1,5°
AFM-Nb <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	192 in [100]	210 in [001]	134 in [101]−1,5°
nFM-Nb <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	181 in [100]	199 in [001]	86 in [101]−0,5°
nAFM-Nb <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	181 in [100]	199 in [001]	90 in [101]−0,5°
NM-Ta <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	208 in [100]	229 in [001]	161 in [101]−2°
FM-Ta <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	203 in [100]	228 in [001]	139 in [101]−1,5°
AFM-Ta <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	206 in [100]	228 in [001]	141 in [101]−1,5°
nFM-Ta <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	195 in [100]	220 in [001]	97 in [101]−1°
nAFM-Ta <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	195 in [100]	219 in [001]	103 in [101]−1°
NM-Cr <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	212 in [100]	236 in [001]	127 in [101]−1°
FM-Cr <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	218 in [100]	241 in [001]	168 in [101]−2°
AFM-Cr <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	213 in [100]	240 in [001]	167 in [101]−2,5°
nFM-Cr <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	206 in [100]	226 in [001]	121 in [101]−1°
nAFM-Cr <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	205 in [100]	227 in [001]	125 in [101]−1°
NM-Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	185 in [100]	203 in [001]	107 in [101]−1°
FM-Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	195 in [100]	227 in [001]	153 in [101]−2,5°
AFM-Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	201 in [100]	226 in [001]	151 in [101]−2,5°
nFM-Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	181 in [100]	204 in [001]	112 in [101]−1°
nAFM-Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	180 in [100]	203 in [001]	113 in [101]−1°
NM-W <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	191 in [100]	209 in [001]	104 in [101]−0,5°
FM-W <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	208 in [100]	244 in [001]	155 in [101]−2,5°
AFM-W <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	203 in [100]	243 in [001]	152 in [101]−3°
nFM-W <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	187 in [100]	217 in [001]	110 in [101]−1,5°
nAFM-W <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	187 in [100]	216 in [001]	110 in [101]−0,5°

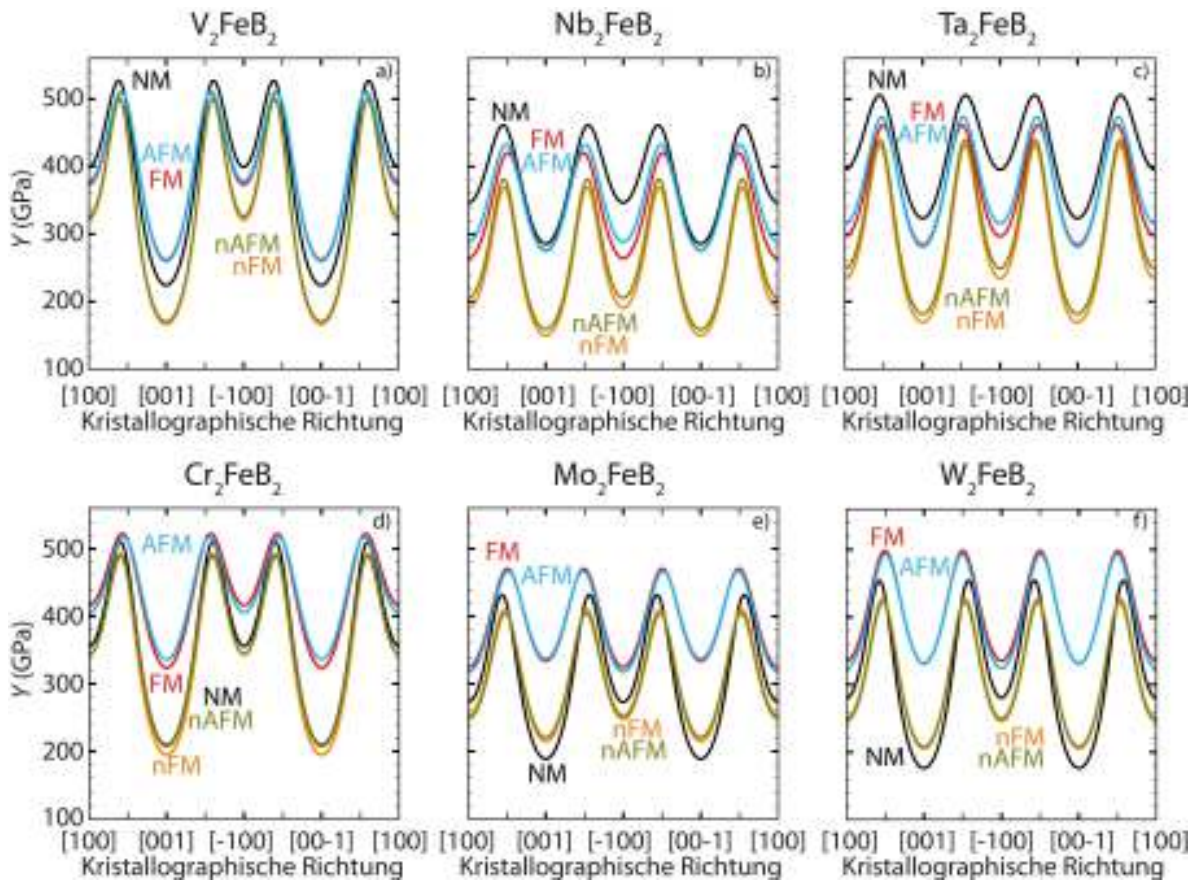


Abbildung 4.75: Auftragungen des Elastizitätsmoduls in  $ac$ -Ebene von  $V_2FeB_2$  (a),  $Nb_2FeB_2$  (b),  $Ta_2FeB_2$  (c),  $Cr_2FeB_2$  (d),  $Mo_2FeB_2$  (e) und  $W_2FeB_2$  (f) mit den Modellen NM (schwarz), AFM (blau), FM (rot), nFM (orange), nAFM (olivgrün)

---

zwischen  $a$  und  $c$  mit  $7^\circ$ . Die lokalen Minima betragen 373 GPa bzw. 378 GPa und sind tiefer als im NM-Modell. Die tiefsten Minima in  $[001]$ -Richtung der spinpolarisierten Modelle sind 262 GPa bzw. 260 GPa und sind größer als im NM-Modell. Für die Modelle nFM und nAFM verläuft  $Y$  ebenfalls ähnlich zueinander. Die globalen Minima sind die niedrigsten mit 166 GPa bzw. 170 GPa. Die lokalen Minima sind ebenfalls die niedrigsten der Modelle mit 321 GPa bzw. 325 GPa. Die Maxima betragen 501 GPa bzw. 500 GPa mit einer Abweichung von  $9^\circ$  und sind ähnlich zu ihren sp-Analoga FM und AFM.

$\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  zeigt in seinem Modell NM ein anderes Verhalten für den Elastizitätsmodul, wie man in Abbildung 4.75 b) erkennt. Die Maxima sind 461 GPa (Abweichung  $4,5^\circ$ ). Die globalen Minima betragen 286 GPa, während die lokalen Minima 346 GPa ergeben. Die Elastizitätsmoduln des AFM- und FM-Modells zeigen ein ähnliches Verhalten in der Richtungsabhängigkeit. Die lokalen Minima sind kleiner als bei dem NM-Modell mit 288 GPa bzw. 276 GPa. Die niedrigsten Werte des Elastizitätsmoduls dieser Modelle betragen 275 GPa bzw. 264 GPa, die ebenfalls kleiner als im NM-Modell sind. Maximal werden für  $Y$  420 GPa (Abweichung  $1^\circ$ ) bzw. 432 GPa (Abweichung  $0,5^\circ$ ) beobachtet. Auch hier sind diese Maxima kleiner als für das NM-Modell. Für die nsp-Modelle nFM und nAFM werden noch kleinere Werte mit maximal nur 369 GPa bzw. 381 GPa (beide Abweichung  $3,5^\circ$ ) gefunden, während das globale Minimum 150 GPa bzw. 159 GPa beträgt. Das lokale Minimum ist 191 GPa bzw. 205 GPa.

Als nächstes wird der Elastizitätsmodul der Modelle von  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  betrachtet, die in Abbildung 4.75 c) aufgetragen ist. Das lokale Minimum im NM-Modell beträgt 395 GPa. Das globale Minimum ist mit 323 GPa nicht deutlich kleiner als das lokale Minimum des Elastizitätsmoduls in  $ac$ -Ebene. Als Maximum wird 506 GPa (Abweichung  $5^\circ$ ) ausgemacht. Für die Modelle FM und AFM sind die Maxima kleiner mit 461 GPa (Abweichung  $1^\circ$ ) bzw. 473 GPa (Abweichung  $2^\circ$ ). Die lokalen Minima sind 296 GPa bzw. 315 GPa, während die globalen Minima 284 GPa bzw. 281 GPa betragen. Beide Minima sind kleiner als im NM-Modell. Tiefer liegende globale Minima sind für die Modelle nFM und nAFM zu erkennen mit 169 GPa bzw. 182 GPa. Die lokalen Minima betragen 234 GPa bzw. 249 GPa. Die Maxima sind mit einer Abweichung von  $4,5^\circ$  431 GPa bzw. 439 GPa und sind die kleinsten unter den Modellen.

Für  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  zeigen die Modelle AFM und FM die höchsten Werte für  $Y$  in der  $ac$ -Ebene (Abbildung 4.75 d). Der Elastizitätsmodul beträgt maximal 511 GPa (Abweichung  $5^\circ$ ) bzw. 522 GPa (Abweichung  $6,5^\circ$ ). Das lokale Minimum ist 405 GPa bzw. 416 GPa. Für das globale Minimum werden 336 GPa bzw. 323 GPa beobachtet. Für die nsp-Modelle NM, nAFM und nFM ist ein ähnliche Verlauf zu mit nur leicht voneinander abweichenden Extrema des Elastizitätsmoduls vorhanden. Die lokalen Minima sind kleiner als für FM und AFM und betragen 356 GPa, 344 GPa bzw. 343 GPa. Für die globalen Minima sind kleinere Werte mit 209 GPa, 207 GPa bzw. 194 GPa berechnet worden. Maximal ist für  $Y$  510 GPa, 489 GPa (Abweichung  $8,5^\circ$ ), bzw. 493 GPa ( $9^\circ$ ) zu erkennen und erreichen somit fast die Maxima von  $Y$  der Modelle FM und AFM.

---

Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> zeigt in seinen Modellen das folgende Verhalten für den Elastizitätsmodul, wie in Abbildung 4.75 e) zu sehen ist. Das globale Minimum für das NM-Modell ist 188 GPa und das lokale Minimum 273 GPa. Das Maximum für dieses Modell beträgt 432 GPa (Abweichung 5,5°). Kleinere Extrema zeigen die Modelle nFM und nAFM. Für das Maximum wurde  $Y$  zu 410 GPa (Abweichung 2,5°) bzw. 404 GPa (Abweichung 2°) berechnet. Das globale Minimum beträgt 215 GPa bzw. 221 GPa, während das lokale Minimum mit 253 GPa bzw. 248 GPa nur etwas größer als das globale Minimum ist. Die Elastizitätsmoduln der Modelle FM und AFM verlaufen ähnlich mit Maxima von 471 GPa (Abweichung 0,5°) bzw. 467 GPa (Abweichung 1,5°), die die größten unter den Modellen sind. Die globalen Minima in den [100]-Richtungen betragen 325 GPa bzw. 318 GPa und sind ebenfalls größer als für die nsp-Modelle. Die lokalen Minima in den [001]-Richtungen sind geringfügig größer mit 334 GPa.

Abbildung 4.75 f) zeigt für W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> ein ähnliches Bild. Das tiefste Minimum des Elastizitätsmoduls des NM-Modells wurde zu 176 GPa berechnet, während das lokale Minimum 281 GPa beträgt. Der größte Wert des Elastizitätsmoduls ist 454 GPa (Abweichung 7°). Die Modelle nFM und nAFM verlaufen auch hier nahezu identisch zueinander mit den kleineren Maxima mit 426 GPa (Abweichung 3°) bzw. 422 GPa (Abweichung 2,5°) und den höheren globalen Minima 205 GPa bzw. 208 GPa. Die lokalen Minima sind etwas größer mit 250 GPa bzw. 247 GPa. Der Elastizitätsmodul der Modelle FM und AFM zeigen ebenfalls gleiche Richtungsabhängigkeit untereinander mit den Minima 332 GPa (FM, global bei [001]) bzw. 331 GPa (AFM, lokal bei [001]) sowie den Minima 335 GPa (FM, lokal bei [100]) bzw. 325 (AFM, global bei [100]). Die Maxima sind 498 GPa für das FM-Modell (keine Abweichung) und 493 GPa (Abweichung 0,5°) für das AFM-Modell und sind die größten unter den Elastizitätsmoduln der Modelle.

Für das Verhalten der Anisotropie von  $Y$  lassen sich zwei Gruppen bilden. Die erste Gruppe mit Nb<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> und Ta<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> zeigt, dass der Elastizitätsmodul von dem NM-Modell in der  $ac$ -Ebene überall größer ist als  $Y$  der anderen Modelle und die Modelle nFM und nAFM überall die kleinsten Werte für  $Y$  in der  $ac$ -Ebene besitzen. In der zweiten Gruppe, die Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> und W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> enthält, zeigen die Modelle FM und AFM über all die höchsten Werte für den Elastizitätsmodul. Entlang der  $c$ -Achse ist  $Y$  für das NM-Modell kleiner als für die anderen Modelle, während der Elastizitätsmodul in der Nähe von [101] größer ist als für die Modelle nFM und nAFM. In keine Gruppe einordnen lassen sich V<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> und Cr<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>. Allerdings zeigt V<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> mit der Anisotropie von  $Y$ (NM) eine Ähnlichkeit zu Nb<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> und Ta<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, während der Elastizitätsmodul der Modelle FM und AFM ein ähnliches Verhalten zeigt wie Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> und W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, da  $Y$  in diesen Fällen größer ist als die anderen Modelle. Auch hier zeigt sich, dass der Elastizitätsmodul seine Minima dort hat, wo der Schubmodul die Maxima besitzt. Gleiches gilt auch für das Maximum von  $Y$  und die Minima von  $G$  und zeigen somit ein ähnliches Verhalten wie die Nb<sub>6</sub>MIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub>-Phasen, hexagonale Kristalle in [92] sowie die intermetallische Phasen in [93].

Die Maxima von  $Y$  in der  $ac$ -Ebene der Modelle der Verbindungen sind größer als die

Tabelle 4.27: Globales Maximum  $Y_{max}$ , lokales Minimum  $Y_{min1}$  und globales Minimum  $Y_{min2}$  des anisotropen Elastizitätsmoduls in  $ac$ -Ebene der Phasen  $T_2FeB_2$  ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ )

Phase	$Y_{max}$ (GPa)	$Y_{min1}$ (GPa)	$Y_{min2}$ (GPa)
NM- $V_2FeB_2$	527 in $[101]-10^\circ$	399 in $[100]$	224 in $[001]-0,5^\circ$
FM- $V_2FeB_2$	511 in $[101]-7^\circ$	378 in $[100]$	260 in $[001]-0,5^\circ$
AFM- $V_2FeB_2$	510 in $[101]-7^\circ$	373 in $[100]$	262 in $[001]-0,5^\circ$
nFM- $V_2FeB_2$	501 in $[101]-9^\circ$	321 in $[100]$	166 in $[001]-0,5^\circ$
nAFM- $V_2FeB_2$	500 in $[101]-9^\circ$	325 in $[100]$	170 in $[001]-0,5^\circ$
NM- $Nb_2FeB_2$	461 in $[101]-4,5^\circ$	346 in $[100]$	286 in $[001]$
FM- $Nb_2FeB_2$	432 in $[101]-0,5^\circ$	276 in $[100]$	264 in $[001]$
AFM- $Nb_2FeB_2$	420 in $[101]-1^\circ$	288 in $[100]$	275 in $[001]$
nFM- $Nb_2FeB_2$	369 in $[101]-3,5^\circ$	191 in $[100]$	150 in $[001]$
nAFM- $Nb_2FeB_2$	381 in $[101]-3,5^\circ$	205 in $[100]$	159 in $[001]$
NM- $Ta_2FeB_2$	506 in $[101]-5^\circ$	323 in $[100]$	395 in $[001]$
FM- $Ta_2FeB_2$	461 in $[101]-1^\circ$	296 in $[100]$	284 in $[001]$
AFM- $Ta_2FeB_2$	473 in $[101]-2^\circ$	315 in $[100]$	281 in $[001]$
nFM- $Ta_2FeB_2$	431 in $[101]-4,5^\circ$	234 in $[100]$	169 in $[001]$
nAFM- $Ta_2FeB_2$	439 in $[101]-4,5^\circ$	249 in $[100]$	182 in $[001]$
NM- $Cr_2FeB_2$	510 in $[101]-8,5^\circ$	356 in $[100]$	209 in $[001]$
FM- $Cr_2FeB_2$	522 in $[101]-6,5^\circ$	416 in $[100]$	323 in $[001]$
AFM- $Cr_2FeB_2$	511 in $[101]-5^\circ$	405 in $[100]$	336 in $[001]$
nFM- $Cr_2FeB_2$	493 in $[101]-9^\circ$	343 in $[100]$	194 in $[001]$
nAFM- $Cr_2FeB_2$	489 in $[101]-8,5^\circ$	344 in $[100]$	207 in $[001]$
NM- $Mo_2FeB_2$	432 in $[101]-5,5^\circ$	273 in $[100]$	188 in $[001]$
FM- $Mo_2FeB_2$	471 in $[101]-0,5^\circ$	334 in $[100]$	325 in $[001]$
AFM- $Mo_2FeB_2$	467 in $[101]-1,5^\circ$	334 in $[100]$	318 in $[001]$
nFM- $Mo_2FeB_2$	410 in $[101]-2,5^\circ$	253 in $[100]$	215 in $[001]$
nAFM- $Mo_2FeB_2$	404 in $[101]-2^\circ$	248 in $[100]$	221 in $[001]$
NM- $W_2FeB_2$	454 in $[101]-7^\circ$	281 in $[100]$	176 in $[001]$
FM- $W_2FeB_2$	498 in $[101]$	335 in $[100]$	332 in $[001]$
AFM- $W_2FeB_2$	493 in $[101]-0,5^\circ$	331 in $[001]$	325 in $[100]$
nFM- $W_2FeB_2$	426 in $[101]-3^\circ$	250 in $[100]$	205 in $[001]$
nAFM- $W_2FeB_2$	422 in $[101]-2,5^\circ$	247 in $[100]$	208 in $[001]$

isotropen Elastizitätsmoduln, während beide Minima kleiner sind als im isotropen Fall.

Das Verhalten des Pugh-Verhältnisses in der  $ac$ -Ebene, das in Abbildung 4.76 gezeigt wird, weicht stark von dem in der  $ab$ -Ebene ab (vgl. Abbildung 4.71). Prinzipiell gibt es ein Maximum in den Richtungen  $[101]$ ,  $[-101]$ ,  $[-10-1]$  sowie  $[10-1]$  und zwei Minima, eins in den  $[100]$ - und  $[-100]$ -Richtungen und eins in den  $[001]$ - und  $[00-1]$ -Richtungen.

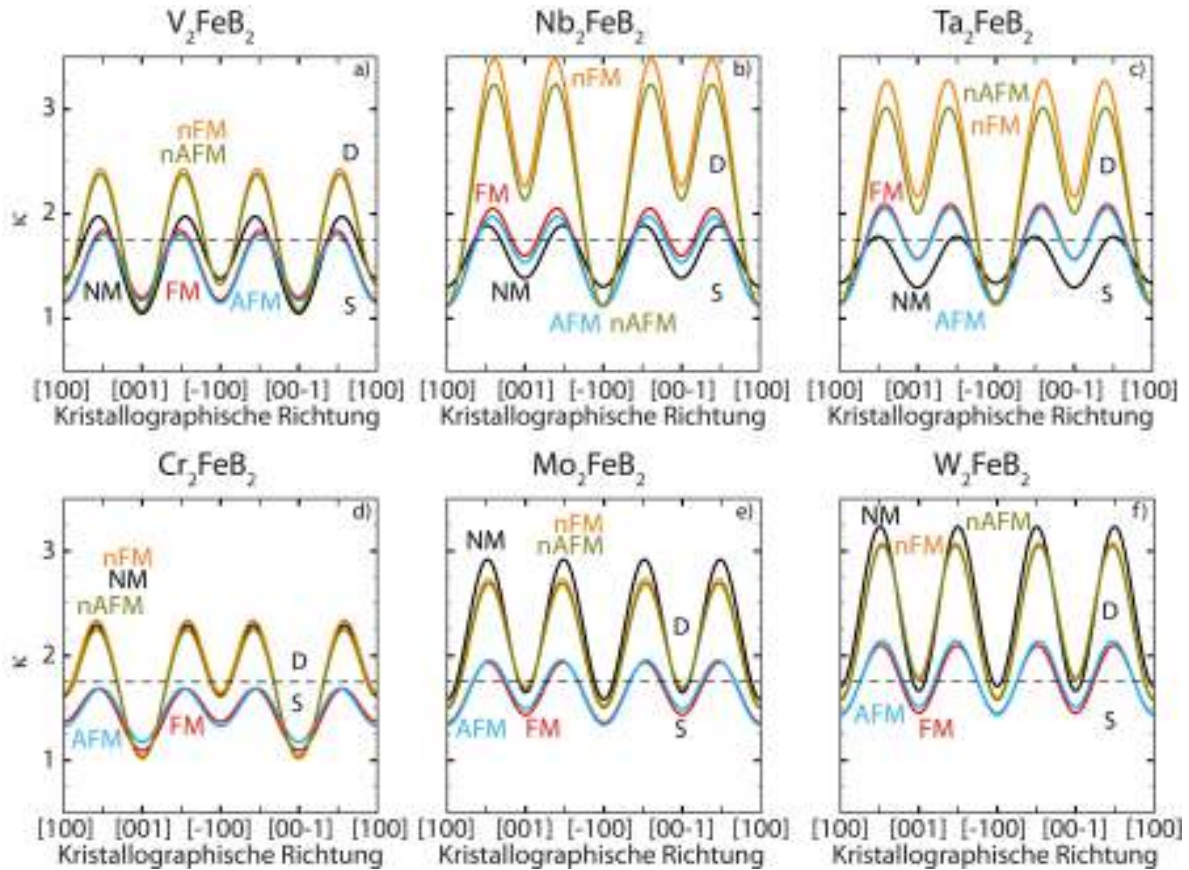


Abbildung 4.76: Auftragungen des Pugh-Verhältnisses in  $ac$ -Ebene von  $V_2FeB_2$  (a),  $Nb_2FeB_2$  (b),  $Ta_2FeB_2$  (c),  $Cr_2FeB_2$  (d),  $Mo_2FeB_2$  (e) und  $W_2FeB_2$  (f) mit den Modellen NM (schwarz), AFM (blau), FM (rot), nFM (orange), nAFM (olivgrün)

Die Modelle von  $V_2FeB_2$  werden zuerst besprochen. Diese sind in Abbildung 4.76 a) zu sehen. Die nsp-Modelle nFM und nAFM verhalten sich ähnlich und sind in den Richtungen  $[101]$ ,  $[-101]$ ,  $[-10-1]$  und  $[10-1]$  duktil, da das Pugh-Verhältnis 2,43 bzw. 2,38 (beide Abweichung  $2,5^\circ$ ) ergibt. In den  $[100]$ -Richtungen sind die Modelle mit jeweils 1,33 und in  $[001]$ -Richtungen mit jeweils 1,08 spröde. Das NM-Modell ist ebenfalls in den  $[101]$ -Richtungen duktil mit 1,98 (Abweichung  $5^\circ$ ) und spröde in den Richtungen  $[100]$  mit 1,38 und  $[001]$  mit 1,05. Die Modelle AFM und FM zeigen in ihrem Verhalten Ähnlichkeiten in Bezug der Sprödigkeit. In der  $[101]$ -Richtung sind diese Modelle ein wenig duktil, wie das Pugh-Verhältnis mit 1,80 bzw. 1,84 demonstriert

---

(Abweichung  $1^\circ$ ). Ansonsten sind die spinpolarisierten Modelle spröde wie das Minimum in [100] mit 1,15 bzw. 1,17 und das Minimum in [001] mit 1,17 bzw. 1,20.

Deutlich duktiler sind einige Modelle von  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  wie man in Abbildung 4.76 b) erkennen kann. Das Maximum des Pugh-Verhältnisses der Modelle nFM und nAFM in [101]-Richtung beträgt 3,48 bzw. 3,23 (Abweichung  $10,5^\circ$ ). Somit sind diese Modelle in dieser Richtung sehr duktil. In [001]-Richtung zeigen beide Modelle ebenfalls trotz lokalem Minimum duktilen Verhalten mit 2,26 bzw. 2,13. In [100]-Richtung sind beide Modelle spröde mit jeweils 1,12. Ebenfalls in den Richtungen [101] duktil sind die spinpolarisierten Varianten FM und AFM mit 2,05 (Abweichung  $8,5^\circ$ ) bzw. 1,97 (Abweichung  $7,5^\circ$ ). In [001]-Richtung sind die Modelle etwas spröde, da das Pugh-Verhältnis hier 1,60 bzw. 1,54 beträgt. Deutlich spröde sind die magnetischen Modelle in [100]-Richtung mit jeweils  $\kappa = 1,12$ . Das NM-Modell ist am wenigsten duktil mit dem Maximum des Pugh-Verhältnisses von 1,89 (Abweichung  $2^\circ$ ) in der [101]-Richtung. Die beiden Minima in [100]- bzw. [001]-Richtung liegen ebenfalls im Bereich für sprödes Verhalten mit  $\kappa = 1,30$  bzw. 1,39.

Bei  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  ist ein ähnliches Verhalten zur Duktilität in Abbildung 4.76 c) gezeigt. Die nicht-spinpolarisierten Modelle nFM und nAFM zeigen in den [101]-Richtungen die höchste Duktilität mit 3,27 (Abweichung  $10^\circ$ ) bzw. 3,01 (Abweichung  $9^\circ$ ). Auch bei diesen Modellen liegt das Minimum des Pugh-Verhältnisses in der  $ac$ -Ebene in [001]-Richtung im Bereich für duktilen Verhalten mit 2,16 bzw. 2,01. In [100] zeigen die Modelle sprödes Verhalten mit  $\kappa = 1,13$  bzw. 1,14. In etwa [101] duktil sind die Modelle AFM und FM mit 2,05 ( $7,5^\circ$ ) bzw. 2,09 (Abweichung  $7^\circ$ ). In [001] sind die Modelle spröde mit  $\kappa = 1,56$  bzw. 1,57. Entlang der  $a$ -Achse sind die Modelle noch spröder mit 1,13 bzw. 1,16. Maximal nur wenig duktil ist das NM-Modell in [101] mit 1,78 (Abweichung  $0^\circ$ ). In [100] beträgt das Pugh-Verhältnis 1,34 und entlang der  $c$ -Achse 1,30, so dass in diesen Richtungen das NM-Modell von  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  spröde ist.

Abbildung 4.76 d) zeigt das Pugh-Verhältnis der Modelle von  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ . Hier zeigen die nicht-magnetischen Modelle nFM, NM und nAFM einen ähnlichen Verlauf des Pugh-Verhältnisses in Abhängigkeit der kristallographischen Richtungen.

In den [101]-Richtungen sind die Modelle duktil mit 2,34, 2,30 (jeweils Abweichung  $7,5^\circ$ ) bzw. 2,25 (Abweichung  $7^\circ$ ). Entlang der  $a$ -Achse sind die Modelle nur wenig spröde mit 1,65, 1,64 bzw. 1,61. Die Sprödigkeit ist maximal entlang der  $c$ -Achse mit  $\kappa = 1,01$ , 1,02 bzw. 1,04. Das AFM- und FM-Modell verlaufen ebenfalls ähnlich zueinander und sind in allen Richtungen spröde, da für das Pugh-Verhältnis maximal 1,69 (Abweichung  $2,5^\circ$ ) bzw. 1,68 (Abweichung  $5,5^\circ$ ) in [101] berechnet worden sind. In [100] ist das Pugh-Verhältnis 1,33 bzw. 1,37. Besonders spröde sind die spinpolarisierten Modelle in  $c$ -Richtung mit dem Pugh-Verhältnis von 1,18 bzw. 1,09.

Auch hier sind die  $4d$ - und  $5d$ -Homologen  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  duktiler. Für  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ist die Richtungsabhängigkeit der Duktilität in  $ac$ -Ebene in Abbildung 4.76 e) aufgetragen. Hier zeigt das NM-Modell die höchste Duktilität mit einem Pugh-Verhältnis

von 2,92 (Abweichung  $1,5^\circ$ ) entlang der [101]-Richtung. Die beiden Minima von  $\kappa$  fallen mit den Minima von nFM und nAFM zusammen. Entlang der  $a$ -Achse ist das Pugh-Verhältnis 1,58, 1,52 bzw. 1,50. Entlang  $c$  beträgt das Pugh-Verhältnis 1,60 (NM), bzw. 1,69 (nFM und nAFM). In diesen beiden Richtungen sind die Modelle demnach etwas spröde. Das Maximum des Pugh-Verhältnisses der Modelle nFM und nAFM in der Nähe von [101] zeigen duktilen Verhalten mit  $\kappa = 2,73$  (Abweichung  $2,5^\circ$ ) bzw. 2,69 (Abweichung  $3^\circ$ ). Die magnetischen Modelle AFM und FM sind weniger duktil als ihre nsp-Analoga. Das Pugh-Verhältnis beträgt nämlich maximal 1,95 ( $4^\circ$ ) bzw. 1,94 ( $2,5^\circ$ ). Dennoch sind diese nicht sehr spröde, da entlang der  $a$ -Achse für das Minimum des Pugh-Verhältnisses 1,34 bzw. 1,35 berechnet wurden und entlang der  $c$ -Richtung 1,49 bzw. 1,44 betragen.

Ein ähnliches Bild ist auch für die Modelle von  $W_2FeB_2$  in Abbildung 4.76 f) zu beobachten. Das Maximum des Pugh-Verhältnisses des NM-Modells ist 3,23 und damit ist dieses Modell in  $+0,5^\circ$  zur [101]-Richtung duktil. Entlang der  $a$ - und  $c$ -Achse ist das NM-Modell spröde mit  $\kappa = 1,71$  bzw. 1,66. Die Modelle nFM und nAFM sind nur in Richtung [100] spröde mit dem Pugh-Verhältnis 1,59 bzw. 1,58. Entlang der  $c$ -Achse lässt sich über die Duktilität keine klare Aussage machen, da  $\kappa = 1,77$  bzw. 1,79 und somit in der Nähe des Übergangs von sprödem zu duktilem Verhalten ist. Deutlich duktil sind diese Modelle in  $+3^\circ$  zur [101]-Richtung mit dem Pugh-Verhältnis-Maximum 3,07 bzw. 3,05. In ähnlicher Richtung sind auch die spinpolarisierten Modelle AFM und FM duktil mit 2,14 bzw. 2,10. Entlang der [100]-Richtung sind beide Modelle spröde mit einem Pugh-Verhältnis von 1,44 bzw. 1,45. Ebenso zeigen sie auch in [001]-Richtung sprödes Verhalten mit  $\kappa(\text{AFM}) = 1,51$  bzw.  $\kappa(\text{AFM}) = 1,45$ .

Zusammengefasst ist entlang der  $a$ -Achse keine Modell einer Verbindung duktil. Entlang der  $c$ -Richtung sind die Modelle nFM und nAFM der Verbindungen  $Nb_2FeB_2$ , und  $Ta_2FeB_2$  duktil, während die anderen Modelle spröde in dieser Richtung sind. In der Nähe der [101]-Richtung sind die Modelle nFM und nAFM aller Verbindungen duktil. Zusätzlich zeigen für diese Richtung alle Modelle der Verbindungen bis auf AFM- und FM- $V_2FeB_2$ , NM- $Ta_2FeB_2$ , AFM- und FM- $Cr_2FeB_2$  duktilen Verhalten. Der Vergleich der Pugh-Verhältnisse in der  $ab$ -Ebene mit den isotropen Pugh-Verhältnissen zeigt, dass die isotropen Pugh-Verhältnisse größer sind als die Maxima der anisotropen Pugh-Verhältnisse in allen Modellen. Die Bindungen in der  $ab$ -Ebene sind demnach nicht hauptsächlich für die Duktilität verantwortlich.

Zuguterletzt betrachten wir nun die Richtungsabhängigkeit der Vickers-Härtezahl der unterschiedlichen Modelle in der  $ac$ -Ebene, die in Abbildung 4.77 aufgetragen sind.

Die Vickers-Härtezahl der Modelle von  $V_2FeB_2$  (siehe Abbildung 4.77 a) wird zuerst analysiert. Das NM-Modell zeigt entlang der  $c$ -Achse superhartes Verhalten, da die Vickers-Härtezahl 41 GPa beträgt. Die Vickers-Härtezahl entlang [100] ist mit 29 GPa etwas kleiner. Deutlich weniger hart ist das Modell in  $-3^\circ$  zur [101]-Richtung mit einer Vickers-Härtezahl von 14 GPa. Nahezu superhart verhalten sich die Modelle nFM und nAFM in  $c$ -Richtung mit 39 GPa. Die Härtezahl nimmt in  $-2^\circ$  zur [101]-Richtung deutlich ab auf

Tabelle 4.28: Globales Maximum  $\kappa_{max}$ , lokales Minimum  $\kappa_{min1}$  und globales Minimum  $\kappa_{min2}$  des anisotropen Pugh-Verhältnisses in  $ac$ -Ebene der Phasen  $T_2FeB_2$  ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ )

Phase	$\kappa_{max}$	$\kappa_{min1}$	$\kappa_{min2}$
NM- $V_2FeB_2$	1,98 in $[101]-2,5^\circ$	1,38 in $[100]$	1,05 in $[001]$
FM- $V_2FeB_2$	1,84 in $[101]-2,5^\circ$	1,20 in $[001]$	1,17 in $[100]$
AFM- $V_2FeB_2$	1,80 in $[101]-2,5^\circ$	1,17 in $[001]$	1,15 in $[100]$
nFM- $V_2FeB_2$	2,43 in $[101]-2,5^\circ$	1,33 in $[100]$	1,08 in $[001]$
nAFM- $V_2FeB_2$	2,38 in $[101]-2,5^\circ$	1,33 in $[100]$	1,08 in $[001]$
NM- $Nb_2FeB_2$	1,89 in $[101]+2^\circ$	1,39 in $[001]$	1,30 in $[100]$
FM- $Nb_2FeB_2$	2,05 in $[101]+8,5^\circ$	1,60 in $[001]$	1,12 in $[100]$
AFM- $Nb_2FeB_2$	1,97 in $[101]+7,5^\circ$	1,54 in $[001]$	1,12 in $[100]$
nFM- $Nb_2FeB_2$	3,48 in $[101]+10,5^\circ$	2,26 in $[001]$	1,12 in $[100]$
nAFM- $Nb_2FeB_2$	3,23 in $[101]+10,5^\circ$	2,13 in $[001]$	1,12 in $[100]$
NM- $Ta_2FeB_2$	1,78 in $[101]$	1,34 in $[100]$	1,30 in $[001]$
FM- $Ta_2FeB_2$	2,09 in $[101]+7^\circ$	1,57 in $[001]$	1,16 in $[100]$
AFM- $Ta_2FeB_2$	2,05 in $[101]+7,5^\circ$	1,56 in $[001]$	1,13 in $[100]$
nFM- $Ta_2FeB_2$	3,27 in $[101]+10^\circ$	2,16 in $[001]$	1,13 in $[100]$
nAFM- $Ta_2FeB_2$	3,01 in $[101]+9^\circ$	2,01 in $[001]$	1,14 in $[100]$
NM- $Cr_2FeB_2$	2,30 in $[101]-7,5^\circ$	1,64 in $[100]$	1,02 in $[001]$
FM- $Cr_2FeB_2$	1,68 in $[101]-5,5^\circ$	1,37 in $[100]$	1,09 in $[001]$
AFM- $Cr_2FeB_2$	1,69 in $[101]-2,5^\circ$	1,33 in $[100]$	1,18 in $[001]$
nFM- $Cr_2FeB_2$	2,34 in $[101]-7,5^\circ$	1,65 in $[100]$	1,01 in $[001]$
nAFM- $Cr_2FeB_2$	2,25 in $[101]-7^\circ$	1,61 in $[100]$	1,04 in $[001]$
NM- $Mo_2FeB_2$	2,92 in $[101]-1,5^\circ$	1,60 in $[001]$	1,58 in $[100]$
FM- $Mo_2FeB_2$	1,94 in $[101]+2,5^\circ$	1,44 in $[001]$	1,34 in $[100]$
AFM- $Mo_2FeB_2$	1,95 in $[101]+4^\circ$	1,49 in $[001]$	1,35 in $[100]$
nFM- $Mo_2FeB_2$	2,73 in $[101]-2,5^\circ$	1,69 in $[001]$	1,52 in $[100]$
nAFM- $Mo_2FeB_2$	2,69 in $[101]-3^\circ$	1,69 in $[001]$	1,50 in $[100]$
NM- $W_2FeB_2$	3,23 in $[101]+0,5^\circ$	1,71 in $[100]$	1,66 in $[001]$
FM- $W_2FeB_2$	2,10 in $[101]+3^\circ$	1,45 in $[001]$	1,45 in $[100]$
AFM- $W_2FeB_2$	2,14 in $[101]+3^\circ$	1,51 in $[001]$	1,44 in $[100]$
nFM- $W_2FeB_2$	3,07 in $[101]+3^\circ$	1,77 in $[001]$	1,59 in $[100]$
nAFM- $W_2FeB_2$	3,05 in $[101]+3^\circ$	1,79 in $[001]$	1,58 in $[100]$

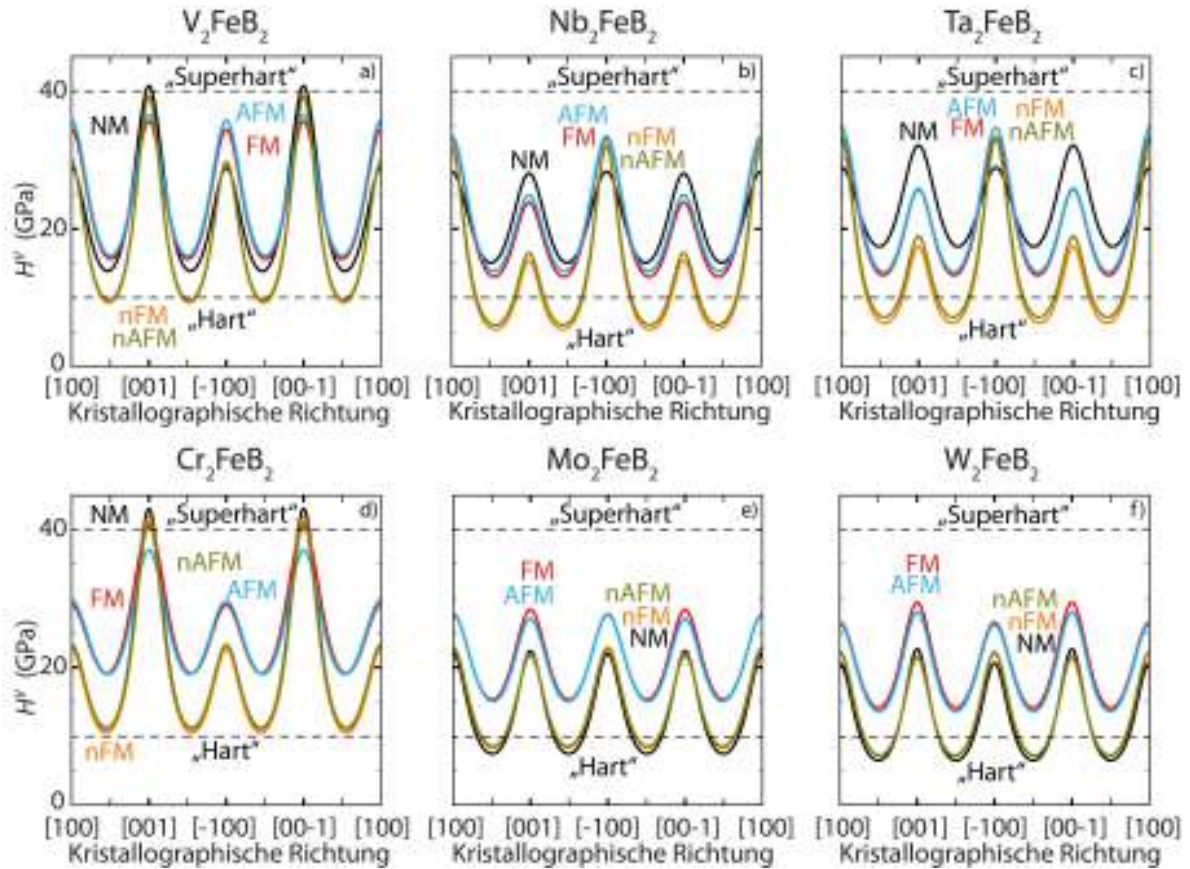


Abbildung 4.77: Auftragungen der Vickers-Härtezahl in  $ac$ -Ebene von  $V_2FeB_2$  (a),  $Nb_2FeB_2$  (b),  $Ta_2FeB_2$  (c),  $Cr_2FeB_2$  (d),  $Mo_2FeB_2$  (e) und  $W_2FeB_2$  (f) mit den Modellen NM (schwarz), AFM (blau), FM (rot), nFM (orange), nAFM (olivgrün)

---

10 GPa und somit sind die Modelle in dieser Richtung nicht mehr hart. In [100] Richtung beträgt die Vickers-Härtezah 30 GPa. Die magnetischen Modelle AFM und FM sind in keiner Richtung superhart. In [100]-Richtung ist die Vickers-Härtezah 36 GPa bzw. 34 GPa. In [001]-Richtung ist  $H^V$  37 GPa bzw. 36 GPa. Die Vickers-Härtezah in [101]-Richtung beträgt 16 GPa.

Weniger hart ist  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ . Die Vickers-Härtezah der Modelle dieser Verbindung ist in Abbildung 4.77 b) aufgetragen. Die größte Vickers-Härtezah wird für die Modelle AFM und FM entlang der  $a$ -Richtung gefunden mit jeweils 33 GPa. Entlang der [001]-Richtung beträgt die Härtezah 25 GPa bzw. 24 GPa, während in bei  $+4,5^\circ$  zu [101] die Vickers-Härtezah auf 14 GPa bei  $+4^\circ$  zu [101] bzw. 13 GPa bei  $+4,5^\circ$  zu [101] fällt. Die Modelle nFM und nAFM zeigen ebenfalls die höchste Härte entlang der [100]-Richtung mit 32 GPa. Entlang  $+6^\circ$  bzw.  $+5,5^\circ$  zu [101] nimmt die Härtezah deutlich ab auf 5 GPa bzw. 6 GPa, so dass das nFM- und nAFM-Modell von  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  in dieser Richtung nicht hart ist. Entlang der  $c$  steigt die Härtezah kaum auf 15 GPa bzw. 13 GPa an. Das NM-Modell zeigt die höchste Vickers-Härtezah in  $a$ - und  $c$ -Richtung mit 28 GPa. Zwischen diesen Richtungen bei  $+0,5^\circ$  zu [101] beträgt die Härtezah 15 GPa.

Ein ähnliches Verhalten ist auch für  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$  zu erkennen. Die Abbildung 4.77 c) zeigt die Vickers-Härtezah der Modelle abhängig von der Richtung in der  $ac$ -Ebene. Das AFM- und FM-Modell zeigt eine minimale Vickers-Härtezah von 13 GPa bzw. 12 GPa entlang der [101]-Richtung  $+3,5^\circ$  bzw.  $+4^\circ$ . In  $c$ -Richtung beträgt die Härtezah 25 GPa. Maximal wird in der  $a$ -Richtung 35 GPa bzw. 32 GPa für die Vickers-Härtezah erreicht. Ähnliche Werte in der gleichen Richtung wurden für die Modelle nFM und nAFM die Vickers-Härtezah zu jeweils 33 GPa berechnet. In der [001]-Richtung ist die Vickers-Härtezah kleiner mit 15 GPa bzw. 13 GPa. In der Nähe der [101]-Richtung sind die Modelle nFM und nAFM nicht hart mit 6 GPa ( $+5,5^\circ$ ) bzw. 7 GPa ( $+5^\circ$ ). Das NM-Modell zeigt entlang der [001]-Richtung die höchste Vickers-Härtezah mit 33 GPa, während in  $a$ -Richtung die Härtezah mit 28 GPa etwas kleiner ausfällt. Minimal beträgt die Vickers-Härtezah in  $15^\circ$  zu [101]-Richtung für dieses Modell 18 GPa.

Die Vickers-Härtezah der Modelle von  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  sind Abbildung 4.77 d) aufgetragen. Die nsp-Modelle NM, nFM und nAFM zeigen eine ähnliche Richtungsabhängigkeit der Vickers-Härtezah. Diese beträgt entlang der  $a$ -Achse 22 GPa, 23 GPa bzw. 24 GPa. Minimal ist  $H^V$  entlang der [101] mit 11 GPa entlang  $-5^\circ$  (NM und nFM) und  $-4,5^\circ$  (AFM) zur [101]-Richtung. Entlang [001] ist das Maximum der Vickers-Härtezah erreicht mit 43, 42 bzw. 41 GPa. Somit sind die Modelle in dieser Richtung superhart. Ebenfalls in dieser Richtung superhart ist das FM-Modell mit 40 GPa. Die Vickers-Härtezah des AFM-Modells ist entlang  $c$  37 GPa, ansonsten ähneln sich die Verläufe beider Modelle. Minimal beträgt die Härtezah entlang  $-4^\circ$  der [101]-Richtung 19 GPa. Die Vickers-Härtezah in [100]-Richtung beträgt 27 GPa bzw. 28 GPa.

Für die Modelle von  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  ergibt sich ein anderes Bild zur Vickers-Härtezah, wie in Abbildung 4.77 e) demonstriert wird. Das FM-Modell hat die größte Vickers-

---

Härtezahl entlang [001] mit 28 GPa. In dieser Richtung ist für die Vickers-Härtezahl des AFM-Modells 25 GPa berechnet worden. Ansonsten ähneln sich die Verläufe der Kurven beider Modelle. In  $a$ -Richtung beträgt die Vickers-Härtezahl 28 GPa für beide Modelle. Entlang [101] ist das Minimum der Vickers-Härtezahl beider Modelle mit 16 GPa. Die Vickers-Härtezahl der nicht-magnetischen Modelle NM, nFM und nAFM verläuft gleich mit den Maxima 22 GPa in  $a$ - und  $c$ -Richtung. In [101]-Richtung ist das Minimum mit 7 GPa (NM: [101]+0,5°), 8 GPa (nFM: in [101]+1°) und 9 GPa (nAFM: in [101]+1,5°).

In Abbildung 4.77 f) erkennt man, dass die Verläufe der Vickers-Härtezahl der Modelle von  $W_2FeB_2$  denen von  $Mo_2FeB_2$  gleichen. Das Maximum der Vickers-Härtezahl des FM-Modells beträgt 29 GPa entlang  $c$ . Für das AFM-Modell ist für die Vickers-Härtezahl 27 GPa in der gleichen Richtung berechnet worden. In den anderen Richtungen ähnelt sich  $H^V$  der beiden magnetischen Modelle. Das Minimum entlang der [101]-Richtung beträgt jeweils 16 GPa für FM +0,5°, für AFM in +1,5° zur [101]-Richtung. Entlang der  $a$ -Achse ist die Vickers-Härtezahl 26 GPa. Für das NM- nFM- und nAFM-Modell verhält sich  $H^V$  nahezu gleich. Maximal werden in der [001]-Richtung 22 GPa (nFM und nAFM) bzw. 23 GPa (NM). Minimal in [101]-Richtung ist die Vickers-Härtezahl 6 GPa (NM) bzw. 7 GPa (nFM in [101]+1° und nAFM in [101]+1,5°). Entlang der  $a$ -Achse beträgt die Vickers-Härtezahl 20 GPa (NM) bzw. 22 GPa (nFM und nAFM).

Die Vickers-Härtezahl ist in den obengenannten Modellen der Verbindungen sehr anisotrop. So wurde sowohl superhartes Verhalten gefunden als auch Richtungen in denen einige Modelle nicht hart sind. Superhart sind demnach das NM-Modell von  $V_2FeB_2$ , sowie die Modelle NM, FM, nFM und nAFM von  $Cr_2FeB_2$  jeweils in der [001]-Richtung. Somit können auch metallreiche Boride superhartes Verhalten zeigen. In [101]-Richtung hatten die Modelle jeder Verbindung den minimalen Wert der Vickers-Härtezahl. Für das nFM- und nAFM-Modell von  $Nb_2FeB_2$ ,  $Ta_2FeB_2$ ,  $Mo_2FeB_2$  und  $W_2FeB_2$  wurden in dieser Richtung Werte von  $< 10$  GPa für  $H^V$  erreicht, so dass diese Modelle nicht hart sind. Vergleicht man die Maxima der anisotropen Vickers-Härtezahlen in der  $ac$ -Ebene mit den isotropen Vickers-Härtezahlen, so sind diese größer, während die Minima kleiner sind.

Auch hier ist die Vorhersage des universellen Anisotropieparameters qualitativ korrekt, wenn man sich die Richtungsabhängigkeit der elastischen Moduln, Duktilität und Vickers-Härtezahlen mit der Auftragung in Abbildung 4.67 vergleicht.

Tabelle 4.29: Lokales Maximum  $H_{max1}^V$ , globales Maximum  $H_{max2}^V$ , und globales Minimum  $H_{min}^V$  der anisotropen Vickers-Härtezahl in  $ac$ -Ebene der Phasen  $T_2FeB_2$  ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ )

Phase	$H_{max1}^V$ (GPa)	$H_{max2}^V$ (GPa)	$H_{min}^V$ (GPa)
NM- $V_2FeB_2$	29 in [100]	41 in [001]	14 in [101] $-3^\circ$
FM- $V_2FeB_2$	34 in [100]	36 in [001]	16 in [101]
AFM- $V_2FeB_2$	36 in [100]	37 in [001]	16 in [101]
nFM- $V_2FeB_2$	30 in [100]	39 in [001]	10 in [101] $-2^\circ$
nAFM- $V_2FeB_2$	30 in [100]	39 in [001]	10 in [101] $-2^\circ$
NM- $Nb_2FeB_2$	28 in [100]	28 in [001]	15 in [101] $+0,5^\circ$
FM- $Nb_2FeB_2$	24 in [001]	33 in [100]	13 in [101] $+4,5^\circ$
AFM- $Nb_2FeB_2$	25 in [001]	33 in [100]	14 in [101] $+4^\circ$
nFM- $Nb_2FeB_2$	15 in [001]	32 in [100]	5 in [101] $+6^\circ$
nAFM- $Nb_2FeB_2$	13 in [001]	32 in [100]	6 in [101] $+5,5^\circ$
NM- $Ta_2FeB_2$	28 in [100]	33 in [001]	17 in [101] $-1^\circ$
FM- $Ta_2FeB_2$	25 in [001]	32 in [100]	13 in [101] $+3,5^\circ$
AFM- $Ta_2FeB_2$	25 in [001]	35 in [100]	14 in [101] $+4^\circ$
nFM- $Ta_2FeB_2$	15 in [001]	33 in [100]	6 in [101] $+5,5^\circ$
nAFM- $Ta_2FeB_2$	13 in [001]	33 in [100]	7 in [101] $+5^\circ$
NM- $Cr_2FeB_2$	22 in [100]	43 in [001]	11 in [101] $-5^\circ$
FM- $Cr_2FeB_2$	27 in [100]	40 in [001]	19 in [101] $-4^\circ$
AFM- $Cr_2FeB_2$	28 in [100]	37 in [001]	19 in [101] $-4^\circ$
nFM- $Cr_2FeB_2$	23 in [100]	42 in [001]	11 in [101] $-5^\circ$
nAFM- $Cr_2FeB_2$	24 in [100]	41 in [001]	11 in [101] $-4,5^\circ$
NM- $Mo_2FeB_2$	22 in [100]	22 in [001]	7 in [101] $+0,5^\circ$
FM- $Mo_2FeB_2$	28 in [100]	28 in [001]	16 in [101] $+0,5^\circ$
AFM- $Mo_2FeB_2$	25 in [001]	28 in [100]	16 in [101] $+1,5^\circ$
nFM- $Mo_2FeB_2$	22 in [100]	22 in [001]	8 in [101] $+1^\circ$
nAFM- $Mo_2FeB_2$	22 in [100]	22 in [001]	9 in [101] $+1,5^\circ$
NM- $W_2FeB_2$	20 in [100]	23 in [001]	6 in [101]
FM- $W_2FeB_2$	26 in [100]	29 in [001]	14 in [101]
AFM- $W_2FeB_2$	26 in [100]	27 in [001]	14 in [101] $+0,5^\circ$
nFM- $W_2FeB_2$	22 in [100]	22 in [001]	7 in [101] $+1^\circ$
nAFM- $W_2FeB_2$	22 in [100]	22 in [001]	7 in [101] $+1,5^\circ$

---

## 4.3 Erstellung eines neuen Anisotropieparameters

In diesem Abschnitt werden wir aufgrund des anisotropen Verhaltens einen neuen Anisotropieparameter erstellen, der die Anisotropie richtungsabhängig wiedergeben kann.

### 4.3.1 Hintergrund und Formeln

Wir haben schon den universellen Anisotropieparameter verwendet und festgestellt, dass dieser qualitativ die Anisotropie der elastischen Eigenschaften wiedergibt. Ein Nachteil dieses Parameters ist, dass zur Bestimmung der Anisotropie die Größen wie u.a. der *isotropen* Kompressionsmodul von Reuß und der *isotropen* Kompressionsmodul von Voigt herangezogen werden. Wir haben zudem festgestellt, dass der anisotrope Elastizitätsmodul einen anderen Verlauf zeigt als der anisotrope Schubmodul. Für einen universellen anisotropen Anisotropieparameter wird folgende Formel vorgeschlagen:

$$A_{nm}^A = \frac{Max(B_{nm})}{Min(B_{nm})} + \frac{Max(G_{nm})}{Min(G_{nm})} + \frac{Max(E_{nm})}{Min(E_{nm})} - 3 \quad (4.3)$$

mit *Max*: globales Maximum und *Min*: globales Minimum der Moduln *B*, *G* und *E*. Wenn  $A_{nm}^a = 0$ , dann ist die Verbindung in der betrachteten Ebene isotrop.

Ausgehend von dieser Formel lassen sich auch für die elastischen Größen selbst anisotrope Anisotropieparameter erstellen. Für den Kompressionsmodul:

$$A_{nm}^B = \frac{Max(B_{nm})}{Min(B_{nm})} - 1 \quad (4.4)$$

für den Schubmodul:

$$A_{nm}^G = \frac{Max(G_{nm})}{Min(G_{nm})} - 1 \quad (4.5)$$

für den Elastizitätsmodul:

$$A_{nm}^E = \frac{Max(E_{nm})}{Min(E_{nm})} - 1 \quad (4.6)$$

für das Pugh-Verhältnis:

$$A_{nm}^{\kappa} = \frac{Max(\kappa_{nm})}{Min(\kappa_{nm})} - 1 \quad (4.7)$$

und schließlich für die Vickers-Härtezahl:

$$A_{nm}^{H^V} = \frac{Max(H_{nm}^V)}{Min(H_{nm}^V)} - 1. \quad (4.8)$$

### 4.3.2 Anisotrope Anisotropieparameter der Verbindungen

**Nb<sub>6</sub>MIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) und T<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>  
(T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W)**

In diesem Abschnitt werden wir nun die obengenannten Formeln anwenden. In Tabelle 4.30 und Tabelle 4.31 sind die anisotrope Anisotropieparameter für die *ab*- bzw. *ac*-Ebene zusammengefasst.

Die Trends, die wir in den Abschnitten 4.1.4 und 4.2.4 zur Anisotropie qualitativ bestimmt haben, können nun auch quantitativ nachvollzogen werden. Weiterhin lassen sich folgende Beobachtungen machen. Die Anisotropie der Schubmoduln in der *ab*-Ebene der Modelle der Verbindungen T<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> (T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) ist meist gleich der Anisotropie der Elastizitätsmoduln oder größer als die Anisotropie der Elastizitätsmoduln in der *ab*-Ebene. Ausnahmen sind FM-Nb<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> und FM-Cr<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, worin die Anisotropie der Elastizitätsmoduln in der *ab*-Ebene etwas größer ist als die Anisotropie des Schubmoduln in dieser Ebene.

Für die elastischen Größen in der *ac*-Ebene gilt sowohl für Nb<sub>6</sub>MIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) als auch T<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> (T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W), dass die Anisotropie der Schub- und Elastizitätsmoduln größer ist als die Anisotropie der Kompressionsmoduln. Die Anisotropie der Elastizitätsmoduln ist die größte unter den drei elastischen Moduln mit Ausnahme für die Modelle AFM-Nb<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, NM-Ta<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, FM-Ta<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, FM-Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, AFM-Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, FM-W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> und AFM-W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, wo die Schubmoduln der *ac*-Ebene anisotroper sind.

Generell verhalten sich die elastischen Größen in der *ac*-Ebene für Nb<sub>6</sub>MIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) und T<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> (T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) anisotroper als in der *ab*-Ebene.

Tabelle 4.30: Anisotrope Anisotropieparameter in der  $ab$ -Ebene von  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) und  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )

Phase	$A_{ab}^B$	$A_{ab}^G$	$A_{ab}^E$	$A_{ab}^\kappa$	$A_{ab}^{H^V}$	$A_{ab}^A$
$\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{NM-Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{FM-Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{nFM-Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{NM-V}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02
$\text{FM-V}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,05	0,04	0,05	0,06	0,09
$\text{AFM-V}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,05	0,04	0,05	0,09	0,09
$\text{nFM-V}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,05	0,04	0,05	0,11	0,09
$\text{nAFM-V}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,04	0,04	0,05	0,11	0,08
$\text{NM-Nb}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,10	0,09	0,10	0,17	0,19
$\text{FM-Nb}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,27	0,31	0,34	0,50	0,58
$\text{AFM-Nb}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,24	0,23	0,24	0,74	0,47
$\text{nFM-Nb}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,52	0,37	0,51	1,13	0,89
$\text{nAFM-Nb}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,50	0,32	0,43	0,88	0,82
$\text{NM-Ta}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,06	0,05	0,05	0,12	0,11
$\text{FM-Ta}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,26	0,23	0,26	0,50	0,49
$\text{AFM-Ta}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,19	0,17	0,19	0,40	0,36
$\text{nFM-Ta}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,31	0,22	0,30	0,57	0,53
$\text{nAFM-Ta}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,26	0,20	0,26	0,50	0,46
$\text{NM-Cr}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,08	0,07	0,07	0,15	0,15
$\text{FM-Cr}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,05	0,06	0,05	0,12	0,11
$\text{AFM-Cr}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,05	0,05	0,05	0,11	0,10
$\text{nFM-Cr}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,07	0,07	0,07	0,15	0,14
$\text{nAFM-Cr}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,08	0,08	0,09	0,15	0,16
$\text{NM-Mo}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,20	0,18	0,20	0,38	0,38
$\text{FM-Mo}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,23	0,23	0,24	0,47	0,46
$\text{AFM-Mo}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,22	0,22	0,22	0,47	0,44
$\text{nFM-Mo}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,32	0,29	0,32	0,64	0,61
$\text{nAFM-Mo}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,35	0,32	0,36	0,77	0,67
$\text{NM-W}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,17	0,15	0,17	0,40	0,32
$\text{FM-W}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,22	0,22	0,22	0,50	0,44
$\text{AFM-W}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,22	0,22	0,22	0,44	0,44
$\text{nFM-W}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,35	0,30	0,35	0,69	0,65
$\text{nAFM-W}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,36	0,32	0,37	0,83	0,68

Tabelle 4.31: Anisotrope Anisotropieparameter in der  $ac$ -Ebene von  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) und  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )

Phase	$A_{ac}^B$	$A_{ac}^G$	$A_{ac}^E$	$A_{ac}^\kappa$	$A_{ac}^{HV}$	$A_{ac}^A$
$\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$	0,73	1,41	2,85	2,18	6,00	4,99
$\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$	0,88	1,56	3,36	2,59	6,25	5,80
$\text{NM-Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$	1,35	1,95	4,18	3,51	10,00	7,48
$\text{FM-Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$	0,84	0,67	1,54	1,31	2,5	3,05
$\text{nFM-Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$	0,79	0,79	1,79	1,42	2,86	3,37
$\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$	1,20	1,36	3,03	2,50	6,75	5,59
$\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$	0,66	0,59	1,40	1,08	2,25	2,65
$\text{NM-V}_2\text{FeB}_2$	0,25	0,67	1,35	0,89	1,93	2,27
$\text{FM-V}_2\text{FeB}_2$	0,11	0,62	0,97	0,57	1,25	1,70
$\text{AFM-V}_2\text{FeB}_2$	0,09	0,60	0,95	0,57	1,31	1,64
$\text{nFM-V}_2\text{FeB}_2$	0,16	1,10	2,02	1,25	2,90	3,28
$\text{nAFM-V}_2\text{FeB}_2$	0,17	1,05	1,94	1,20	2,90	3,16
$\text{NM-Nb}_2\text{FeB}_2$	0,15	0,47	0,61	0,45	0,87	1,23
$\text{FM-Nb}_2\text{FeB}_2$	0,59	0,62	0,64	0,83	1,54	1,85
$\text{AFM-Nb}_2\text{FeB}_2$	0,50	0,57	0,53	0,76	1,36	1,60
$\text{nFM-Nb}_2\text{FeB}_2$	1,25	1,31	1,46	2,11	5,40	4,02
$\text{nAFM-Nb}_2\text{FeB}_2$	1,08	1,21	1,40	1,88	4,33	3,69
$\text{NM-Ta}_2\text{FeB}_2$	0,06	0,42	0,28	0,37	0,94	0,76
$\text{FM-Ta}_2\text{FeB}_2$	0,53	0,64	0,62	0,80	1,46	1,79
$\text{AFM-Ta}_2\text{FeB}_2$	0,53	0,62	0,68	0,81	1,50	1,83
$\text{nFM-Ta}_2\text{FeB}_2$	1,16	1,27	1,55	1,89	4,50	3,98
$\text{nAFM-Ta}_2\text{FeB}_2$	0,97	1,13	1,41	1,64	3,71	3,51
$\text{NM-Cr}_2\text{FeB}_2$	0,44	0,86	1,44	1,25	2,91	2,74
$\text{FM-Cr}_2\text{FeB}_2$	0,13	0,43	0,62	0,54	1,11	1,18
$\text{AFM-Cr}_2\text{FeB}_2$	0,00	0,44	0,52	0,43	0,95	0,96
$\text{nFM-Cr}_2\text{FeB}_2$	0,48	0,87	1,54	1,32	2,82	2,89
$\text{nAFM-Cr}_2\text{FeB}_2$	0,40	0,82	1,36	1,16	2,72	2,58
$\text{NM-Mo}_2\text{FeB}_2$	0,14	0,90	1,30	0,85	2,14	2,34
$\text{FM-Mo}_2\text{FeB}_2$	0,19	0,48	0,45	0,44	0,75	1,12
$\text{AFM-Mo}_2\text{FeB}_2$	0,28	0,50	0,47	0,44	0,75	1,25
$\text{nFM-Mo}_2\text{FeB}_2$	0,25	0,82	0,91	0,80	1,75	1,98
$\text{nAFM-Mo}_2\text{FeB}_2$	0,27	0,80	0,83	0,79	1,44	1,90
$\text{NM-W}_2\text{FeB}_2$	0,07	1,01	1,58	0,95	2,83	2,66
$\text{FM-W}_2\text{FeB}_2$	0,18	0,57	0,50	0,45	1,07	1,25
$\text{AFM-W}_2\text{FeB}_2$	0,26	0,60	0,52	0,49	0,93	1,38
$\text{nFM-W}_2\text{FeB}_2$	0,30	0,97	1,08	0,93	2,14	2,35
$\text{nAFM-W}_2\text{FeB}_2$	0,31	0,96	1,03	0,93	2,14	2,30

---

## 4.4 Von der volumetrischen Bindungsenergie zur Formel für die Abschätzung der Vickers-Härtezahl für metallreiche Boride

### 4.4.1 Korrelation von volumetrischer Bindungsenergie (VBE) und Vickers-Härtezahl

Wie auch schon bei den metallreichen Boriden wird auf Grundlage des Kompressionsmoduls und Schubmoduls die Vickers-Härtezahl von Nichtmetallen und borreichen Boriden bestimmt. In diesem Abschnitt wird als Alternative zur Berechnung der COHP mit LMTO das Programm (LOBSTER), das aus den PAW-Basisätzen lokale Basisätze projiziert, verwendet [46], [102]. Die nun projizierte Kristallorbital Hamilton-Population (pCOHP) ist nahezu äquivalent zur COHP. Die integrierten pCOHP (IpCOHP) ergeben ebenfalls wieder die Bandstrukturenergie und kann als kovalente Bindungsenergie angenommen werden. Als erste Beispiele werden Diamant, kubisches Bornitrid (c-BN), Rheniumdiborid und Osmiumdiborid herangezogen. Da sich die Kristallstrukturen dieser Verbindungen unterscheiden, wird zu besserer Vergleichbarkeit die  $-IpCOHP$  durch das Volumen geteilt. Diese Größe wird nun volumetrische Bindungsenergie (VBE) genannt. Abbildung 4.78 zeigt die Korrelation zwischen VBE und der Vickers-Härtezahl der Materialien Diamant, c-BN,  $ReB_2$  und  $OsB_2$ . Die mit der Formel von Tian berechneten Vickers-Härtezahlen sind 94 GPa für Diamant, 64 GPa für c-BN, 38 GPa für  $ReB_2$  und 17 GPa für  $OsB_2$ . Die VBE für diese Materialien sind  $2,36 \text{ eV}/\text{Å}^3$ ,  $1,96 \text{ eV}/\text{Å}^3$ ,  $1,26 \text{ eV}/\text{Å}^3$  bzw.  $1,08 \text{ eV}/\text{Å}^3$ . Die Verläufe der Vickers-Härtezahlen und VBE sind nicht ganz kongruent zueinander. Diese Abweichung kann damit erklärt werden, dass Diamant und das kubische Bornitrid ein weniger elastisch und bindungsenergetisch anisotropes Verhalten zeigen als die Metalle  $ReB_2$  und  $OsB_2$ .

Als weitere Beispiele betrachten wir nun die Vickers-Härtezahlen einige Bor-Allotrope. Da sich die Kristallstrukturen der Bor-Allotrope voneinander unterscheiden, wird auch hier die VBE verwendet, um die Korrelation zwischen dieser Größe und der Vickers-Härtezahl, wie in Abbildung 4.79 aufgetragen, zu zeigen.

Die höchste Vickers-Härtezahl aller Bor-Allotrope wird für das  $\alpha$ -Ga- $B_8$  gefunden. Hier ist die Vickers-Härtezahl 55 GPa. Der zweithöchste Wert für die Vickers-Härtezahl wird für  $\gamma$ - $B_{28}$  mit 47 GPa gefunden. Den dritthöchsten Wert haben  $\alpha$ - $B_{12}$  und T- $B_{192}$  die Vickers-Härtezahl 37 GPa beträgt. Für VS- $\beta$ - $B_{106}$  wird ein Wert von 36 GPa gefunden.

Experimentelle Daten sind nur für die Allotrope  $\gamma$ - $B_{28}$ ,  $\alpha$ - $B_{12}$  und  $\beta$ -rhomboedrischen-Bor vorhanden. Experimentell wurde die Vickers-Härtezahl von  $\gamma$ - $B_{28}$  durch *Solozhenko et al.* zu 50 GPa bestimmt [103]. Der experimentelle Wert der Vickers-Härtezahl von  $\alpha$ - $B_{12}$  beträgt 42 GPa [104]. Für das  $\beta$ -rhomboedrischen-Bor sind zwei Daten zu der

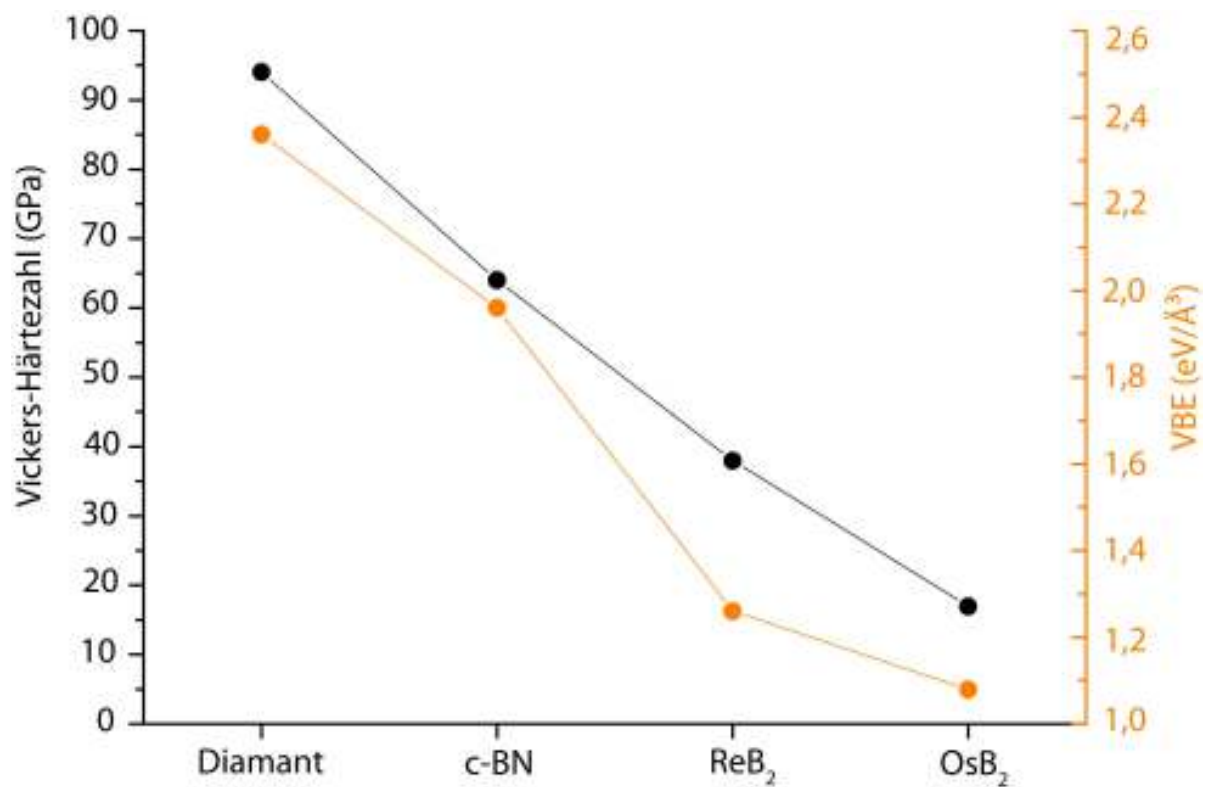


Abbildung 4.78: Korrelation von Volumetrischer Bindungsenergie und Vickers-Härtezahl von Diamant, c-BN, ReB<sub>2</sub> und OsB<sub>2</sub>

Vickers-Härtezahl vorhanden [105], [106] und der Durchschnitt dieser beiden Werte beträgt 38 GPa.

Um nun die Korrelation von Vickers-Härtezahl mit der VBE aufzuzeigen, wird die VBE der Bor-Allotrope von hoch nach tief geordnet. Die höchste VBE ist mit  $1,51 \text{ eV}/\text{\AA}^3$  für das  $\alpha\text{-Ga-B}_8$  gefunden worden, während für  $\gamma\text{-B}_{28}$  mit einer VBE von  $1,39 \text{ eV}/\text{\AA}^3$  die zweithöchste Bindungsenergie pro Volumen gefunden wird. Der dritthöchste Wert kann für  $\alpha\text{-B}_{12}$  mit  $1,32 \text{ eV}/\text{\AA}^3$  zugeordnet werden. Die niedrigsten Werte werden für T-B<sub>192</sub> mit  $1,21 \text{ eV}/\text{\AA}^3$  und VS- $\beta\text{-B}_{106}$  mit  $1,19 \text{ eV}/\text{\AA}^3$  berechnet.

Auffällig ist, dass die VBE sehr gut mit den experimentellen Daten zur Vickers-Härtezahl korreliert, weil die VBE den Abstieg der experimentellen Vickers-Härtezahlen der Allotrope  $\gamma\text{-B}_{28}$ ,  $\alpha\text{-B}_{12}$  und  $\beta$ -rhomboedrischen-Bor widerspiegelt. Das Konzept der VBE kann daher verwendet werden, um die Vickers-Härtezahlen der Bor-Allotrope relativ voneinander zu bestimmen. Die VBE ist somit ein Ausgangspunkt, um die Härte eines Materials vorherzusagen.

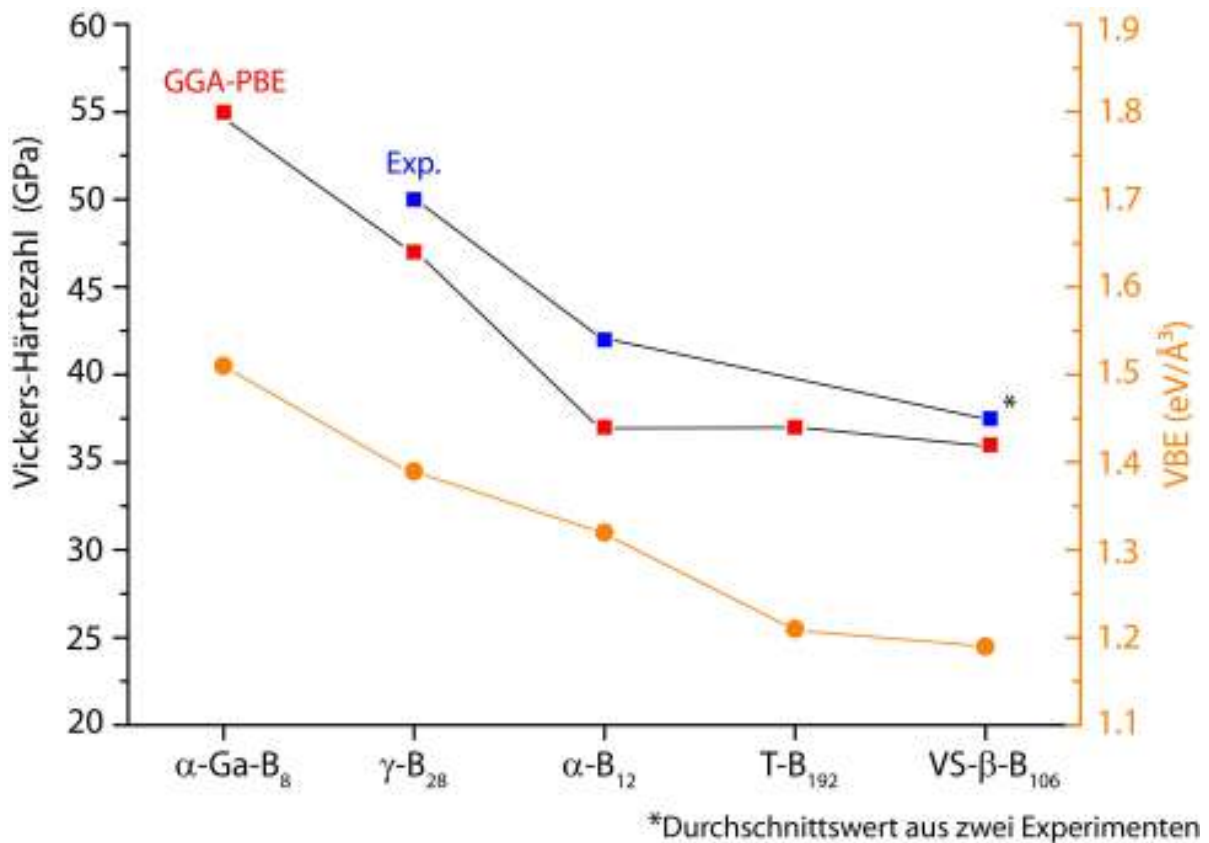


Abbildung 4.79: Korrelation von Volumetrischer Bindungsenergie und Vickers-Härtezahl von den Bor-Allotropen  $\alpha\text{-Ga-B}_8$ ,  $\alpha\text{-B}_{12}$ ,  $\gamma\text{-B}_{28}$ , VS- $\beta\text{-B}_{106}$  und T-B<sub>192</sub>

---

#### 4.4.2 Einfache Formel zur Abschätzung der Vickers-Härtezahl metallreicher Boride mit Größen aus voraussetzungsfreien Rechnungen

In diesem Abschnitt werden wir basierend aus den Erkenntnissen des obigen Abschnitts eine Formel erstellen, um die Vickers-Härtezahl eines metallreichen Borids abzuschätzen. Wie in den Abschnitten 4.1 und 4.2 gezeigt, scheint der Unterschied des Schubmoduls  $\Delta G \propto \sum -\text{ICOHP}/\text{EZ} \cdot \exp(-c \cdot \frac{n(\text{DOS})}{V})$  zu sein. Laut *Chen et al.* ist die Vickers-Härtezahl  $H^V \propto G$  (siehe auch Gleichung 2.53 [33]). Wir können daher annehmen, dass folgender Zusammenhang besteht:

$$H^V \propto C1 \cdot \sum -\text{ICOHP}/\text{EZ} \cdot \exp\left(-C2 \cdot \frac{n(\text{DOS})}{V}\right) \quad (4.9)$$

mit  $C1$  und  $C2$  als noch zu bestimmende Parameter. Zur Verallgemeinerung werden wir für  $\sum -\text{ICOHP}/\text{EZ}$  den Ausdruck volumetrische Bindungsenergie (VBE) und  $n_b =$  Anzahl der Bindungen pro EZ verwenden. Die obige Gleichung wird somit zu

$$H^V \propto C1 \cdot \frac{1}{n_b} \cdot \text{VBE} \cdot \exp\left(-C2 \cdot \frac{n(\text{DOS})}{V}\right) \quad (4.10)$$

$C2$  wird willkürlich gleich 3 gesetzt. Eine Anpassung der durch die Formel von *Tian et al.* bestimmten Vickers-Härtezahlen der Boride  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) und  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) an eine lineare Gleichung mit der Bedingung, dass der Y-Achsenabschnitt = 0 ist, ist in Abbildung 4.80 dargestellt.

Aus der Auftragung wird ersichtlich, dass der obige Ansatz qualitativ sehr gut mit den berechneten Vickers-Härtezahlen übereinstimmt. Nach der Anpassung wird als Steigung und damit Parameter  $C1$  1409,34 erhalten.

Die Formel lautet somit

$$H^V(\text{VBE}, n(\text{DOS}), n_b) \approx 1409,34 \cdot \frac{1}{n_b} \cdot \text{VBE} \cdot \exp\left(-3 \cdot \frac{n(\text{DOS})}{V}\right). \quad (4.11)$$

Die Vickers-Härtezahlen, zum einen mit obiger Formel, zum anderen mit der Formel von *Tian et al.* berechnet, sind in Abbildung 4.81 und in Tabelle 4.32 zum besseren Vergleich dargestellt.

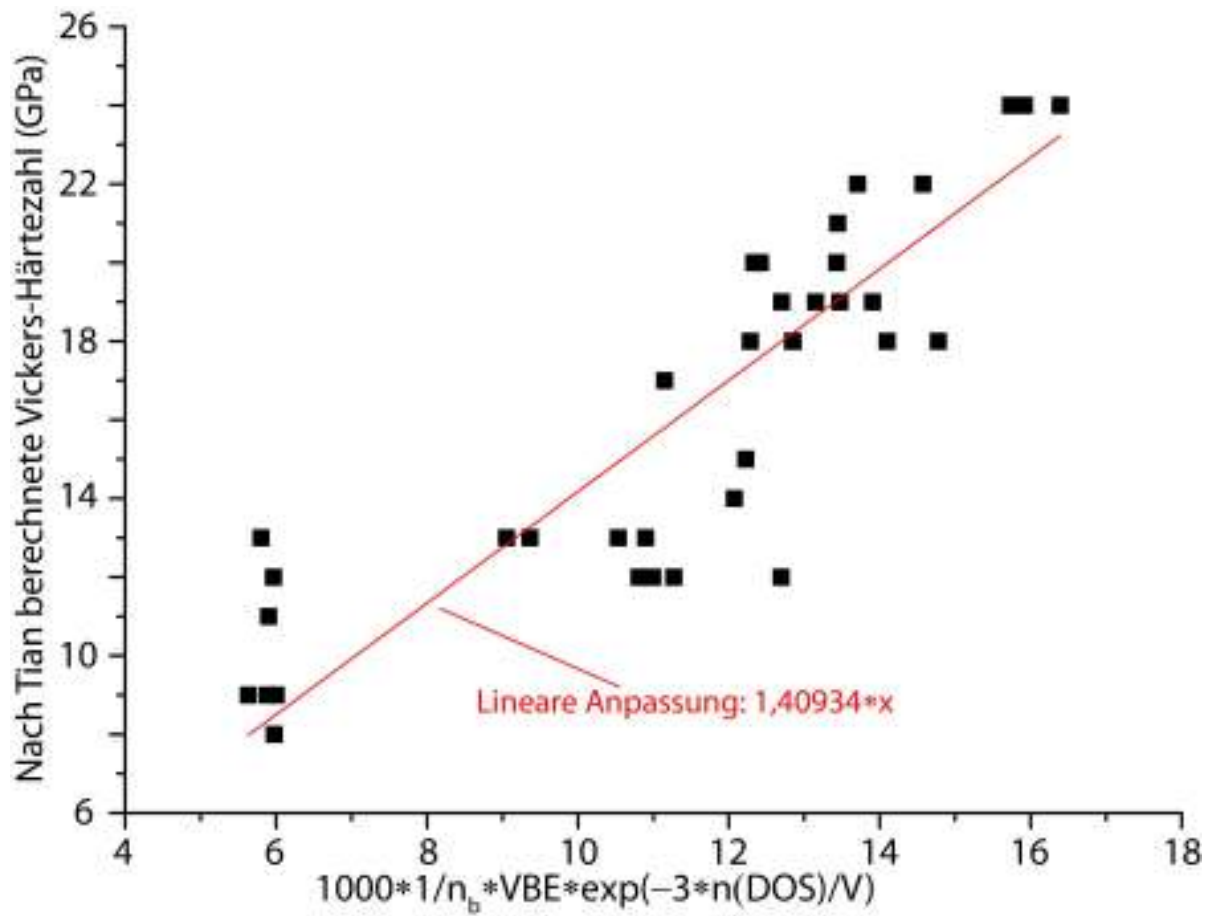


Abbildung 4.80: Anpassung der einfachen Formel an Vickers-Härtezahl berechnet mit Formel von Tian von  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) und  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )

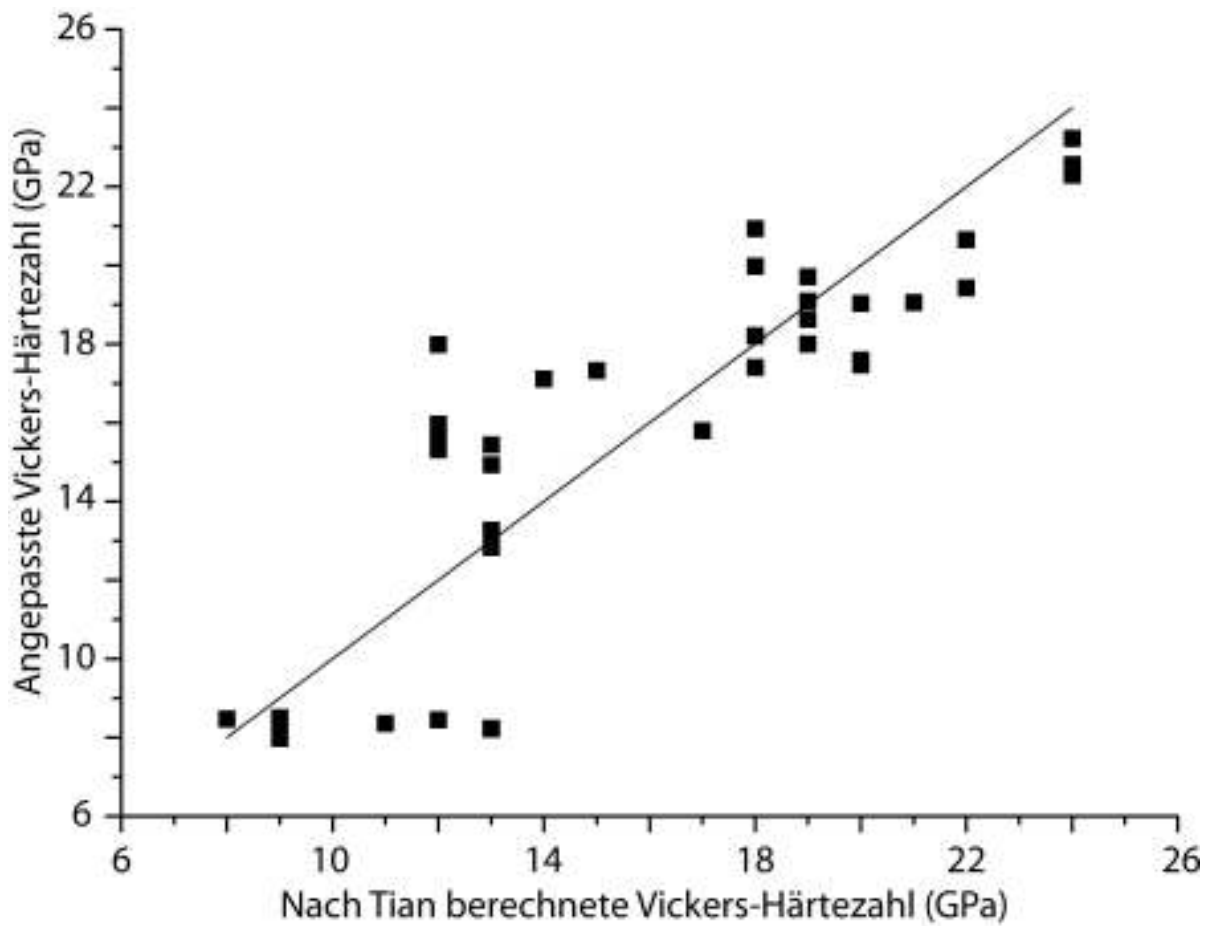


Abbildung 4.81: Vergleich der Auftragung der einfachen Formel mit Vickers-Härtezahl berechnet mit Formel von Tian von  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) und  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )

Tabelle 4.32: Vergleich der Vickers-Härtezah nach einfacher Formel mit Vickers-Härtezah berechnet mit Formel von Tian von  $\text{Nb}_6\text{MIR}_6\text{B}_8$  (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) und  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  (T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W)

Phase	$H^V$ angepasst (GPa)	$H^V$ nach Tian (GPa)	$\Delta H^V$
$\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$	8	9	-1
$\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$	8	9	-1
NM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$	8	8	0
FM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$	8	12	-4
nFM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$	8	11	-3
$\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$	8	9	-1
$\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$	8	13	-5
NM- $\text{V}_2\text{FeB}_2$	21	22	-1
FM- $\text{V}_2\text{FeB}_2$	22	24	-2
AFM- $\text{V}_2\text{FeB}_2$	22	24	-2
nFM- $\text{V}_2\text{FeB}_2$	18	18	0
nAFM- $\text{V}_2\text{FeB}_2$	19	19	0
NM- $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$	17	20	-3
FM- $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$	18	19	-1
AFM- $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$	18	20	-2
nFM- $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$	15	12	+3
nAFM- $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$	15	13	+2
NM- $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$	19	22	-3
FM- $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$	19	20	-1
AFM- $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$	19	21	-2
nFM- $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$	17	14	+3
nAFM- $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$	17	15	+2
NM- $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$	17	18	-1
FM- $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$	22	24	-2
AFM- $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$	23	24	-1
nFM- $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$	16	17	-1
nAFM- $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$	18	18	0
NM- $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	15	13	+2
FM- $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	20	19	+1
AFM- $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	19	19	0
nFM- $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	13	13	0
nAFM- $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	13	13	0
NM- $\text{W}_2\text{FeB}_2$	18	12	+6
FM- $\text{W}_2\text{FeB}_2$	21	18	+3
AFM- $\text{W}_2\text{FeB}_2$	20	18	+2
nFM- $\text{W}_2\text{FeB}_2$	16	12	+4
nAFM- $\text{W}_2\text{FeB}_2$	15	12	+3

---

Eine sehr gute Übereinstimmung für die angepasste Vickers-Härtezah und der Vickers-Härtezah nach Tian mit  $\Delta H^V = 0$  GPa gibt es demnach für NM-Nb<sub>6</sub>FeIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub>, nFM-V<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, nAFM-V<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, nAFM-Cr<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, AFM-Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, nFM-Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> und nAFM-Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>. Weniger gut ist die Übereinstimmung von Nb<sub>6</sub>NiIr<sub>6</sub>B<sub>8</sub> mit  $\Delta H^V = -5$  GPa und NM-W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> mit  $\Delta H^V = +6$  GPa. Ansonsten betragen die Abweichungen zumeist maximal  $\pm 3$  GPa.

Die obige Gleichung 4.11 scheint somit eine einfache Möglichkeit zu sein, die Vickers-Härtezah für metallreiche Boride auszurechnen. Ebenso könnte diese Formel eine Grundlage zur Erstellung weiterer Formeln basierend auf ICOHP zur Vorhersage der Vickers-Härtezah sein.

## 5 Zusammenfassung und Fazit

Die mit dem Programm VASP durchgeführten Strukturrelaxationen der Metallboride  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) resultieren in Kristallstrukturen, die die selbe Raumgruppe  $P \frac{6}{m}$  wie die experimentell bestimmte Kristallstruktur zeigt. Auch die Wyckoff-Lagen sind identisch mit nahezu gleichen kartesischen Koordinaten für die Atome in der Elementarzelle. Die quantenchemisch berechneten Gitterparameter weichen nur um 1-3% von den experimentell bestimmten ab und führen, wie für Rechnungen mit einem GGA-Funktional typisch, zu etwas größeren Volumina als per Röntgenbeugung gemessen wurde. Von den Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) zeigt einzig  $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  magnetisches Verhalten, dessen Ursprung in der Fe-Kette liegt. Ohne Spinpolarisation sind laut COHP-Analyse, die mit Hilfe des TB-LMTO-ASA Programms durchgeführt wurde, antibindende Zustände am Fermi-Niveau besetzt, die die Bindung in der Fe-Kette destabilisieren. Mit Spinpolarisation wird die Bindung stabilisiert, da nun keine antibindenden Zustände am Fermi-Niveau zu erkennen sind und aufgrund der Austauschwechselwirkung wird eine ferromagnetische Ordnung erzielt. Die  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ -Phasen ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) sollten, wie bei metallreichen Boriden zu erwarten, ein metallisches Verhalten zeigen, da am Fermi-Niveau eine von null verschiedene endliche Zustandsdichte bei diesen Verbindungen vorliegt. Die stärkste kovalente Bindung ist innerhalb des Bor-Sechsrings vorhanden, für den strukturellen Zusammenhalt jedoch sind die Nb-Ir-Bindungen hauptverantwortlich. Die M-B-Bindungen spielen für den strukturellen Zusammenhalt nur eine untergeordnete Rolle.

Die Kompressionsmoduln der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) ähneln sich untereinander sehr und sind vergleichbar mit dem unsubstituierten Borid  $\text{Nb}_7\text{Ir}_6\text{B}_8$ . Ebenso liegen die Kompressionsmoduln im Bereich der sogenannten schwer kompressiblen borreichen Metallboride wie  $\text{RuB}_2$  und  $\text{TaB}_4$ . Der Kompressionsmodul der  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ -Phasen ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) scheint von der Stärke der kovalenten chemischen Bindung beeinflusst zu werden. Bei den Schubmoduln zeigt sich eine größere Varietät, deren Ursprung unter anderem an dem Einfluss der Zustandsdichte der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) vermutet wird. Die  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ -Phasen ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) sind bei Betrachtung der isotropen Elastizität hart, aber duktil. Der Kompressionsmodul der  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ -Phasen ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) in der  $ab$ -Ebene verhält sich, wie zu erwarten, isotrop. Unerwarteterweise zeigen auch der Schub- und Elastizitätsmodul der Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) in der  $ab$ -Ebene isotrop elastisches Verhalten, so dass auch die Duktilität und die Vickers-Härtezahlen in der  $ab$ -Ebene isotrop sind. In der  $ab$ -Ebene sind diese Boride duktil

und hart. Die Kompressions-, Schub- und Elastizitätsmodul der  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ -Phasen ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) verhalten sich in der  $ac$ -Ebene anisotrop. Demzufolge zeigen auch die Duktilität und die Vickers-Härtezahlen anisotropes Verhalten. Entlang der  $c$ -Richtung sind die Boride spröde und sehr hart, aber nicht superhart, während sie zwischen der  $a$ - und  $c$ -Achse duktil und nicht hart sind. Die Modelle nFM- und FM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  sind deutlich weniger elastisch anisotrop als  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$ , NM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  und  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$ .

Die Strukturrelaxation für die Boride  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) führte ebenfalls nicht zu einer Änderung der Raumgruppe  $P \frac{4}{m}bm$  und den Wyckoff-Lagen des  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ -Typs. Für die Boride  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  liegen experimentell bestimmte Gitterparameter vor und die quantenchemisch berechneten stimmen gut mit diesen überein. Die aus der DFT-Rechnung mit GGA-Funktional berechneten Volumina sind auch hier etwas größer als im Experiment bestimmt. Bis auf  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ , das sich laut DFT-GGA-PBE-Rechnung ferromagnetisch ordnet, sind  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  antiferromagnetisch. Die Ursache der magnetischen Ordnung liegt auch hier in der chemischen Bindung innerhalb der Fe-Kette. Antibindende Zustände sind am Fermi-Niveau besetzt, sofern ein Ausbilden von magnetischen Momenten ausbleibt. Diese antibindenden Zustände verschwinden, wenn sich Spinpolarisation einstellt und somit magnetische Momente entstehen. Die metallreichen Boride sollten sich aufgrund ihrer von null verschiedenen Zustandsdichte am Fermi-Niveau metallisch verhalten. Die Bindung innerhalb der Bor-Hantel ist die stärkste kovalente Einzelbindung. Für die strukturelle Stabilität sind die B-T-Bindungen ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) die wichtigsten.

Die Kompressionsmoduln variieren voneinander deutlich mit dem höchsten Modul für  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  und dem kleinsten für  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ . Auch hier sind die Kompressionsmoduln im Bereich der sogenannten schwer kompressibelen Metallboride wie  $\text{RuB}_2$  und  $\text{OsB}_2$ . Der Kompressionsmodul scheint deutlich von der Stärke der kovalenten Bindung beeinflusst zu werden, während der Schubmodul zusätzlich u.a. von der Anzahl der Zuständen am Fermi-Niveau abhängt. Wird die isotrope Elastizität untersucht, so sind die Boride  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) hart. Als besonders hart erweisen sich  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ , deren Synthese höchst ratsam ist. Bis auf  $\text{W}_2\text{FeB}_2$ , das duktil ist, verhalten sich die anderen Boride  $\text{V}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  spröde. Bei der Untersuchung der anisotropen Elastizität zeigte sich, dass sich die Kompressionsmoduln der Boride  $\text{T}_2\text{FeB}_2$  ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) wie erwartet in der  $ab$ -Ebene isotrop verhält. Die Schub- und Elastizitätsmodul hingegen sind in diese Ebene für alle Modelle außer dem NM-Modell von  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  ähnlich und wenig anisotrop. Die oben genannten Boride sind überwiegend in der  $ab$ -Ebene spröde, mit Ausnahme von der NM-, nFM und nAFM-Modelle von  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  in der  $[110]$ -Richtung. Die  $\text{T}_2\text{FeB}_2$ -Phasen ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) in der  $ab$ -Ebene hart. In der  $ac$ -Ebene sind der Kompressions-, Schub- und Elastizitätsmodul deutlich anisotrop, so dass das Pugh-Verhältnis und die Vickers-Härtezahlen ebenso stark von der Richtung im Kristall abhängen. Bis auf die elastische Anisotropie der NM-Modelle von  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$

---

ist die elastische Anisotropie groß, aber kleiner als bei den Verbindungen  $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Einige Modelle der Verbindungen  $\text{V}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  zeigen entlang der  $c$ -Achse superhartes Verhalten. Entlang der  $[101]$ -Richtung sind die Boride  $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_2$  nicht mehr hart.

Die beobachtete Anisotropie der elastischen Größen konnte mit Hilfe einiger Formeln nicht nur qualitativ bestätigt werden, sondern auch quantifiziert werden, so dass ein Vergleich zwischen unterschiedlichen Festkörpermaterialeien möglich ist. aufgrund der Beobachtung, dass der Kompressionsmodul von der Stärke der kovalenten Bindung abhängt und der Schubmodul zusätzlich durch die Anzahl der Zustände am Fermi-Niveau, wurden mit Hilfe der Größen ICOHP, Volumen und DOS eine einfache Formel erstellt, die die Vickers-Härtezahl für ähnliche metallreiche Boride vorhersagen sollte.

# Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel; *Anorganische Chemie*, 6. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [2] B. Albert, H. Hillebrecht; *Angew. Chem. Int. Ed*, **2009**, *48*, 8640.  
G. Parakhonskiy, N. Dubrovinskaia,, E. Bykova, R. Wirth, L. Dubrovinsky; *Sci. Rep*, **2011**, *1*, Art: 96.  
V. L. Solozhenko, O. O. Kurakevych; *Sci. Rep*, **2013**, *3*, Art: 2351.  
M. A. White, A. B. Cerqueira, C. A. Whitman, M. B. Johnson, T. Ogitsu; *Angew. Chem. Int. Ed*, **2015**, *54*, 3626.
- [3] A. R. Oganov, V. L. Solozhenko; *J. Superhard Mat*, **2009**, *31*, 285.
- [4] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu; *Nature*, **2001**, *410*, 63.
- [5] J. F. Herbst; *Rev. Mod. Phys*, **1991**, *63*, 819898.
- [6] P. Schwartzkopf, R. Kieffer; *Refractory Hard Metals: Borides, Carbides, Nitrides and Silicides*, Macmillan, New York, **1953**.
- [7] S. Chiodo, H. J. Gotsis, N. Russo, E. Sicilia; *Chem. Phys. Lett*, **2006**, *425*, 311.  
R. W. Cumberland, M. B. Weinberger, J. J. Gilman, S. M. Clark, S. H. Tolbert, R. B. Kaner; *J. Am. Chem. Soc*, **2005**, *127*, 7264.
- [8] H. Chung, M. B. Weinberger, J. Yang, S. H. Tolbert, R. B. Kaner; *Appl. Phys. Lett*, **2008**, *92*, Art: 261904.
- [9] M. Hebbache, L. Stuparevic, D. Zivkovic; *Solid State Commun*, **2006**, *139*, 227.
- [10] J. B. Levine, J. B. Betts, J. D. Garrett, S. Q. Guo, J. T. Eng, A. Migliori, R. B. Kaner; *Acta Mater*, **2010**, *58*, 1530.  
H. Chung, M. B. Weinberger, J. B. Levine, A. Kavner, J. Yang, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, *Science*, **2007** *316*, 436.

- 
- [11] J. B. Levine, S. L. Nguyen, H. I. Rasool, J. A. Wright, S. E. Brown, R. B. Kaner; *J. Am. Chem. Soc.*, **2008** *130*, 16953.
- [12] R. Mohammadi, A. T. Lech, M. Xie, B. E. Weaver, M. T. Yeung, S. H. Tolbert, R. B. Kaner; *Proc. Nat. Aca. Sci.*, **2011**, *108*, 10958.
- [13] H. Gou, N. Dubrovinskaia, E. Bykova, A. A. Tsirlin, D. Kasinathan, W. Schnelle, A. Richter, M. Merlini, M. Hanfland, A. M. Abakumov, D. Batuk, G. Van Tendeloo, Y. Nakajima, A. N. Kolmogorov, L. Dubrovinsky; *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, *111*, Art: 157002.
- [14] Y. Pan, Y. H. Lin, J. M. Guo, M. Wen; *RSC Advances*, **2014**, *4*, 47377.
- [15] S. Aydin, M. Simsek, *Phys. Rev. B*, **2009**, *80*, Art:134107.
- [16] B. Wang, X. Li, Y. X. Wang, Y. F. Tu; *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 21429.
- [17] X. Li, Y. Tao, Z. Hu, S. Zhang; *Cur. Appl. Phys.*, **2015**, *15*, 970.
- [18] *Persönliches Gespräch zwischen R. St. Touzani und B. P. T. Fokwa*, **November 2012**.
- [19] M. Mbarki; *Diplomarbeit*, RWTH Aachen University, **2012**.
- [20] N. Chumalo, G. P. Nychyporuk, V. V. Pavlyuk, R. Pöttgen, D. Kaczorowski, V. I. Zaremba; *J. Solid State Chem.*, **2010**, *183*, 2963.
- [21] Q. Zheng, M. Kohout, R. Gumeniuk, N. Abramchuk, H. Borrmann, Y. Prots, U. Burkhardt, W. Schnelle, L. Akselrud, H. Gu, A. Leithe-Jasper, Y. Grin; *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 7472.
- [22] B. P. T. Fokwa, M. Hermus; *Angew. Chem.*, **2012**, *124*, 1734.  
B. P. T. Fokwa, M. Hermus; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 1702.
- [23] M. Mbarki, R. St. Touzani, B. P. T. Fokwa; *Angew. Chem.*, **2014**, *126*, 13390.  
M. Mbarki, R. St. Touzani, B. P. T. Fokwa; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 13174.
- [24] M. Mbarki, R. St. Touzani, B. P. T. Fokwa; *J. Solid State Chem.*, **2013**, *203*, 304.
- [25] M. Lukachuk, R. Pöttgen; *Z. Kristallogr.*, **2003**, *218*, 767.
- [26] E. I. Gladyshevskii, T. F. Fedorov, Yu. B. Kuz'ma, R. V. Skolozdra; *Powder Metall. Met. Ceram.*, **1966**, *5*, 305.

- 
- [27] Yu. B. Kuz'ma, T. I. Ts'olkovskii, O. P. Baburova; *Inorg. Mater*, **1968**, *4*, 950.
- [28] Yu. B. Kuz'ma, A. S. Sobolev, T. F. Fedorov; *Sov. Powder Metall. Met. Ceram*, **1971**, *10*, 410.
- [29] H. Jedlicka, H. Nowotny, P. Benesovsky; *Mh. Chem*, **1968**, *99*, 1068.
- [30] J. P. Scheiffers, R. St. Touzani, B. P. T. Fokwa; *Posterpräsentation während Fachgruppentagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker*, **2014**, Dresden.
- [31] R. St. Touzani, B. P. T. Fokwa; *J. Solid State Chem*, **2014**, *104*, 227.
- [32] R. St. Touzani, C. W. G. Rehorn, B. P. T. Fokwa; *Comput. Mat. Sci*, **2015**, *104*, 52.
- [33] X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li; *Intermetallics*, **2011**, *11*, 1275.
- [34] F. Gao, J. He, E. Wu, S. Liu, D. Yu, D. Li, S. Zhang, Y. Tian; *Phys. Rev. Lett*, **2003**, *91*, Art: 015502.
- [35] X. Guo, L. Li, Z. Liu, D. Yu, J. He, R. Liu, B. Xu, Y. Tian, H.-T. Wang; *J. Appl. Phys*, **2008**, *104*, Art: 023503.
- [36] A. Simunek, J. Vackar; *Phys. Rev. B*, **2006**, *96*, Art: 085501.
- [37] K. Y. Li, X. T. Wang, F. F. Zhang, D. F. Xue; *Phys. Rev. Lett*, **2008**, *100*, Art: 235504.
- [38] R. St. Touzani; *Masterarbeit*, RWTH Aachen University, **2012**.
- [39] E. Schrödinger; *Ann. Phys*, **1926**, *79*, 361.  
E. Schrödinger; *ebenda*, **1926**, *79*, 489.  
E. Schrödinger; *ebenda*, **1926**, *80*, 437.  
E. Schrödinger; *ebenda*, **1926**, *81*, 109.
- [40] M. Born, R. Oppenheimer; *Ann. Phys*, **1927**, *389*, 20, 457.
- [41] W. Pauli; *Z. Phys. A*, **1927**, *43*, 9-10, 601.
- [42] W. Koch, M. C. Holthausen; *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [43] D. R. Hartree; *Proc. Cambr. Phil. Soc*, **1929**, *24*, 89.  
D. R. Hartree; *ebenda*, **1929**, *24*, 111.

- 
- V. Fock; *Z. Phys*, **1930**, *61*, 126.  
V. Fock; *ebenda*, **1930**, *62*, 795.
- [44] R. Dronskowski; *Computational Chemistry of Solid State Materials*, WILEY-VCH, Weinheim, **2005**.
- [45] F. Bloch; *Z. Phys. A*, **1928**, *52*, 555.
- [46] R. Dronskowski, P. E. Blöchl; *J. Phys. Chem*, **1993**, *97*, 8617.
- [47] T. Hughbanks, R. Hoffmann; *J. Am. Chem. Soc*, **1983**, *105*, 3528.
- [48] B. Wang, Y. Liu, J. Wang; *Comput. Mat. Sci*, **2013**, *70*, 133.
- [49] J. H. Rose, J. Ferrante, J. R. Smith; *Phys. Rev. Lett*, **1981**, *47*, 675.  
J. R. Smith, J. Ferrante, J. H. Rose, *Phys. Rev. B* **1982**, *25*, 1419.  
J. R. Smith, J. Ferrante, J. H. Rose, *Phys. Rev. B*, **1983**, *28*, 1835.
- [50] J. Reinhold; *Quantentheorie der Moleküle*, 3. Auflage, Vieweg + Teubner, **2009**.
- [51] P. Hohenberg, W. Kohn; *Phys. Rev.* **1964**, *136*, 864.
- [52] W. Kohn, L. Sham; *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133.
- [53] P. E. Blöchl; *Phys. Rev. B*, **1994**, *50*, 17953.
- [54] O. K. Andersen; *Phys. Rev. B*, **1975**, *12*, 3060.  
O. K. Andersen, O. Jepsen; *Phys. Rev. Lett*, **1984**, *53*, 2571.
- [55] H. Sormann, E. Schachinger; *Skripte zu den Vorlesungen „Theoretische Festkörperphysik“ und „Bandstrukturmethoden“*, TU Graz, **2011-2012**.
- [56] R. Hooke; *Lectures de potentia restitutiva, or, of Spring: explaining the power of springing bodies: to which are added some collections*, London, **1678**.
- [57] A.-L. Cauchy; *Exercices de Mathématiques*, **1827**, *2*, 27.  
A.-L. Cauchy, *ebenda*, **1827**, *2*, 60.
- [58] J. F. Nye; *Physical Properties of Crystals*, 1985 Edition, Oxford University Press, Oxford, **reprinted 2011**.
- [59] R. M. Martin; *Electronic Structure*, 5th Printing, Cambridge University Press, Cambridge, **2011**.

- 
- [60] W. Voigt; *Lehrbuch d. Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, **1910**.
- [61] F. D. Murnaghan; *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **1944**, *30*, 244.
- [62] A. Reuß; *Z. Angew. Math. Mech*, **1927**, *9*, 49.
- [63] R. Hill; *Proc. Phys. Soc. A*, **1952**, *65*, 349.
- [64] I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay, K. Kuchitsu; *Quantities, Units, and Symbols in Physical Chemistry*, Second Edition, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1993**.
- [65] E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga; *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, **1974**.
- [66] S. F. Pugh; *Phil. Mag. Ser.*, **1954**, *45*, 823.
- [67] D. G. Pettifor; *Mater. Sci. Technol*, **1992**, *8*, 345.
- [68] H. Niu, X.-Q. Chen, P. Liu, W. Xing, X. Cheng, D. Li, Y. Li; *Sci. Rep.* **2012**, *2*, Art: 718.
- [69] F. Mohs; *Die Charaktere der Klassen, Ordnungen, Geschlechter und Arten, oder die Charakteristik des naturhistorischen Mineral-Systemes*, Arnoldische Buchhandlung, Dresden, **1820**.
- [70] R. L. Smith, G. E. Sandland; *P. I. Mech. Eng*, **1922**, *1*, 623.
- [71] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao; *Int. J. Refract. Met. H*, **2012**, *33*, 93.
- [72] C.-M. Sung, M. Sung; *Mater. Chem. Phys*, **1996**, *43*, 1.
- [73] D. H. Chung, W. R. Buessem; *Anisotropy in Single Crystal Refractory Compound*, Vol. 2, Plenum, New York, **1968**.
- [74] S I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski; *Phys. Rev. Lett*, **2008**, *101*, Art: 055504.
- [75] J. Zhang, A. R. Oganov, X. Li, H. Dong, Q. Zeng; *Phys. Chem. Chem. Phys*, **2015**, *17*, 17301.
- [76] D.-H. Wu , H.-Ch. Wang , L.-T. Wei, R.-K. Pan, B.-Y. Tang; *J. Magnes. Alloy*, **2014**, *2*, 165.
- [77] Y. Le Page, P. Saxe; *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, Art: 174103.

- 
- [78] O. H. Nielsen, R. M. Martin; *Phys. Rev. Lett*, **1983**, *50*, 697.
- [79] Y. Le Page, P. Saxe; *Phys. Rev. B*, **2002**, *65*, Art: 104104.
- [80] G. Kresse et al; *VASP*, Universität Wien, **2012-2015**.  
G. Kresse, J. Furthmüller; *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, 11169.  
G. Kresse, D. Joubert; *Phys. Rev. B*, **1999**, *59*, 1758.
- [81] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof; *Phys. Rev. Lett*, **1996**, *77*, 3865.
- [82] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **1976**, *13*, 5188.
- [83] The MathWorks Inc; *MatLab 8.6.0* (R2015b), Singapur, **2015**.
- [84] O. K. Andersen et al; *TB-LMTO-ASA v. 4.7*, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **1995**.
- [85] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais; *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*, 6671.
- [86] M. Mbarki, R. St. Touzani, B. P. T. Fokwa; *Poster zur Konferenz „The 18th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials“*, Honolulu, Hawaii, USA, **2014**.
- [87] A. I. Ivanovskii; *Prog. Mat. Sci*, **2012**, *57*, 184.
- [88] M. Wang, Y. Li, T. Cui, Y. Ma, G. Zou; *Appl. Phys. Lett*, **2008**, *94*, Art: 101905.
- [89] X. Hao, Z. Wu, Y. Xu, D. Zhou, X. Liu; *J. Phys. Condens. Matter*, **2007**, *19*, Art: 196212.
- [90] A. M. Locci, R. Licheri, R. Orru, G. Cao; *Ceram. Int*, **2009**, *35*, 397.
- [91] Z. Malik, A. Grytsiv, H. Michor, G. Rogl, S. Puchegger, H. Müller, M. Kriegisch, E. Bauer, C. Eisenmenger-Sittner, P. Rogl; *J. Alloy Comp*, **2013**, *550*, 302.
- [92] Y. Li; *Phys. Stat. Sol. A*, **1976**, *88*, 171.  
D. Tromans; *Int. J. Res. Rev Appl. Sci*, **2011**, *6*, 462.
- [93] V. P. Lapshin, A. I. Lotkov, V. A. Goncharova, V. N. Grishkov; *Russ. Phys. J*, **1995**, *38*, 258.
- [94] C. Li, P. Wu; *Chem. Mater*, **2001**, *13*, 4642.

- 
- J. J. Gilman , R. W. Cumberland, R. B. Kaner; *Int. J. Refract. Met. H*, **2006**, *24*, 1.
- [95] W. Rieger, H. Nowotny, F. Benesovsky; *Mh. Chem* **1966**, *97*, 378.
- [96] T. Yao, Y. Wanga, H. Li, J. Lian, J. Zhang, H. Gou; *Comput. Mat. Sci*, **2012**, *65*, 302.
- [97] B. Xiao, J. Feng, C. T. Zhou , J. D. Xing, X. J. Xie, Y. H. Cheng, R. Zhou; *Physica B*, **2010**, *405*, 1274.
- [98] Z.-W. Ji, C.-H. Hua, D.-H. Wang, Y. Zhong, J. Yang, W.-Q. Zhang, H.-Y. Zhou; *Acta Mat*, **2012**, *60*, 4208.
- [99] I. R. Shein, A. L. Ivanovskii; *J. Phys. Condens. Matter*, **2008**, *20*, Art: 415218.
- [100] A. Latini, J. V. Rau, R. Teghil, A. Generosi, V. R. Alberini; *Appl. Mater. Inter*, **2010**, *2*, 581.
- [101] Q. F. Gu, G. Krauss, W. Steurer; *Adv. Mater*, **2008**, *20*, 3620.
- [102] V. L. Deringer, A. L. Tchougreef, R. Dronskowski; *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 5461.  
S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougreef, R. Dronskowski; *J. Comput. Chem*, **2013**, *34*, 2557.
- [103] V. L. Solozhenko, O. O. Kurakevych, A. R. Oganov; *J. Superhard Mater*, **2008**, *30*, 428.
- [104] E. Amberger, W. Stumpf; *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1960**.
- [105] L. I. Berger; *Semiconductor Materials*, CRC Press, Boca Raton, **1996**.
- [106] D. Gabunia, O. Tsagareishvili, G. Darsavelidze, G. Lezhava, M. Antadze, L. Gabunia; *J. Solid State Chem*, **2004**, *177*, 600.

# Anhang

## A.1 Details VASP-Rechnungen

### Beispiel-INCAR-Datei für Berechnung der Elastizitätsmatrix

SYSTEM = RELAX for SMALL SYSTEMS

Startparameter for this run:

NWRITE = 2 7.4 verbosity :

LPETIM = F write-flag timer

PREC = MEDIUM 7.7 medium together with ENCUT is good enough

ISPIN = 2 7.8 spin polarized calculation?

MAGMOM = 1\*3 1\*-3 4\*0 4\*0

ENCUT = 500 7.5 for nitrides

LWAVE = .FALSE.

Electronic Relaxation

EDIFF = 1E-08 7.14 stopping-criterion for ELM

LREAL = .FALSE. 7.34 real-space projection : .FALSE. for systems < 20 atoms

IALGO = 38 7.38 algorithm : use 48 for large systems, 8 otherwise

NELMIN = 8 7.13 require at least 3 electronic iterations per ionic step

LCHARG = .FALSE. 7.43 on T3E don't write the charge file (costs memory per node)

Ionic relaxation

EDIFFG = 1E-06 7.16 convergence criterion for ions; positive = max energy change

negative = max residual force

---

NFREE = 2  
NSW = 1 7.17 number of steps for IOM  
IBRION = 6 7.19 ionic relax: 0-MD 1-quasi-New 2-CG  
ISIF = 3 7.21 stress and relaxation: 2=const.Cell;3=Vol Cell-relax;4=const.Vol Cell.adjust

IWAVPR = 10 7.23 prediction: 0-non 1-charg (relax) - 2-wave (for MD) 3-comb; 10 makes default  
ISYM = 2 7.24 0-nonsym 1-usesym 2-fastsym

LCORR = T 7.25 Harris-Foulkes like correction to forces

LEPSILON = .TRUE.  
POTIM = 0.015 7.20 time-step for ion-motion

DOS related values:

EMIN = 10.0 7.32  
EMAX = -10.0 7.32 energy-range for DOS  
ISMEAR = 0 7.33 -5-tetra with Bloechl; -4-tet -1-fermi 0-gauss ; 1...N-MP (for metals)  
use: -5 for small systems with more than 3 KPOINTS 0 for large semi-conducting systems, or with 1-2 KPOINTS 1 for relaxations in metals

## A.2 Details LMTO-Rechnungen

### Beispiel-CTRL-Datei nach Berechnung der COHP

```
HEADER V4Fe2B4, tetragonal primitive
VERS LMASA-47
IO VERBOS=50 HELP=F WKP=F IACTIV=F ERRTOL=2 OUTPUT=* ERR=*
SYMGRP NGEN=2 GENGRP=I R4Z
SPCGRP=P4/m USESYM=F
STRUC ALAT=10.4698428
PLAT=1.00000000 0.00000000 0.00000000
0.00000000 1.00000000 0.00000000
```

---

```

0.00000000 0.00000000 0.55360624 FIXLAT=T
DIM NBAS=10 NCLASS=4 NL=3 LDIM=70 IDIM=20 NSYMOP=8 NKP=1095
OPTIONS NSPIN=2 REL=T CCOR=T NONLOC=T NRXC=2 NRMIX=2 COR-
DRD=F
NITATOM=30 CHARGE=F FATBAND=F AFM=F SEWALD=F FS=F
CARTESIAN=T WRIBAS=F Q=--- COHP=T IREP=F RMES=F BEGBND=0
ENDBND=0
CLASS ATOM=Fe1 Z=26 R=2.70115701 LMX=2 CONF=4 4 3 4 IDXDN=1 1 1
IDMOD=0 0 0
ATOM=Fe2 Z=26 R=2.70115701 LMX=2 CONF=4 4 3 4 IDXDN=1 1 1
IDMOD=0 0 0
ATOM=V3 Z=23 R=2.76563603 LMX=2 CONF=4 4 3 4 IDXDN=1 1 1
IDMOD=0 0 0
ATOM=B4 Z= 5 R=1.90493638 LMX=2 CONF=2 2 3 4 IDXDN=1 1 2
IDMOD=0 0 0
SITE ATOM=Fe1 POS=0.00000000 0.00000000 0.00000000
ATOM=Fe2 POS=0.50000000 0.50000000 0.00000000
ATOM=V3 POS=0.32270000 0.17730000 0.27680312
ATOM=V3 POS=-.32270000 -.17730000 0.27680312
ATOM=V3 POS=-.17730000 0.32270000 0.27680312
ATOM=V3 POS=0.17730000 -.32270000 0.27680312
ATOM=B4 POS=0.38650000 -.11350000 0.00000000
ATOM=B4 POS=-.38650000 0.11350000 0.00000000
ATOM=B4 POS=0.11350000 0.38650000 0.00000000
ATOM=B4 POS=-.11350000 -.38650000 0.00000000
SCALE SCLWSR=T OMMAX1=.16 .18 .20 OMMAX2=.40 .45 .50
STR KAPPA2=0 RMAXS=3.2 NDIMIN=350 NOCALC=F IALPHA=0
DOWATS=F DELTR=.1 LMAXW=8
ATOM=Fe1 SIGMA=.7 .7 .7
ATOM=Fe2 SIGMA=.7 .7 .7
ATOM=V3 SIGMA=.7 .7 .7
ATOM=B4 SIGMA=.7 .7 .7
START NIT=30 BROY=T WC=-1 NMIX=1 BETA=.1
FREE=F CNVG=.00001 CNVGET=.00001 BEGMOM=T CNTROL=T
EFERMI=.0496517 VMTZ=-.89593928
ATOM=Fe1 P=4.65407246 4.41717489 3.84044649
4.63560606 4.40507190 3.65884610
Q=0.35236334 -.01510369 0.01127295
0.53660595 -.03155568 0.01757282
4.29864385 0.01661459 0.05546643
0.33391770 -.01486631 0.00986519
0.51480164 -.03025443 0.01662259
2.39180182 0.00503928 0.02778023
enu =-.39710961 -.21849221 -.14272476

```

---

-.39494584 -.21935689 -.10841894  
c =-.21264222 0.77646988 -.10284583  
-.17502395 0.82045819 0.04209195  
sqrdel=-.44501723 0.46706017 0.14138551  
-.45073743 0.47315380 0.15820374  
p =0.04195139 0.02478630 1.81227061  
0.03913859 0.02355580 1.36004573  
gamma =0.46883524 0.14913685 -.00230499  
0.47042555 0.15029718 0.00589446  
ATOM=Fe2 P=4.63560606 4.40507190 3.65884608  
4.65407245 4.41717488 3.84044649  
Q=0.33391770 -.01486631 0.00986519  
0.51480164 -.03025443 0.01662259  
2.39180168 0.00503928 0.02778023  
0.35236333 -.01510369 0.01127295  
0.53660594 -.03155568 0.01757282  
4.29864375 0.01661459 0.05546643  
enu =-.39494600 -.21935704 -.10841918  
-.39710976 -.21849236 -.14272502  
c =-.17502409 0.82045804 0.04209170  
-.21264237 0.77646972 -.10284609  
sqrdel=-.45073742 0.47315380 0.15820373  
-.44501723 0.46706017 0.14138550  
p =0.03913860 0.02355580 1.36004589  
0.04195139 0.02478630 1.81227077  
gamma =0.47042555 0.15029718 0.00589447  
0.46883523 0.14913685 -.00230499  
ATOM=V3 P=4.55121288 4.34129931 3.60384390  
4.55121288 4.34129931 3.60384390  
Q=0.27846802 -.00418159 0.01142872  
0.49070718 0.00660657 0.01858284  
1.89173676 0.02268804 0.03866758  
0.27846802 -.00418159 0.01142872  
0.49070718 0.00660657 0.01858284  
1.89173674 0.02268803 0.03866758  
enu =-.46735926 -.28935159 -.15826929  
-.46735926 -.28935159 -.15826929  
c =-.10228712 0.90417467 0.09448810  
-.10228712 0.90417467 0.09448810  
sqrdel=-.46743883 0.50332616 0.20944229  
-.46743883 0.50332616 0.20944230  
p =0.03016330 0.02707132 0.77249061  
0.03016330 0.02707132 0.77249061  
gamma =0.49012133 0.17062711 0.02058695

0.49012133 0.17062711 0.02058695  
ATOM=B4 P=2.77683014 2.69016675 3.21103599  
2.77683014 2.69016674 3.21103599  
Q=0.42475158 -.01063489 0.01456256  
0.76793987 0.01284654 0.02028238  
0.03936307 0.00000000 0.00113749  
0.42475158 -.01063489 0.01456256  
0.76793986 0.01284654 0.02028238  
0.03936307 0.00000000 0.00113749  
enu =-.56569810 -.23928130 -.16780322  
-.56569810 -.23928130 -.16780322  
c =-.67043349 0.37999616 4.10254684  
-.67043349 0.37999616 4.10254684  
sqrdel=-.47510399 0.28989093 0.29428819  
-.47510399 0.28989093 0.29428819  
p =0.02544115 0.03638002 0.00401537  
0.02544115 0.03638002 0.00401537  
gamma =0.31424748 0.03898550 0.01574425  
0.31424748 0.03898550 0.01574425  
CHARGE LMTODAT=T ELF=F ADDCOR=F SPINDENS=F CHARWIN=F EMIN=-  
2 EMAX=2  
UNOCCUP=F  
PLOT ORIGIN=0 0 0  
R1=1.00000000 0.00000000 0.00000000 NDEL R1=18  
R2=0.00000000 1.00000000 0.00000000 NDEL R2=18  
R3=0.00000000 0.00000000 0.55360624 NDEL R3= 6  
FORMAT=1  
BZ NKABC=17 17 29 TETRA=T METAL=T TOL=.000001  
N=0 W=.005 RANGE=5 NPTS=1001  
EWALD NKDMX=250 AS=2 TOL=.000001  
RHOFIT FIT=F KAPPA2=0 RMAXS=3.5 OUTPUT=5  
ATOM=Fe1 LMXRHO=2 SIGMA=.7 .7 .7  
ATOM=Fe2 LMXRHO=2 SIGMA=.7 .7 .7  
ATOM=V3 LMXRHO=2 SIGMA=.7 .7 .7  
ATOM=B4 LMXRHO=2 SIGMA=.7 .7 .7  
SCCELL PLAT=1.00000000 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 1.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.55360624 EQUIV=T  
HARTREE BEGATOM=T LT1=2 LT2=2 LT3=2  
DOS NOPTS=801 EMIN=-.9 EMAX=2.9  
SYML NQ=20 Q1=0.00000 0.00000 0.00000 LAB1=G  
Q2=0.00000 0.50000 0.00000 LAB2=X  
NQ=20 Q1=0.00000 0.50000 0.00000 LAB1=X  
Q2=0.50000 0.50000 0.00000 LAB2=M

---

```

NQ=30 Q1=0.50000 0.50000 0.00000 LAB1=M
Q2=0.00000 0.00000 0.00000 LAB2=G
NQ=40 Q1=0.00000 0.00000 0.00000 LAB1=G
Q2=0.00000 0.00000 0.90317 LAB2=Z
NQ=20 Q1=0.00000 0.00000 0.90317 LAB1=Z
Q2=0.00000 0.50000 0.90317 LAB2=R
NQ=20 Q1=0.00000 0.50000 0.90317 LAB1=R
Q2=0.50000 0.50000 0.90317 LAB2=A
NQ=40 Q1=0.50000 0.50000 0.90317 LAB1=A
Q2=0.50000 0.50000 0.00000 LAB2=M
FINDES RMINES=.9 RMAXES=4 NRXYZ=48 48 24
COHP ONLY_H=F f(N(E))=F WGAUSS=5
CLASS1=4 CLASS2=3 DIMIN=.5 DIMAX=7.6

```

## A.3 Verwendete Matlab-Programmdateien

### Berechnung der isotropen elastischen Moduln

```
format long % damit keine Rundungen beim Einlesen passieren
```

```
D = load ('matrix2.txt', ' '); % laedt mit tomate erstellte Datei
```

```
A = reshape (D,6,6); % wandelt die 1x36 Matrix in 6x6 Matrix um
```

```
B = inv(A); %berechnet die Inverse zur Matrix A
```

```
%Formeln zur Berechnung der Konstanten:
```

```
V1 = 1/9 * (A(1) + A(8) + A(15) + 2*(A(2) + A(3) + A(9))); %Kompressionsmodul nach Voigt quasi isotrop
```

```
R1 = 1/(B(1) + B(8) + B(15) + 2*(B(2) + B(3) + B(9)));%Kompressionsmodul nach Reuss quasi isotrop
```

```
H1 = (V1+R1)/2;%Kompressionsmodul nach Hill quasi isotrop V2 = 1/15 *(A(1) + A(8) + A(15) + 3*(A(22) + A(29) + A(36))- (A(2) + A(3) + A(9)));% Schubmodul nach Voigt quasi isotrop
```

```
R2 = 15/(4*(B(1) + B(8) + B(15) - B(2) - B(3) - B(9)) + 3*(B(22) + B(29) + B(36)));% Schubmodul nach Reuss quasi isotrop
```

```
H2 = (V2 + R2)/2; % Schubmodul nach Hill quasi isotrop
```

---

$$H1a = (V1+R1a)/2;$$
$$H2a = (V2+R2a)/2;$$

format short g

anisounv = 5\*(V2/R2)+(V1/R1)-6 % Universeller Anisotropieindex  
anisounva = 5\*(V2/R2a)+(V1/R1a)-6  
kaniso = (V1-R1)\*100/(V1+R1) % Prozentuale Anisotropie der Kompressibilitaet 0 = isotrop  
ganiso = (V2-R2)\*100/(V2+R2) % Prozentuale Anisotropie der Scherung  
ganisoa = (V2-R2a)\*100/(V2+R2a)  
disp ('Die Moduln in GPa sind: ') %Ausgabe der Konstanten

$$K\_Viso = V1/10$$

$$K\_Riso = R1/10$$

$$K\_Riso2 = R1a/10 \text{ \% muss identisch zu } K\_Riso \text{ sein}$$

$$K\_Hiso = H1/10 \text{ \%arithmetisches Mittel}$$

$$K\_Hiso2 = (\text{sqrt}(V1*R1))/10 \text{ \% geometrisches Mittel}$$

$$K\_Hiso3 = (1/10)*(2*V1*R1)/(V1 + R1) \text{ \% harmonisches Mittel}$$

$$K\_Hisoa = H1a/10 \text{ \%arithmetisches Mittel}$$

$$K\_Hiso2a = (\text{sqrt}(V1*R1a))/10 \text{ \% geometrisches Mittel}$$

$$K\_Hiso3a = (1/10)*(2*V1*R1a)/(V1 + R1a) \text{ \% harmonisches Mittel}$$

---

$$G_{\text{simp}} = 1/10 * (A(1) - A(2)) / 2$$

$$G_{\text{Viso}} = V2/10$$

$$G_{\text{Riso}} = R2/10$$

$$G_{\text{Riso2}} = R2a/10 \text{ \% muss identisch zu } G_{\text{Riso}} \text{ sein}$$

$$G_{\text{Hiso}} = H2/10$$

$$G_{\text{Hiso2}} = (\text{sqrt}(V2 * R2)) / 10 \text{ \% geometrisches Mittel}$$

$$G_{\text{Hiso3}} = (1/10) * (2 * V2 * R2) / (V2 + R2) \text{ \% harmonisches Mittel}$$

$$G_{\text{Hisoa}} = H2a/10$$

$$G_{\text{Hiso2a}} = (\text{sqrt}(V2 * R2a)) / 10 \text{ \% geometrisches Mittel}$$

$$G_{\text{Hiso3a}} = (1/10) * (2 * V2 * R2a) / (V2 + R2a) \text{ \% harmonisches Mittel}$$

$$E_{\text{xx}} = 1/10 * 1/B(1)$$

$$E_{\text{yy}} = 1/10 * 1/B(8)$$

$$E_{\text{zz}} = 1/10 * 1/B(15)$$

$$E_{\text{Viso}} = (9 * K_{\text{Viso}} * G_{\text{Viso}}) / (3 * K_{\text{Viso}} + G_{\text{Viso}})$$

$$E_{\text{Riso}} = (9 * K_{\text{Riso}} * G_{\text{Riso}}) / (3 * K_{\text{Riso}} + G_{\text{Riso}})$$

---

$$E\_Risoa = (9 * K\_Riso2 * G\_Riso2) / (3 * K\_Riso2 + G\_Riso2)$$

$$E\_Hiso = (9 * K\_Hiso * G\_Hiso) / (3 * K\_Hiso + G\_Hiso)$$

$$E\_Hiso2 = (9 * K\_Hiso2 * G\_Hiso2) / (3 * K\_Hiso2 + G\_Hiso2)$$

$$E\_Hiso3 = (9 * K\_Hiso3 * G\_Hiso3) / (3 * K\_Hiso3 + G\_Hiso3)$$

$$E\_Hisoa = (9 * K\_Hisoa * G\_Hisoa) / (3 * K\_Hisoa + G\_Hisoa)$$

$$E\_Hiso2a = (9 * K\_Hiso2a * G\_Hiso2a) / (3 * K\_Hiso2a + G\_Hiso2a)$$

$$E\_Hiso3a = (9 * K\_Hiso3a * G\_Hiso3a) / (3 * K\_Hiso3a + G\_Hiso3a)$$

$$H\_V = 0.151 * G\_Hiso \text{ \%Vicker's Haerte}$$

$$KdG = K\_Hiso / G\_Hiso \text{ \% groesser 1.75: duktil, kleiner als 1.75: sproede}$$

$$KdGa = K\_Hiso / G\_Hisoa$$

$$PGN = (((A(2)+A(3)+A(9))/30) - ((A(22)+A(29)+A(36))/30)) * 1/E\_Hiso$$

$$V\_Hchen = (2 * ((G\_Hiso / K\_Hiso)^{\hat{2}} * G\_Hiso)^{\hat{0.585}}) - 3$$

$$V\_Htian = 0.92 * (G\_Hiso / K\_Hiso)^{\hat{1.137}} * G\_Hiso^{\hat{0.708}}$$

$$v\_V = (3 * K\_Viso - 2 * G\_Viso) / (6 * K\_Viso + 2 * G\_Viso)$$

$$v\_R = (3 * K\_Riso - 2 * G\_Riso) / (6 * K\_Riso + 2 * G\_Riso)$$

---

$$v\_H = (v\_V + v\_R)/2$$

```
fid = fopen('Moduln.txt','w');
```

```
fprintf(fid,'Anisotropie gegen 0?: ');  
fprintf(fid,'%f \n', anisounv);  
fprintf(fid,'Die prozentuale Anisotropie der Kompressibilitaet ist: ');  
fprintf(fid,'%f \n', kaniso);  
fprintf(fid,'Die prozentuale Anisotropie der Scherung ist: ');  
fprintf(fid,'%f \n', ganiso);
```

```
fprintf(fid,'Kompressionsmodul Voigt [GPa]: ');  
fprintf(fid,'%f \n', K_Viso);  
fprintf(fid,'Kompressionsmodul Reuss [GPa]: ');  
fprintf(fid,'%f \n', K_Riso);  
fprintf(fid,'Kompressionsmodul Hill [GPa]: ');  
fprintf(fid,'%f \n', K_Hiso);  
fprintf(fid,'Schubmodul Voigt [GPa]: ');  
fprintf(fid,'%f \n', G_Viso);  
fprintf(fid,'Schubmodul Reuss [GPa]: ');  
fprintf(fid,'%f \n', G_Riso);  
fprintf(fid,'Schubmodul Hill [GPa]: ');  
fprintf(fid,'%f \n', G_Hiso);  
fprintf(fid,'Elastizitaetsmodul Voigt [GPa]: ');  
fprintf(fid,'%f \n', E_Viso);  
fprintf(fid,'Elastizitaetsmodul Reuss [GPa]: ');  
fprintf(fid,'%f \n', E_Riso);  
fprintf(fid,'Elastizitaetsmodul Hill [GPa]: ');  
fprintf(fid,'%f \n', E_Hiso);  
fprintf(fid,'Die simple Vickers Haerte ist [GPa]: ');  
fprintf(fid,'%f \n', H_V);  
fprintf(fid,'Die Vickers Haerte nach Chen ist [GPa]: ');  
fprintf(fid,'%f \n', V_Hchen);
```

```
fprintf(fid,'Die Vickers Haerte nach Tian ist [GPa]: ');  
fprintf(fid,'%f \n', V_Htian);
```

```
fprintf(fid,'Poissonzahl lautet []: ');  
fprintf(fid,'%f \n', v_H);
```

---

```
fprintf(fid,'Das K/G Verhaeltnis ist []: ');  
fprintf(fid,'%f \n', KdG);
```

```
fprintf(fid,'Der Pettifor-Gauchy-Niu-Druck ist []: ');  
fprintf(fid,'%f \n', PGN);
```

```
fclose(fid);
```

## **Berechnung der anisotropen elastischen Moduln**

format long % damit keine Rundungen beim Einlesen passieren

```
D = load ('matrix2.txt', ' '); % laedt mit tomate erstellte Datei
```

```
A = reshape (D,6,6); % wandelt die 1x36 Matrix in 6x6 Matrix um
```

```
B = inv(A); %berechnet die Inverse zur Matrix A
```

```
fid = fopen('anisoEplot_ab.txt','w');  
fid2 = fopen('Edegplot_ab.txt','w');  
fid3 = fopen('anisoBplot_ab.txt','w');  
fid4 = fopen('Bdegplot_ab.txt','w');  
fid5 = fopen('anisoGplot_ab.txt','w');  
fid6 = fopen('Gdegplot_ab.txt','w');  
fid7 = fopen('anisoHplot_ab.txt','w');  
fid8 = fopen('Hdegplot_ab.txt','w');  
fid9 = fopen('anisoPplot_ab.txt','w');  
fid10 = fopen('Pdegplot_ab.txt','w');
```

```
for i = 0:0.5:359.5;  
l1 = i;  
l2 = (90-l1);
```

---

l3 = 90;

E\_ab = 1/(10) \* 1/(cosd(11)<sup>4</sup>) \* B(1) + 2\*cosd(11)<sup>2</sup> \* cosd(12)<sup>2</sup> \* B(2) +  
2\*cosd(11)<sup>2</sup> \* cosd(13)<sup>2</sup> \* B(3) + cosd(12)<sup>4</sup> \* B(8) + 2\*cosd(12)<sup>2</sup> \* cosd(13)<sup>2</sup> \*  
B(9) + cosd(13)<sup>4</sup> \* B(15) + cosd(12)<sup>2</sup> \* cosd(13)<sup>2</sup> \* B(29) + cosd(11)<sup>2</sup> \* cosd(13)<sup>2</sup> \*  
B(36) + cosd(11)<sup>2</sup> \* cosd(12)<sup>2</sup> \* B(22)); %Berechnung Elastizitaetsmodul

K\_ab = 1/3 \* 1/(10) \* 1/((B(1) + B(2) + B(3)) \* cosd(11)<sup>2</sup> + (B(2) + B(8) + B(9))  
\* cosd(12)<sup>2</sup> + (B(3) + B(9) + B(15)) \* cosd(13)<sup>2</sup>); %Berechnung Kompressionsmodul

G\_ab = 1/10 \* 1/(2\*B(1)\*(1-cosd(11)<sup>2</sup>)\*cosd(11)<sup>2</sup> + 2\*B(8)\*(1-cosd(12)<sup>2</sup>)\*  
cosd(12)<sup>2</sup> + 2\*B(15)\*(1-cosd(13)<sup>2</sup>)\*cosd(13)<sup>2</sup> - 4\*B(2)\*cosd(11)<sup>2</sup>\*cosd(12)<sup>2</sup> -  
4\*B(3)\*cosd(11)<sup>2</sup>\*cosd(13)<sup>2</sup> - 4\*B(9)\*cosd(12)<sup>2</sup>\*cosd(13)<sup>2</sup> + 0.5\*B(29)\*(cosd(12)<sup>2</sup>  
+cosd(13)<sup>2</sup> - 4\*cosd(12)<sup>2</sup>\*cosd(13)<sup>2</sup>) + 0.5\*B(36)\*(cosd(11)<sup>2</sup>+cosd(13)<sup>2</sup> -  
4\*cosd(11)<sup>2</sup>\*cosd(13)<sup>2</sup>) + 0.5\*B(22)\*(cosd(11)<sup>2</sup>+cosd(12)<sup>2</sup> -  
4\*cosd(11)<sup>2</sup>\*cosd(12)<sup>2</sup>)); %Berechnung Schubmodul

P\_ab = K\_ab/G\_ab; %Berechnung Pugh-Verhaeltnis

H\_ab = 0.92\*(G\_ab/K\_ab)<sup>1.137</sup>\*G\_ab<sup>0.708</sup>; %Berechnung Vickers Haerte

xEab = cosd(11) \* E\_ab;  
yEab = cosd(12) \* E\_ab;  
xBab = cosd(11) \* K\_ab;  
yBab = cosd(12) \* K\_ab;  
xGab = cosd(11) \* G\_ab;  
yGab = cosd(12) \* G\_ab;  
xHab = cosd(11) \* H\_ab;  
yHab = cosd(12) \* H\_ab;  
xPab = cosd(11) \* P\_ab;  
yPab = cosd(12) \* P\_ab;

fprintf(fid, '%f \t', xEab);  
fprintf(fid, '%f \n', yEab);  
fprintf(fid2, '%f \t', l1);  
fprintf(fid2, '%f \n', E\_ab);

---

```
fprintf(fid3,'%f \t', xBab);
fprintf(fid3,'%f \n', yBab);
fprintf(fid4,'%f \t', l1);
fprintf(fid4,'%f \n', K_ab);
fprintf(fid5,'%f \t', xGab);
fprintf(fid5,'%f \n', yGab);
fprintf(fid6,'%f \t', l1);
fprintf(fid6,'%f \n', G_ab);
fprintf(fid7,'%f \t', xHab);
fprintf(fid7,'%f \n', yHab);
fprintf(fid8,'%f \t', l1);
fprintf(fid8,'%f \n', H_ab);
fprintf(fid9,'%f \t', xPab);
fprintf(fid9,'%f \n', yPab);
fprintf(fid10,'%f \t', l1);
fprintf(fid10,'%f \n', P_ab);
```

```
end
```

```
fclose(fid);
fclose(fid2);
fclose(fid3);
fclose(fid4);
fclose(fid5);
fclose(fid6);
fclose(fid7);
fclose(fid8);
fclose(fid9);
fclose(fid10);
```

```
fid = fopen('anisoEplot_ac.txt','w');
fid2 = fopen('Edegplot_ac.txt','w');
fid3 = fopen('anisoBplot_ac.txt','w');
fid4 = fopen('Bdegplot_ac.txt','w');
fid5 = fopen('anisoGplot_ac.txt','w');
fid6 = fopen('Gdegplot_ac.txt','w');
fid7 = fopen('anisoHplot_ac.txt','w');
fid8 = fopen('Hdegplot_ac.txt','w');
fid9 = fopen('anisoPplot_ac.txt','w');
fid10 = fopen('Pdegplot_ac.txt','w');
```

---

```

for i = 0:0.5:359.5;
l1 = i;
l2 = 90;
l3 = (90-l1);

```

```

E_ac = 1/(10) * 1/(cosd(l1)^4) * B(1) + 2*cosd(l1)^2 * cosd(l2)^2 * B(2) +
2*cosd(l1)^2 * cosd(l3)^2 * B(3) + cosd(l2)^4 * B(8) + 2*cosd(l2)^2 * cosd(l3)^2 *
B(9) + cosd(l3)^4 * B(15) + cosd(l2)^2 * cosd(l3)^2 * B(29) + cosd(l1)^2 * cosd(l3)^2
* B(36) + cosd(l1)^2 * cosd(l2)^2 * B(22)); %Berechnung Elastizitaetsmodul

```

```

K_ac = 1/3 * 1/(10) * 1/((B(1) + B(2) + B(3)) * cosd(l1)^2 + (B(2) + B(8) + B(9))
* cosd(l2)^2 + (B(3) + B(9) + B(15)) * cosd(l3)^2); %Berechnung Kompressionsmodul

```

```

G_ac = 1/10 * 1/(2*B(1)*(1-cosd(l1)^2)*cosd(l1)^2 + 2*B(8)*(1-cosd(l2)^2)*
cosd(l2)^2 + 2*B(15)*(1-cosd(l3)^2)*cosd(l3)^2 - 4*B(2)*cosd(l1)^2*cosd(l2)^2 -
4*B(3)*cosd(l1)^2*cosd(l3)^2 - 4*B(9)*cosd(l2)^2*cosd(l3)^2 + 0.5*B(29)*
(cosd(l2)^2+cosd(l3)^2 - 4*cosd(l2)^2*cosd(l3)^2) + 0.5*B(36)*(cosd(l1)^2+
cosd(l3)^2 - 4*cosd(l1)^2*cosd(l3)^2) + 0.5*B(22)*(cosd(l1)^2+cosd(l2)^2 -
4*cosd(l1)^2*cosd(l2)^2)); %Berechnung Schubmodul

```

```

P_ac = K_ac/G_ac; %Berechnung Pugh-Verhaeltnis

```

```

H_ac = 0.92*(G_ac/K_ac)^1.137*G_ac^0.708; %Berechnung Vickers Haerte

```

```

xEac = cosd(l1) * E_ac;
yEac = cosd(l3) * E_ac;
xBac = cosd(l1) * K_ac;
yBac = cosd(l3) * K_ac;
xGac = cosd(l1) * G_ac;
yGac = cosd(l3) * G_ac;
xHac = cosd(l1) * H_ac;
yHac = cosd(l3) * H_ac;
xPac = cosd(l1) * P_ac;
yPac = cosd(l3) * P_ac;

```

```

fprintf(fid, '%f \t', xEac);

```

---

```
fprintf(fid, '%f \n', yEac);
fprintf(fid2, '%f \t', l1);
fprintf(fid2, '%f \n', E_ac);
fprintf(fid3, '%f \t', xBac);
fprintf(fid3, '%f \n', yBac);
fprintf(fid4, '%f \t', l1);
fprintf(fid4, '%f \n', K_ac);
fprintf(fid5, '%f \t', xGac);
fprintf(fid5, '%f \n', yGac);
fprintf(fid6, '%f \t', l1);
fprintf(fid6, '%f \n', G_ac);
fprintf(fid7, '%f \t', xHac);
fprintf(fid7, '%f \n', yHac);
fprintf(fid8, '%f \t', l1);
fprintf(fid8, '%f \n', H_ac);
fprintf(fid9, '%f \t', xPac);
fprintf(fid9, '%f \n', yPac);
fprintf(fid10, '%f \t', l1);
fprintf(fid10, '%f \n', P_ac);
```

```
end
```

```
fclose(fid);
fclose(fid2);
fclose(fid3);
fclose(fid4);
fclose(fid5);
fclose(fid6);
fclose(fid7);
fclose(fid8);
fclose(fid9);
fclose(fid10);
```

```
fid = fopen('anisoEplot_abc.txt', 'w');
fid2 = fopen('Edegplot_abc.txt', 'w');
fid3 = fopen('anisoBplot_abc.txt', 'w');
fid4 = fopen('Bdegplot_abc.txt', 'w');
fid5 = fopen('anisoGplot_abc.txt', 'w');
fid6 = fopen('Gdegplot_abc.txt', 'w');
fid7 = fopen('anisoHplot_abc.txt', 'w');
fid8 = fopen('Hdegplot_abc.txt', 'w');
fid9 = fopen('anisoPplot_abc.txt', 'w');
```

---

```
fid10 = fopen('Pdegplot_abc.txt','w');
```

```
for i = 0:0.5:179.5;  
l3 = (90-i);  
l1 = acosd(sqrt((1-(cosd(l3))^2)))/(sqrt(2));  
l2 = l1;
```

```
E_abc = 1/(10) * 1/(cosd(l1)^4) * B(1) + 2*cosd(l1)^2 * cosd(l2)^2 * B(2) +  
2*cosd(l1)^2 * cosd(l3)^2 * B(3) + cosd(l2)^4 * B(8) + 2*cosd(l2)^2 * cosd(l3)^2 *  
B(9) + cosd(l3)^4 * B(15) + cosd(l2)^2 * cosd(l3)^2 * B(29) + cosd(l1)^2 * cosd(l3)^2  
* B(36) + cosd(l1)^2 * cosd(l2)^2 * B(22)); %Berechnung Elastizitaetsmodul
```

```
K_abc = 1/3 * 1/(10) * 1/((B(1) + B(2) + B(3)) * cosd(l1)^2 + (B(2) + B(8) + B(9))  
* cosd(l2)^2 + (B(3) + B(9) + B(15)) * cosd(l3)^2); %Berechnung Kompressionsmodul
```

```
G_abc = 1/10 * 1/(2*B(1)*(1-cosd(l1)^2)*cosd(l1)^2 + 2*B(8)*(1-cosd(l2)^2)*  
cosd(l2)^2 + 2*B(15)*(1-cosd(l3)^2)*cosd(l3)^2 - 4*B(2)*cosd(l1)^2*cosd(l2)^2 -  
4*B(3)*cosd(l1)^2*cosd(l3)^2 - 4*B(9)*cosd(l2)^2*cosd(l3)^2 + 0.5*B(29)*(cosd(l2)^2  
+ cosd(l3)^2 - 4*cosd(l2)^2*cosd(l3)^2) + 0.5*B(36)*(cosd(l1)^2+cosd(l3)^2 -  
4*cosd(l1)^2*cosd(l3)^2) + 0.5*B(22)*(cosd(l1)^2+cosd(l2)^2) -  
4*cosd(l1)^2*cosd(l2)^2)); %Berechnung Schubmodul
```

```
P_abc = K_abc/G_abc; %Berechnung Pugh-Verhaeltnis
```

```
H_abc = 0.92*(G_abc/K_abc)^1.137*G_abc^0.708; %Berechnung Vickers Haerte
```

```
xEabc = cosd(i) * E_abc;  
yEabc = cosd(l3) * E_abc;  
xBabc = cosd(i) * K_abc;  
yBabc = cosd(l3) * K_abc;  
xGabc = cosd(i) * G_abc;  
yGabc = cosd(l3) * G_abc;  
xHabc = cosd(i) * H_abc;  
yHabc = cosd(l3) * H_abc;  
xPabc = cosd(i) * P_abc;
```

---

```
yPabc = cosd(l3) * P_abc;
```

```
fprintf(fid, '%f \t', xEabc);  
fprintf(fid, '%f \n', yEabc);  
fprintf(fid2, '%f \t', i);  
fprintf(fid2, '%f \n', E_abc);  
fprintf(fid3, '%f \t', xBabc);  
fprintf(fid3, '%f \n', yBabc);  
fprintf(fid4, '%f \t', i);  
fprintf(fid4, '%f \n', K_abc);  
fprintf(fid5, '%f \t', xGabc);  
fprintf(fid5, '%f \n', yGabc);  
fprintf(fid6, '%f \t', i);  
fprintf(fid6, '%f \n', G_abc);  
fprintf(fid7, '%f \t', xHabc);  
fprintf(fid7, '%f \n', yHabc);  
fprintf(fid8, '%f \t', i);  
fprintf(fid8, '%f \n', H_abc);  
fprintf(fid9, '%f \t', xPabc);  
fprintf(fid9, '%f \n', yPabc);  
fprintf(fid10, '%f \t', i);  
fprintf(fid10, '%f \n', P_abc);
```

```
end
```

```
for j = 180:0.5:359.5;  
l3 = (90-j);  
l1 = -1*acosd(sqrt((1-(cosd(l3))^2)))/sqrt(2));  
l2 = l1;
```

```
E_abc = 1/(10) * 1/(cosd(l1))^4 * B(1) + 2*cosd(l1)^2 * cosd(l2)^2 * B(2) +  
2*cosd(l1)^2 * cosd(l3)^2 * B(3) + cosd(l2)^4 * B(8) + 2*cosd(l2)^2 * cosd(l3)^2 *  
B(9) + cosd(l3)^4 * B(15) + cosd(l2)^2 * cosd(l3)^2 * B(29) + cosd(l1)^2 * cosd(l3)^2  
* B(36) + cosd(l1)^2 * cosd(l2)^2 * B(22)); %Berechnung Elastizitaetsmodul
```

```
K_abc = 1/3 * 1/(10) * 1/((B(1) + B(2) + B(3)) * cosd(l1)^2 + (B(2) + B(8) + B(9))  
* cosd(l2)^2 + (B(3) + B(9) + B(15)) * cosd(l3)^2)); %Berechnung Kompressionsmodul
```

---

```
G_abc = 1/10 * 1/(2*B(1)*(1-cosd(11)^(2))*cosd(11)^(2) + 2*B(8)*(1-cosd(12)^(2))*
cosd(12)^(2) + 2*B(15)*(1-cosd(13)^(2))*cosd(13)^(2) - 4*B(2)*cosd(11)^(2)*cosd(12)^(2) -
4*B(3)*cosd(11)^(2)*cosd(13)^(2) - 4*B(9)*cosd(12)^(2)*cosd(13)^(2) + 0.5*B(29)*(cosd(12)^(2)
+ cosd(13)^(2) - 4*cosd(12)^(2)*cosd(13)^(2)) + 0.5*B(36)*(cosd(11)^(2)+cosd(13)^(2) -
4*cosd(11)^(2)*cosd(13)^(2)) + 0.5*B(22)*(cosd(11)^(2)+cosd(12)^(2) - 4*cosd(11)^(2)*
cosd(12)^(2))); %Berechnung Schubmodul
```

```
P_abc = K_abc/G_abc; %Berechnung Pugh-Verhaeltnis
```

```
H_abc = 0.92*(G_abc/K_abc)^(1.137)*G_abc^(0.708); %Berechnung Vickers Haerte
```

```
xEabc = cosd(j) * E_abc;
yEabc = cosd(l3) * E_abc;
xBabc = cosd(j) * K_abc;
yBabc = cosd(l3) * K_abc;
xGabc = cosd(j) * G_abc;
yGabc = cosd(l3) * G_abc;
xHabc = cosd(j) * H_abc;
yHabc = cosd(l3) * H_abc;
xPabc = cosd(j) * P_abc;
yPabc = cosd(l3) * P_abc;
```

```
fprintf(fid, '%f \t', xEabc);
fprintf(fid, '%f \n', yEabc);
fprintf(fid2, '%f \t', j);
fprintf(fid2, '%f \n', E_abc);
fprintf(fid3, '%f \t', xBabc);
fprintf(fid3, '%f \n', yBabc);
fprintf(fid4, '%f \t', j);
fprintf(fid4, '%f \n', K_abc);
fprintf(fid5, '%f \t', xGabc);
fprintf(fid5, '%f \n', yGabc);
fprintf(fid6, '%f \t', j);
fprintf(fid6, '%f \n', G_abc);
fprintf(fid7, '%f \t', xHabc);
fprintf(fid7, '%f \n', yHabc);
fprintf(fid8, '%f \t', j);
fprintf(fid8, '%f \n', H_abc);
fprintf(fid9, '%f \t', xPabc);
```

---

```
fprintf(fid9, '%f \n', yPabc);
fprintf(fid10, '%f \t', j);
fprintf(fid10, '%f \n', P_abc);
```

```
end
```

```
fclose(fid);
fclose(fid2);
fclose(fid3);
fclose(fid4);
fclose(fid5);
fclose(fid6);
fclose(fid7);
fclose(fid8);
fclose(fid9);
fclose(fid10);
```

## A.4 Quantenchemisch bestimmte kristallographische Daten

$\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  (**M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni**)

Tabelle A.1: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von  $\text{Nb}_6\text{CrIr}_6\text{B}_8$  mit Raumgruppe  $P \frac{6}{m}$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Cr	1a	0	0	0
Nb	6j	0,3532	0,0837	0
Ir	6k	0,1529	0,5169	0,5
B1	6k	0,0634	0,2126	0,5
B2	2c	0,3333	0,6667	0

Tabelle A.2: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von  $\text{Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$  mit Raumgruppe  $P \frac{6}{m}$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Mn	1a	0	0	0
Nb	6j	0,3522	0,0838	0
Ir	6k	0,1529	0,5172	0,5
B1	6k	0,0628	0,2114	0,5
B2	2c	0,3333	0,6667	0

Tabelle A.3: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von FM- und nFM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  mit Raumgruppe  $P \frac{6}{m}$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe	1a	0	0	0
Nb	6j	0,3533	0,0832	0
Ir	6k	0,1537	0,5157	0,5
B1	6k	0,0650	0,2181	0,5
B2	2c	0,3333	0,6667	0

Tabelle A.4: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von NM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  mit Raumgruppe  $P \frac{6}{m}$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe	1a	0	0	0
Nb	6j	0,3514	0,0838	0
Ir	6k	0,1529	0,5175	0,5
B1	6k	0,0626	0,2114	0,5
B2	2c	0,3333	0,6667	0

Tabelle A.5: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von AFM- und nAFM- $\text{Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$  mit Raumgruppe  $P \frac{6}{m}$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe	1a	0	0	0
Fe*	1a	0	0	0,5
Nb	6j	0,3541	0,0830	0
Nb	6j	0,3541	0,0830	0,5
Ir	6k	0,1541	0,5157	0,25
B1	6k	0,0652	0,2184	0,5
B2	2c	0,3333	0,6667	0
B2*	2c	0,3333	0,6667	0,5

Tabelle A.6: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von  $\text{Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$  mit Raumgruppe  $P \frac{6}{m}$

Atome	Wyckoff-Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Co	$1a$	0	0	0
Nb	$6j$	0,3511	0,0837	0
Ir	$6k$	0,1533	0,5170	0,5
B1	$6k$	0,0632	0,2136	0,5
B2	$2c$	0,3333	0,6667	0

Tabelle A.7: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von  $\text{Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$  mit Raumgruppe  $P \frac{6}{m}$

Atome	Wyckoff-Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Ni	$1a$	0	0	0
Nb	$6j$	0,3518	0,0833	0
Ir	$6k$	0,1539	0,5159	0,5
B1	$6k$	0,0648	0,2187	0,5
B2	$2c$	0,3333	0,6667	0

---

$T_2FeB_2$  (**T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W**)

Tabelle A.8: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von AFM- und nAFM- $V_2FeB_2$  mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe1	1a	0	0	0
Fe2	1c	0,5	0,5	0
V	4k	0,3227	0,1773	0,5
B	4j	0,1135	0,3865	0

Tabelle A.9: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von FM- und nFM- $V_2FeB_2$  mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}bm$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe	2a	0	0	0
V	4h	0,3224	0,1776	0,5
B	4g	0,1136	0,3864	0

Tabelle A.10: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von NM- $V_2FeB_2$  mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}bm$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe	2a	0	0	0
V	4h	0,3243	0,1777	0,5
B	4g	0,1171	0,3829	0

Tabelle A.11: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von AFM- und nAFM-Nb<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe1	1a	0	0	0
Fe2	1c	0,5	0,5	0
Nb	4k	0,3190	0,1810	0,5
B	4j	0,1085	0,3915	0

Tabelle A.12: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von FM- und nFM-Nb<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}bm$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe	2a	0	0	0
Nb	4h	0,3186	0,1814	0,5
B	4g	0,1083	0,3917	0

Tabelle A.13: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von NM-Nb<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}bm$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe	2a	0	0	0
Nb	4h	0,3205	0,1795	0,5
B	4g	0,1142	0,3858	0

Tabelle A.14: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von AFM- und nAFM-Ta<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe1	1a	0	0	0
Fe2	1c	0,5	0,5	0
Ta	4k	0,3192	0,1808	0,5
B	4j	0,1094	0,3906	0

Tabelle A.15: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von FM- und nFM-Ta<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}bm$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe	2a	0	0	0
Ta	4h	0,3189	0,1811	0,5
B	4g	0,1092	0,3908	0

Tabelle A.16: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von NM-Ta<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}bm$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe	2a	0	0	0
Ta	4h	0,3207	0,1793	0,5
B	4g	0,1156	0,3844	0

Tabelle A.17: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von FM- und nFM-Cr<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}bm$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe	2a	0	0	0
Cr	4h	0,3250	0,1750	0,5
B	4g	0,1162	0,3838	0

Tabelle A.18: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von AFM- und nAFM-Cr<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe1	1a	0	0	0
Fe2	1c	0,5	0,5	0
Cr	4k	0,3253	0,1747	0,5
B	4j	0,1153	0,3847	0

Tabelle A.19: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von NM-Cr<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}bm$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe	2a	0	0	0
Cr	4h	0,3262	0,1738	0,5
B	4g	0,1170	0,3830	0

Tabelle A.20: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von AFM- und nAFM-Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe1	1a	0	0	0
Fe2	1c	0,5	0,5	0
Mo	4k	0,1777	0,3223	0,5
B	4j	0,3881	0,1119	0

Tabelle A.21: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von FM- und nFM-Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}bm$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe	2a	0	0	0
Mo	4h	0,1778	0,3222	0,5
B	4g	0,3871	0,1129	0

Tabelle A.22: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von NM-Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}bm$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe	2a	0	0	0
Mo	4h	0,1778	0,3222	0,5
B	4g	0,3849	0,1151	0

Tabelle A.23: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von AFM- und nAFM-W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe1	1a	0	0	0
Fe2	1c	0,5	0,5	0
W	4k	0,3219	0,1781	0,5
B	4j	0,1126	0,3874	0

Tabelle A.24: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von FM- und nFM-W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}bm$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe	2a	0	0	0
W	4h	0,3218	0,1782	0,5
B	4g	0,1134	0,3866	0

Tabelle A.25: Atome, deren Wyckoff-Lagen und kartesische Koordinaten von NM-W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> mit Raumgruppe  $P \frac{4}{m}bm$

Atome	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe	2a	0	0	0
W	4h	0,3217	0,1783	0,5
B	4g	0,1163	0,3837	0

## A.5 Auftragungen der Anpassung an Murnagangleichung

$\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )

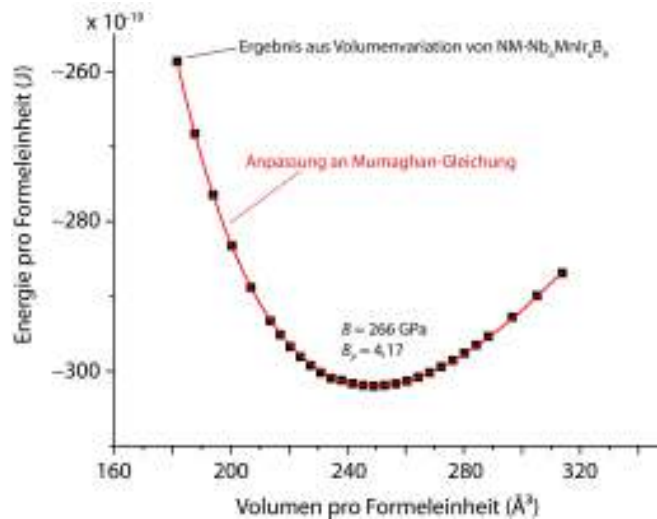


Abbildung A.1: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für  $\text{NM-Nb}_6\text{MnIr}_6\text{B}_8$

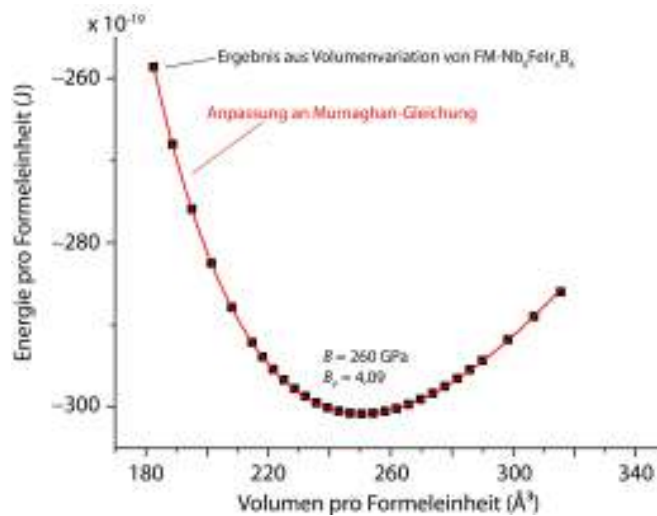


Abbildung A.2: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für  $\text{FM-Nb}_6\text{FeIr}_6\text{B}_8$

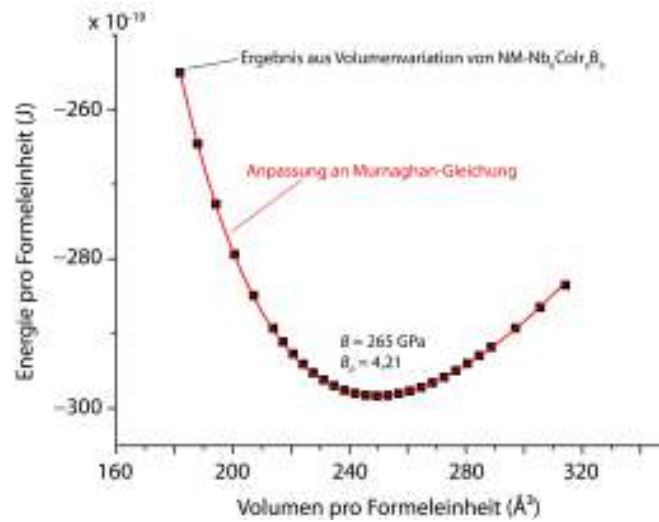


Abbildung A.3: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für  $\text{NM-Nb}_6\text{CoIr}_6\text{B}_8$

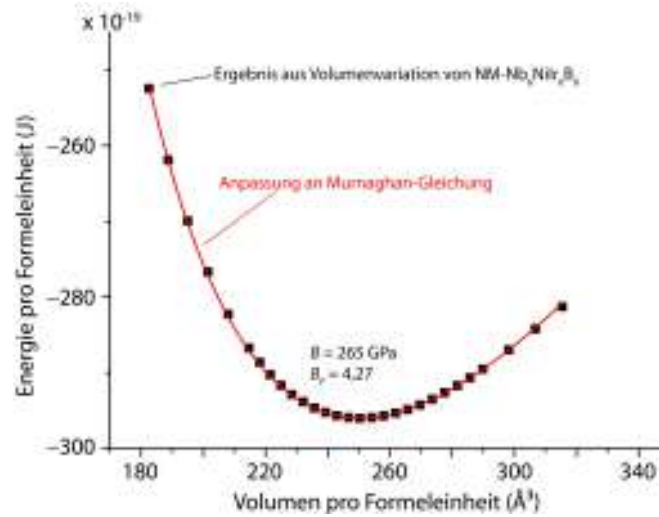


Abbildung A.4: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für  $\text{NM-Nb}_6\text{NiIr}_6\text{B}_8$

$T_2FeB_2$  ( $T = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ )

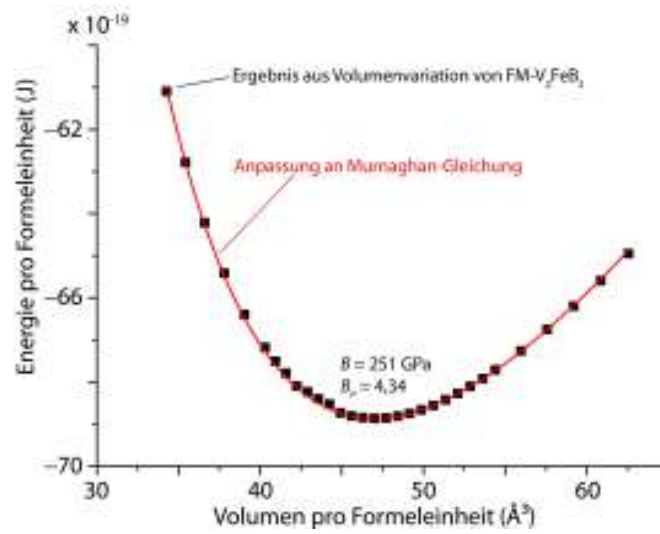


Abbildung A.5: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für FM- $V_2FeB_2$

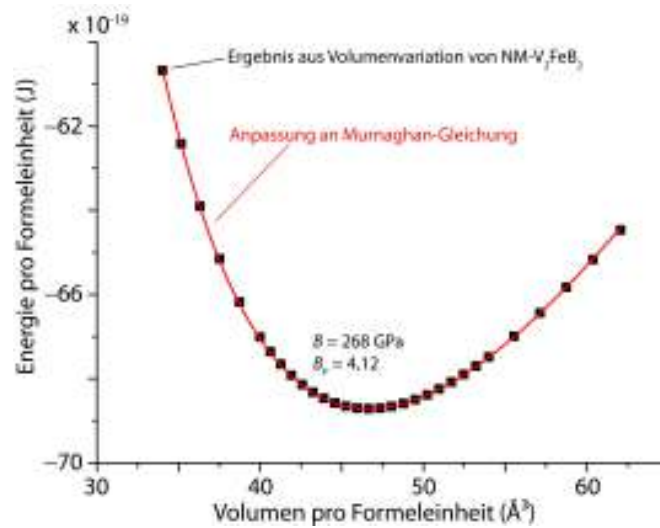


Abbildung A.6: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für NM- $V_2FeB_2$

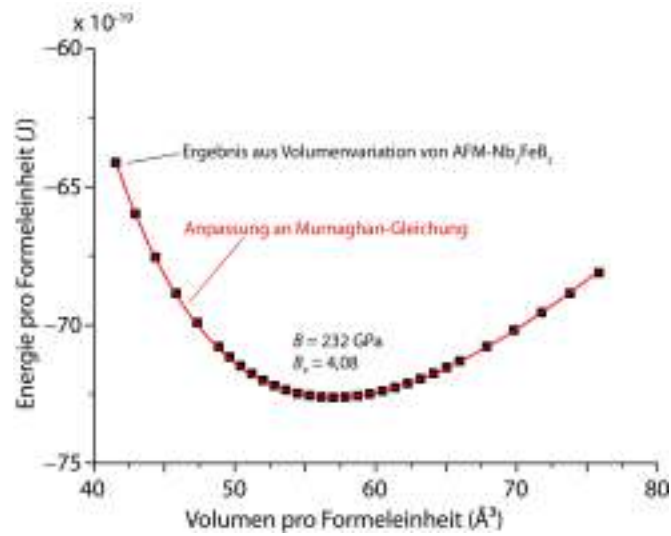


Abbildung A.7: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für AFM-Nb<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>

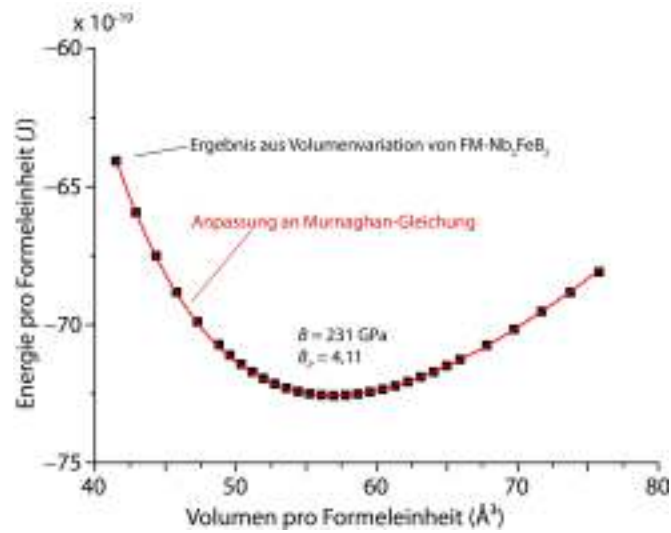


Abbildung A.8: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für FM-Nb<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>

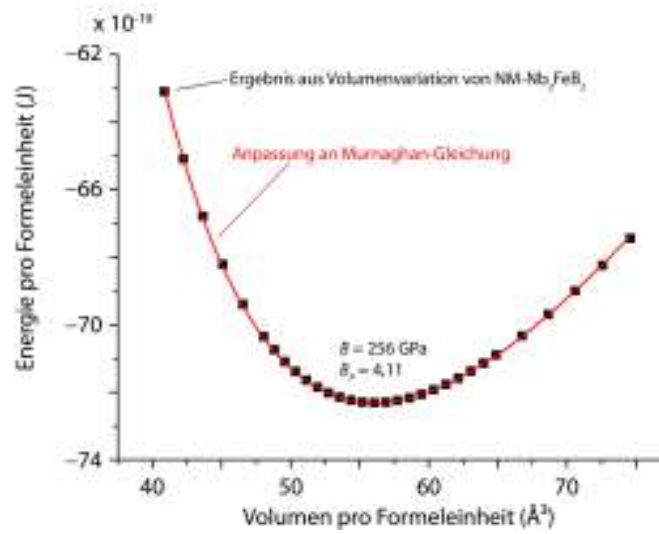


Abbildung A.9: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für NM-Nb<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>

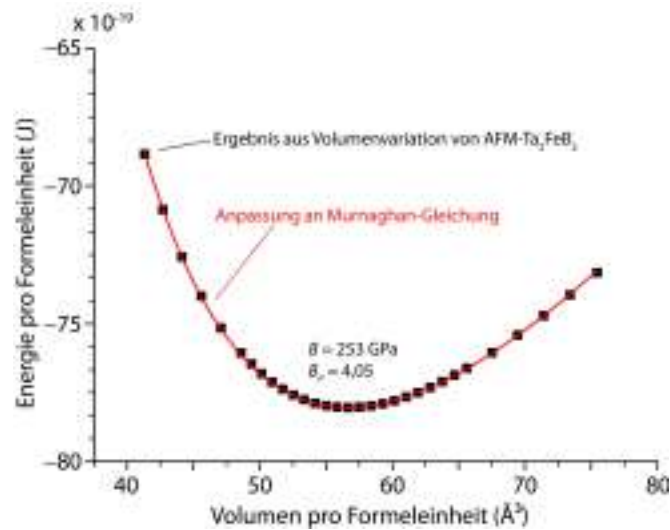


Abbildung A.10: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für AFM-Ta<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>

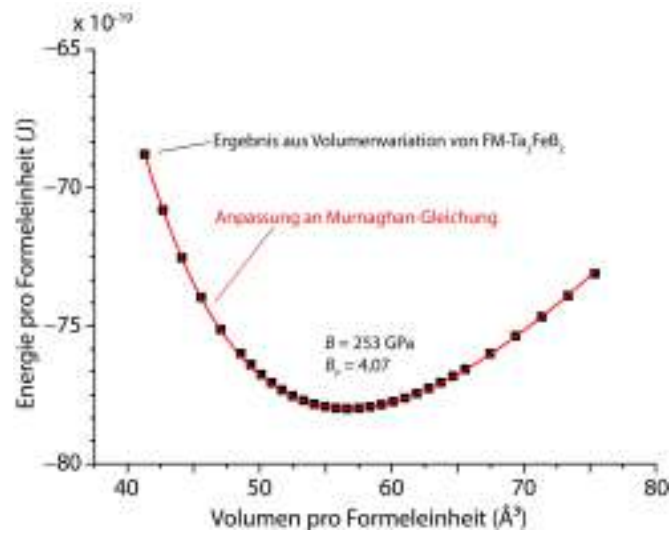


Abbildung A.11: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für FM-Ta<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>

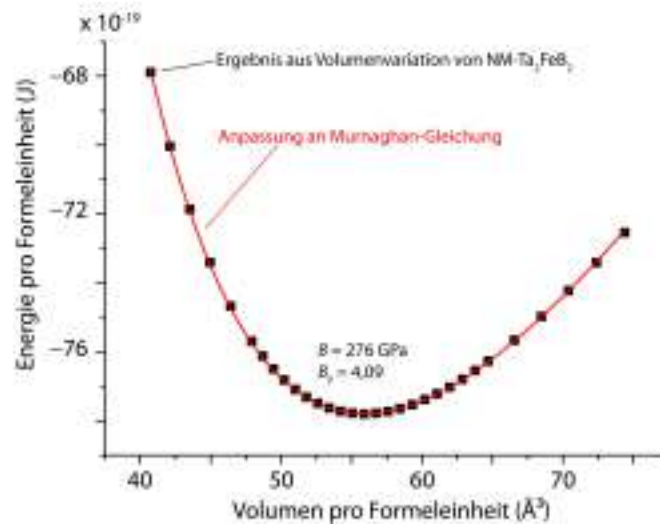


Abbildung A.12: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für NM-Ta<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>

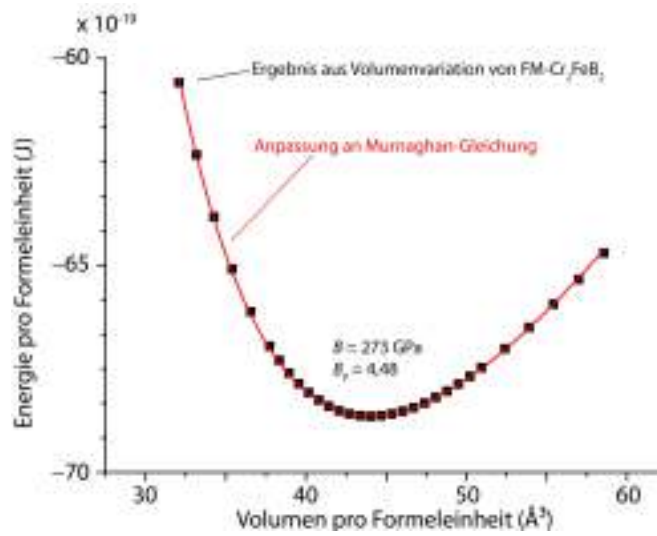


Abbildung A.13: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für FM- $\text{Nb}_2\text{FeB}_2$

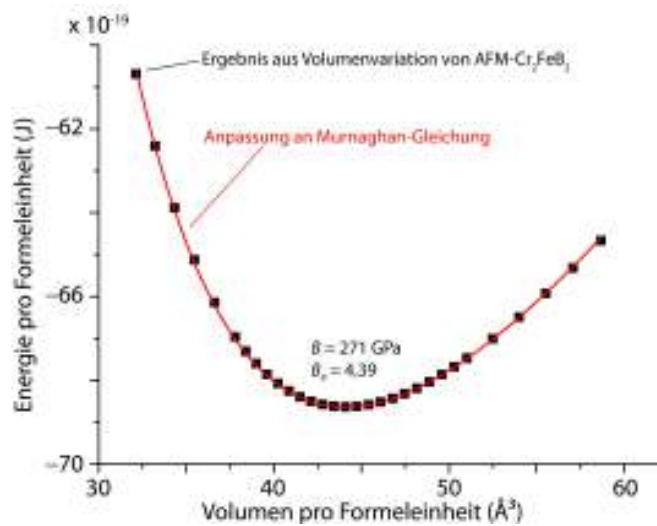


Abbildung A.14: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für AFM- $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$

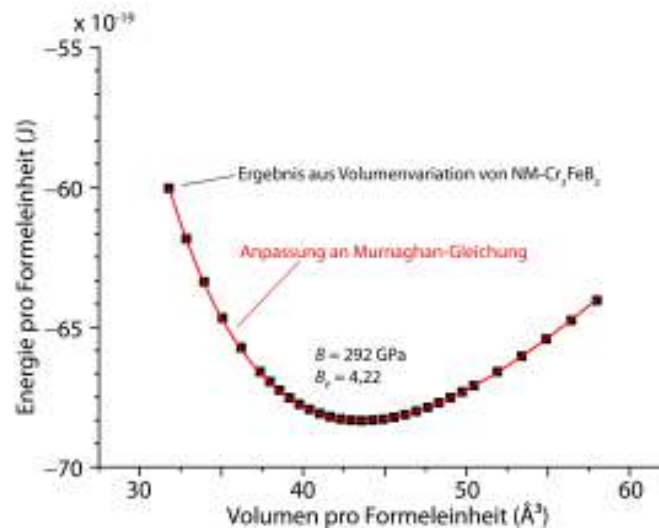


Abbildung A.15: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für NM-Cr<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>

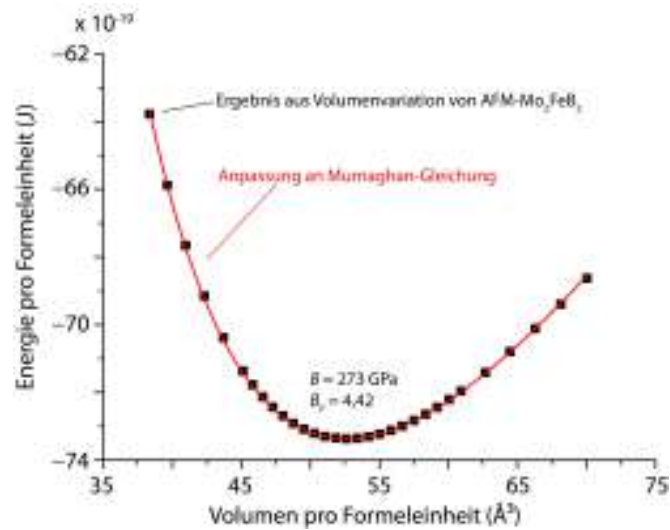


Abbildung A.16: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für AFM-Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>

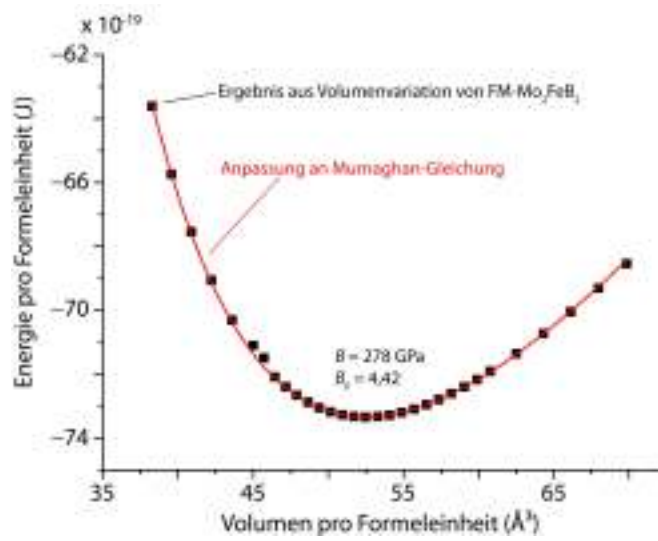


Abbildung A.17: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für FM-Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>

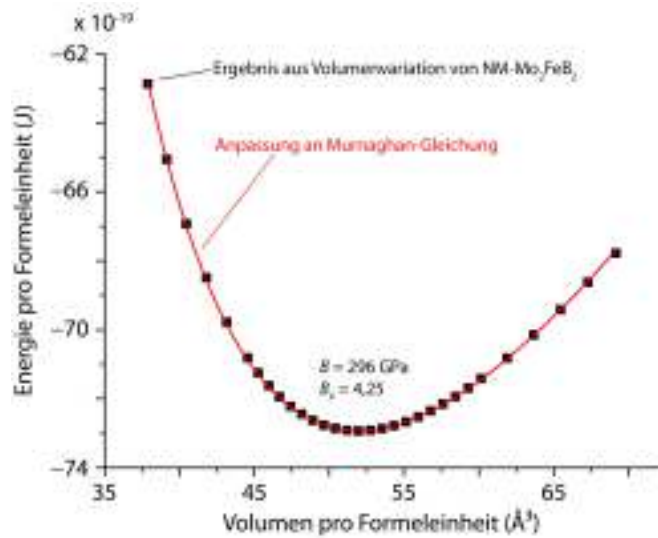


Abbildung A.18: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für NM-Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>

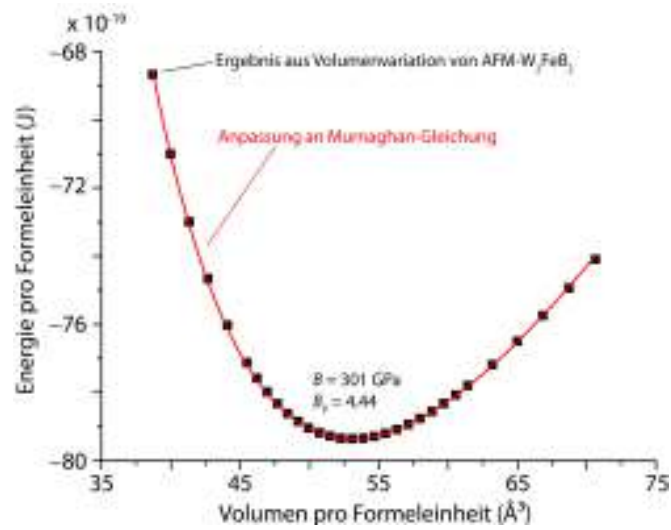


Abbildung A.19: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für AFM- $\text{W}_2\text{FeB}_2$

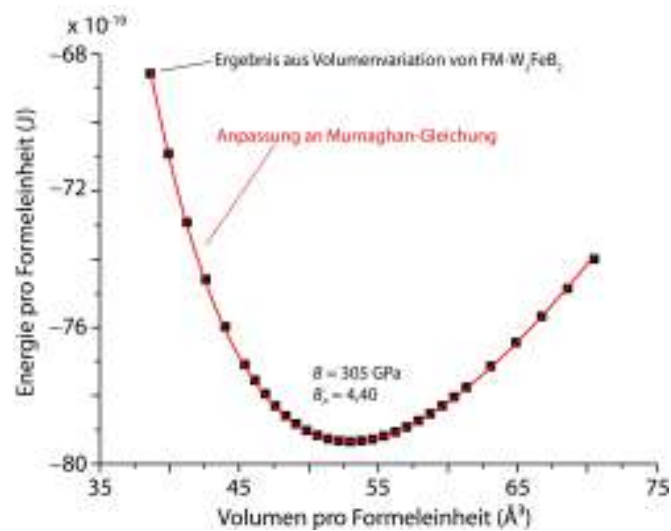


Abbildung A.20: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für FM- $\text{W}_2\text{FeB}_2$

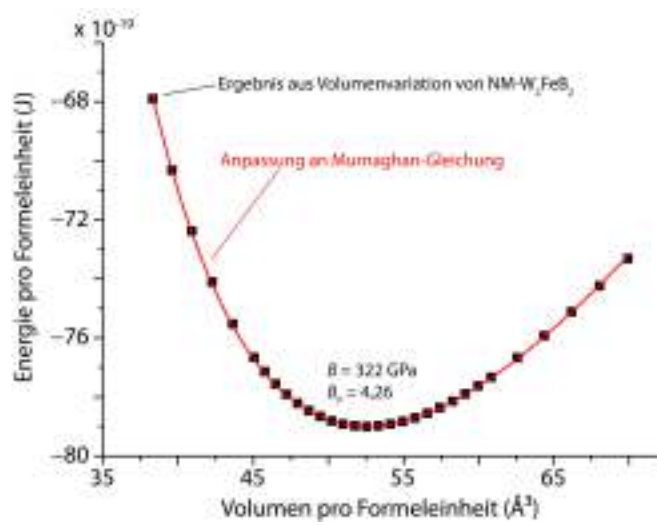


Abbildung A.21: Auftragung der Energie gegen Volumen und Murnaghan-Anpassung für NM-W<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>

## A.6 Auftragungen der anisotropen elastischen Größen in der $ab$ -Ebene

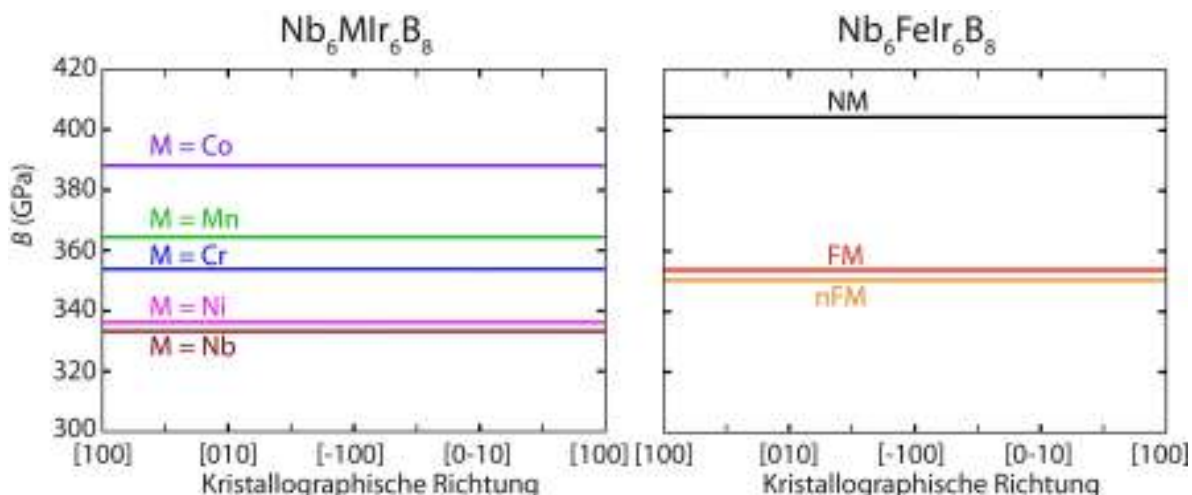


Abbildung A.22: Auftragungen des Kompressionsmoduls in  $ab$ -Ebene. Links: Von  $Nb_7Ir_6B_8$  (dunkelrot),  $Nb_6CrIr_6B_8$  (dunkelblau),  $Nb_6MnIr_6B_8$  (grün),  $Nb_6CoIr_6B_8$  (violett) und  $Nb_6NiIr_6B_8$  (magenta). Rechts: Von  $Nb_6FeIr_6B_8$  mit den Modellen NM (schwarz), FM (rot), nFM (orange)

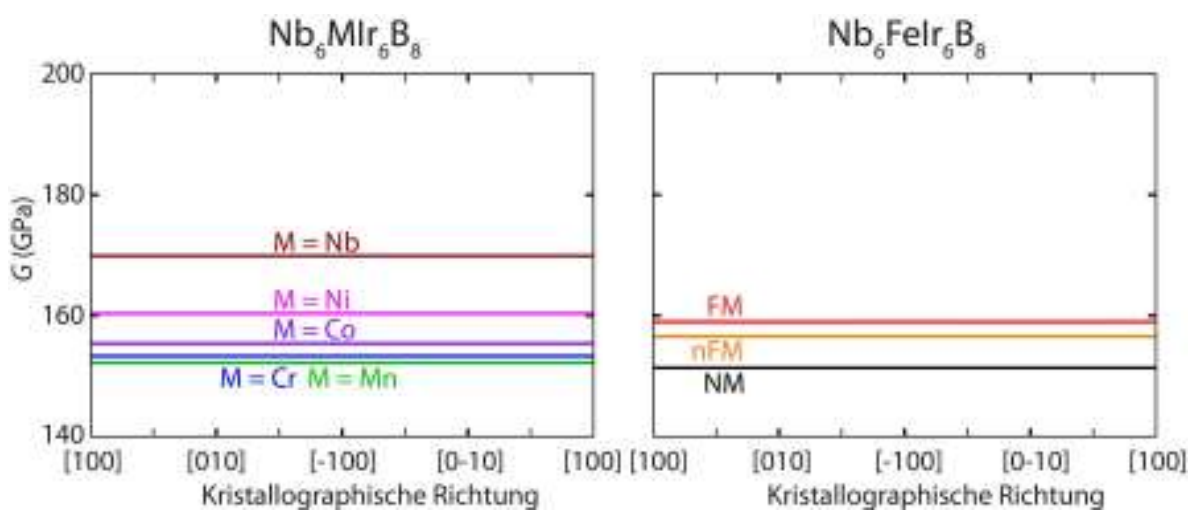


Abbildung A.23: Auftragungen des Schubmoduls in  $ab$ -Ebene. Links: Von  $Nb_7Ir_6B_8$  (dunkelrot),  $Nb_6CrIr_6B_8$  (dunkelblau),  $Nb_6MnIr_6B_8$  (grün),  $Nb_6CoIr_6B_8$  (violett) und  $Nb_6NiIr_6B_8$  (magenta). Rechts: Von  $Nb_6FeIr_6B_8$  mit den Modellen NM (schwarz), FM (rot), nFM (orange)

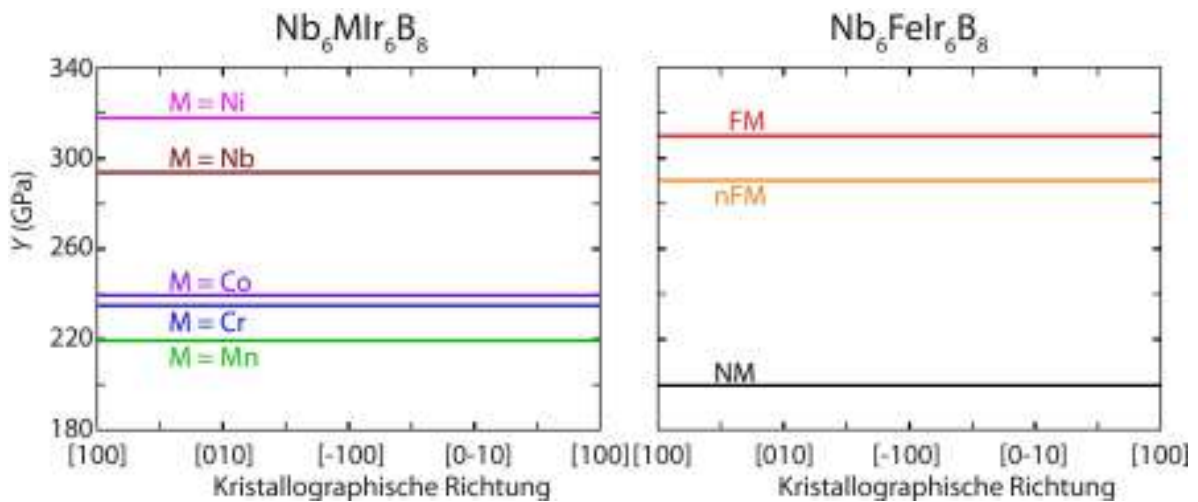


Abbildung A.24: Auftragungen des Elastizitätsmoduls in  $ab$ -Ebene. Links: Von  $Nb_7Ir_6B_8$  (dunkelrot),  $Nb_6CrIr_6B_8$  (dunkelblau),  $Nb_6MnIr_6B_8$  (grün),  $Nb_6CoIr_6B_8$  (violett) und  $Nb_6NiIr_6B_8$  (magenta). Rechts: Von  $Nb_6FeIr_6B_8$  mit den Modellen NM (schwarz), FM (rot), nFM (orange)

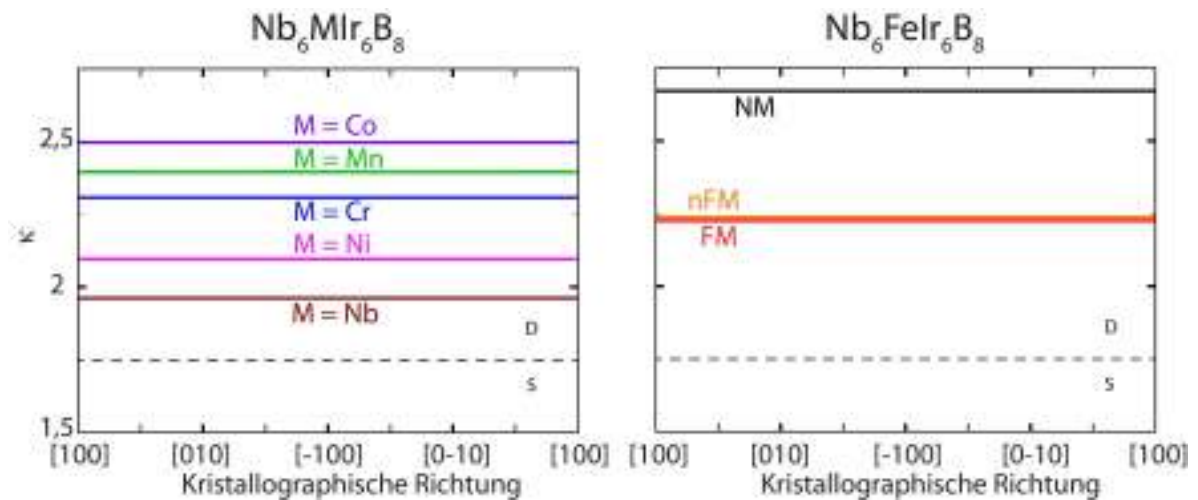


Abbildung A.25: Auftragungen des Pugh-Verhältnisses in  $ab$ -Ebene. Links: Von  $Nb_7Ir_6B_8$  (dunkelrot),  $Nb_6CrIr_6B_8$  (dunkelblau),  $Nb_6MnIr_6B_8$  (grün),  $Nb_6CoIr_6B_8$  (violett) und  $Nb_6NiIr_6B_8$  (magenta). Rechts: Von  $Nb_6FeIr_6B_8$  mit den Modellen NM (schwarz), FM (rot), nFM (orange)