

YbGaGe: ein Material ohne thermische Ausdehnung durch elektronischen Valenzwechsel?

Klaus Stöwe*

Stichwörter:

Festkörperchemie · Funktionsmaterialien · Intermetallische Phasen · Thermische Ausdehnung

Üblicherweise dehnen sich Materialien aus, wenn sie erwärmt werden: Sie haben einen positiven thermischen Ausdehnungskoeffizienten (PTE oder auch positiver CTE). Einige Verbindungen zeigen jedoch nur eine geringe (NZTE), gar keine (ZTE) oder sogar eine negative thermische Ausdehnung (NTE). Das bekannteste NZTE-Material dürfte die Ceran-Glaskeramik der Firma Schott sein, aus der Spiegelträger für astronomische Teleskope und Kochfelder produziert werden. Das älteste bekannte NZTE-Material ist Invar, das schon 1897 von Guillaume^[1] beschrieben worden ist und chemisch als $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ formuliert werden kann. Sein Ausdehnungskoeffizient ist ungefähr zehnmal kleiner als der von Stahl und dann am niedrigsten, wenn die Legierung bei hohen Temperaturen abgeschreckt oder kalt bearbeitet wurde. Für Superinvar, Cobalt-dotiertes Invar der Zusammensetzung $\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{33}\text{Co}_4$, lässt sich auf diesem Wege sogar ein negativer thermischer Ausdehnungskoeffizient erreichen. Weiter ist es gelungen, Invar durch Pyrolyse von Aerosolen aus $[\text{Cp}_2\text{Fe}]/[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ -Gemischen in Benzol bei 800 °C in Kohlenstoffnanoröhren einzubringen. Auf diese Weise wurden gefüllte und parallel ausgerichtete Nanoröhren von ca. 200 µm Länge und ca. 80 nm Durchmesser hergestellt, die sich zu Flocken zusammenlagern.^[2] Die magnetischen und mechanischen Eigenschaften dieses

Materials versprechen sehr interessante Anwendungen in der Herstellung von magnetischen Speichermedien oder nanoskaligen Thermostaten.

Materialien ohne thermische Ausdehnung, die zugleich extrem leicht, dünnwandig und dabei sehr fest sind, wären die idealen Ausgangsstoffe zum thermischen Schutz von wiederverwendbaren Raumfahrzeugen. ZTE-Materialien sind gefragt als Präzisionssubstrate für elektronische Bauteile sowie als ultrapräzise Positioniereinrichtungen für Halbleiter und andere hochgenaue Maschinenkomponenten und Schaltkreise. Deshalb fehlt es nicht an Versuchen, solche Materialien neu zu erfinden oder sie aus Systemen mit bekannten thermischen Eigenschaften zu entwickeln.

Nur wenige Verbindungen zeigen ein intrinsisches NZTE-, ZTE- oder NTE-Verhalten. Dazu zählen die Minerale Akaganeit (die β -Form des Eisenoxidhydroxids), β -Cristobalit und β -Eukryptit. Durch temperaturlöste Röntgenpulverbeugung wurden die Strukturänderungen von Akaganeit ($\text{Fe}_{7,6}^{3+}\text{Ni}_{0,4}^{2+}\text{O}_{6,35}(\text{OH})_{9,65}\text{Cl}_{1,25}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) und seine Umwandlung in Hämatit zwischen 26 und 800 °C untersucht.^[3] Zwischen Raumtemperatur und 225 °C zeigt die Elementarzelle von Akaganeit ein NZTE-Verhalten, oberhalb von 225 °C nimmt das Zellvolumen langsam ab und bei 290 °C beginnt die Umwandlung in Hämatit. Die strukturellen Mechanismen des NZTE-Verhaltens von tetragonalem β -Eukryptit (LiAlSiO_4) wurden durch simultane Rietveld-Verfeinerung von Synchrotron- und Neutronenbeugungsdaten untersucht.^[4] Das ungewöhnliche thermische Verhalten von β -Eukryptit kann auf mehrere Prozesse

zurückgeführt werden, einschließlich einer Tetraederverkippung, einer Tetraederabflachung und einer Verkürzung der Si/Al-O-Bindung. Des Weiteren unterscheidet sich die thermische Ausdehnung in geordnetem und ungeordnetem Eukryptit grundlegend. In diesem Zusammenhang ist interessant, dass manche Silicate einen auxetischen Effekt zeigen. Auxetische Verbindungen haben ein negatives Poisson-Verhältnis (definiert als Quotient von lateraler zu longitudinaler Dehnung) und zeichnen sich dadurch aus, dass sie – anders als etwa ein Gummiband – bei Elongation nicht ihre Dicke reduzieren, sondern vergrößern. Neben „molekularen“ auxetischen Materialien wie α -Cristobalit, Lanthanobit und einigen flächenzentrierten Metallen sind auch Composite, Polymere und Schäume mit negativen Poisson-Verhältnis bekannt. Kleinste Strukturunterschiede entscheiden über die Eigenschaften einer Verbindung: α -Quarz ist nicht auxetisch, α -Cristobalit auxetisch und β -Eukryptit ein NZTE-Material. Alle diese Phänomene hängen mit dem Vorhandensein von Polyedern mit einspringenden Ecken in den Kristallstrukturen der Verbindungen zusammen.

Ein zur Entwicklung intrinsischer ZTE-Materialien alternativer Ansatz besteht darin, PTE- und NTE-Substanzen so zu kombinieren, dass ZTE-Composite resultieren. Ein Beispiel ist die nichtporöse Funktionskeramik Nexcera der Firma Nippon Steel, die praktisch keine thermische Ausdehnung bei Raumtemperatur zeigt.^[5] Ein anderes Material ist von der Firma Matsushita Electric Industrial zum Patent angemeldet.^[6] Das ZTE-Material enthält als NTE-Komponente Doppeloxide der

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Stöwe
Technische Chemie
Universität des Saarlandes
Postfach 151150
66041 Saarbrücken (Deutschland)
Fax: (+49) 681-302-2343
E-mail: k.stoeve@mx.uni-saarland.de

Formel RQ_2O_8 ($R = \text{Zr, Hf}$; $Q = \text{Mo, W}$) und als PTE-Komponente MQX_4 ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$; $X = \text{O, S}$). Beim Mischen der Komponenten im Verhältnis 1:1 entstehen Materialien, deren thermische Ausdehnung über einen weiten Temperaturbereich nahe null ist. Die NTE-Komponente ZrW_2O_8 wurde sogar schon in Mischungen mit Zement und Sand zur Verminderung der thermischen Ausdehnung und zur Vermeidung von Rissbildungen in Pflastersteinen eingesetzt.^[7]

Ein neuartiges intrinsisches ZTE-Material wurde kürzlich von Salvador et al. entdeckt.^[8] Es handelt sich um die Verbindung YbGaGe , die wie YbGaSn , CaGaGe und SrGaSn im YPtAs -Strukturtyp mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$ kristallisiert. Der YPtAs -Typ leitet sich nach Hoffmann und Pöttgen^[9] vom AlB_2 -Strukturtyp ab. Der Unterschied zwischen beiden Typen besteht darin, dass sich die planaren 6^3 -Bor-Netze in YPtAs alternierend aus Pt und As zusammensetzen und die Netze gewellt sind. Durch die unterschiedlichen Atome der gewellten 6^3 -Netze bestehen nun unterschiedliche Stapelmöglichkeiten in Richtung der c -Achse, wodurch sich im YPtAs -Typ gegenüber dem AlB_2 -Typ die Elementarzelle vervierfacht. Auch LiGaGe mit einer verdoppelten Elementarzelle ist bekannt. Dieses enthält zu hexagonalem Diamant analoge dreidimensional verknüpfte Baugruppen $^3[\text{GaGe}]^-$. Werden dieser Partialstruktur pro $[\text{GaGe}]$ -Einheit formal zwei weitere Elektronen hinzugefügt, bilden sich nach der $(8-N)$ -Regel zum schwarzen Phosphor analoge gewellte Sechsringschichten $^2[\text{GaGe}]^{3-}$. Anschaulich

betrachtet heben die beiden zusätzlichen Elektronen eine der vier Ga-Ge-Bindungen pro Atom durch Besetzung antibindender Zustände auf, sodass sich an jedem Ga- und Ge-Atom ein freies Elektronenpaar bildet. Die Verbindungen MGaT ($M = \text{Ca, Sr, Yb}$; $T = \text{Ge, Sn}$) bilden das Brückenglied zwischen den beiden genannten Extremen. Ihre $^2[\text{GaT}]^{2-}$ -Einheiten sind untereinander durch Ga-Ga-Bindungen zu Doppelschichten verbunden. Dabei variiert der Ga-Ga-Abstand in diesen Verbindungen ganz erheblich: In CaGaGe ist er mit 358 pm am größten, es folgen SrGaSn mit 330 pm und YbGaGe mit 325 pm (Abbildung 1). Am kleinsten ist er in YbGaSn mit 299 pm.

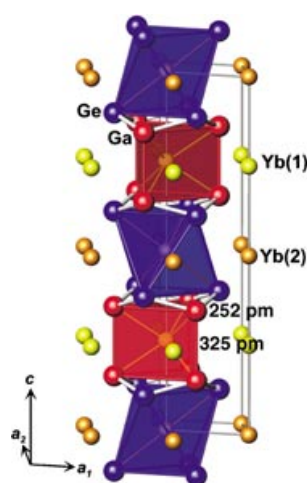


Abbildung 1. Kristallstruktur von YbGaGe ; nach Lit. [8].

Besonders deutlich zeigen sich die Unterschiede in den Ga-Ga-Abständen in der Elektronenlokalisierungsfunktion

(ELF), die in Abbildung 2 für die Verbindungen CaGaGe , YbGaGe und YbGaSn in einem Schnitt durch die Sechsringe exakt auf der Höhe der Ga-Atome dargestellt ist. Von rechts nach links nimmt in Abbildung 2 die Bindungsordnung ab, wobei sich aus der Ga-Ga-Bindung zwei freie Elektronenpaare entwickeln. Weiterhin fällt auf, dass mit einer Verlängerung der Ga-Ga-Bindung eine Verkürzung der Ga-T-Bindung innerhalb der Sechsringe um 2 bis 3 pm einhergeht. Die Atome M sind auf Lücke zu den 6^3 -Ringen angeordnet und perlschnurartig längs $[001]$ aufgereiht. Zwei unterschiedliche kristallographische Positionen sind in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ besetzt. M(1) ist trigonal prismatisch von sechs Ga-Atomen umgeben, M(2) oktaedrisch von sechs T-Atomen (siehe Abbildung 1). Durch die unterschiedlichen Koordinationsumgebungen ergibt sich für die Atome M die Möglichkeit, zwei unterschiedliche Wertigkeiten zu realisieren, und genau dies meinen die Autoren in den Verbindungen YbGaGe und YbGaSn zu finden.

Dass die Ga-Ga-Bindung in YbGaGe länger ist als in YbGaSn bedeutet, dass in YbGaGe mehr antibindende Zustände besetzt sein müssen, d.h. die Ladung der $[\text{GaGe}]$ -Einheit formal etwas höher sein muss als die der $[\text{GaSn}]$ -Einheit. Im YbGaGe wird dies durch zwei unterschiedlich valente Kationen ausgeglichen, deren Valenz sich zudem noch mit der Temperatur ändert, wie Messungen der magnetischen Suszeptibilität an YbGaGe gezeigt haben. Da sich die Valenz von Yb(1) mit sinkender Temperatur von ca. +2.6 hin zu +2

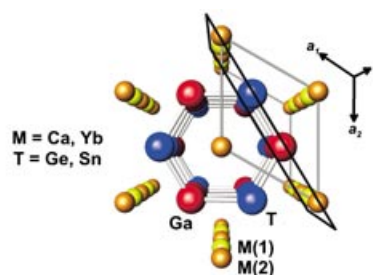
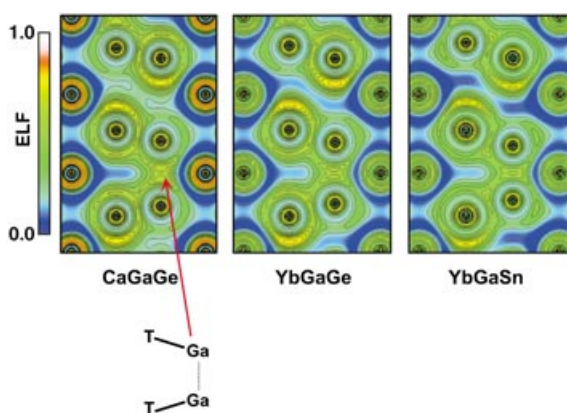


Abbildung 2. Gesamt-Elektronen-Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) für CaGaGe , YbGaGe und YbGaSn , berechnet mit LMTO-ASA. Schnitt durch die M-Atome mit Ga-Ga-Bindung wie im Strukturbild rechts angegeben.

verschiebt, wird die mit der abnehmenden Temperatur einhergehende Kontraktion des gesamten Gitter ausgeglichen. Daraus resultiert, dass zwei Gitterparameter, a_1 und a_2 , mit fallender Temperatur ansteigen, während der dritte Parameter, c , so weit sinkt, dass das Gesamtvolumen gerade konstant bleibt. Der CTE der a -Achse variiert in YbGaGe etwas mit der Zusammensetzung, da die Phase eine gewisse Phasenbreite aufweist. Er liegt nach Angaben der Autoren zwischen $-1.3 \cdot 10^{-5}$ und $-1.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Zum Vergleich beträgt der Wert bei YbGaSn $+1.0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Damit ist gezeigt, dass der ZTE-Effekt bei YbGaGe auf einem völlig neuartigen Mechanismus beruht. Anders als bei klassischen ZTE-Materialien wie ZrW_2O_8 und verwandten Oxiden hat das ZTE-Verhalten in YbGaGe keinen geometrischen Ursprung und wird nicht durch eine kooperative Rotation von Oxid-Tetraedern verursacht. Dass in YbGaGe keinerlei Polyederrotation auftritt, wurde durch röntgenographische Tieftemperaturuntersuchungen ermittelt. Vielmehr findet in YbGa-

Ge ein interner Elektronentransfer zwischen den Yb-Atomen und der anionischen Partialstruktur $[\text{GaGe}]^{4-}$ statt. Als ein zusätzlicher Bonus ist YbGaGe im Unterschied zu den Oxiden ein metallischer Leiter. YbGaGe vereint damit zwei interessante Eigenschaften, was es zu einem vielversprechenden Material für neue Anwendungen macht.

Online veröffentlicht am 20. August 2004

Anmerkung nach der Publikation des Online-Beitrags am 20. August 2004: Gerade erschien ein Beitrag mit dem Titel "Thermal expansion in YbGaGe" (S. Bobev, D. J. Williams, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, *Solid State Communications* **2004**, *131*, 431–433), in dem noch zwei weitere, kürzlich publizierte Arbeiten zu diesem Thema zitiert werden. In allen drei Arbeiten wird berichtet, dass YbGaGe einen deutlich positiveren Ausdehnungskoeffizienten hat als von Salvador et al.^[8] angegeben; die Unterschiede werden auf Abweichungen in der Zusammensetzung, d.h. eine Variation von x in $\text{YbGa}_{(1+x)}\text{Ge}_{(1-x)}$ zurück-

geführt. Diese neuesten Ergebnisse bewegten den Autor dieses Highlights, den Titel nachträglich mit einem Fragezeichen zu versehen.

-
- [1] C. E. Guillaume, *C. R. Acad. Sci.* **1897**, *125*, 235–238.
 - [2] N. Grobert, M. Mayne, M. Terrones, J. Sloan, R. E. Dunin-Borkowski, R. Kamalakaran, T. Seeger, H. Terrones, M. Rühle, D. R. M. Walton, H. W. Kroto, J. L. Hutchison, *Chem. Commun.* **2001**, 471–472.
 - [3] J. Post, P. J. Heaney, R. B. von Dreele, J. C. Hanson, *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 782–788.
 - [4] H. Xu, P. J. Heaney, D. M. Yates, R. B. von Dreele, M. A. Bourke, *J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 3138–3151.
 - [5] J. Sugawara, K. Abe, T. Mukai, *Tech. Dig. SPIE* **2003**, 93–95.
 - [6] T. Suzuki, A. Omote, J. Kuwata, Eur. Pat. 1277712 [*Eur. Pat. Appl.* **2002**, *11*, 15224].
 - [7] M. Kofteros, S. Rodriguez, V. Tandon, L. E. Murr, *Scr. Mater.* **2001**, *45*, 369–374.
 - [8] J. R. Salvador, F. Guo, T. Hogan, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2003**, *425*, 702–705.
 - [9] R. D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 127–145.