

Ternäre und quaternäre Eisennitride mit Spinglasverhalten

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

vorgelegt von

Master of Science

Tanja Scholz

aus Rochlitz

Berichter: Universitätsprofessor Dr. Richard Dronskowski
Universitätsprofessor Dr. Iris M. Oppel

Tag der mündlichen Prüfung: 10. November 2017

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek
online verfügbar.

*Doch Forschung strebt und ringt, ermüdend nie,
Nach dem Gesetz, dem Grund, Warum und Wie.*

Johann Wolfgang von Goethe

Danksagung

Es gibt viele Menschen, die mich während meiner Promotionszeit begleitet haben und die auf unterschiedliche Art und Weise zu dieser Arbeit beigetragen haben. Ihnen allen möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Richard Dronskowski, der mir den Weg nach Aachen eröffnet hat und mir somit die Möglichkeit zur Promotion auf einem experimentellen und theoretischen Festkörperchemiethema gab. Für seine Betreuung, seine hilfreichen Anregungen und Ratschläge, die gewährten Freiräume und das Verfassen vieler Gutachten bin ich sehr dankbar.

Frau Prof. Dr. Iris Ooppel danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und die Förderung während meiner Promotionszeit.

Herrn Prof. Dr. Manfred Martin danke ich für seine Mitwirkung in der Promotionskommission und Herrn Prof. Dr. Ulrich Simon für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe Dronskowski für die konstruktive Zusammenarbeit bedanken. Ich danke Herrn Dr. Arno Görne für die vielen fachlichen Diskussionen über Kristallographie und Magnetismus und Herrn Dr. Ralf Stoffel, Frau Dr. Claudia Wessel und Herrn Dr. Nils Becker für die Einführung in verschiedene quantenchemische Methoden. Ein großes Dankeschön geht an Herrn Dr. Paul Müller für seine vielfältige Unterstützung im Laboralltag und die Aufnahme unzähliger Röntgendiffraktogramme. Ebenso danke ich Herrn Dr. Philipp Jacobs für die Unterstützung auf der gemeinsamen Messreise.

Für die kritische Durchsicht des Dissertationsmanuskriptes und die detaillierten Anmerkungen danke ich Herrn Dr. Arno Görne, Herr Dr. Adam Slabon und Herrn Dr. Ralf Stoffel.

I would like to thank Prof. Jochen Schneider, Ph. D., Muhammad Junaid, Ph. D., and Priv.-Doz. Denis Music, Ph. D. for the great collaboration we have had during the last few years as part of the joint DFG project. Furthermore, I would like to thank Dr. Hamid Bolvardi and Dr. Keke Chang for performing the thermal analyses.

Den Mitarbeitern des Instituts für Streumethoden PGI-4/JCNS-2 am FZ Jülich danke ich für die großzügig gewährte Messzeit am PPMS und die nette Atmosphäre

vor Ort. Insbesondere danke ich Frau Dr. Anne Houben für die Einführung am Gerät und Herrn Berthold Schmitz für die Unterstützung bei den Messungen.

Frau Christina Houben, Herrn Dr. Jan van Leusen und Herrn Tobias Storp gebührt mein Dank für die Durchführung der zeitaufwendigen SQUID-Messungen, und Herrn Felix Schrader danke ich für die Durchführung der REM/EDX-Messungen.

I would like to acknowledge the Research Neutron Source Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) and Dr. Petra Kudejová for the PGAA measurement, the ISIS Pulsed Neutron and Muon Source at STFC RAL for the GEM beamtime and Prof. Dr. David Keen for his enduring on-site support during the measurement, and the Advanced Photon Source at ANL for the measurements at the Beamline 11-BM.

Den von mir betreuten Forschungsstudenten Frau Petra Dollase, Herr Daniel Franke und Herr Johannes Niemeier sowie der Bachelor-Kandidatin Frau Denise Kleinschmidt danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit, auch auf Forschungsthemen weitab dieser Dissertation. Für die Mitwirkung auf dem Nitrid-Projekt und den Ideenaustausch danke ich dem Master-Kandidaten Herrn Andreas Möller. And thank you to Takahito Kasuno for joining the nitride project with a RWTH Aachen University Research Fellowship Japan.

Ich danke außerdem Herrn Prof. Dr. Andreas Leineweber für die Zusammenarbeit bei dem gemeinsam verfassten Kommentar.

Der RWTH Aachen bin ich für die finanzielle Förderung meiner Promotion sehr verbunden. Dank geht auch an die GDCh für die Übernahme diverser Reisekosten in den letzten Jahren. Weiterhin danke ich dem IT Center der RWTH Aachen für Rechenzeit.

Ich möchte Herrn Dr. Bernhard Eck meinen herzlichen Dank für die Pflege der IT-Infrastruktur am Institut, die schnelle Erfüllung meiner vielen Installationsextrawünsche und seine ansteckende Sportbegeisterung aussprechen. Ebenso danke ich Frau Mona Marquardt für ihre Unterstützung bei verschiedensten Verwaltungsaufgaben.

Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für die herzliche Aufnahme und die schöne Arbeitsatmosphäre. Vielen Dank für die unzähligen Diskussionen und den unschätzbaren Austausch an Erfahrungen und Ideen.

Darüber hinaus danke ich Frau Prof. Dr. Bettina Lotsch, Frau Dr. Anna Isaeva und Herrn Prof. Dr. Boniface Fokwa für die Förderung in den letzten Jahren.

Zuletzt möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern bedanken, die immer für mich da sind und mir Rückhalt geben – danke für alles!

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- 1 **T. Scholz**, R. Dronskowski
Improved Ammonolytic Synthesis, Structure Determination, Electronic Structure, and Magnetic Properties of the Solid Solution $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 0.9$).
Inorg. Chem., **2015**, *54*, 8800–8807.
- 2 **T. Scholz**, R. Dronskowski
Spin-Glass Behavior of $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$: An Experimental and Quantum-Theoretical Study.
AIP Adv., **2016**, *6*, 055107.
- 3 **T. Scholz**, A. Leineweber, R. Dronskowski
Comment on „High-Temperature Soft Magnetic Properties of Antiperovskite Nitrides ZnNFe_3 and AlNFe_3 “ by Yankun Fu, Shuai Lin, and Bosen Wang,
J. Magn. Magn. Mater. 378 (2015) 54–58.
J. Magn. Magn. Mater., **2016**, *416*, 475–476.
- 4 M. Junaid, **T. Scholz**, D. Music, M. Hans, D. Primetzhofer, R. Dronskowski, J. M. Schneider
Structural, Mechanical, and Magnetic Properties of GaFe_3N Thin Films.
J. Vac. Sci. Technol. A, **2016**, *34*, 040601.
- 5 **T. Scholz**, R. Dronskowski
Structure and Magnetism of the Solid Solution $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ ($0 \leq x \leq 1$): From a Ferromagnet to a Spin Glass.
J. Mater. Chem. C, **2017**, *5*, 166–175.
- 6 **T. Scholz**, A. L. Görne, R. Dronskowski
Itinerant Nitrides and Salt-Like Guanidates – The Diversity of Solid-State Nitrogen Chemistry.
Prog. Solid State Chem., im Druck (DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2017.04.001).

Ohne peer review:

- 7 **T. Scholz**, R. Dronskowski
 $\text{GeFe}_3\text{N}_{0.6}$: An Itinerant Nitride with a Frustrated Magnetic Ground State.
JARA-FIT-Jahresbericht **2016**, 45–46.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Das binäre Nitrid γ' -Fe ₄ N	2
1.2	Ternäre Eisennitride $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$	4
1.3	Spinglasverhalten	6
1.4	Ziel und Aufbau der Arbeit	8
2	Vorbetrachtungen zu Synthese und Stabilität	10
2.1	Nitridsynthese	10
2.1.1	Klassische Ammonolysereaktion	10
2.1.2	Zweistufige Ammonolysereaktion	12
2.2	Stabilität ternärer Nitride	14
3	Zinneisennitride	17
3.1	Angepasste zweistufige Ammonolysereaktion	18
3.1.1	Homogenität und Morphologie	20
3.1.2	Thermische Stabilität	20
3.2	Struktur und Zusammensetzung	21
3.3	Mischungslücke um Sn _{0,33} Fe _{3,67} N	25
3.4	Neutronendiffraktion	28
3.5	Magnetische Eigenschaften	32
3.5.1	DC-Magnetisierung von Sn _x Fe _{4-x} N	32
3.5.2	Modellierung antiferromagnetischer Spinanordnungen	36
3.6	Spinglasverhalten in Sn _{0,9} Fe _{3,1} N	38
3.6.1	Relaxationszeit	40
3.7	Elektronische Struktur und Bindung	43
4	Germaniumeisennitride	48
4.1	Kubische und tetragonale Struktur	49

4.2	Zweistufige Ammonolysereaktion	54
4.2.1	Homogenität und Morphologie	55
4.3	Struktur und Zusammensetzung	55
4.4	Hochtemperaturverhalten von $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$	60
4.4.1	Hochtemperatur-Diffraktion und thermische Analyse	60
4.4.2	Modellierung des Hochtemperatur-Phasenüberganges	62
4.5	Magnetische Eigenschaften	64
4.5.1	DC-Magnetisierung von $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$	64
4.5.2	Modellierung antiferromagnetischer Spinanordnungen	66
4.5.3	Spinglasverhalten in $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$	68
5	Neues zu Gallium-, Aluminium- und Siliciumeisennitriden	70
5.1	Galliumeisennitride	70
5.1.1	Spinglasverhalten von $\text{Ga}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$	70
5.1.2	Magnetische Eigenschaften von dünnen GaFe_3N -Filmen	72
5.2	Theoretische Betrachtungen zu Aluminium- und Siliciumeisennitriden	74
6	Zinngermaniumeisennitride	78
6.1	Synthese, Struktur und Zusammensetzung	78
6.2	Magnetische Eigenschaften	82
7	Zusammenfassung und Ausblick	85
	Literaturverzeichnis	88
A	Synthesen	96
A.1	Ammonolyseofen	96
A.2	Durchführung	97
B	Analytik	98
B.1	Pulverdiffraktion und Rietveldverfeinerungen	98
B.2	REM und EDX	99
B.3	Thermische Analysen	100
B.4	PGAA-Analyse	100
B.5	Magnetometrie	100

C	Quantenchemische Methoden	102
C.1	Elektronenstrukturrechnungen	102
C.2	Projektion und Bindungsanalyse	102
C.3	Phononenrechnungen und <i>Ab-initio</i> -Thermochemie	103
C.4	Visualisierungen	103
D	Modellierung der Mischbesetzung in $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$	104
E	Strukturdaten	106
E.1	Strukturdaten von $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$	106
E.2	Mischungslücke um $\text{Sn}_{0.33}\text{Fe}_{3.67}\text{N}$	107
E.3	Strukturdaten von $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$	109
E.4	Strukturdaten von $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$	110
F	Messdaten	111
F.1	Curie-Temperaturen von $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$	111
F.2	Thermische Analysen von $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$	112
F.3	Phononische Zustandsdichte von GeFe_3N	113
F.4	Thermische Analyse von $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$	114
F.5	Magnetische Eigenschaften von $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$	115

Kapitel 1

Einleitung

In der heutigen Zeit schreitet der technologische Fortschritt rasant voran. Aus neuen Materialien werden innovative Produkte, die das alltägliche Leben verbessern und vereinfachen. Die Festkörperchemie liefert ihren Beitrag mit der Synthese und Charakterisierung von ebendiesen Materialien, die immer wieder unvorhergesehene Eigenschaften aufweisen.

In den letzten Jahrzehnten widmeten sich Festkörperchemiker vermehrt der Verbindungsklasse der *Nitride*, und das nicht nur in der Grundlagenforschung, sondern auch in Hinblick auf Anwendungen. Das Potential der Nitride kann im Vergleich mit den allgegenwärtigen Oxiden abgeschätzt werden, die das Gebiet der Festkörperchemie bisher dominiert haben und für die trotzdem auch heute noch außergewöhnliche Eigenschaften entdeckt werden [1]. Das soll natürlich nicht über die Tatsache hinwegtäuschen, dass die Pionierarbeit bereits in den 1920er und 1930er Jahren geleistet wurde und seitdem binäre Nitride zahlreicher Metalle und Nichtmetalle umfassend untersucht worden sind [2–4]. Sie finden bereits Anwendung als feuerfeste Hochtemperaturkeramiken und Beschichtungen (Si_3N_4 , BN, AlN, TaN, TiN) [5], sind Halbleitermaterialien in Leuchtdioden und Transistoren (AlN, GaN, InN) [6] und bilden die harte und korrosionsresistente Oberfläche von Hochleistungsstählen [7].

Die Nitride werden oft in salzartige (ionische, z. B. Li_3N , Ca_3N_2), kovalente (z. B. BN, GaN, Si_3N_4) und metallische ($M\text{N}$ mit z. B. $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$; γ' - Fe_4N , ϵ - Fe_3N , ζ - Fe_2N) Verbindungen unterteilt; doch diese Begriffe dienen nur einer formalen Klassifizierung und keiner tatsächlichen Beschreibung der Bindungssituation [8]. Die Bildung des N^{3-} -Anions aus atomarem Stickstoff bedarf einer hohen Energie (mehr als dreimal so viel wie für O^{2-} aus atomarem Sauerstoff) [9], so dass es dem Stickstoffatom widerstrebt, rein ionische Verbindungen mit den meisten weniger elektronegativen Elementen zu bilden. Der Stickstoff geht in nahezu allen Verbin-

dungen deutlich kovalente Bindungen ein, was zu einer hohen thermischen und mechanischen Belastbarkeit der Nitride führt [10].

Die Nitridforschung schritt erst in den 1980er Jahren von den binären Nitriden zu ternären und höheren Verbindungen voran [9, 11, 12]. Als Ursache werden häufig ungünstige thermodynamische Faktoren, wie zum Beispiel die hohe Stabilität von molekularem Stickstoff, und die damit herausfordernde Synthese der Nitride angesehen [13]. Für die Darstellung ternärer Nitride findet meist die „kationische“ Synthesestrategie Anwendung, bei der die chemische Zusammensetzung eines bekannten binären Nitrides durch partielle Substitution oder Insertion von Kationen modifiziert wird [14]. Das führt oft zu faszinierenden strukturellen und physikalischen Veränderungen, wobei erstere auf die Größenunterschiede der Kationen zurückzuführen sind und letztere auf Ladungsunterschieden beruhen.

Der Festkörperchemiker strebt danach, die Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften zu erkennen und zu verstehen, um in Zukunft neue Funktionsmaterialien gezielt synthetisieren zu können. Dazu kann auch die immer leistungsfähigere Quantenchemie ihren Teil beitragen.

Die vorliegende Arbeit soll hierzu Beiträge liefern und die Synthese, Struktur und Eigenschaften ternärer Eisennitride $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ vorstellen, die sich vom binären γ' - Fe_4N ableiten. Diese Nitride zeichnen sich vor allem durch ihre magnetischen und mechanischen Eigenschaften aus.

1.1 Das binäre Nitrid γ' - Fe_4N

γ' - Fe_4N ist der Archetyp aller in dieser Arbeit untersuchten ternären Nitride. Als es 1930 von P. H. Emmett *et al.* erstmals erwähnt wurde, diskutierten die Autoren bereits eine mögliche Anwendung als Katalysator für die Ammoniaksynthese und erörterten die schon damals wichtige Rolle bei der Oberflächenvergütung von Stahl [15]. Motiviert durch die industrielle Anwendung ist das Forschungsinteresse seitdem ungebrochen.

γ' - Fe_4N kristallisiert in einer einfachen Antiperowskitstruktur in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Abb. 1.1) [16, 17]. Die Eisenatome besetzen darin zwei unterschiedliche Wyckoff-Positionen, und zwar die Würfecken ($1a$) und die Flächenmitten ($3c$). Im Zentrum der Elementarzelle, und somit in $1/4$ aller Oktaederlücken, sitzt das Stick-

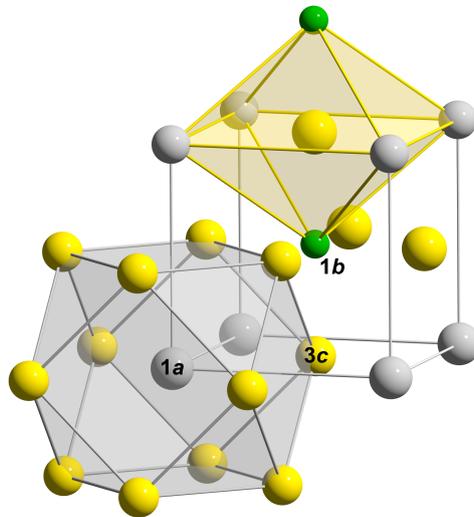


Abbildung 1.1: Antiperowskitstruktur von γ' -Fe₄N in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ mit einem Gitterparameter von $a = 3.8009(1) \text{ \AA}$ [21]. Die Eisenatome besetzen die Würfecken (Wyckoff-Position $1a$) und die Flächenmitten ($3c$). Das Stickstoffatom sitzt im Zentrum ($1b$). Die Fe($1a$)-Atome sind kuboktaedrisch von Fe($3c$)-Atomen koordiniert. Die Fe($3c$)-Atome sind verzerrt oktaedrisch von Fe($1a$)- und N($1b$)-Atomen umgeben.

stoffatom ($1b$). γ' -Fe₄N besitzt nur einen schmalen Homogenitätsbereich, so dass der Stickstoffgehalt in diesem Nitrid sehr präzise ist [18, 19]. γ' -Fe₄N ist bis 680 °C stabil und zersetzt sich oberhalb davon in das hexagonale ϵ -Fe₃N_{1+x} [20].

γ' -Fe₄N zeigt eine extreme Härte und begeistert durch seine außergewöhnlichen magnetischen Eigenschaften. Der Ferromagnet erreicht mit einer Sättigungsmagnetisierung von $M_S = 208 \text{ A m kg}^{-1}$ fast die von α -Eisen gesetzte Messlatte ($M_S = 218 \text{ A m kg}^{-1}$) [22–24]. In Kombination mit einer sehr geringen Koerzitivfeldstärke von $H_C = 460 \text{ A m}^{-1}$ wurde es als Hochleistungsmaterial für Datenspeicherungssysteme diskutiert [23, 25]. Die Curie-Temperatur liegt bei $T_C = 490 \text{ °C}$ [26].

Die kristallographisch unterschiedlichen Eisenatome besitzen verschieden große magnetische Momente [27]. Eine Neutronendiffraktionsstudie ermittelte Momente von $3.0 \mu_B$ auf der Eckposition ($1a$) und $2.0 \mu_B$ auf den Flächenmitten ($3c$) [28]. Durch Mößbauer-Experimente können diese Werte bestätigt werden [26, 29, 30]. Außerdem wurde die Magnetisierungsrichtung der Elementarzelle in $[001]$ -Richtung bestimmt [31, 32]. Der Unterschied in den magnetischen Momenten wird durch das Stickstoffatom hervorgerufen. Die Bindung zum benachbarten Fe($3c$)-Atom ist – wie diskutiert – überwiegend kovalent. Durch die Mischung von N- sp -Orbitalen und

Fe-3d-Orbitalen wird die Aufspaltung der Spinkanäle zueinander am Fe(3c)-Atom reduziert, was ein verringertes magnetisches Moment zur Folge hat [33, 34]. Zusätzlich induziert die kovalente Wechselwirkung einen Ladungsübertrag von den Fe(1a)-3d-Bändern auf die Fe(3c)-3d-Bänder. Am Fe(1a)-Atom kommt es dadurch zu einer stärkeren Austauschspaltung, so dass das magnetische Moment erhöht wird.

Der Einfluss des Stickstoffatoms auf die magnetischen Eigenschaften kann außerdem eindrucksvoll am stickstofffreien γ -Eisen (kubisch-flächenzentriert) aufgezeigt werden, das eine antiferromagnetische Ordnung besitzt [35].

1.2 Ternäre Eisennitride $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$

Die strukturellen und physikalischen Eigenschaften von γ' -Fe₄N können durch die Substitution der Eisenatome modifiziert werden. Viele ternäre Nitride mit der allgemeinen Summenformel $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ wurden bereits untersucht, stets dadurch motiviert, leistungsfähigere Materialien für neue Technologien zu entwickeln.

Die Eisenatome können auf *einer* oder *beiden* Wyckoff-Positionen ausgetauscht werden. Den aktuellen Wissensstand fasst die Abbildung 1.2 zusammen. Für die meisten bekannten ternären Nitride erfolgt die Substitution ausschließlich auf der 1a-Position. Berthollide Systeme $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ mit einer fast vollständigen Mischbarkeit ($0 \leq x \leq 1$) werden dabei aber nur für die Nebengruppenelemente $M = \text{Pd}$ [27, 36, 37] und Pt [27, 36] sowie die Hauptgruppenelemente $M = \text{Ga}$ [21, 38–40], Ge [38, 41–43] und In [38, 44, 45] beobachtet. Eine begrenzte Mischbarkeit ist für viele weitere Nebengruppenelemente $M = \text{Cu}$ ($x \leq 0.6$) [46], Zn ($x \leq 0.6$) [44], Ru ($x \leq 0.2$) [47], Ag ($x \leq 0.4$) [48], Os ($x \leq 0.2$) [47] und Ir ($x \leq 0.2$) [47] dokumentiert. Für die Nebengruppenelemente $M = \text{Rh}$ [49–51] und Au [48] sind dahingegen nur die daltoniden Verbindungen mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $M\text{Fe}_3\text{N}$ bekannt. Einige Arbeiten berichten auch von der Existenz eines $\text{Al}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) [39, 52, 53] – wie in Lit. [54, 55] sowie in dieser Arbeit ausgeführt wird, ist tatsächlich davon auszugehen, dass die Phase bisher *nicht* synthetisiert werden konnte. Für die bevorzugte Substitution von Eisenatomen auf der 3c-Position gibt es als einziges Beispiel Co ; die Mischbarkeit ist jedoch sehr gering ($0 \leq x \leq 0.4$) [25]. Keinerlei Präferenz zwischen der 1a- und der 3c-Position zeigt dahingegen Mn , so dass sogar der vollständige

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
3											<u>Al</u>	<u>Si</u>
4	<u>Sc</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>
5					<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	<u>Ag</u>			<u>In</u>	<u>Sn</u>
6					<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>				

<u>M</u>	Substitution auf der Wyckoff-Position 1a
<u>M</u>	Substitution auf der Wyckoff-Position 3c
<u>M</u>	Substitution auf den Wyckoff-Positionen 1a und 3c
<u>M</u>	Theoretische Berechnungen verfügbar
<u>M</u>	In dieser Arbeit diskutierte Phase

Abbildung 1.2: Aktueller Wissensstand über die ternären Nitriden $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$.

Austausch auf beiden Eisenatompositionen erreicht wird ($0 \leq x \leq 4$) [56]. Von einer Besetzung beider Positionen wurde außerdem für $M = \text{Ni}$ ($0 \leq x \leq 1$) [26, 27, 36] und Sn ($0 \leq x \leq 1.2$) [38, 57–59] berichtet; letzteres wird in dieser Arbeit aber mit $0 \leq x \leq 0.9$ richtiggestellt [60, 61].

Die ternären Nitride können nicht nur als Pulver synthetisiert werden, sondern durch Sputterverfahren auch als dünne Filme erhalten werden. Als Beispiele sind Arbeiten zu PdFe_3N [37, 62] und ZnFe_3N [63] zu nennen, die sich mit den mechanischen Eigenschaften der Nitride beschäftigen. Für PdFe_3N wurde dabei ein mechanomagnetischer Phasenübergang (ferrimagnetisch zu ferromagnetisch) vorgeschlagen, der von einer Abnahme des Elastizitätsmoduls um 20 % begleitet wäre [62].

Zusätzlich zu den experimentellen Arbeiten wurden zahlreiche theoretische Studien zu ternären Eisennitriden veröffentlicht, in denen der Einfluss des Gastatoms M auf die Struktur und die magnetischen Eigenschaften betrachtet wird. Als ausgewählte Untersuchungen sollen die Beiträge zu $M = \text{Mn}$ [64], Ni [65], Rh [66], Pd [64], Ir [66] und Sn [67–69] genannt werden.

In den letzten Jahren wurden mit modernen, hochempfindlichen Charakterisierungsmethoden die Eigenschaften von zum Teil altbekannten ternären Nitriden

mit Antiperowskitstruktur bestimmt. Diese Untersuchungen wurden größtenteils an Mn-basierten Nitriden ($M_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$) durchgeführt [70–82], aber jüngste Forschungen konzentrieren sich auch auf Ni-, Co- und Cr-basierte Antiperowskitnitride ($M_x\text{Ni}_{4-x}\text{N}$ [83], $M_x\text{Co}_{4-x}\text{N}$ [83, 84], $M_x\text{Cr}_{4-x}\text{N}$ [85]). Das bemerkenswerte Spektrum umfasst dabei Nitride mit negativen thermischen Ausdehnungen [70–72], Temperaturkoeffizienten des Widerstandes von nahezu null [73, 74], großer Magnetostriktion [75], großen barokalorischen Effekten [76], Phasenseparation [77] und Spinglasverhalten [78–85], um nur einige aufzuzählen. Vergleichbares ist für ternäre Eisennitride $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ noch nicht bekannt.

Die magnetischen Eigenschaften von $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ sind für viele Nebengruppenelemente M bereits gut charakterisiert. Sie behalten bei Substitution die ferromagnetische Ordnung des γ' - Fe_4N bei, und die Curie-Temperaturen liegen dabei deutlich oberhalb Zimmertemperatur, wie zum Beispiel für NiFe_3N bei 480 °C [27], für PdFe_3N bei 410 °C [37, 86] und für PtFe_3N bei 370 °C [27]. Unter den Hauptgruppenelementen M ist nur die $\text{In}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ -Serie ferromagnetisch mit $T_C = 390$ °C für $\text{In}_{0,8}\text{Fe}_{3,2}\text{N}$ [45].

Unlängst präsentierte sich die Mischungsreihe $\text{Ga}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ im Rahmen der Dissertation von J. Burghaus mit neuartigen Ergebnissen [21, 40, 86]: Zum ersten Mal wurde ein *magnetischer Effekt* beobachtet, der sich bei Substitution auf die Kristallstruktur auswirkt. Außerdem nimmt die ferromagnetische Kopplung der Eisenatome mit zunehmender Galliumkonzentration ab, so dass mehrere magnetische Ordnungen miteinander in Konkurrenz treten. Für das galliumreiche $\text{Ga}_{0,9}\text{Fe}_{3,1}\text{N}$ wurde ein *Clustermagnetismus* in Fe_{13} -Kuboktaedern vorgeschlagen.

Diese interessanten Ergebnisse motivierten zur weiteren Erforschung von $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ mit Hauptgruppenelementen M . Im Rahmen dieser Untersuchungen ist ein kollektives magnetisches Phänomen relevant – das Spinglasverhalten; es soll nun kurz eingeführt werden.

1.3 Spinglasverhalten

Ein Spinglas ist ein magnetisches System, in dem die Orientierung der Spins unterhalb einer kritischen Übergangstemperatur zufällig einfriert. Anders als das Wort „Glas“ jedoch impliziert, ist das Einfrieren ein *kooperatives* Verhalten, bei dem die

magnetischen Momente in Wechselwirkung treten und kleinste, zufällig orientierte Cluster (Paare, Tripel *etc.*) bilden [87, 88]. Der gefrorene Zustand ist demnach nicht langreichweitig geordnet; er unterscheidet sich aber dennoch vom ungeordneten Zustand bei hoher Temperatur, weshalb Spingläser auch eine Art Phasenübergang zeigen [89]. Der magnetische Grundzustand ist extrem entartet und nur durch kleinste Energiebarrieren separiert, so dass der real eingenommene Zustand von der Vorgeschichte abhängt und von Fluktuationen gekennzeichnet ist [90].

Eine langreichweitige Ordnung wird dadurch verhindert, dass die Spins keine Orientierung annehmen können, die *alle* Wechselwirkungen zufrieden stellt. Zur Beschreibung führte G. Toulouse 1977 den Begriff der „Frustration“ im Bereich des Magnetismus ein [91]. Typische Ursachen der magnetischen Frustration liegen in einer strukturellen Unordnung sowie konkurrierenden magnetischen Wechselwirkungen [87, 88, 92].

Zuerst wurde das Spinglasverhalten in den 1930er Jahren in metallischen Legierungen aus Edelmetallen, die mit magnetischen $3d$ -Übergangsmetallionen dotiert waren, entdeckt. Zu diesen gehören $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$, $\text{Ag}_{1-x}\text{Mn}_x$, $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$, $\text{Au}_{1-x}\text{Cr}_x$ u. a. ($x \ll 1$), die heute als kanonische Spingläser bekannt sind [87, 88]. Die magnetischen Ionen sind statistisch in der Edelmetallmatrix verteilt und verursachen oszillierende RKKY-Polarisierungen (Ruderman, Kittel, Kasuya und Yoshida), die sich über die Leitungselektronen fortsetzen, mit der inversen dritten Potenz des Abstandes abfallen und entsprechend langreichweitig sind [93–95]. Sie überlappen derart, dass sie, abhängig vom Ort, zu ferromagnetischen und antiferromagnetischen Spinausrichtungen führen und so zur allgemeinen Spinfrustration beitragen. Reine RKKY-Austauschwechselwirkungen sind isotrop, und so werden kanonische Spingläser oft als Heisenberg-Spingläser bezeichnet.

Konkurrierende Wechselwirkungen entstehen auch dann zwischen magnetischen Ionen, wenn ihre Anordnung in der Kristallstruktur und ihre Wechselwirkungen strukturell inkompatibel sind (geometrische Frustration) [96, 97]. Am einfachsten ist das anhand eines gleichseitigen Dreiecks zu demonstrieren, auf dessen Ecken nicht alle Spins zueinander *antiparallel* angeordnet werden können (Abb. 1.3a) [98]. Ein dreidimensionales Beispiel ist das flächenzentrierte Gitter, auf dem die Fe-Atome in γ' - Fe_4N sitzen (Abb. 1.3b). In einem vollständig substituierten $M\text{Fe}_3\text{N}$ bilden die Fe-Atome eckenverknüpfte Oktaeder (Abb. 1.3c), die ebenfalls als Dreiecksmotive verstanden werden können. Während die Motive für ferromagnetische Wechselwir-

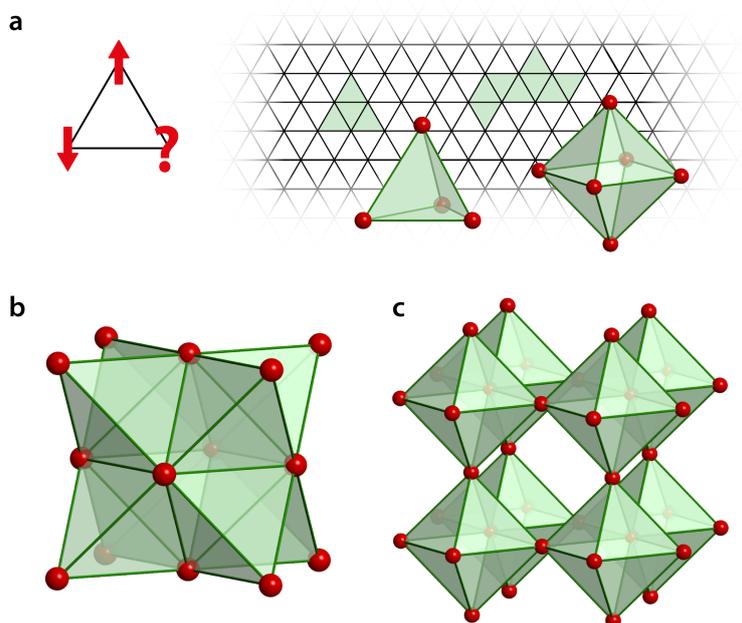


Abbildung 1.3: **a** Das Paradebeispiel geometrischer Frustration ist die antiparallele Anordnung von Spins in einem gleichseitigen Dreieck. Durch Kantenverknüpfung entsteht ein dreieckiges Gitter. Die Anordnung der Fe-Atome **b** in γ' - Fe_4N , basierend auf einem flächenzentrierten Gitter, und **c** in $M\text{Fe}_3\text{N}$ als eckenverknüpfte Oktaeder können abgeleitet werden.

kungen zwischen den Spins keine Rolle spielen, können sie dann zur Frustration führen, wenn auch antiferromagnetische Wechselwirkungen auftreten.

Das Spinglasverhalten ist mittlerweile ein in vielen Festkörpern beobachtetes Ordnungsprinzip. In der Theorie der Spingläser wurden verschiedene Modelle entwickelt, die das Einfrieren der Spins zunächst als statische Prozesse (z. B. Edwards–Anderson-Modell [99], Sherrington–Kirkpatrick-Modell [100]) und später auch als dynamischen Vorgänge (z. B. Modell fraktaler Cluster [101]) beschrieben haben.

1.4 Ziel und Aufbau der Arbeit

In dieser Dissertation werden ternäre Eisennitride $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ mit Substitutionsatomen M aus der III. und IV. Hauptgruppe vorgestellt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der phasenreinen Darstellung der Verbindungen und der Bestimmung von strukturellen und magnetischen Eigenschaften. Die experimentellen Ergebnisse werden nicht iso-

liert betrachtet, sondern eng mit quantenmechanischen Methoden verknüpft, um die Systeme umfassend zu beschreiben. Die Quantenchemie unterstützt bei der Syntheseplanung und der Interpretation von strukturellen und magnetischen Eigenschaften.

In *Kapitel 2* werden die Grundlagen für die späteren experimentellen Arbeiten gelegt, indem Vorüberlegungen zu Synthese und Stabilität der ternären Nitride getroffen werden. *Kapitel 3* widmet sich dann ausführlich der Mischungsreihe $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$, in der das zinnreiche Nitrid $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ als erstes kanonisches Spinglas unter den ternären Eisennitriden identifiziert wird. Im Anschluss befasst sich *Kapitel 4* mit der Mischungsreihe $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ und beschreibt das germaniumreiche Nitrid $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ ebenfalls mit einer frustrierten Spinordnung. In *Kapitel 5* werden die magnetischen Eigenschaften von galliumreichen $\text{Ga}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ -Nitriden noch einmal aufgegriffen und für die Mischungsreihen $\text{Al}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ und $\text{Si}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ theoretisch bestimmte strukturelle und magnetische Eigenschaften präsentiert. *Kapitel 6* beschäftigt sich dann abschließend in der Mischungsreihe $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ mit dem Einfluss von zwei Substitutionsatomen.

Kapitel 2

Vorbetrachtungen zu Synthese und Stabilität

Dieses Kapitel widmet sich der Synthese von ternären Eisennitriden $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ und betrachtet die thermodynamische Stabilität von $M\text{Fe}_3\text{N}$ mit den untersuchten Substitutionselementen M aus der III. und IV. Hauptgruppe.

2.1 Nitridsynthese

Nitride werden durch thermochemische Prozesse gewonnen, in denen Stickstoff in Festkörper eingebaut wird. Das einfachste Nitridiermittel wäre molekularer Stickstoff (N_2). Dieser besitzt jedoch eine sehr stabile $\text{N}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung ($\Delta H_{\text{Diss}}^0 = 946 \text{ kJ mol}^{-1}$) und ist entsprechend unreaktiv [8]. Die Synthese von Nitriden ist also durchaus herausfordernd, und es haben sich einige großtechnische Verfahren zur Erzeugung der harten, verschleißfesten und korrosionsresistenten Funktionsmaterialien etabliert, die andere Nitridiermittel verwenden oder die die hohe Aktivierungsenergie aufbringen: Die wichtigsten sind das gasförmige Nitridieren mit Ammoniak (NH_3), das Nitridieren im N_2/H_2 -Plasma und das Nitridieren in Salzbädern.

2.1.1 Klassische Ammonolysereaktion

Im Labormaßstab ist NH_3 das wichtigste Nitridiermittel, und die Reaktion der gasförmigen Verbindung mit geeigneten festen Vorstufen wird als (thermische) Ammonolyse bezeichnet.

Mit Ammonolysereaktionen wurden bereits vor fünf Jahrzehnten die ersten ternären Eisennitride $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ dargestellt. Als Vorstufen dienten intermetallische Verbindungen, die mit einem gasförmigen Gemisch aus NH_3 und H_2 bei mittleren

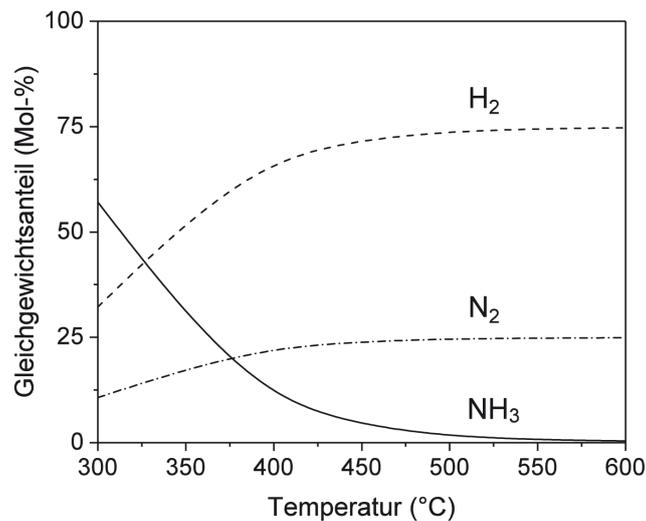


Abbildung 2.1: Gleichgewichtszusammensetzung der Gase NH₃, H₂ und N₂ in Abhängigkeit von der Temperatur. Erstellt nach Gleichgewichtskonstanten in Lit. [104].

Temperaturen um 600 °C nitridiert wurden. Zu den ersten dargestellten Nitriden gehörten Ni_xFe_{4-x}N, Pd_xFe_{4-x}N und Pt_xFe_{4-x}N [27, 36]. Bis heute sind viele weitere Nitride mit Übergangsmetallen oder Hauptgruppenelementen *M* auf diesem Wege synthetisiert worden (*M* = Mn [56], Co [25], Cu [46], Zn [44], Ru [47], Ag [48], Os [47], Ir [47] und Au [48] sowie Ga, Ge, In und Sn [38]).

Bei Ammonolysereaktionen bilden sich oft einphasige Produkte, die benötigt werden, um die strukturellen und magnetischen Eigenschaften aufzuklären. Um Einphasigkeit zu erreichen, ist die wichtigste Stellschraube die *Nitridiertemperatur* [32, 102, 103]. Sie beeinflusst das Gleichgewicht der endothermen Ammoniakdissoziation (das umgekehrte Haber–Bosch-Gleichgewicht) [8]

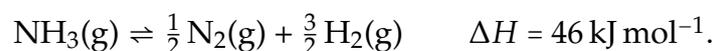


Abbildung 2.1 macht deutlich, dass NH₃ bei hohen Temperaturen nahezu vollständig in die Moleküle N₂ und H₂ dissoziiert ist, die als Gasmischung kein effektives Nitridiermittel darstellen [103]. Die Nitridierung von Eisen, Eisen(III)-oxid und intermetallischen Verbindungen ist deshalb nur zwischen 300 °C und 700 °C sinnvoll. Aus der Gleichgewichtsreaktion ergibt sich die Aktivität des atomaren Stickstoffs a_{N} als

$$a_{\text{N}} = \sqrt{a_{\text{N}_2}} = K_a \cdot \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{H}_2}^{3/2}} \approx K_a \cdot \frac{p_{\text{NH}_3} p^{\circ 1/2}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}}, \quad (2.1)$$

und sie hängt neben der Temperatur (Gleichgewichtskonstante K_a) direkt von den Partialdrücken der eingesetzten Gase NH_3 und H_2 ab [32].

Im Experiment können in der Strömungsapparatur auch gezielt Nichtgleichgewichtsbedingungen eingestellt werden. Ein hoher Gasstrom sorgt vor allem bei hohen Temperaturen dafür, dass die aktive Nitridierspezies über der Probe ständig erneuert wird und gasförmige Reaktionsprodukte, wie zum Beispiel Wasser, entfernt werden. So kann die Stöchiometrie der binären Eisennitride eindrucksvoll allein durch die Gaszusammensetzung gesteuert werden: Der Archetyp der Nitride $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$, γ' - Fe_4N , bildet sich in einer Atmosphäre von 50 % NH_3 in H_2 . Die binären ε - Fe_3N und ζ - Fe_2N entstehen in 80–90 % NH_3 in H_2 bzw. in 100 % NH_3 [32].

2.1.2 Zweistufige Ammonolysereaktion

In den letzten Jahren wurde die Ammonolysereaktion in der Gruppe von Professor R. Dronskowski für ternäre Eisennitride insofern weiterentwickelt, dass sich die Bildung der intermetallischen Verbindung nun mit der Nitridierung in einer einzigen Reaktion kombinieren lässt [21, 45, 49, 50].

In der ersten Stufe dieser sogenannten zweistufigen Ammonolysereaktion werden die eingesetzten Edukte bei hohen Temperaturen (1000–1250 °C) reduziert, legiert und gesintert (Abb. 2.2). Als Reaktanten werden Eisen oder ein Eisenoxid, vorzugsweise Eisen(III)-oxid, und ein gewünschtes Metall/Metalloid oder ein entsprechendes Oxid verwendet. Für unedle Metalloxide, die sich nicht direkt im Wasserstoffstrom reduzieren lassen, wird das von Professor W. Klemm und Mitarbeitern entwickelte Verfahren der *gekoppelten Reduktion* genutzt [105, 106]. Das unedle Oxid kann dabei in Gegenwart eines edleren Metalls reduziert werden, wenn eine gleichzeitige Legierungsbildung zu einer günstigen Gesamtenergiebilanz führt. In der zweiten Stufe wird die intermetallische Verbindung nitridiert. Wie bei der klassischen Ammonolysereaktion spielen dabei die Nitridiertemperatur und die NH_3/H_2 -Gaszusammensetzung eine entscheidende Rolle.

Im Gegensatz zur klassischen Ammonolysereaktion können in diesem zweistufigen Verfahren Temperaturen, Reaktionszeiten und Rampengeschwindigkeiten gezielt eingestellt werden, so dass die Synthese entweder unter thermodynamisch kontrollierten oder kinetisch kontrollierten Bedingungen ablaufen kann, um das thermodynamisch stabile oder ein metastabiles Nitrid zu bilden. Die Reaktionen laufen

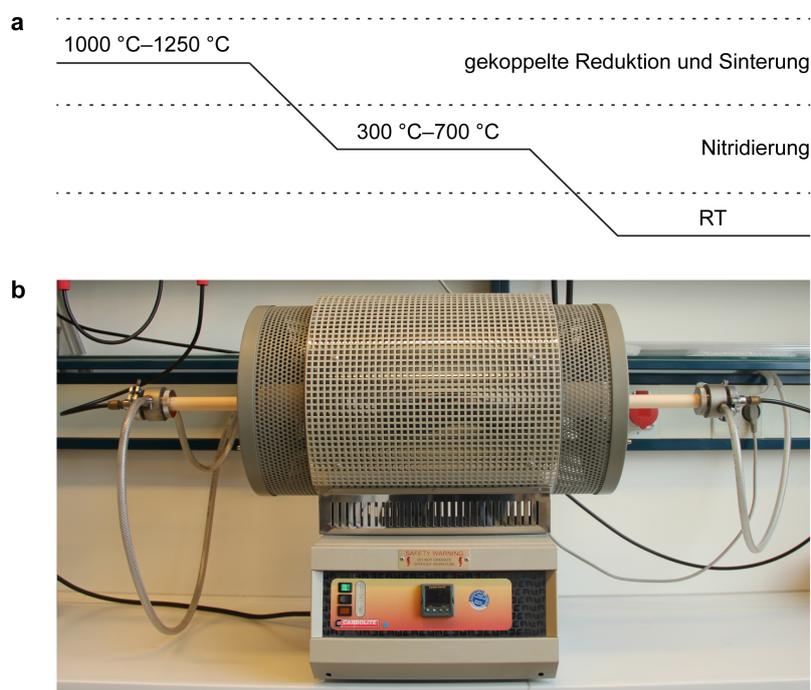


Abbildung 2.2: **a** Schema der zweistufigen Ammonolysereaktion. **b** Durchgeführt werden die Reaktionen in einem SiC-Hochtemperaturofen mit einem Ammonolysegasgemisch aus NH_3 und H_2 . Eine Beschreibung des Aufbaus befindet sich in Anhang A.

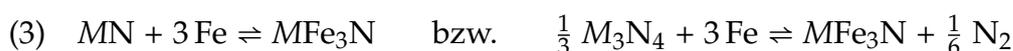
aufgrund erheblicher Reaktionsenthalpien stets quantitativ ab, und der kohlenstofffreie Syntheseweg führt zu chemisch reinen Nitriden, die magnetisch einwandfrei charakterisiert werden können.

Als erstes ternäres Nitrid konnte RhFe_3N über das zweistufige Ammonolyseverfahren synthetisiert werden [49, 50]. Quantenchemische Rechnungen sagten für das ferromagnetische Nitrid eine Bildungsenthalpie von -7 kJ mol^{-1} voraus und identifizierten es somit als ein durchaus lohnendes Synthesziel [66]. Wegen der geringen Bildungsenthalpie entstehen bei der Synthese des thermodynamisch stabilen Nitrids jedoch auch Nebenphasen (FeRh , $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ u. a.), deren Art und Anteil stark von der Wahl der Syntheseparameter abhing. Anschließend wurde die Synthese auf weitere ternäre Eisennitride $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ und quaternäre Eisennitride $M_xM'_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ mit Nebengruppenelementen M übertragen [51, 107] sowie für die Elemente der III. Hauptgruppe optimiert (Ga [21] und In [45]).

2.2 Stabilität ternärer Nitride

In der bisherigen Forschung zu ternären Eisennitriden hat sich herausgestellt, dass es schwierig sein kann, die gewünschten Verbindungen rein zu synthetisieren. Die Computerchemie ist an dieser Stelle ein hilfreiches Werkzeug. Mit voraussetzungs-freien, dichtefunktionaltheoretischen (DFT) Elektronenstrukturechnungen können elektronische Gesamtreaktionsenergien ΔE_R berechnet werden, die sich als Reaktionsenthalpien ΔH_R (für $p = 0$) ausdrücken lassen. Am absoluten Nullpunkt entsprechen sie der freien Reaktionsenthalpie ΔG_R und geben somit Auskunft über die Stabilität einer Phase. Im Folgenden wird die Stabilität der ternären Eisennitride der III. und IV. Hauptgruppe in Bezug auf mögliche Konkurrenzphasen bei der Ammonolyse-reaktion abgeschätzt.

Zu erwartende Nebenphasen für die Synthese der ternären Nitride sind die binären Nitride, von denen sich im NH_3/H_2 -Gasstrom γ' - Fe_4N und ε - Fe_3N sowie MN für die III. Hauptgruppe bzw. M_3N_4 für die IV. Hauptgruppe bilden können. Da die Ammonolyse unter reduzierenden Bedingungen stattfindet, sind auch Ausscheidungen der Elemente M in Betracht zu ziehen. Daraus ergeben sich drei mögliche Reaktionsgleichungen (1)–(3), die die energetische Stabilität der ternären Nitride MFe_3N gegenüber diesen Konkurrenzphasen beschreiben.



Die berechneten Reaktionsenergien für die untersuchten Hauptgruppenelemente M fasst die Tabelle 2.1 zusammen. Die Reaktion (1) kann als Einbau von M -Atomen in ε - Fe_3N verstanden werden, während die Reaktion (2) Eisenatome in γ' - Fe_4N durch M -Atome substituiert. Für die leichten M -Atome Aluminium, Silicium, Gallium und Germanium sind diese Reaktionen stark exotherm und die ternären Nitride somit eindeutig gegenüber den binären Eisennitriden bevorzugt. Die Synthese von $\text{Al}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ und $\text{Si}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ scheint jedoch in Hinblick auf die Bildung von AlN und Si_3N_4 (Reaktion (3)) unter Normalbedingungen aussichtslos zu sein. Tatsächlich konnten beide

Tabelle 2.1: Theoretische Reaktionsenergien ΔE_R der ternären Nitride MFe_3N der III. und IV. Hauptgruppe für die Reaktionen (1), (2) und (3)^{a)}

MFe_3N	ΔE_R (kJ mol ⁻¹)		
	(1)	(2)	(3)
Al Fe ₃ N	-95	-103	+147
Ga Fe ₃ N	-60	-68	+1.9
In Fe ₃ N	+9	+0.4	-56
Si Fe ₃ N ^{b)}	-98	-106	+121
Ge Fe ₃ N ^{b)}	-32	-40	-66
Sn Fe ₃ N	+14	+5.8	-57

a) Basierend auf spinpolarisierten (ferromagnetischen) DFT-Rechnungen.

b) Bezogen auf die stabile tetragonale Struktur (Raumgruppe $I4/mcm$).

Nitride trotz großem synthetischen Aufwand bisher nicht dargestellt werden. Während bei der Synthese von $Ge_xFe_{4-x}N_y$ die Ge_3N_4 -Bildung keine Rolle spielen wird, ist GaN eine Konkurrenzphase bei der Darstellung von $Ga_xFe_{4-x}N$. J. Burghaus *et al.* konnten mit weiterführenden quantenchemischen Berechnungen bei endlichen Temperaturen zeigen, dass die ternäre Verbindung mit zunehmender Temperatur gegenüber GaN begünstigt wird [21]. Die Synthese von phasenreinem $Ga_xFe_{4-x}N$ gelang auch ausschließlich bei höheren Sintertemperaturen (> 1100 °C).

Für die höheren homologen Nitride InFe₃N und SnFe₃N drehen sich die Stabilitätsbeziehungen um. Während sie stabil gegenüber InN und Sn₃N₄ sind, sind sie *metastabil* bezüglich der Elemente Indium und Zinn sowie der Nitride ϵ -Fe₃N und γ' -Fe₄N. J. Burghaus *et al.* nutzen bereits die gut zu kontrollierende zweistufige Ammonolysereaktion, um durch fein abgestimmte Reaktionsbedingungen $In_xFe_{4-x}N$ ($0 < x \leq 0.8$) herzustellen [40]. Die dabei auftretende Nebenphase, elementares Indium, wurde auf ein Minimum reduziert, konnte aber nicht ganz vermieden werden. In diesem Sinne scheint die Synthese des energetisch ungünstigeren, also „metastabileren“ $Sn_xFe_{4-x}N$ zwar eine Herausforderung zu sein, aber nicht unmöglich. Die Reaktion wird in Hinsicht auf Sinter- und Nitridiertemperaturen sowie Heiz- und Kühlraten mit Bedacht durchgeführt werden müssen. In dieser Arbeit wird außerdem die Mischungsreihe $Ge_xFe_{4-x}N_y$ synthetisiert, für die die theoretischen Rechnungen keine Konkurrenzphasen vorhersagen.

Zum Abschluss noch ein kurzer Hinweis auf konkurrierende Oxide: Sauerstoff kann während der Synthesen nicht vollständig ausgeschlossen werden, vor allem nicht, wenn Eisen(III)-oxid als Reaktant verwendet wird und Wasser in der Reaktion entsteht. Außerdem sind zu diesem Zeitpunkt Korundrohre und -boote die beste Wahl für die Hochtemperatur-Ammonolysereaktion. In den Systemen Al-Fe-N-O und Si-Fe-N-O stellen Al_2O_3 und SiO_2 tiefe thermodynamische Minima dar und, wie später dargelegt wird, verhindern sie bisher die Bildung der ternären Nitride.

Kapitel 3

Zinneisennitride

Die ersten Untersuchungen im Fe–Sn–N-System und insbesondere zu $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ wurden von H. H. Stadelmaier und A. C. Fraker im Jahr 1962 publiziert [38]. Das ternäre Nitrid wurde über die klassische NH_3/H_2 -Ammonolysereaktion bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ aus intermetallischen Vorstufen (10 %, 20 % und 25 % Sn in Fe) synthetisiert. Wie zu dieser Zeit üblich wurden keine Diffraktionsdaten hinterlegt; es wurde aber berichtet, dass die Phase die Antiperowskitstruktur des γ' - Fe_4N beibehält. Das Nitrid mit dem höchsten Sn : Fe-Verhältnis von 1 : 3 entspricht der vollständig geordneten Verbindung SnFe_3N und hat einen Gitterparameter von $a = 3.90\text{ \AA}$.

Z. J. Zhao *et al.* berichteten 2001 von einem Homogenitätbereich $0 \leq x \leq 1.2$ [57]. In solch einem Nitrid wären sowohl die größere $1a$ -Wyckoff-Position, die annähernd kugelförmig mit $r = 1.42\text{ \AA}$ ist, als auch die kleinere $3c$ -Position, mit $r = 1.28\text{ \AA}$, von der Substitution betroffen, obwohl Sn einen 29 % größeren Metallradius und einen 5 % größeren Kovalenzradius als Fe hat [108, 109]. Die Substitution auf beiden Positionen ist eigentlich nur für $\text{Ni}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ und $\text{Mn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ bekannt und wird auf die hohe Affinität der Metallatome zum zentralen N-Atom zurückgeführt. Das zinnreichste Nitrid $\text{Sn}_{1.2}\text{Fe}_{2.8}\text{N}$ hat einen Gitterparameter von $a = 3.843\text{ \AA}$, was einer sehr kleinen (3.3%-igen) Ausdehnung der Elementarzelle von γ' - Fe_4N durch den Sn-Einbau entspricht. Zudem wurde das Nitrid mit Mößbauerspektroskopie untersucht [57, 58] und die Daten mit vorläufigen Ergebnissen von D. Andriamandroso *et al.* verglichen, die wiederum eine Vorzugssubstitution auf der $1a$ -Position fanden [59].

An dieser Stelle sei angemerkt, dass mehrere theoretische Arbeiten die Eigenschaften von SnFe_3N berechnen und dabei einen ferromagnetischen Grundzustand annehmen [67–69].

Die widersprüchlichen und zum Teil lückenhaften Informationen zum $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ werden durch die folgende umfassende experimentelle *und* theoretische Studie berichtigt und vervollständigt.

3.1 Angepasste zweistufige Ammonolysereaktion

Die Stabilitätsbetrachtungen in Abschnitt 2.2 zeigten, dass SnFe_3N am absoluten Nullpunkt bezüglich wichtiger Konkurrenzphasen *metastabil* ist. Dennoch konnte die Mischungsreihe $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ als einphasige Pulver synthetisiert werden. Davon ausgenommen ist ein sehr kleiner und begrenzter Zusammensetzungsbereich, in dem eine Entmischung beobachtet wurde (mehr dazu in Abschn. 3.3). Die Nitride wurden über eine Reaktion dargestellt, die an die zuvor vorgestellte zweistufige Ammonolysereaktion angelehnt ist und in Abbildung 3.1a schematisch dargestellt ist. Um die metastabile Phase zu erhalten, mussten die Sinter- und Nitridiertemperaturen sowie die Heiz- und Kühlraten mit Bedacht eingestellt werden.

Im Gegensatz zur zweistufigen Ammonolysereaktion, bei der die Reaktanten bei erhöhter Temperatur (1000–1250 °C) in den Ofen eingeführt werden, wurden die gemörserten Edukte, Eisen(III)-oxid und elementares Zinn, ausgehend von Raumtemperatur langsam erhitzt, vor allem um den Schmelzpunkt des Zinns herum ($\vartheta_m(\text{Sn}) = 231.9^\circ\text{C}$ [8]), bevor die eigentliche Sinterung bei 1100 °C erfolgte. Für gewöhnlich werden ternäre Nitride $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ im darauffolgenden Nitridierschritt gebildet, und ist es üblich, *eine* optimale Nitridiertemperatur im Bereich von 300–700 °C für die gesamte Mischungsreihe zu wählen. Für metastabile $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ führte diese Strategie jedoch nicht zu phasenreinen Produkten. Letztendlich musste die Nitridiertemperatur aus einem sehr engen und vorsichtig kontrollierten Temperaturkorridor in Abhängigkeit der gewünschten Zusammensetzung gewählt werden, um Nebenphasen komplett zu vermeiden. Der optimale Temperaturbereich ist nur wenige Kelvin breit (etwa $\pm 5\text{ K}$) und wird qualitativ von Abbildung 3.1b verdeutlicht.

Die beobachteten Nebenphasen sind aus den Stabilitätsrechnungen bekannt. War die Nitridiertemperatur zu hoch gewählt, enthielten die synthetisierten Proben eine $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+x}$ -Nebenphase. Bereits aus dem binären Fe–N-Phasendiagramm ist bekannt, dass sich $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ mit einem schmalen Homogenitätbereich bezüglich des Stickstoffgehaltes bei erhöhter Temperatur (680 °C) in $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+x}$ mit einem breiten Homoge-

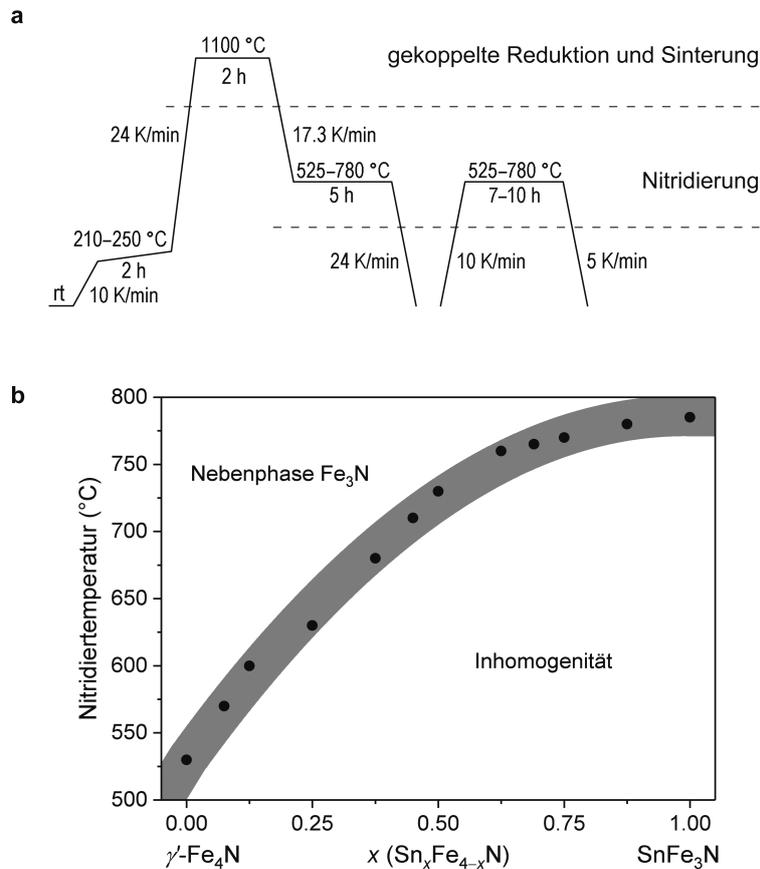


Abbildung 3.1: **a** Schema der angepassten zweistufigen Ammonolysereaktion mit einer Hochtemperatursinterung (1100 °C) und einer Nitridierung (525–780 °C) als Hauptreaktionsschritte. Die Nitridierung ist zur Verbesserung der Produktqualität mindestens zweimal durchzuführen. **b** Die optimale Nitridiertemperatur als Funktion der gewünschten Zusammensetzung von $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ liegt in einem schmalen Temperaturkorridor.

nitritätsbereich zersetzt [20]. War die Nitridiertemperatur dagegen zu gering, bildeten sich binäre Eisennitride, intermetallische Fe–Sn-Konkurrenzphasen und metallische Sn-Ausscheidungen.

Außerdem musste zum ersten Mal das NH_3/H_2 -Ammonolysegasgemisch von einem 1:1 zu einem 2:3-Verhältnis geändert werden. Dadurch wird das Nitridierpotential bzw. die Aktivität des atomaren Stickstoffs während der Reaktion verringert. Um gut kristalline und phasenreine Pulver $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ zu erhalten, musste die Nitridierreaktion mindestens einmal wiederholt werden, wobei das inhomogene Zwischenprodukt intensiv zu mörsern war.

3.1.1 Homogenität und Morphologie

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) kann die Homogenität der Nitride mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) überprüft werden [54]. In Abbildung 3.2 weist ein zinnreiches Nitrid (Einwaage von $x_i = 0.875$) eine poröse Oberfläche durch die Fest-Gas-Ammonolysereaktion auf. Die Zusammensetzung, die auf mehreren ebenen Partikelflächen bestimmt wurde, beträgt im Mittel $\text{Sn}_{0.88(10)}\text{Fe}_{3.12(10)}\text{N}_y$ und entspricht den Erwartungen. Für die REM-Aufnahme ist die Elementverteilung auf einen ausgewählten Bildbereich projiziert. Sie ist charakteristisch für die gesamte Probe und bestätigt die Gleichverteilung aller Elemente. Für das Nitrid konnten außerdem keine Oxidverunreinigungen festgestellt werden. Die Zinneisennitride, die über die feinabgestimmte Ammonolysereaktion hergestellt werden, sind folglich von hoher Qualität, so dass ihre Struktur und ihre Eigenschaften im Folgenden vorgestellt werden können.

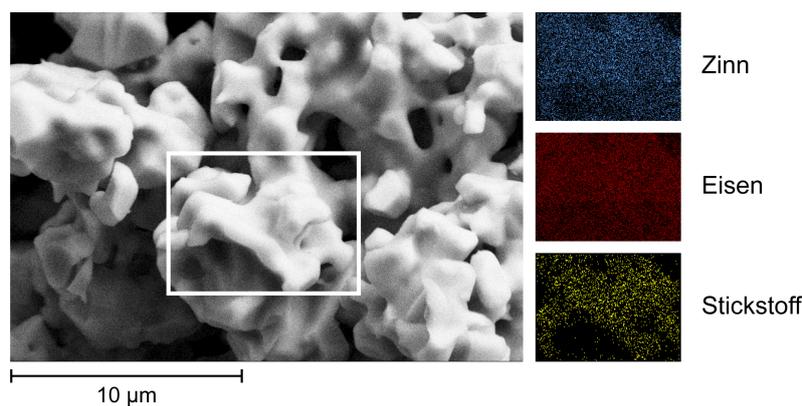


Abbildung 3.2: REM-Aufnahme von $\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{3,1}\text{N}$ und Projektion der Elementverteilung auf den ausgewählten Bildbereich.

3.1.2 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität der metastabilen Nitride wurde durch thermische Analysen bestimmt. Simultane Thermogravimetrie (TG) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) im Argonträgergasstrom lassen Masseverluste erkennen, die einem Stickstoffausbau zugeordnet werden (Anh. F.2). Für das ungefähr halbsubstituierte $\text{Sn}_{0,55}\text{Fe}_{3,45}\text{N}$ beginnt dieser bei 680 °C und für das

sehr zinnreiche $\text{Sn}_{0.88}\text{Fe}_{3.12}\text{N}$ bei $730\text{ }^\circ\text{C}$. Die DSC-Kurven zeigen außerdem zwei exotherme Signale bei $930\text{ }^\circ\text{C}$ und $1120\text{ }^\circ\text{C}$, die peritektischen Zersetzungen von Fe–Sn-Legierungen entsprechen [110]. Die Rückstände der thermischen Analysen bestehen laut röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen auch ausschließlich aus Fe–Sn-Verbindungen.

Mit zunehmendem Zinngehalt steigen die Zersetzungstemperaturen, so dass die thermische Stabilität der Nitride entsprechend zunimmt. Die Zersetzungstemperaturen der Nitride sind jedoch deutlich *niedriger* als deren Synthesetemperaturen; allerdings werden die Nitride bei der Synthese in einer NH_3/H_2 -Atmosphäre stabilisiert. Dieser Umstand unterstreicht noch einmal die metastabilen Eigenschaften von $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$.

3.2 Struktur und Zusammensetzung

Die Struktur und Zusammensetzung der Zinneisennitride wurde durch Rietveldverfeinerungen an Röntgenpulverdiffraktogrammen bestimmt. Dazu ist die üblicherweise verwendete $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ -Strahlung nicht geeignet, denn sie liefert für Fe-Verbindungen Daten von schlechter Qualität mit einem sehr hohen Untergrund (bis zu 70 %) [21, 55, 111]. Bei Verwendung von $\text{Mo } K_{\alpha 1}$ -Strahlung werden dahingegen bessere Diffraktogramme erhalten, da keine hohe Fluoreszenz des Elementes Fe erzeugt wird. Außerdem ist die Absorption des Röntgenstrahles geringer und der gebeugte Strahl somit intensiver. Durch die härtere Strahlung ist ein größerer reziproker Raum im gleichen 2θ -Winkelbereich des Detektors zugänglich, so dass eine bessere Gesamtstatistik erreicht wird. Das erlaubt hervorragende Rietveldverfeinerungen, wie am Beispiel des zinnreichen $\text{Sn}_{0.88}\text{Fe}_{3.12}\text{N}$ in Abbildung 3.3 zu erkennen ist.

In Zinneisennitriden bleibt die Antiperowskitstruktur in Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ erhalten, und so soll an dieser Stelle zur früheren Frage zurückgekehrt werden, ob Sn-Atome die Fe-Atome auf der $1a$ - und/oder $3c$ -Wyckoff-Position substituieren. Die Diffraktogramme von $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ offenbaren einphasige Pulver bis zu einem eingewogenen Sn-Gehalt von maximal $x_i = 0.875$, so dass umgehend vermutet werden kann, dass die Sn-Atome wohl nur die $1a$ -Position besetzen. Die Rietveldverfeinerungen führten außerdem nur dann zum Erfolg, wenn eine Sn/Fe-Mischbesetzung auf dieser Eckposition angenommen wird, während die Summe der Besetzungsparameter auf

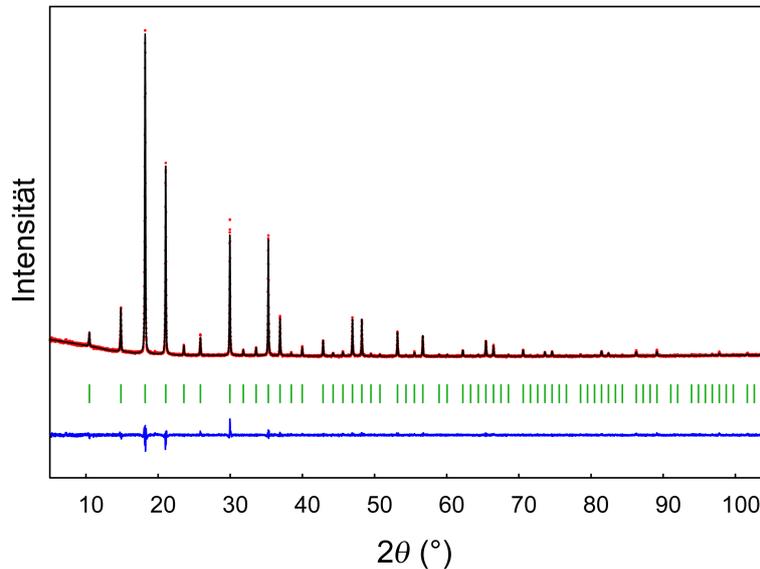


Abbildung 3.3: Röntgenpulverdiffraktogramm gemessen mit $\text{Mo } K_{\alpha 1}$ -Strahlung und Rietveldverfeinerung von ${}^{1a}(\text{Sn}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})^{3c}(\text{Fe}_3)^{1b}(\text{N})$ in Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ ($a = 3.8818(1) \text{ \AA}$, $R_B = 3.68 \%$).

eins normiert ist. Dementsprechend sind die Flächenmitten der Elementarzelle (3c) nicht von der Substitution betroffen.

Darüber hinaus wurde die Verteilung von Sn über beide Wyckoff-Positionen in SnFe_3N theoretisch untersucht. Dazu wurden die geordneten Verteilungen ${}^{1a}(\text{Sn})^{3c}(\text{Fe}_3)^{1b}(\text{N})$ und ${}^{1a}(\text{Fe})^{3c}(\text{SnFe}_2)^{1b}(\text{N})$ aufgestellt und auch eine statistisch ungeordnete Atomanordnung ${}^{1a}(\text{Sn}_{1/4}\text{Fe}_{3/4})^{3c}(\text{Sn}_{3/4}\text{Fe}_{9/4})^{1b}(\text{N})$ berücksichtigt [66]. Durch die ermittelten Energiedifferenzen in Tabelle 3.1 wird sofort klar, dass die Sn-Atome ausschließlich die größere Eckposition (1a) besetzen, da dieses Szenario energetisch um deutliche 85 kJ mol^{-1} gegenüber der statistischen Anordnung begünstigt ist. Der für ${}^{1a}(\text{Sn})^{3c}(\text{Fe}_3)^{1b}(\text{N})$ berechnete Gitterparameter von $a = 3.89 \text{ \AA}$ passt auch sehr gut zum experimentellen Wert ($a = 3.8818(1) \text{ \AA}$, ${}^{1a}(\text{Sn}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})^{3c}(\text{Fe}_3)^{1b}(\text{N})$), während die beiden anderen Modelle zu Werten gelangen, die mit über 4 \AA viel zu groß sind.

Sowohl die Synthese und die Strukturanalyse als auch die theoretischen Untersuchungen bestätigen alle die erwartete Substitution ${}^{1a}(\text{Sn}_x\text{Fe}_{1-x})^{3c}(\text{Fe}_3)^{1b}(\text{N})$ und widersprechen der Existenz eines $\text{Sn}_{1.2}\text{Fe}_{2.8}\text{N}$ [57].

Nachdem die Substitutionslage geklärt wurde, kann die Auswirkung der Substitution für die gesamte Mischungsreihe $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ mit $0 \leq x \leq 0.9$ untersucht werden.

Tabelle 3.1: Gesamtenergiedifferenzen ΔE pro Formeleinheit für verschiedene Atomanordnungen relativ zur geordneten Besetzung $1^a(\text{Sn})^3c(\text{Fe}_3)^1b(\text{N})$ und die dazugehörigen Gitterparameter a der Antiperowskitstruktur^{a)}

Atomanordnung	ΔE (kJ mol ⁻¹)	a (Å)
$1^a(\text{Sn})^3c(\text{Fe}_3)^1b(\text{N})$	0	3.89
$1^a(\text{Sn}_{1/4}\text{Fe}_{3/4})^3c(\text{Sn}_{3/4}\text{Fe}_{9/4})^1b(\text{N})$	+85	4.06
$1^a(\text{Fe})^3c(\text{SnFe}_2)^1b(\text{N})$	+126	4.10

^{a)} Basierend auf spinpolarisierten (ferromagnetischen) DFT-Rechnungen.

Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen sind in Abbildung 3.4 verdeutlicht sowie in Anhang E.1 zusammengestellt. Durch die Substitution wird der Gitterparameter a kontinuierlich vergrößert, wobei der Verlauf einem Vegardschen Verhalten entspricht. Eine vollständige Substitution der Atome auf $1a$ konnte experimentell nicht erreicht werden. Das zinnreichste Nitrid hat die Zusammensetzung $\text{Sn}_{0.878(3)}\text{Fe}_{3.122(3)}\text{N}$ und besitzt einen Gitterparameter von $a = 3.8818(1)$ Å. Im Vergleich zum unsubstituierten γ' - Fe_4N dehnt sich die Elementarzelle durch die Substitution um moderate 6.5 % aus. H. H. Stadelmaier und A. C. Fraker dokumentierten einen sehr gut übereinstimmenden Gitterparameter von $a = 3.90$ Å [38]. Diese Werte sind immerhin doppelt so groß wie der von Z. J. Zhao *et al.* berichtete Gitterparameter von $a = 3.843$ Å [57], der, unter der Annahme, dass die hier vorgestellten Resultate als Zusammensetzungsstandard genutzt werden können, einer Zusammensetzung von $\text{Sn}_{0.5}\text{Fe}_{3.5}\text{N}$ anstatt der behaupteten (und unwahrscheinlichen) Zusammensetzung $\text{Sn}_{1.2}\text{Fe}_{2.8}\text{N}$ entspricht.

Die experimentellen Gitterparameter können mit theoretischen Gitterparametern verglichen werden, die für verschiedene magnetische Zustände berechnet wurden. Für die gesamte Mischungsreihe $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ wurden ein ferromagnetisches (FM) und ein nichtmagnetisches (NM) Modell angenommen. Die Fe- und Sn-Atome wurden in Supercellen annähernd zufällig auf der ursprünglichen $1a$ -Wyckoff-Position verteilt und das Metallatomverhältnis somit variiert. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in Anhang D. Unter all den möglichen Supercellen wurden diejenigen für die Auswertung herangezogen, die bei gleicher Zusammensetzung die geringste Energie aufwiesen.

Die berechneten Gitterparameter für das FM-Modell weichen weniger als 1 % von den experimentellen Werten ab und stimmen damit sehr gut mit diesen über-

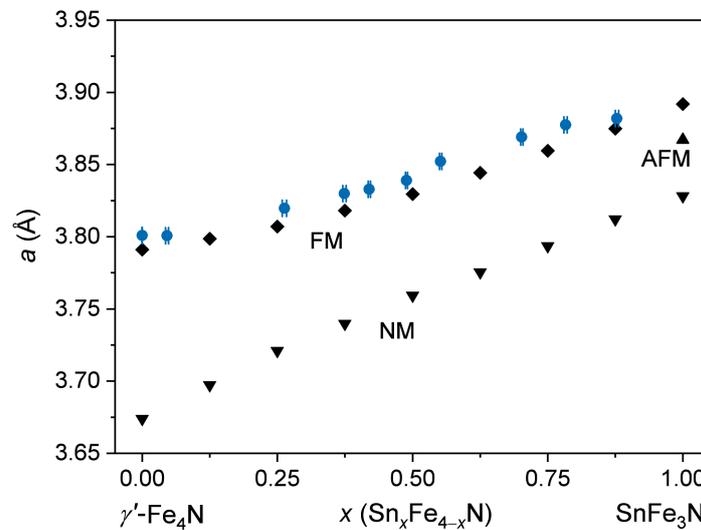


Abbildung 3.4: Trend der experimentellen Gitterparameter a bezogen auf die verfeinerte Zusammensetzung der Mischungsreihe $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ (blau). Die Fehlerbalken kennzeichnen den Besetzungsfehler auf der $1a$ -Position. Theoretische Gitterparameter basieren auf FM, AFM und NM Modellen.

ein (Abb. 3.4). Die gewählte DFT-Parametrisierung (GGA) überschätzt zwar in der Regel Bindungslängen moderat [112]; für andere ternäre Eisennitride wurde aber ebenfalls eine leichte Unterschätzung der Gitterparameter festgestellt [21, 45]. Das NM-Modell hingegen beschreibt das Vegardsche Verhalten nicht zufriedenstellend und wird somit in der weiteren Untersuchung nicht berücksichtigt. Zusätzlich wurde ein antiferromagnetischer (AFM) Grundzustand für die vollständig geordnete Verbindung der Zusammensetzung SnFe_3N in Betracht gezogen. Verschiedene AFM-Spinanordnungen sind denkbar und werden später im Detail adressiert (siehe Abschn. 3.5.2). An dieser Stelle soll nur vorgegriffen werden, dass der Gitterparameter für den energetisch günstigsten AFM-Zelltyp nur 1 % kleiner ist als der im ferromagnetischen Fall. Im Experiment konnte eine vollständige Substitution der Atome nicht erreicht werden, und somit kann allein auf Basis der Gitterparameter nicht festgestellt werden, ob das zinnreiche Eisennitrid eine FM- oder AFM-Spinanordnung besitzt.

Bisher wurde gezeigt, dass der Gitterparameter vom Metallatomverhältnis abhängt. Nicht berücksichtigt wurde die genaue Stickstoffkonzentration, die ebenfalls einen großen Einfluss auf diesen und auch auf die magnetischen Eigenschaften hat. In der Nitridforschung ist es tatsächlich gängige Praxis, der Einfachheit halber eine

Vollbesetzung der Atomlage anzunehmen, weil in den üblichen Röntgendiffraktionsexperimenten der Besetzungsfaktor des leichten Elementes Stickstoff aufgrund seines kleinen Atomformfaktors nicht verlässlich neben schweren Elementen bestimmt werden kann. Für den Archetyp γ' -Fe₄N ist dies zulässig, denn er besitzt nur eine sehr schmale Phasenbreite bezüglich des Stickstoffgehaltes [18, 20]. Falsch dagegen ist diese Annahme für das zum Sn_xFe_{4-x}N leichtere homologe Nitrid Ge_xFe_{4-x}N_y, da Untersuchungen erwiesen haben, dass es nur eine begrenzte Stickstoffkapazität hat ($y \ll 1$) [38, 42].

Um den genauen Stickstoffgehalt in Sn_xFe_{4-x}N_y zu ermitteln, wurde die Zusammensetzung eines zinnreichen Nitrids durch eine PGAA-Messung (*Prompt Gamma-ray Activation Analysis*) an der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) in Garching bestimmt. Diese Methode erlaubt die Unterscheidung der Elemente Eisen, Zinn und Stickstoff anhand der elementspezifischen Gammastrahlung infolge des Neutroneneinfangs durch die Atomkerne. Die Intensität der emittierten Strahlung hängt von der Konzentration der Elemente in der Probe ab, so dass bereits ohne einen internen Standard die *relative* Zusammensetzung ermittelt werden kann.

Zur Auswertung dieser relativen Werte wurde die Annahme getroffen, dass beide Metallpositionen voll besetzt sind und somit die Besetzungsgleichung $1^a x(\text{Sn}) + 1^a x(\text{Fe}) + 3^c x(\text{Fe}) = 4$ gilt. Die normierten PGAA-Ergebnisse ergeben die Zusammensetzung Sn_{0.78(3)}Fe_{3.22(4)}N_{0.95(3)}. Diese stimmt einerseits hervorragend mit dem Ergebnis der Rieveldeverfeinerung für die kristalline Phase überein (Sn_{0.783(3)}Fe_{3.217(3)}N_y) und belegt andererseits, dass die Stickstoffbesetzung für das zinnreiche Nitrid im Bereich des experimentellen Fehlers nahezu eins ist, was einer Vollbesetzung der 1b-Wyckoff-Position in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ entspricht. Es kann geschlossen werden, dass die gesamte Mischungsreihe Sn_xFe_{4-x}N_y unter den gewählten Ammonolysebedingungen keine begrenzte Stickstoffkapazität aufweist und es korrekt ist, sie auch weiterhin als Sn_xFe_{4-x}N zu formulieren.

3.3 Mischungslücke um Sn_{0.33}Fe_{3.67}N

Die Strukturdaten implizieren für die Mischungsreihe eine nahezu perfekte Fe-Substitution durch Sn-Atome mit einem Vegardschen Verhalten des Gitterparame-

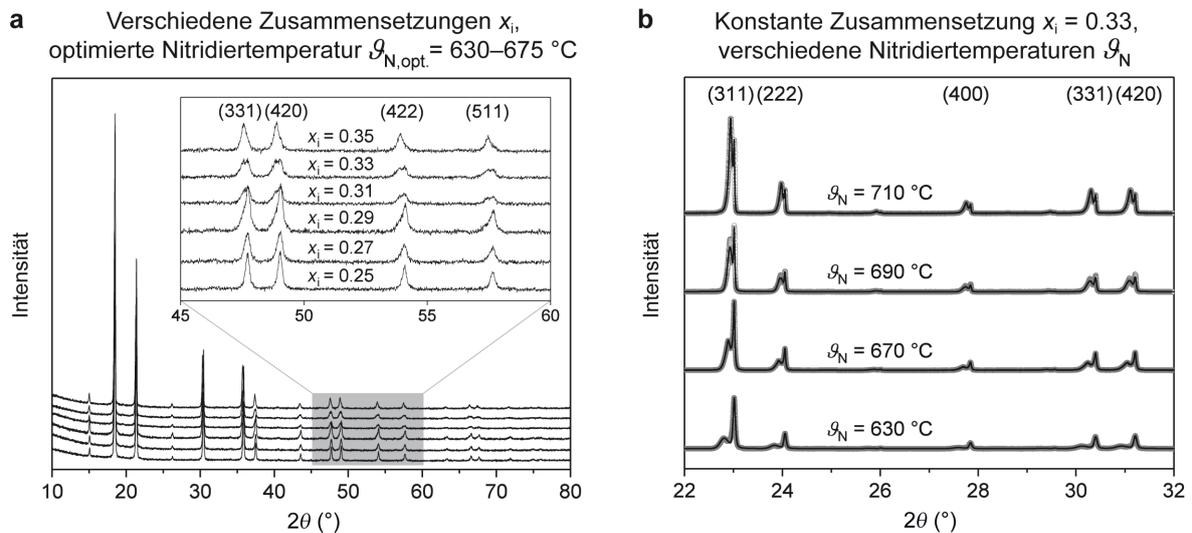


Abbildung 3.5: Untersuchung der Mischungslücke in $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ durch Röntgenpulverdiffraktion (**a** Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, **b** Synchrotronstrahlung $\lambda = 0.459303 \text{ \AA}$).

ters [113]. Dennoch gibt es eine sehr schmale Mischungslücke um $\text{Sn}_{0.33}\text{Fe}_{3.67}\text{N}$, die in einer idealen Mischung nicht existieren sollte.

Wird der Zusammensetzungsbereich um $\text{Sn}_{0.33}\text{Fe}_{3.67}\text{N}$ durch Röntgendiffraktion genau untersucht, so werden ausschließlich Reflexe, die asymmetrisch oder sogar aufgespalten sind, beobachtet (Abb. 3.5a). Es wurden demnach zweiphasige Produkte erhalten, und zwar ein zinnarmes und ein zinnreiches Nitrid der Mischungsreihe $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$. Abhängig vom *eingewogenen Sn-Gehalt* x_i verändert sich das Verhältnis der zwei Phasen entsprechend, und die Mischungslücke wurde für den schmalen Zusammensetzungsbereich $0.25 < x_i < 0.35$ (hier verfeinert: $0.28 < x < 0.37$) beobachtet. Für die eingewogene Zusammensetzung $\text{Sn}_{0.33}\text{Fe}_{3.67}\text{N}$ sind die Intensitäten der aufgespaltenen Reflexe in etwa gleich, so dass hier das Zentrum der Mischungslücke zu liegen scheint.

Eine Variation der Syntheseparameter, wie zum Beispiel der Reaktionstemperaturen und Temperaturrampen, der Sinter- und Nitridierzeit oder gar der Ammonolysegaszusammensetzung, konnte die Mischungslücke nicht zum Verschwinden bringen. Das Phänomen existiert auch nach unzähligen Wiederholungen des Nitridierschrittes und ausgiebigem Mörsern der Zwischenstufen.

Auch die *Nitridiertemperatur* ϑ_N hat einen großen Effekt auf die Mischungslücke. Wie zuvor erwähnt, muss $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ in einem sehr schmalen Nitridiertemperatur-

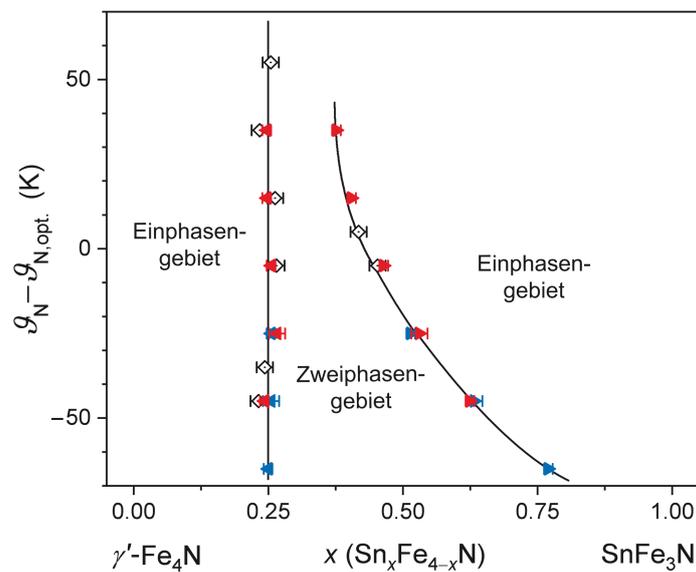


Abbildung 3.6: Die Mischungslücke in $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ ist in Abhängigkeit der eingewogenen Zusammensetzung x_i und der Abweichung von der optimalen Nitridiertemperatur $\vartheta_N - \vartheta_{N,\text{opt.}}$ beschrieben. Für $\vartheta_{N,\text{opt.}}$, siehe Abb. 3.1b. Die Lücke ist definiert durch einphasige Proben (Vierecke) und zweiphasigen Proben (rote Dreiecke: $x_i = 0,33$, $\vartheta_{N,\text{opt.}} = 675$ °C; blaue Dreiecke: $x_i = 0,41$, $\vartheta_{N,\text{opt.}} = 695$ °C). Die Linien dienen nur der Orientierung.

korridor synthetisiert werden, der bei einer niedrigen Nitridiertemperatur beginnt und diese mit dem Sn-Gehalt erhöht (Abb. 3.1b). Wird innerhalb der Mischungslücke vom optimalen Korridor abgewichen, verändern sich die Zusammensetzungen der Randphasen und entsprechend auch ihre Anteile (Abb. 3.5b). Die Lücke ist bei hohen Temperaturen schmal und öffnet sich mit sinkender Temperatur. Hochauflösende Röntgendiffraktionsdaten von der Synchrotronbeamline 11-BM ermöglichten Rietveldverfeinerungen, um die Zusammensetzungen und Anteile der zwei Randphasen zu bestimmen. Das Vorgehen und die Strukturdaten sind in Anhang E.2 dokumentiert.

Eine solche Abhängigkeit von *Zusammensetzung* und *Temperatur* wird für Mischungslücken in Mehrkomponentensystemen erwartet. Abbildung 3.6 fasst die Phaseninformationen für $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ zusammen. Hier ist neben der Zusammensetzung aber nicht die Temperatur, sondern die Abweichung von der optimalen Nitridiertemperatur aufgetragen. Die Mischungslücke beginnt an einer festen unteren Grenze entsprechend der Zusammensetzung $\text{Sn}_{0,25(3)}\text{Fe}_{3,75(3)}\text{N}$, wohingegen die obere Grenze temperaturabhängig ist. Einphasige Nitride werden erst ab $\text{Sn}_{0,37(1)}\text{Fe}_{3,63(1)}\text{N}$ wieder

erhalten. Die Zusammensetzung $\text{Sn}_{0.33}\text{Fe}_{3.67}\text{N}$, die als Zentrum der Mischungslücke definiert wurde, kann bei keiner Temperatur dargestellt werden. An dieser Stelle soll noch einmal betont werden, dass gravierende Abweichungen von der optimalen Temperatur zu Nebenphasen führen, so dass $\text{Sn}_{0.33}\text{Fe}_{3.67}\text{N}$ auch nicht bei höheren Temperaturen gebildet werden kann. Bei tiefen Temperaturen ist die Mischungslücke viel breiter, weshalb auch Proben mit hohem Sn-Gehalt ($x > 0.37$) in das Zweiphasenproblem laufen können.

Eine solche Mischungslücke wurde bisher in keinem anderen ternären Eisennitrid oder einer verwandten Mischungsreihe beobachtet. Auffällig ist die feste untere Grenze bei der Zusammensetzung $\text{Sn}_{0.25(3)}\text{Fe}_{3.75(3)}\text{N}$, ohne dass eine Kationenordnung auftritt. Auch ist es unüblich, dass die Aufspaltung nicht direkt von der Temperatur, sondern indirekt über die Abweichung von der optimalen Nitridiertemperatur abhängt.

Bisher kann diese Anomalie nicht erklärt werden. Von einem strukturellen Übergang ist nicht auszugehen, da die Pulver mit Röntgendiffraktion intensiv untersucht wurden. Verschiedene Überstrukturmodelle wurden darüber hinaus mit theoretischen Rechnungen energetisch verglichen, und für keines wurde eine besondere Stabilität festgestellt. Die elektronische Struktur und die Bindungsverhältnisse der theoretisch betrachteten Randphasen $\text{Sn}_{0.250}\text{Fe}_{3.750}\text{N}$ und $\text{Sn}_{0.375}\text{Fe}_{3.625}\text{N}$ unterscheiden sich außerdem kaum.

Die folgenden Abschnitte widmen sich den magnetischen Eigenschaften der Mischungsreihe; und, um es vorwegzunehmen, diese Ergebnisse werden einen magnetischen Übergang ebenso ausschließen.

Das Phänomen bleibt also ungeklärt und bedarf in Zukunft einer weiteren Untersuchung, zum Beispiel mit einer lokalen Sonde wie der NMR- oder der XANES/EXAFS-Spektroskopie.

3.4 Neutronendiffraktion

Die Magnetstruktur von $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ wurde aus Flugzeit-Neutronenpulverdiffraktionsdaten bei tiefen und hohen Temperaturen bestimmt. Dazu wurden das zinnreichste Nitrid $\text{Sn}_{0.88}\text{Fe}_{3.12}\text{N}$ sowie Nitride um die Mischungslücke, $\text{Sn}_{0.25}\text{Fe}_{3.75}\text{N}$ und $\text{Sn}_{0.41}\text{Fe}_{3.59}\text{N}$, untersucht.

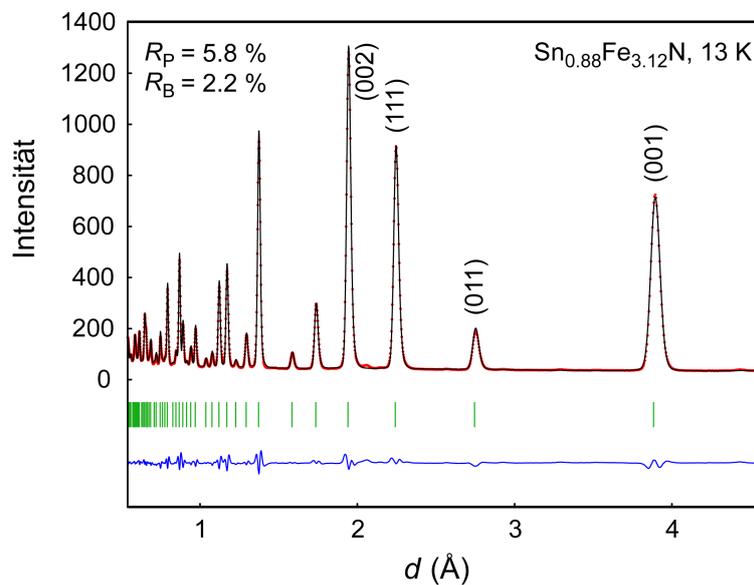


Abbildung 3.7: Rietveldverfeinerung der Flugzeit-Neutronenpulverdiffraktionsdaten (Bank 3) von $\text{Sn}_{0.88}\text{Fe}_{3.12}\text{N}$ mit der Kristallstruktur in Raumgruppe $Pm\bar{3}m$.

Rietveldverfeinerungen mit der bekannten Kristallstruktur konnten alle Diffraktogramme von $\text{Sn}_{0.88}\text{Fe}_{3.12}\text{N}$ zwischen 13 K und Zimmertemperatur hervorragend beschreiben (Abb. 3.7, Tab. 3.2). Das Metallverhältnis, das sich direkt in der Intensität des (001)-Reflexes ausdrückt, entspricht dabei dem durch Röntgendiffraktion ermittelten Wert. Die Verfeinerung des N-Besetzungsparameters ergab eine Vollbesetzung der $1b$ -Wyckoff-Position und bestätigt noch einmal das PGAA-Ergebnis. Ein magnetischer Beitrag zum Diffraktogramm, durch zusätzliche Reflexe oder Unterschiede in den Reflexintensitäten, wurde bis 13 K *nicht* beobachtet.

Im Gegensatz dazu wurde bei den Diffraktogrammen von $\text{Sn}_{0.25}\text{Fe}_{3.75}\text{N}$ und $\text{Sn}_{0.41}\text{Fe}_{3.59}\text{N}$ zwischen 13 K und Zimmertemperatur festgestellt, dass die Intensitäten, insbesondere der (111)- und (002)-Reflexe, nicht gut mit dem Strukturmodell beschrieben werden. Eine ferromagnetische Ordnung der Fe-Atome auf $1a$ und $3c$ in [001]-Richtung – wie im Archetyp γ' - Fe_4N [28, 31, 32] – beschreibt diese Intensitätsunterschiede vollständig (Abb. 3.8). Die ermittelten magnetischen Momente sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Wie auch schon in γ' - Fe_4N unterscheiden sich die magnetischen Momente der Fe($1a$)- und Fe($3c$)-Atome [28]. Dabei ist das magnetische Moment der Fe($1a$)-Atome auch hier stets größer als das der Fe($3c$)-Atome. Durch die Substitution ist nur ein

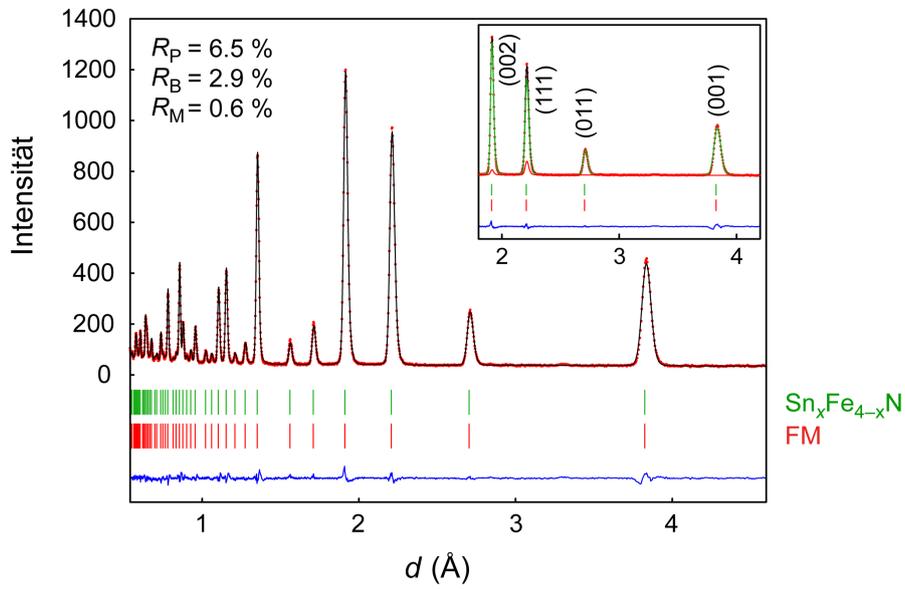
Tabelle 3.2: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen an Flugzeit-Neutronenpulverdiffraktionsdaten für $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$: Temperatur ϑ , verfeinerte Gitterparameter a und verfeinerte magnetische Momente μ_A der Fe-Atome auf den $1a$ - und $3c$ -Positionen. NM: kein magnetischer Beitrag. PM: paramagnetisch.

ϑ	Parameter	$\text{Sn}_{0.25}\text{Fe}_{3.75}\text{N}$	$\text{Sn}_{0.41}\text{Fe}_{3.59}\text{N}$	$\text{Sn}_{0.88}\text{Fe}_{3.12}\text{N}$
13 K	a (Å)	3.8198(4)	3.8340(6)	3.8791(6)
	$\mu_A(\text{Fe}(1a))$ (μ_B)	2.5(1)	2.9(1)	(NM)
	$\mu_A(\text{Fe}(3c))$ (μ_B)	1.9(1)	1.7(1)	(NM)
100 K	a (Å)	3.8212(5)	3.8356(6)	3.8809(8)
	$\mu_A(\text{Fe}(1a))$ (μ_B)	2.5(1)	2.8(1)	(NM)
	$\mu_A(\text{Fe}(3c))$ (μ_B)	1.9(1)	1.7(1)	(NM)
295 K	a (Å)	3.8307(6)	3.8455(7)	3.8923(11)
	$\mu_A(\text{Fe}(1a))$ (μ_B)	2.4(1)	2.6(1)	(NM)
	$\mu_A(\text{Fe}(3c))$ (μ_B)	1.8(1)	1.6(1)	(NM)
713 K	a (Å)	3.8595(10)	3.8745(11)	—
	$\mu_A(\text{Fe}(1a))$ (μ_B)	(PM)	(PM)	—
	$\mu_A(\text{Fe}(3c))$ (μ_B)	(PM)	(PM)	—

Teil der $1a$ -Position mit Fe-Atomen besetzt, und mit steigender Substitution nimmt das magnetische Moment der verbleibenden Fe($1a$)-Atome zu (und das der Fe($3c$)-Atome leicht ab). Dabei gilt stets, dass das Moment mal Besetzung auf $1a$ dem magnetischen Moment der Atome auf $3c$ entspricht ($(1-x) \cdot \mu_A(\text{Fe}(1a)) = \mu_A(\text{Fe}(3c))$) und folglich auch der magnetische Beitrag zu den Reflexen (001) und (011) null ist. Die gegenläufige Veränderung der magnetischen Momente bei fortschreitender Substitution – ein steigendes Fe($1a$)-Moment und ein abnehmendes Fe($3c$)-Moment – kann mit einem zunehmenden Ladungsübertrag von den Fe($1a$)- $3d$ -Bändern auf die Fe($3c$)- $3d$ -Bänder erklärt werden [33, 34].

Zusätzlich wurden Beugungsdaten bei 713 K aufgenommen. In diesen Diffraktogrammen wurde kein magnetischer Beitrag mehr beobachtet, so dass die Curie-Temperaturen der untersuchten Nitride zwischen 295 K und 713 K liegen müssen. Die ferromagnetischen Nitride $\text{Sn}_{0.25}\text{Fe}_{3.75}\text{N}$ und $\text{Sn}_{0.41}\text{Fe}_{3.59}\text{N}$ ähneln sich mehr, als dass sie sich unterscheiden; die Neutronendaten können also nicht zur Erklärung der Mischungslücke um $\text{Sn}_{0.33}\text{Fe}_{3.67}\text{N}$ beitragen.

a $\text{Sn}_{0.25}\text{Fe}_{3.75}\text{N}$, 13 K



b $\text{Sn}_{0.41}\text{Fe}_{3.59}\text{N}$, 13 K

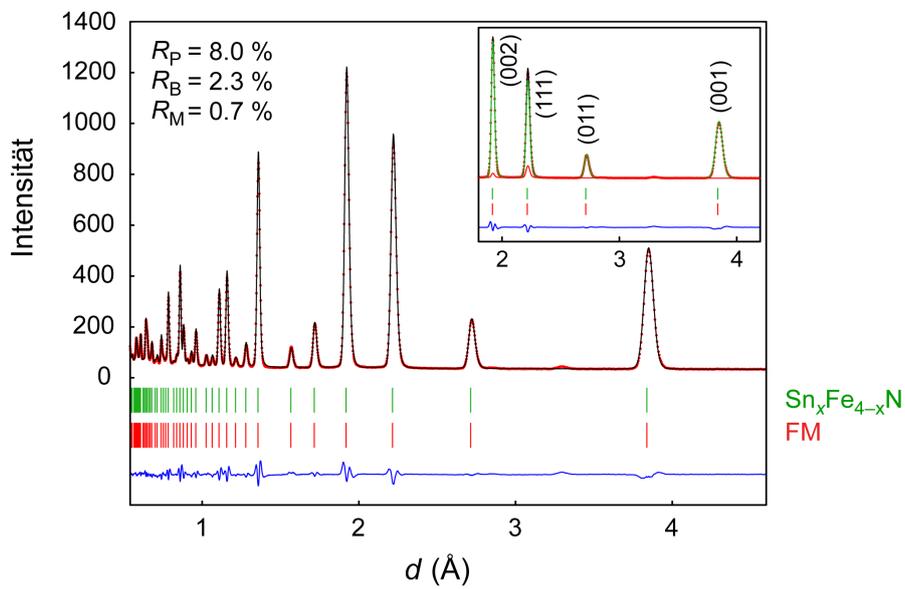


Abbildung 3.8: Rietveldverfeinerung der Flugzeit-Neutronenpulverdiffraktionsdaten (Bank 3) von **a** $\text{Sn}_{0.25}\text{Fe}_{3.75}\text{N}$ und **b** $\text{Sn}_{0.41}\text{Fe}_{3.59}\text{N}$ mit der Kristallstruktur in Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ und dem ferromagnetischen (FM) Beitrag der Fe-Atome.

3.5 Magnetische Eigenschaften

Die interessanten magnetischen Eigenschaften von γ' -Fe₄N lassen sich durch den graduellen Austausch der Fe-Atome mit Fremdatomen M modifizieren, was in Hinblick auf verschiedene Anwendungen von großem Interesse sein kann. Die Neutronendiffraktion zeigte bereits, dass die zinnarmen Nitride ferromagnetisch sind, das zinnreiche Sn_{0,88}Fe_{3,12}N jedoch nicht. In diesem und dem nächsten Abschnitt werden die magnetischen Eigenschaften der gesamten Mischungsreihe Sn _{x} Fe_{4- x} N umfassend untersucht.

3.5.1 DC-Magnetisierung von Sn _{x} Fe_{4- x} N

Durch magnetische Gleichfeldmessungen (DC, *Direct Current*) können die Gleichgewichtswerte der Magnetisierung bestimmt werden. Mit einem SQUID-Magnetometer wurden die molaren DC-Suszeptibilitäten von Sn _{x} Fe_{4- x} N im Temperaturbereich von 2–400 K bei angelegten Magnetfeldern von $B_0 = 0.01$ T und $B_0 = 0.1$ T gemessen. Dabei wurden zwei Messverfahren genutzt: Einerseits die Messung bei Abkühlung in Gegenwart eines angelegten Magnetfeldes (FC, *field-cooled*) und andererseits die Messung beim Aufwärmen nach Abkühlung im Nullfeld (ZFC, *zero-field-cooled*). Die Verläufe der molaren DC-Suszeptibilitäten in Abbildung 3.9 bestätigen, dass zinnarme Nitride ferromagnetische Verbindungen sind, deren Curie-Temperaturen über Zimmertemperatur liegen, während zinnreiche Nitride ausgeprägte Suszeptibilitätsmaxima bei sehr tiefen Temperaturen besitzen (ca. 13 K für Sn_{0,88}Fe_{3,12}N). Die Fe-Substitution durch Sn-Atome wirkt sich kontinuierlich auf die magnetischen Eigenschaften aus, so dass intermediäre Substitutionsgrade breite Suszeptibilitätsmaxima aufweisen.

Die Curie-Temperaturen der zinnarmen Nitride wurden mit einem VSM (*Vibration Sample Magnetometer*) an einem PPMS oberhalb von Zimmertemperatur bei einem angelegten Magnetfeld von $B_0 = 0.01$ T ermittelt. Während in der Literatur für γ' -Fe₄N eine Curie-Temperatur von $T_C = 767(10)$ K angegeben ist [26], sinkt die Übergangstemperatur für Sn_{0,25}Fe_{3,75}N auf 653(8) K und für Sn_{0,41}Fe_{3,59}N weiter auf 510(10) K (siehe Anh. F.1). Für Sn_{0,55}Fe_{3,45}N kann aus dem breiten Suszeptibilitätsmaximum (Abb. 3.9b) kein exaktes T_C abgeleitet werden; der Temperaturbereich für den magnetischen Übergang ordnet sich jedoch in den Trend ein.

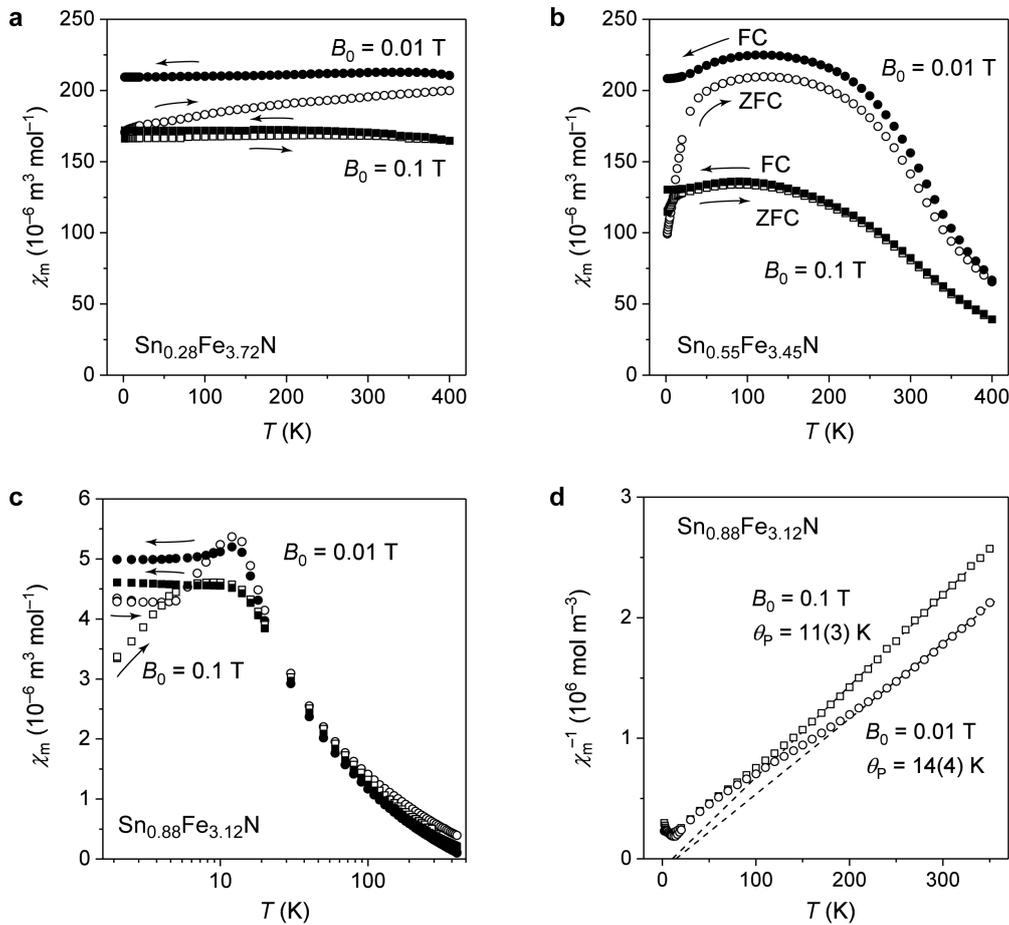


Abbildung 3.9: a-c Molare FC- und ZFC-DC-Suszeptibilitäten der Mischungsreihe $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ als Funktion der Temperatur bei angelegten Magnetfeldern $B_0 = 0.01\text{ T}$ und $B_0 = 0.1\text{ T}$. d Inverse molare ZFC-DC-Suszeptibilitäten für $\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{3,1}\text{N}$ bei beiden Magnetfeldern mit bester Anpassung durch das Curie-Weiss-Gesetz.

Für das zinnreichste Nitrid $\text{Sn}_{0,88}\text{Fe}_{3,12}\text{N}$ (im Weiteren vereinfacht: $\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{3,1}\text{N}$) sind in Abbildung 3.9d die inversen ZFC-Suszeptibilitäten aufgetragen. Diese können bei hohen Temperaturen durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden; die angepassten Parameter sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Der Verlauf der Suszeptibilität deutet auf makroskopisch schwache FM-Wechselwirkungen zwischen den Fe-Atomen hin, da für die paramagnetische Curie-Weiss-Temperatur ein leicht positiver Wert erhalten wird (14(4) K oder 11(3) K in Abhängigkeit von B_0). Streng genommen gilt das Curie-Weiss-Gesetz aufgrund von Sättigungseffekten nur für kleine Magnetfelder, so dass die Anpassung der ZFC-Suszeptibilität bei $B_0 = 0.01\text{ T}$ als das präzisere

Tabelle 3.3: Parameter für die Anpassung der ZFC-Suszeptibilitäten von $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ an das Curie–Weiss-Gesetz $\chi_m = C \cdot (T - \theta_p)^{-1}$ [114]

Externes Magnetfeld B_0 (T)	0.01	0.1
Temperaturbereich T (K)	220–350	150–350
Paramagnetische Curie–Weiss-Temperatur θ_p (K)	14(4)	11(3)
Curie-Konstante C ($\text{K m}^3 \text{ mol}^{-1}$)	$1.60(3) \cdot 10^{-4}$	$1.32(2) \cdot 10^{-4}$
Effektives magnetisches Moment μ_{eff} (μ_B/EZ)	10.1(1)	8.5(1)

Ergebnis angesehen wird. Die Curie-Konstante beträgt dann $1.60(3) \cdot 10^{-4} \text{ K m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Das effektive magnetische Moment ergibt sich zu $10.1(1) \mu_B$ für die Elementarzelle und entspricht somit durchschnittlich $3.26(3) \mu_B$ pro Fe-Atom in $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$, einem Moment, das alle bekannten Werte für Fe(1a)- und Fe(3c)-Atome übersteigt [28].

Ein erneuter Blick auf die DC-Suszeptibilitäten der Mischungsreihe in Abbildung 3.9a–c offenbart, dass die FC- und ZFC-Kurven bei tiefen Temperaturen auseinandergehen, und zwar insbesondere für das schwächere externe Magnetfeld. Stark ausgeprägt ist diese Divergenz für $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ unterhalb des Suszeptibilitätsmaximums bei 13 K. Eine solche Irreversibilität ist typisch für ein kollektives Spinverhalten, wie zum Beispiel einem Spinglasverhalten, Mictomagnetismus oder Superparamagnetismus [87, 88]. Unterhalb 13 K verläuft die FC-Suszeptibilität nahezu konstant, während die ZFC-Suszeptibilität mit zunehmender Temperatur steigt, um letztendlich mit der FC-Kurve zusammenzulaufen. In einem Spinglas frieren bei FC-Messbedingungen die magnetischen Momente (im übertragenen Sinne) unterhalb der *Glasübergangstemperatur* T_g ein, ohne eine langreichweitige Ordnung einzunehmen, und führen so zu einem konstanten Suszeptibilitätswert. In einer ZFC-Messung hingegen werden die zufällig orientierten Cluster eingefrorener magnetischer Momente durch die zugeführte thermische Energie im externen Magnetfeld ausgerichtet, so dass sich das System der magnetischen Sättigung annähert. Da die magnetischen Cluster von unterschiedlicher Größe sind, besitzen sie verschieden große Energiebarrieren für die Rotation. Neben thermischer Energie überwinden auch stärkere externe Magnetfelder diese Energiebarrieren, so dass die FC- und ZFC-Suszeptibilität bereits bei tiefen Temperaturen zusammenlaufen [87, 88]. Es ist sogar möglich, die Merkmale eines Spinglases in einer Suszeptibilitätsmessung völlig zu unterdrücken.

Um die Entwicklung der magnetischen Eigenschaften in $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ besser verstehen zu können, wurden Hysteresekurven unterhalb der magnetischen Übergangs-

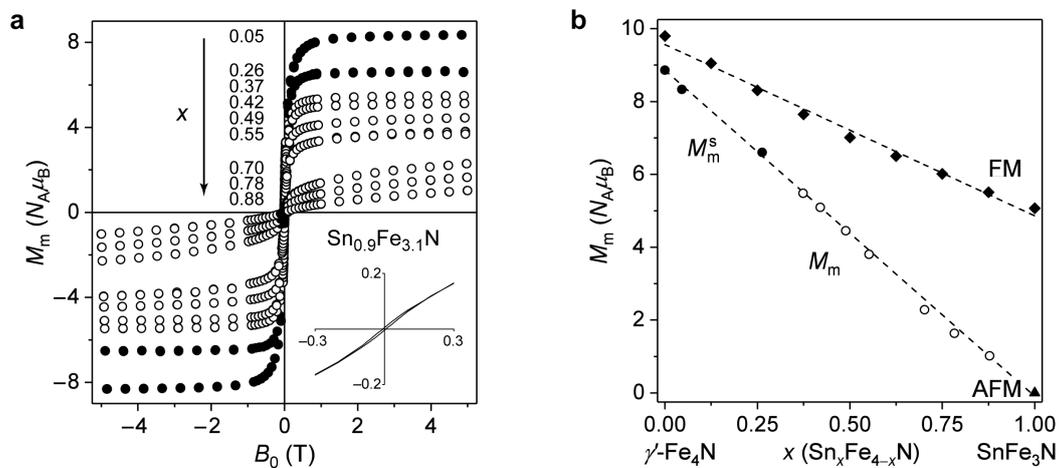


Abbildung 3.10: **a** Hystereseschleifen der Mischungsreihe $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ bei $T = 5\text{ K}$. Die Hysteresekurven erreichen im angelegten Feld die Sättigung (\bullet) oder nicht (\circ). **b** Verlauf der entsprechenden experimentell gesättigten molaren Magnetisierungen M_m^s und der ungesättigten molaren Magnetisierungen M_m bei $B_0 = \pm 5\text{ T}$ im Vergleich zu theoretischen molaren Magnetisierungen für $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$. Die gestrichelten Linien dienen nur der Orientierung.

temperaturen bei $T = 5\text{ K}$ in einem angelegten Magnetfeldbereich von $B_0 = \pm 5\text{ T}$ gemessen. Die in Abbildung 3.10a dargestellten Hysteresen sind alle S-förmig und besitzen sehr kleine Koerzitivitäten. Die Magnetisierung sinkt mit zunehmendem Sn-Gehalt, wobei die Hysteresekurven nur für die zinnarmen Nitride ($x = 0.05$ und 0.26) gesättigt sind, während sie sich für die zinnreicheren Nitride bei $B_0 = \pm 5\text{ T}$ der Sättigung langsam nähern. Die ungesättigte Magnetisierung bei hohen Feldern ist ein weiteres Indiz für ein Spinglasverhalten, da in solchen Materialien aufgrund des extrem entarteten Grundzustandes eine vollständige Ausrichtung aller Momente im Magnetfeld auch bei tiefsten Temperaturen und höchsten Feldern verhindert wird [87, 88, 90]. Ob nun jedoch gesättigt oder ungesättigt, die Magnetisierungen bei $B_0 = \pm 5\text{ T}$ zeigen einen perfekt *linearen* Abfall über den Zusammensetzungsbereich von $8.96 N_A \mu_B$ für $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ [39] bis $1.02 N_A \mu_B$ für $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ (Abb. 3.10b) und somit keine magnetische Besonderheit um die Zusammensetzung $\text{Sn}_{0.33}\text{Fe}_{3.67}\text{N}$ herum, die die Existenz einer Mischungslücke erklären würde. Die Substitution schwächt ganz deutlich den ferromagnetischen Austausch zwischen den Fe-Atomen, so dass eine Extrapolation des linearen Trends für die vollständig geordnete Verbindung SnFe_3N sogar eine Gesamtmagnetisierung von null bedeuten würde. Im Vergleich der experimentellen Werte mit theoretischen Sättigungsmagnetisierungen passt ein FM-Modell

am besten zu γ' -Fe₄N – vor allem, wenn eine kleine Überschätzung durch die gewählte GGA-Parametrisierung berücksichtigt wird [112] – und ein AFM-Modell zu SnFe₃N, eine Zusammensetzung, die jedoch nicht synthetisiert werden konnte.

Im Folgenden werden verschiedene AFM-Spinanordnungen in SnFe₃N modelliert und das mögliche Spinglasverhalten in Sn_{0,9}Fe_{3,1}N durch magnetische Wechselfeldmessungen (AC, *Alternating Current*) untersucht.

3.5.2 Modellierung antiferromagnetischer Spinanordnungen in SnFe₃N

Theoretische Simulationen sollen untersuchen, ob ein AFM-Grundzustand für die vollständig geordnete Verbindung SnFe₃N nicht nur zu den bisher abgeleiteten Eigenschaften der Mischungsreihe Sn_xFe_{4-x}N passt, sondern auch energetisch günstig ist. Die Problematik einer solchen Studie liegt nun darin, dass die Spins der Fe-Atome in zahlreichen Varianten antiferromagnetisch angeordnet werden können. Es wird ein Konzept benötigt, das Spinsystem systematisch zu untersuchen.

Für GaFe₃N entwickelten J. Burghaus *et al.* einen Superzellenansatz [21], der sich auch auf SnFe₃N übertragen lässt und hier kurz beschrieben werden soll: In einer 2 × 2 × 2-Superzelle können die magnetisch relevanten Fe-Atome in drei kubisch primitive Untergitter unterteilt werden (farbig markiert in Abb. 3.11b); und für solch ein Fe-Untergitter werden unterschiedliche AFM-Spinanordnungen betrachtet. An dieser Stelle wird auf ein Neutronenbeugungsexperiment an (La_{1-x}Ca_x)MoO₃-Perowskiten Bezug genommen, in dem insgesamt sieben kubisch primitive AFM-Spinanordnungen diskutiert wurden, die in Abbildung 3.11a als Typen A–G veranschaulicht sind [115]. Zur Konstruktion der AFM-Superzelle wird allen drei Fe-Untergittern die gleiche Anordnung mit derselben Raumausrichtung zugewiesen. Es fällt sogleich auf, dass mit dem B-Typ (alle Spins gleich ausgerichtet) keine AFM-Ordnung gebildet werden kann. Stattdessen werden zwei entgegengesetzt ausgerichtete B-Zellen und eine A-Zelle zur Spinkompensation in der Superzelle kombiniert; diese Anordnung wird als B*-Typ bezeichnet [21].

Die SnFe₃N-Superzellen vom Typ A–G wurden theoretisch optimiert und konvergierten in der Tat auf eine Gesamtmagnetisierung von null. Abbildung 3.11a illustriert die Energieunterschiede im Vergleich zum FM-Referenzmodell. Alle AFM-Ordnungen unterscheiden sich untereinander um weniger als 14 kJ mol⁻¹, und, wenn

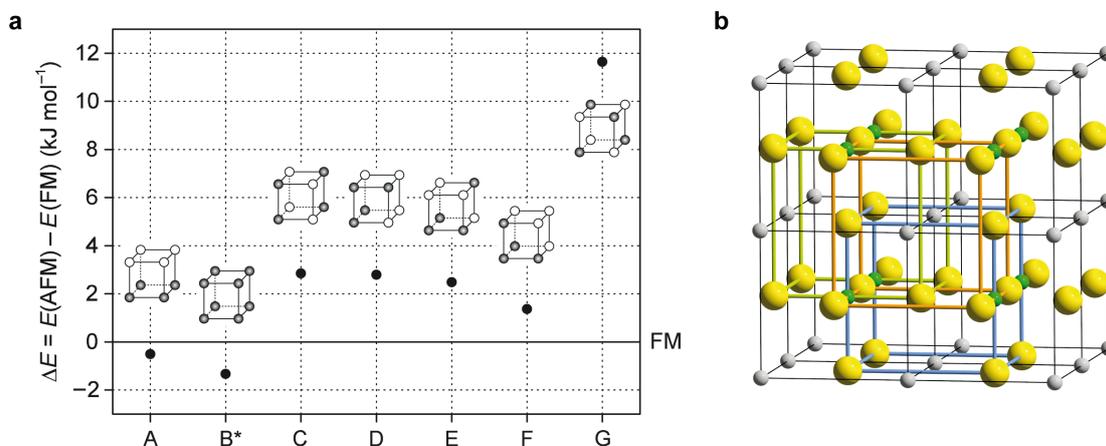


Abbildung 3.11: a Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen AFM-Spinanordnungen (A–G) und der FM-Ordnung in SnFe_3N . Die primitiven Zellen illustrieren die verschiedenen Spinorientierungen der Fe-Atome, wobei sich leere und gefüllte Kugeln auf entgegengesetzte Spinrichtungen beziehen. b Eine Superzelle von SnFe_3N enthält drei dieser primitiven Fe-Untergitter (blau, grün, orange).

man den energetisch ungünstigen G-Typ von der Betrachtung ausschließt, sogar um weniger als 5 kJ mol^{-1} . Von größerer Bedeutung ist, dass sie alle in etwa die gleiche Energie wie der ferromagnetische Zustand haben. Tatsächlich sind zwei AFM-Zellen sogar stabiler (gekennzeichnet durch ein negatives ΔE); die Energiedifferenz von weniger als -2 kJ mol^{-1} liegt jedoch in der Größenordnung der DFT-Genauigkeit und sollte nicht überinterpretiert werden. Ein AFM-Grundzustand ist für SnFe_3N aber auf jeden Fall möglich.

Werden die AFM-Typen A–G noch einmal genauer betrachtet, so fällt auf, dass die energetisch günstigen Typen A und B* überwiegend FM-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Fe-Atomen in den primitiven Untergittern aufweisen. Im Experiment spiegelt sich das in der positiven Curie–Weiss-Temperatur wider. Der energetisch ungünstige G-Typ ist dahingegen vor allem durch AFM-Wechselwirkungen gekennzeichnet. Die „intermediären“ Typen (C–F) ergeben in Übereinstimmung mit dieser Überlegung dazwischenliegende Energiewerte.

Sowohl die experimentellen Messungen als auch die theoretische Modellierung bestätigen, wie wichtig antiferromagnetische Wechselwirkungen in zinnreichen Eisen-nitriden sind, wobei der ferromagnetische Austausch aber nicht vernachlässigt werden darf. Vieles spricht aus theoretischer Sicht für einen stark entarteten magneti-

schen Grundzustand in zinnreichen Eisennitriden, der für $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ im Folgenden untersucht wird.

3.6 Spinglasverhalten in $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$

Ein Spinglasverhalten wird durch eine AC-Suszeptibilitätsmessung bestätigt, da bei dieser Methode Informationen über die Magnetisierungsdynamik erhalten werden können [88, 89]. Bei einer magnetischen AC-Messung wird ein DC-Magnetfeld H_{DC} mit einem kleinen Wechselfeld h_{AC} überlagert, so dass ein zeitabhängiges Moment in der Probe hervorgerufen wird. Die magnetische Suszeptibilität χ wird als Ableitung $\partial M/\partial h$ bei verschiedenen Kreisfrequenzen ω gemessen. Die Untersuchung eines großen Frequenzbereich ermöglicht es, die Spinglasdynamik auf einer entsprechend großen Zeitskala zu analysieren.

Die ACMS-Messung (*Alternating Current Magnetometry System*) von $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ wurde nach Abkühlung im Nullfeld mit einer AC-Amplitude von $h_{\text{AC}} = 10 \text{ Oe}$ in einem Frequenzbereich von $100 \leq f \leq 10000 \text{ Hz}$ durchgeführt. Die Abbildung 3.12 stellt den Realteil der molaren AC-Suszeptibilität χ'_m in Abhängigkeit von der Temperatur für den weiten Frequenzbereich dar. Ein scharfes Maximum bei etwa 13 K entspricht dem Maximum der DC-Magnetisierung und weist hier eine deutliche Frequenzabhängigkeit auf, die immer mit einem magnetischen Glasübergang einhergeht. Steigt die Frequenz, verschiebt sich das Suszeptibilitätsmaximum zu höheren Temperaturen T_m . Diese Abhängigkeit kann durch das kritische Potenzgesetz [88, 89, 116]

$$\tau = \tau^* \left(\frac{T_m}{T_g} - 1 \right)^{-z\nu} \quad (3.1)$$

mit $\tau = (2\pi f)^{-1}$ angepasst werden (Abb. 3.12). Das Gesetz basiert auf der Theorie kontinuierlicher Phasenübergänge, die zur Beschreibung des Verhaltens eines physikalischen Systems in der Nähe des kritischen Punktes verwendet wird, und seine Gültigkeit beweist den spinglasartigen Übergang. Drei Parameter charakterisieren das Spinglas $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$: die statische Glasübergangstemperatur $T_g = 12.83(6) \text{ K}$, die Relaxationszeit eines einzelnen Partikelmomentes $\tau^* = 10^{-11.8(2)} \text{ s}$ und der kritische Exponent $z\nu = 5.6(1)$. T_g entspricht dem (DC-) Gleichgewichtswert. Die Relaxationszeit τ^* liegt im typischen Bereich von 10^{-8} – 10^{-12} s , und auch $z\nu$ hat einen Wert

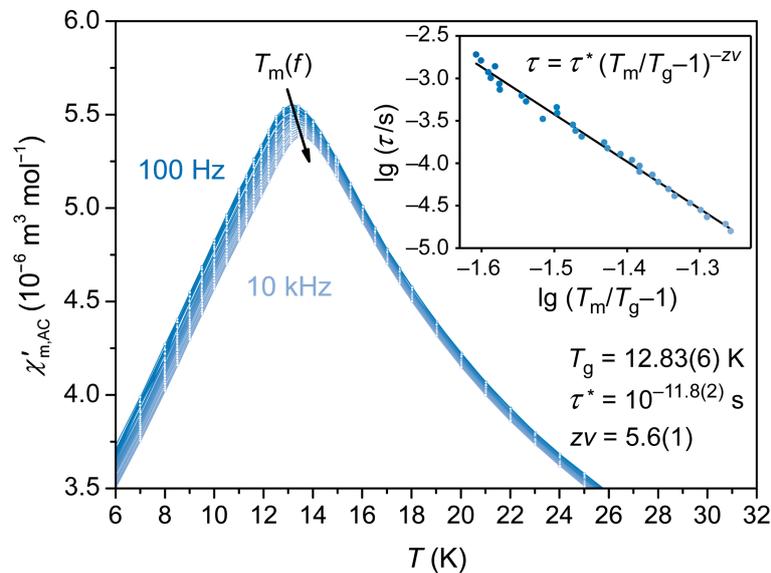


Abbildung 3.12: Temperaturabhängigkeit des Realteils der molaren AC-Suszeptibilität χ'_m für $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$. **Klein:** Bestätigung des Spinglasverhaltens durch die Frequenzabhängigkeit von T_m und die Anpassung an das kritische Potenzgesetz in doppelt-logarithmischer Auftragung.

zwischen 4 und 12, wie es für kanonische Spingläser mit RKKY-Austauschwechselwirkungen dokumentiert ist [88, 116].

Der magnetische Übergang kann darüber hinaus auch über die Verschiebung der Maximaltemperatur T_m mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ quantitativ charakterisiert werden. Die Verschiebung, genannt Frequenzverschiebung K , ist definiert als [88, 89]

$$K = \Delta T_m / (T_m \cdot \Delta \lg \omega) \quad (3.2)$$

und wurde für $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ auf 0.015 bestimmt, einen Wert, der sehr gut im Bereich kanonischer Spingläser liegt (0.005–0.018), aber signifikant kleiner als die Frequenzverschiebung für halbleitende oder nicht leitende Spingläser (0.06–0.08) und Superparamagneten (0.3) ist [88].

$\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ ist das erste ternäre Eisennitrid, in dem ein Spinglasverhalten nachgewiesen werden konnte. Im Nitrid sind 10% der $1a$ -Wyckoff-Position mit Fe-Atomen besetzt, die als statistisch verteilte, lokale magnetische Momente in einem ansonsten nichtmagnetischen primitiven Sn-Untergitter betrachtet werden können und die über langreichweitige RKKY-Wechselwirkungen koppeln. Unter verwandten chemischen Verbindungen weist die amorphe binäre Legierung $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}$ für $x < 0.4$ ein Spin-

glasverhalten auf [117]. Das einzige weitere Fe-basierte Spinglas ist das *Carbid* mit der berichteten Zusammensetzung SnFe_3C ($T_g = 20.3\text{ K}$, $\tau^* = 10^{-10.6}\text{ s}$, $z\nu = 9.4$) [118]. Wie in der Einleitung erwähnt, wurde auch für einige Mn-, Co-, Ni- und Cr-basierte ternäre Nitride mit der gleichen Antiperowskitstruktur von einem Spinglasverhalten berichtet.

3.6.1 Relaxationszeit

In Spingläsern reagieren die magnetischen Spins zeitabhängig auf das externe Feld. Ihre Dynamik ist entweder durch eine einzige Relaxationszeit τ oder durch eine Relaxationszeitverteilung $g(\tau)$ charakterisiert und wird in der komplexen Ebene der Suszeptibilitäten χ''_m gegen χ'_m unter Verwendung der phänomenologischen Beschreibung von Cole und Cole – wie im „Cole–Cole“-Diagramm für die dielektrische Relaxation – untersucht ($\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$) [88, 89, 119]. Ein solcher Plot ist am Beispiel der 5 K-Messung in Abbildung 3.13 dargestellt. Der gesamte Datensatz für die Frequenzen 100–10000 Hz zeigt keinen auf der χ'_m -Achse zentrierten Halbkreis, wie es sich aus den Crasimir–du Pré-Gleichungen für eine einzige Relaxationszeit τ ergeben würde [88]. Demzufolge muss eine eher breite Relaxationszeitverteilung $g(\tau)$ angenommen werden, die im Folgenden bestimmt wird. Dazu soll der mathematische Hintergrund kurz zusammengefasst werden:

Die Crasimir–du Pré-Gleichungen [87, 88, 120]

$$\chi' = \chi_s + \frac{\chi_0 - \chi_s}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.3)$$

$$\chi'' = \omega \tau \left(\frac{\chi_0 - \chi_s}{1 + \omega^2 \tau^2} \right), \quad (3.4)$$

in denen χ_0 die isotherme (niedrige Frequenz) und χ_s die adiabatische (hohe Frequenz) Suszeptibilität ist, ändern sich durch die Einführung einer beliebigen Verteilungsfunktion $g(\tau)$ zu [87, 88, 120]

$$\chi' = \chi_s + \int_{\tau_{\min}}^{\tau_{\max}} \frac{\chi_0(\tau) - \chi_s(\tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} g(\tau) \, d \ln \tau \quad (3.5)$$

$$\chi'' = \int_{\tau_{\min}}^{\tau_{\max}} \omega \tau \frac{\chi_0(\tau) - \chi_s(\tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} g(\tau) \, d \ln \tau. \quad (3.6)$$

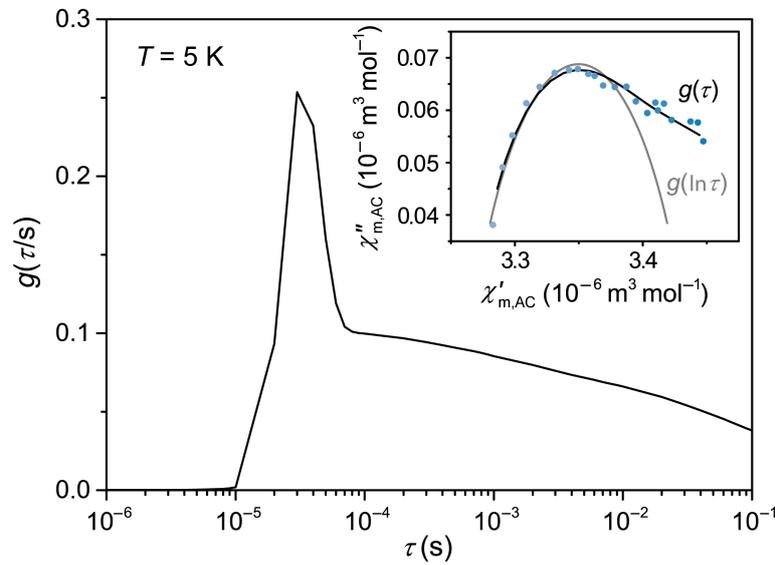


Abbildung 3.13: Klein: Cole–Cole-Diagramm der Suszeptibilitäten χ''_m gegen χ'_m . Die graue Linie illustriert die Anpassung der Werte bei hohen Frequenzen unter Annahme einer Verteilungsfunktion $g(\ln \tau)$ [121]. Die schwarze Linie passt alle Datenpunkte mit der im **Hauptgraph** gezeigten, breiten Verteilung der Spinrelaxationszeiten an.

Der Cole–Cole-Formalismus selbst basiert auf einer Relaxationszeitverteilung, die anstatt auf der linearen Zeitskala (τ) auf der logarithmischen Zeitskala ($\ln \tau$) symmetrisch ist [121]. Außerdem wird ein Parameter α eingeführt, der die Breite der Verteilungsfunktion beschreibt. Aus der Cole–Cole-Gleichung [121]

$$\chi(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_0 - \chi_s}{(1 + i\omega\tau_c)^{1-\alpha}} \quad (3.7)$$

kann die Verteilung $g(\ln \tau)$ um eine mittlere Relaxationszeit τ_c als [121]

$$g(\ln \tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin(\alpha\pi)}{\cosh[(1-\alpha)\ln(\tau/\tau_c)] - \cos(\alpha\pi)} \quad (3.8)$$

abgeleitet und χ''_m als Funktion von χ'_m [121, 122]

$$\chi''(\chi') = -\frac{\chi_0 - \chi_s}{2 \tan[(1-\alpha)\pi/2]} + \left\{ (\chi' - \chi_s)(\chi_0 - \chi') + \frac{(\chi_0 - \chi_s)^2}{4 \tan^2[(1-\alpha)\pi/2]} \right\}^{1/2} \quad (3.9)$$

formuliert werden, so dass die experimentellen Daten mathematisch mit einer Verteilungsfunktion als Kreisbögen beschrieben werden können. Eine solche Anpassung für $\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{3,1}\text{N}$ illustriert die Abbildung 3.13 (graue Kurve); es wird deutlich, dass nur die Daten bei hohen Frequenzen beschrieben werden können. In der Literatur sind weitere Verteilungsfunktionen $g(\tau)$ erwähnt [123], die, angewandt auf die Gleichungen 3.5 und 3.6, aber alle nicht zur Dynamik in $\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{3,1}\text{N}$ passen.

Soll die Verteilungsfunktion aus den AC-Suszeptibilitäten bestimmt werden, so stößt man auf das analytische Problem, dass $g(\tau)$ nicht unmittelbar aus den Gleichungen 3.5 und 3.6 abgeleitet werden kann. Die experimentellen Daten wurden deshalb mit einer normierten Summe mehrerer Verteilungsfunktionen beschrieben ($\sum g_i(\ln \tau)$), und iterativ wurde ein passenderes $g(\tau)$ ermittelt. Das Ergebnis des iterativen Vorgehens ist in Abbildung 3.13 für die Daten bei 5 K dargestellt. Die Anpassung (schwarze Kurve) beschreibt nun den gesamten Frequenzbereich gleichermaßen gut. Das erhaltene Relaxationszeitspektrum ist in zwei Bereiche einzuteilen. Einerseits wird es von Zeiten zwischen 10^{-5} und 10^{-4} s dominiert. Diese recht langen Relaxationszeiten werden durch konkurrierende langreichweitige Wechselwirkungen hervorgerufen [87, 88]. Andererseits liegt der unsymmetrischen Verteilungsfunktion eine breite Verteilung zugrunde, die in Richtung langer Zeiten ausläuft, während kürzere Relaxationszeiten nicht beobachtet werden. Eine breite Verteilung (bis zur Unendlichkeit) ist typisch für ein kanonisches Spinglas und verkompliziert die Extraktion von $g(\tau)$, die auch nur dann gerechtfertigt ist, wenn Frequenzen über mehrere Zehnerpotenzen hinweg gemessen wurden [88]. Die hier abgeleitete Verteilungsfunktion lässt vermuten, dass in $\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{3,1}\text{N}$ bei 5 K zwei Relaxationsmechanismen existieren, die zum Beispiel mit Myonenspektroskopie detaillierter untersucht werden können.

Die Relaxationszeitverteilung hängt darüber hinaus auch von der Temperatur ab, und sie wurde bei allen gemessenen Temperaturen unterhalb T_g auf die beschriebene Art und Weise abgeleitet. Für Temperaturen oberhalb T_g , und somit im paramagnetischen Bereich, sinkt χ''_m unter die Detektionsgrenze, so dass eine iterative Anpassung nicht durchgeführt werden konnte. Die dreidimensionale Auftragung von $g(\tau, T)$ in Abbildung 3.14 veranschaulicht die Verengung der Verteilung mit steigender Temperatur. Das „Auslaufen“ bei langen Zeiten verschwindet und der dominante Zeitbereich zwischen 10^{-5} und 10^{-4} s wächst entsprechend. Dieses dynamische Verhalten ist mit dem anderer kanonischer Spingläser vereinbar [88].

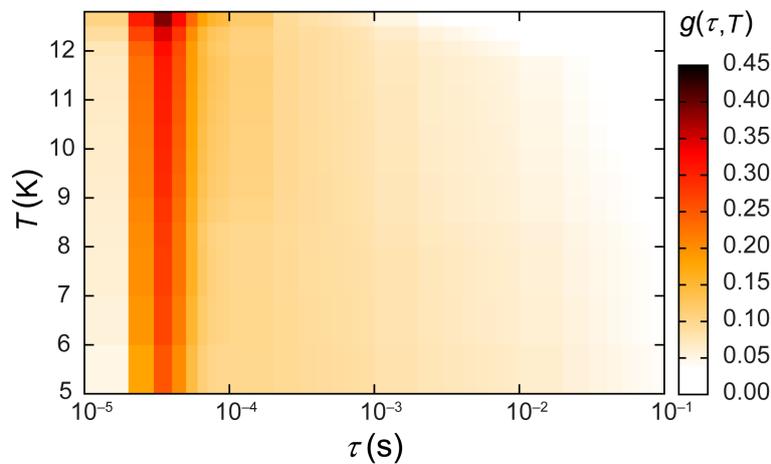


Abbildung 3.14: Verteilung der Spinrelaxationszeiten in $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ unterhalb der Glasübergangstemperatur.

3.7 Elektronische Struktur und Bindung

In der Mischungsreihe $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ – mit dem gut untersuchten Ferromagneten γ' - Fe_4N auf der einen Seite und SnFe_3N mit FM- und AFM-Wechselwirkungen auf der anderen Seite – wird die ferromagnetische Kopplung zwischen den Fe-Atomen mit zunehmendem Sn-Gehalt drastisch geschwächt. Dieser Effekt wurde, wie gesagt, zuvor nur in $\text{Ga}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ beobachtet [21, 40]. Alle anderen bekannten ternären Eisennitride $M\text{Fe}_3\text{N}$ mit $M = \text{In}$ [45] oder einem Übergangsmetall sind Ferromagneten mit hohen T_C [27, 37, 50, 86]. Die Rolle von Sn bei der „Verdünnung“ des Magnetismus muss deshalb weiter untersucht werden. Sie kann beispielsweise mit Hilfe des Stoner-Kriteriums [124, 125] analysiert werden, das (semi-)quantitativ den Ferromagnetismus von Übergangsmetallen anhand (I) einer hohen elektronischen Zustandsdichte am Fermineiveau und (II) der Anwesenheit starker Austauschwechselwirkungen erklärt [126]. Für $\text{Ga}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ wurde das erste Kriterium bereits in Lit. [40] abgeschätzt.

Um (I) die elektronische Zustandsdichte am Fermineiveau (ε_F) zu bewerten, werden die Randverbindungen der Mischungsreihe, γ' - Fe_4N und SnFe_3N , sowie die dazwischenliegende Zusammensetzung $\text{Sn}_{0.5}\text{Fe}_{3.5}\text{N}$ betrachtet. Die Anzahl der Zustände am Fermineiveau $N(\varepsilon_F)$ insgesamt und für ein einzelnes Fe(3c)-Atom wurden aus atomprojizierten Zustandsdichteberechnungen mit dem LOBSTER-Programm entnommen und sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Für die Projektion wurden

Tabelle 3.4: Anzahl der Zustände am Fermi-niveau $N(\varepsilon_F)$ insgesamt und für ein einzelnes Fe(3c)-Atom in γ' -Fe₄N, Sn_{0.5}Fe_{3.5}N und SnFe₃N. Die Werte wurden aus nicht-spinpolarisierten LOBSTER-Zustandsdichteberechnungen erhalten.

Verbindung	$N_{\text{ges.}}(\varepsilon_F)$	$N(\varepsilon_F)$ eines Fe(3c)
γ' -Fe ₄ N	11.1	2.16
Sn _{0.5} Fe _{3.5} N	9.1	2.15
SnFe ₃ N	4.7	1.49

Superzellen der Verbindungen genutzt, die zuvor auf Basis nicht-spinpolarisierter Elektronenstrukturen bis zur Selbstkonsistenz optimiert wurden. Die Ergebnisse der Berechnung zeigen, dass beim Einbau von Sn-Atomen die Gesamtzustandsdichte $N_{\text{ges.}}(\varepsilon_F)$ erheblich sinkt und auch $N(\varepsilon_F)$ eines Fe(3c)-Atoms in SnFe₃N kleiner ist als in ferromagnetischem γ' -Fe₄N und ferromagnetischem Sn_{0.5}Fe_{3.5}N. Die Vorstellung eines geschwächten Ferromagnetismus mit zunehmendem Sn-Gehalt wird also durch die Bedingung (I) des Stoner-Kriteriums bestätigt: Der Magnetismus in γ' -Fe₄N wird durch *itinerante* Leitungselektronen hervorgerufen, während SnFe₃N diese Bedingung nicht erfüllt. Experimentell wurde das zinnreichste Nitrid Sn_{0.9}Fe_{3.1}N als Spinglas mit RKKY-Wechselwirkungen beschrieben – mit einem Modell also, das den indirekten Austausch zwischen *lokalisierten* Spins über *itinerante* Leitungselektronen beschreibt.

LOBSTER wurde weiterhin genutzt, um chemische Bindungen in γ' -Fe₄N und SnFe₃N für ausgewählte Atompaare mittels projizierter Kristallorbital-Hamilton-Population (pCOHP, *projected Crystal Orbital Hamilton Population*) zu beschreiben und miteinander zu vergleichen. Da es sich um magnetische Systeme handelt, wurden dieses Mal spinpolarisierte Rechnungen durchgeführt; genauer gesagt wurde für γ' -Fe₄N nur die FM-Spinanordnung genutzt, während für SnFe₃N sowohl die FM- als auch eine AFM-Ordnung berechnet wurden, um den frustrierten Spinzustand in Sn_{0.9}Fe_{3.1}N auf diese Weise anzunähern. Die gewichtete Integration der pCOHP-Kurven über alle besetzten Zustände ergeben IpCOHP-Werte, die für ausgewählte Bindungen in Tabelle 3.5 aufgelistet sind. Die pCOHP-Kurven sind der Kürze wegen nur für die interessanten $M(1a)$ -Fe(3c)- und Fe(3c)-Fe(3c)-Bindungen in Abbildung 3.15 dargestellt.

Tabelle 3.5: Gemittelte I_p COHP-Werte (eV/Bindung) aus spinpolarisierten LOBSTER-Rechnungen für unterschiedliche interatomare Kontakte in γ' -Fe₄N und SnFe₃N

Verbindung	γ' -Fe ₄ N	SnFe ₃ N	SnFe ₃ N
Spinanordnung	FM	FM	AFM-B* a)
Gitterparameter (Å)	3.7910	3.8928	3.8584
$M(1a)$ –Fe(3c)	–1.003	–1.500	–1.673
Fe(3c)–Fe(3c)	–0.713	–0.508	–0.478 ^{FM} / –0.555 ^{AFM}
Fe(3c)–N(1b)	–3.086	–2.920	–3.033
$M(1a)$ –N(1b)	–0.030	–0.136	–0.134

a) Die energetisch günstigste AFM-Anordnung wurde verwendet (siehe Abschn. 3.5.2). Von 96 Fe(3c)–Fe(3c)-Kontakten in der $2 \times 2 \times 2$ -Superzelle sind 32 ferromagnetisch und 64 antiferromagnetisch. Rein mathematisch betrachtet ergibt sich ein mittlerer I_p COHP-Wert von -0.529 eV/Bindung.

Die pCOHP-Kurven weisen für die Wechselwirkungen der Fe-Atome mit ihren atomaren Nachbarn eine Aufspaltung der Majoritäts- und Minoritätsspinkanäle (α und β) auf. Die Wechselwirkungen sind hinsichtlich der Bindung optimiert [127], das heißt, große Beiträge antibindender Zustände am Fermi-niveau, wie sie in entsprechenden nichtmagnetischen Modellen gefunden werden, werden vermieden oder sind zumindest minimiert. Den Hauptbeitrag zur strukturellen Stabilität, erkennbar an großen (negativen) I_p COHP-Werten, liefern die Fe(3c)–N(1b)-Bindungen. Vernachlässigbar sind dahingegen die eher langreichweitigen $M(1a)$ –N(1b)-Kontakte.

Eine wichtige Rolle spielen $M(1a)$ –Fe(3c)- und Fe(3c)–Fe(3c)-Bindungen. In allen Verbindungen sind diese beiden Bindungen aufgrund der Symmetrie exakt gleich lang, aber die Fe(1a)–Fe(3c)-Bindung in γ' -Fe₄N und die Sn(1a)–Fe(3c)-Bindung in SnFe₃N sind um einiges stärker als die entsprechende Fe(3c)–Fe(3c)-Bindung. Es ist beachtlich, wie sehr sich die Bindungsstärken von $M(1a)$ –Fe(3c) und Fe(3c)–Fe(3c) verändern, wenn Sn-Atome in γ' -Fe₄N eingebaut werden. Während in γ' -Fe₄N die Fe(1a)–Fe(3c)-Bindung 41 % stärker als die Fe(3c)–Fe(3c)-Bindung ist, ist in SnFe₃N die Sn(1a)–Fe(3c)-Bindung etwa drei mal so stark wie die Fe(3c)–Fe(3c)-Bindung unabhängig vom magnetischen Modell. Obwohl die FM- und die AFM-B*-Spinanordnungen in SnFe₃N nur Näherungen für den entarteten Grundzustand sind, führen sie zu ähnlichen Bindungssituationen und scheinen somit dem frustrierten Spinsystem sehr nahe zu kommen, in dem beide Wechselwirkungen existieren. Die Bindungsanalyse belegt, dass sich durch die Substitution in Sn_{*x*}Fe_{4–*x*}N die Bindun-

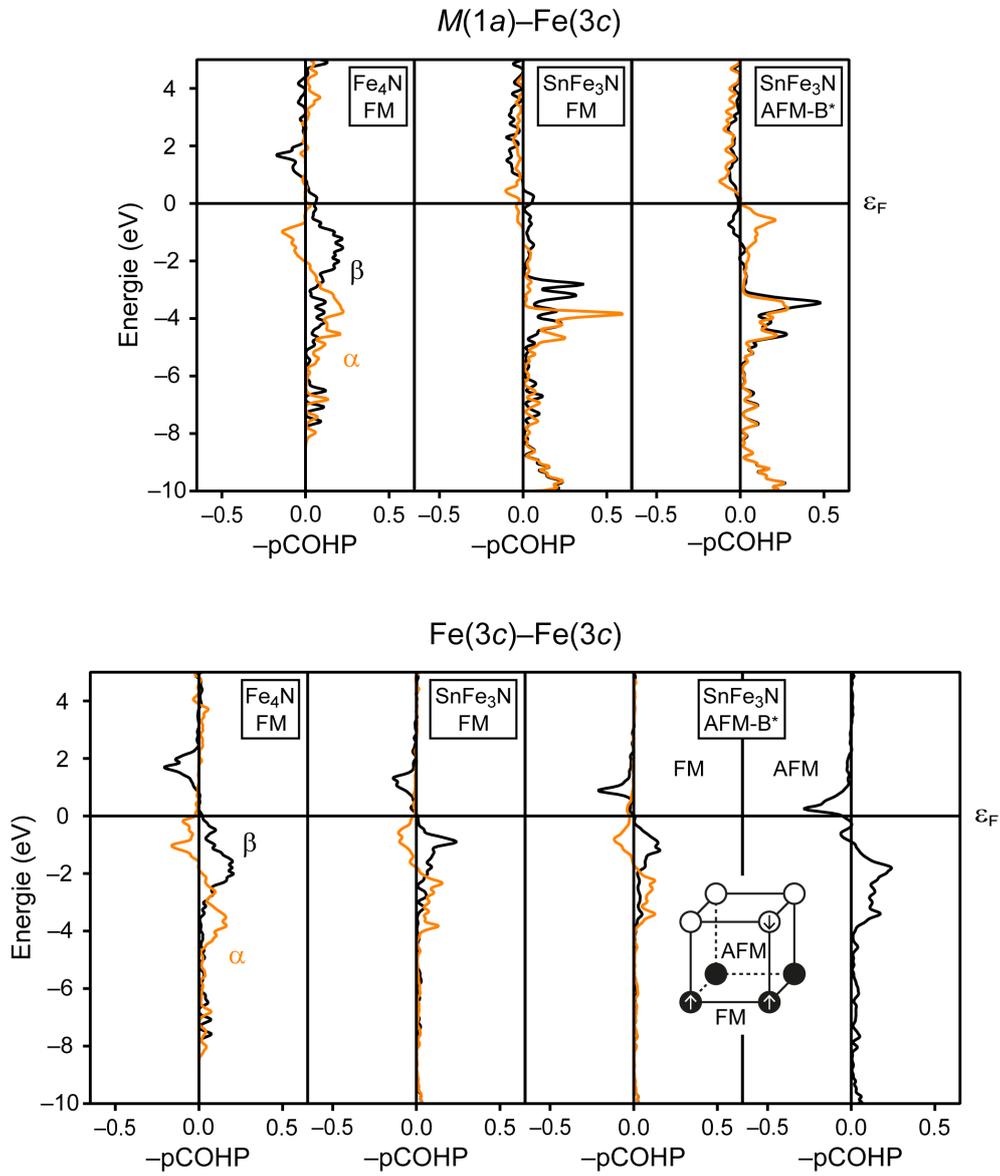


Abbildung 3.15: Projizierte COHP (pCOHP) für ausgewählte Bindungen in ferromagnetischem γ' - Fe_4N , ferromagnetischem $SnFe_3N$ und antiferromagnetischem $SnFe_3N$ (B*-Typ) basierend auf LOBSTER-Rechnungen. Die bindenden Zustände befinden sich rechts und die antibindenden Zustände links.

gen der Atome auf den $1a$ - und $3c$ -Positionen signifikant verändern, die qualitativen Merkmale aber bestehen bleiben und somit für die gesamte Mischungsreihe gelten.

Abschließend soll die Bedingung (II) des Stoner-Kriteriums für itineranten Ferromagnetismus untersucht werden: die Anwesenheit starker Austauschwechselwirkungen. M. Meinert bestimmte 2016 die Fe–Fe-Austauschwechselwirkungen in γ' -Fe₄N [128] und kam zu dem Ergebnis, dass innerhalb einer Elementarzelle direkte Wechselwirkungen dominieren und dass für größere Abstände RKKY-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen. Beim Aufsummieren aller Wechselwirkungen überwiegt die FM-Kopplung. Die Fe($1a$)–Fe($3c$)-Wechselwirkung – eine starke chemische Bindung – weist zum Beispiel die stärkste Austauschwechselwirkung auf und ist ferromagnetisch. Wenn nun nichtmagnetische Sn-Atome anstatt der Fe-Atome auf der $1a$ -Wyckoff-Position sitzen, werden diese stärksten Austauschwechselwirkungen aufgelöst, so dass das Stoner-Kriterium nicht länger erfüllt ist.

Die Studie kam zu einem weiteren bemerkenswerten Ergebnis: Nicht alle Wechselwirkungen in γ' -Fe₄N sind von ferromagnetischer Natur [128]. Wird die Struktur gedanklich in vier primitive Fe-Untergitter geteilt (eins für Fe($1a$)-Atome und drei für Fe($3c$)-Atome – ganz ähnlich zu Abb. 3.11b), dann summieren sich die Wechselwirkungen im gleichen $3c$ -Untergitter stark antiferromagnetisch auf, während sie zwischen unterschiedlichen $3c$ -Untergittern moderat ferromagnetisch sind. Werden diese Erkenntnisse auf das Spinglas Sn_{0,9}Fe_{3,1}N übertragen, in dem die meisten Fe($1a$)-Atome durch nichtmagnetische Sn-Atome substituiert sind, so koppeln die verbleibenden Fe($3c$)-Atome ferromagnetisch *und* antiferromagnetisch, was offensichtlich in keiner geordneten Spinausrichtung resultiert. Die wenigen Fe($1a$)-Atome haben einen starken direkten Austausch mit den Fe($3c$)-Atomen und bilden beispielsweise ferromagnetische Fe₁₃-Cluster, die sich auch in der leicht positiven Curie–Weiss-Temperatur widerspiegeln. Die Fe($1a$)-Atome induzieren zusätzlich jeweils eine oszillierende RKKY-Polarisierung, und unterstützen, da sie statistisch verteilt sind, die langreichweitige Orientierungslosigkeit der Fe($3c$)-Spins. Das experimentell gefundene Spinglasverhalten in Sn_{0,9}Fe_{3,1}N kann also unter Bezugnahme auf die theoretischen Ergebnisse von M. Meinert erklärt werden.

Kapitel 4

Germaniumeisennitride

Aufbauend auf den Ergebnissen zu $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ wird in diesem Kapitel der Einfluss von Germanium, dem leichteren Homologen des Zinns, auf die Struktur und den Magnetismus von γ' - Fe_4N untersucht.

Die Mischungsreihe $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ ist nicht unbekannt. Sie wurde erstmals 1962 von H. H. Stadelmaier und A. C. Fraker beschrieben [38]. Das ternäre Nitrid wurde aus intermetallischen Fe–Ge-Verbindungen über die klassische NH_3/H_2 -Ammonolyse-reaktion bei 600°C synthetisiert. Die Autoren berichten von zwei strukturellen Besonderheiten, durch die sich $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ von der $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ -Familie abhebt: Erstens erwähnen sie neben der Antiperowskitstruktur eine tetragonal verzerrte Struktur bei einem hohen Ge-Anteil. Darüber hinaus weisen die Nitride ein gewisses Stickstoffdefizit auf; die Mischungsreihe wird deshalb als $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ formuliert. 1968 wurde die tetragonale Struktur von H. Boller als aufgefüllter U_3Si -Typ in der Raumgruppe $I4/mcm$ beschrieben [41]. Das Nitrid mit der Zusammensetzung $\text{GeFe}_3\text{N}_{0.51}$ hat die Gitterparameter $a = 5.231 \text{ \AA}$ und $c = 7.658 \text{ \AA}$ ($c/a = 1.464$).

Erst ein Vierteljahrhundert später wurde das vollständig geordnete GeFe_3N_y von Y. Xu *et al.* wieder aufgegriffen und dessen magnetische Eigenschaften bestimmt [42]. Abhängig vom Stickstoffgehalt fanden die Autoren entweder das kubische Nitrid mit einem ferromagnetischen Grundzustand oder das tetragonale Nitrid mit antiferromagnetischen Eigenschaften und einer Néel-Temperatur von 80 K. Die Erfahrungen mit $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ zeigen, dass eine frustrierte Spinordnung leicht als AFM fehlinterpretiert werden kann, und so sollen die magnetischen Eigenschaften des germaniumreichen Eisennitrids erneut betrachtet werden.

Dafür werden die Nitride $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ über die zweistufige Ammonolyse-reaktion synthetisiert und ihre Struktur und Zusammensetzung, ihre Stabilität und letztendlich auch ihre magnetischen Eigenschaften für den *gesamten* Zusammensetzungsbe-

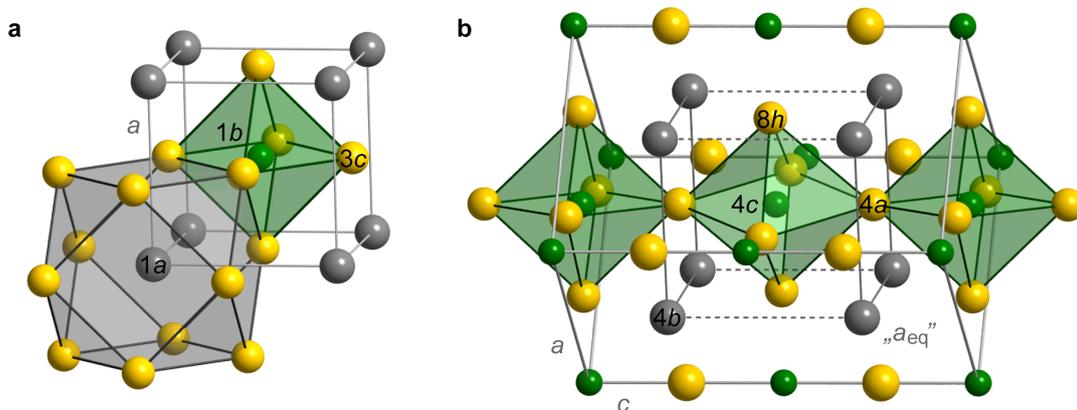


Abbildung 4.1: **a** Kubische ($Pm\bar{3}m$) und **b** tetragonal verzerrte ($I4/mcm$) Struktur der Mischungsreihe $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$. Die grünen Stickstoffatome (Wyckoff-Position $1b$ oder $4c$) sind oktaedrisch von gelben Eisenatomen ($3c$ oder $4a/8h$) umgeben. Laut Literatur erfolgt die Eisensubstitution durch Germaniumatome auf $1a$ oder $4b$ [41]. Aufgrund des Stickstoffdefizits sind $1b$ oder $4c$ nur teilbesetzt.

reich untersucht. DFT-Rechnungen werden vielfältig genutzt, um die Experimente zu leiten und die Ergebnisse zu validieren.

4.1 Kubische und tetragonale Struktur

Die Nitride $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ kristallisieren in einer kubischen Antiperowskitstruktur in Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ oder einer tetragonalen Struktur in Raumgruppe $I4/mcm$ [41, 42]. Letztere wird nur beobachtet, wenn sie germaniumreich sind. Die Verwandtschaft beider Strukturen ist in Abbildung 4.1 durch die Ge-Quader hervorgehoben. Die Mitte der Quader wird von einem N-Atom (partiell) besetzt, das wiederum von Fe-Atomen oktaedrisch umgeben ist. Diese Oktaeder sind in der tetragonalen Struktur gegeneinander verdreht.

In der kubischen Struktur sind die Ge–Ge-Abstände in alle Raumrichtungen gleich lang und entsprechen dem Gitterparameter a . Dagegen werden in der tetragonalen Struktur kurze (in der ab -Ebene) und lange (entlang der c -Achse) Ge–Ge-Abstände unterschieden. Um beide Strukturen in der späteren Diskussion besser vergleichen zu können, wird ein äquivalenter Parameter a_{eq} eingeführt, der den mittleren Ge–Ge-Abstand im tetragonalen Fall beschreibt.

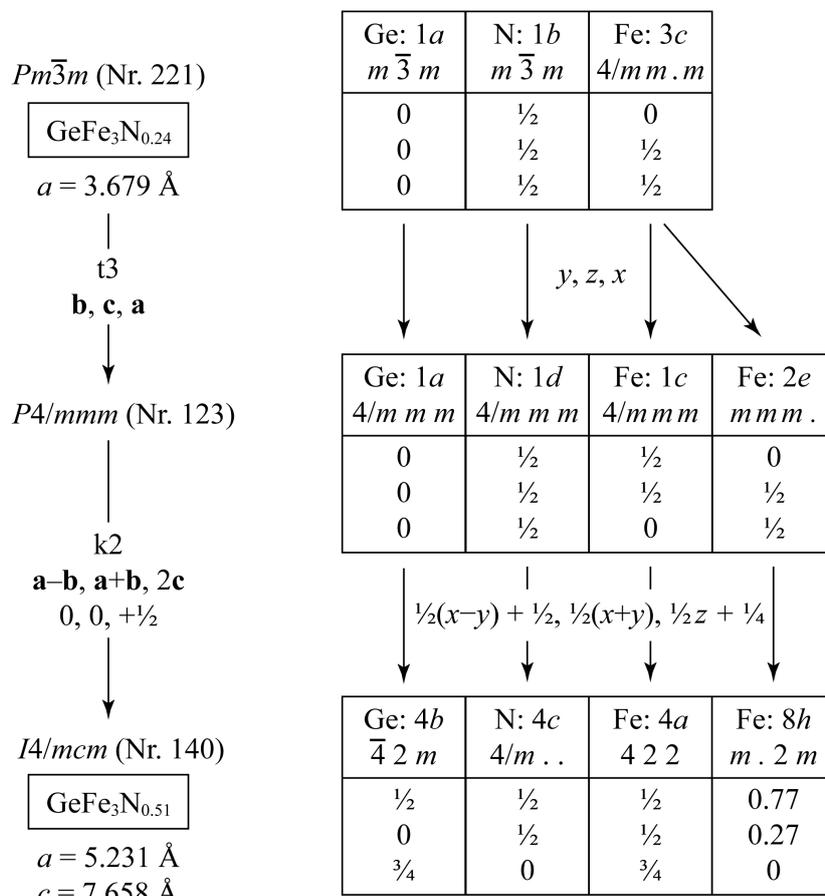


Abbildung 4.2: Bärnighausen-Stammbaum für die Symmetrieverwandtschaft von kubischem und tetragonalem Germaniumeisennitrid. Experimentelle Zusammensetzungs- und Strukturdaten sind [41] und [42] entnommen.

Der Übergang von der kubischen in die tetragonale Struktur kann mit einem Bärnighausen-Stammbaum als zweistufiger Symmetrieabbau dargestellt werden (Abb. 4.2). Der erste Schritt ist eine *translationengleiche* Reduktion vom Index 3 in die Raumgruppe $P4/mmm$; dabei geht die kubische Symmetrie verloren. Es schließt sich ein Abstieg in die *klassengleiche* Raumgruppe $I4/mcm$ an, bei dem die Translationssymmetrie durch die Vergrößerung der Elementarzelle reduziert wird ($k2$) und die Fe-Atome auf $8h$ in der ab -Ebene verdrehen können.

Die Stabilität von GeFe_3N (mit $y := 1$) in beiden Strukturen kann mit DFT-Rechnungen beurteilt werden. Die am absoluten Nullpunkt berechneten Energieunterschiede sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Dabei wird auch wieder die Frage berührt, auf

Tabelle 4.1: Gesamtenergiedifferenzen ΔE pro Formeleinheit für verschiedene Atomanordnungen auf den Wyckoff-Positionen $1a$ und $3c$ (in kubischer Nomenklatur) und die dazugehörigen Gitterparameter a oder der äquivalente Parameter a_{eq} . ΔE ist relativ zum stabilen tetragonalen GeFe_3N mit der geordneten Besetzung $^{1a}(\text{Ge})^{3c}(\text{Fe}_3)^{1b}(\text{N})$.^{a)}

Atomanordnung in kubischer Nomenklatur	Kubisches GeFe_3N		Tetragonales GeFe_3N	
	ΔE (kJ mol ⁻¹)	a (Å)	ΔE (kJ mol ⁻¹)	a (Å)
$^{1a}(\text{Ge})^{3c}(\text{Fe}_3)^{1b}(\text{N})$	+28	3.83	0	3.75
$^{1a}(\text{Ge}_{1/4}\text{Fe}_{3/4})^{3c}(\text{Ge}_{3/4}\text{Fe}_{9/4})^{1b}(\text{N})$	+138	3.97	+97	3.92
$^{1a}(\text{Fe})^{3c}(\text{GeFe}_2)^{1b}(\text{N})$	+171	3.96	+122	3.89

^{a)} Basierend auf spinpolarisierten (ferromagnetischen) DFT-Rechnungen.

welcher Wyckoff-Position die Fe-Substitution durch Ge-Atome erfolgt (in kubischer Nomenklatur: $1a$ und/oder $3c$). Die DFT ist hierbei leistungsfähiger als verschiedene empirische Ansätze, die zum Beispiel die Affinität zum zentralen N-Atom diskutieren oder die Atomgrößen vergleichen: Sowohl Fe als auch Ge gehen mit Stickstoff deutlich kovalente Bindungen ein; und der *metallische* Radius von Ge ist größer als der von Fe ($r_M(\text{Ge}) = 1.37 \text{ \AA}$, $r_M(\text{Fe}) = 1.26 \text{ \AA}$ [108]), während der *kovalente* Radius kleiner ist ($r_{\text{kov}}(\text{Ge}) = 1.20 \text{ \AA}$, $r_{\text{kov}}(\text{Fe, l.s.}) = 1.32 \text{ \AA}$ [109]).

Die berechneten Energiedifferenzen (Tab. 4.1) liefern da ein eindeutiges Ergebnis, und zwar, dass die Ge-Atome ausschließlich auf der größeren $1a$ -Position sitzen. Diese Anordnung ist um 97 oder 110 kJ mol⁻¹ klar gegenüber der statistischen Verteilung begünstigt. In den Rechnungen ist das tetragonale GeFe_3N außerdem um deutliche 28 kJ mol⁻¹ stabiler als das kubische – dies passt natürlich sehr gut zu den bisherigen experimentellen Ergebnissen für $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ [38, 41, 42]. Kubisches γ' - Fe_4N und tetragonales GeFe_3N_y gehören nun als untere und obere Grenze der gleichen Mischungsreihe $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ an, und die Experimente müssen zeigen, ab welcher Zusammensetzung der Strukturübergang auftritt.

Neben den Energieunterschieden können auch die elektronische Struktur und die chemische Bindung beider GeFe_3N -Modifikationen verglichen werden. Die Abbildung 4.3 visualisiert die aus LOBSTER erhaltenen atomprojizierten Zustandsdichten und pCOHP-Kurven. Da die Strukturen eng verwandt sind, unterscheiden sie sich nur geringfügig in ihren Zustandsdichten. Der Beitrag am Fermi-Niveau geht vor allem auf die Fe- $3d$ -Elektronen zurück und verdeutlicht den metallischen Charakter

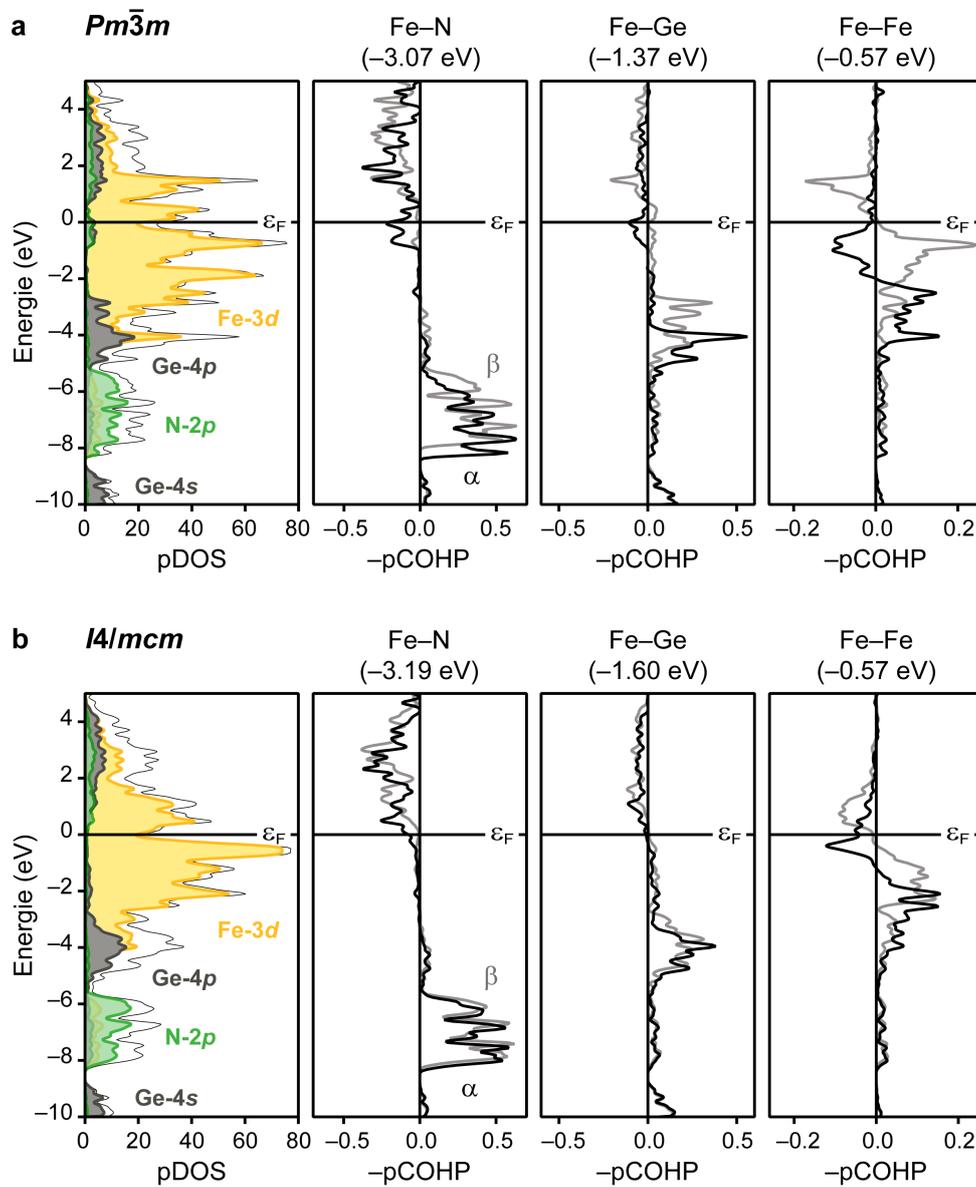


Abbildung 4.3: Atomprojizierte Zustandsdichten (pDOS) von GeFe_3N mit ferromagnetischer Ordnung in den Raumgruppen **a** $Pm\bar{3}m$ ($a = 3.83 \text{ \AA}$) und **b** $I4/mcm$ ($a_{\text{eq}} = 3.75 \text{ \AA}$) sowie projizierte COHPs (pCOHP) und IpCOHP-Werte für ausgewählte Bindungen. In tetragonalem GeFe_3N sind die pCOHP-Kurven über kurze und lange Bindungen gleicher Atompaare gemittelt.

der Nitride. In kubischem GeFe_3N ist an der Fermi-Kante eine geringe Beimischung von Ge-4s, 4p- und N-2p-Orbitalen zu erkennen, die in der tetragonalen Phase kaum vorhanden ist. Die Valenzelektronen von Ge und N tragen in beiden Strukturen hauptsächlich zu den tiefliegenden Zuständen zwischen -10 eV und -2 eV bei.

Aussagekräftiger ist eine Bindungsanalyse. Qualitativ ähneln sich die pCOHP-Kurven von GeFe_3N in beiden Strukturen. Auch das zuvor vorgestellte SnFe_3N weist eine vergleichbare Bindungssituation auf (siehe Abschn. 3.7), was die chemische Verwandtschaft unterstreicht. In kubischem GeFe_3N werden für die wichtigsten Bindungen (Fe–N, Fe–Ge und Fe–Fe) unterhalb des Fermi-Niveaus antibindende Zustände besetzt, die die Struktur destabilisieren. Für tetragonales GeFe_3N wurden die bindungsanalytischen Kurven über kurze und lange Bindungen gleicher Atompaare gemittelt, um einen besseren Vergleich mit der kubischen Struktur zu ermöglichen. Für die stärkste chemische Bindung, die Fe–N-Bindung, sind die antibindenden Zustände reduziert, was in einer um 4 % stärkeren Bindung als in kubischem GeFe_3N bei etwa gleicher Bindungslänge resultiert (kubisch: 1.92 Å; tetragonal: 1.91 Å). Am meisten profitiert jedoch die Fe–Ge-Bindung vom Strukturübergang. Unterhalb des Fermi-Niveaus sind nun keine antibindenden Zustände besetzt, so dass die Bindung sogar um 17 % verstärkt wird. Keine großen Bindungsunterschiede sind dahingegen für die Fe–Fe-Kontakte zu erkennen, wenn die Fe-Atome von ihren Positionen auf den Flächenmitten ausgelenkt werden. Tetragonales GeFe_3N hat insgesamt also eine deutlich stabilisierte Bindungssituation, was den Strukturübergang erklären kann.

Abschließend soll noch die dynamische Stabilität betrachtet werden. Die phononischen Zustandsdichten wurden aus der Simulation der Gitterschwingungen mit dem Programm PHONOPY erhalten und sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Für kubisches und tetragonales GeFe_3N (mit $y := 1$) werden *imaginäre* Schwingungsmoden beobachtet, so dass beide Modifikationen bei 0 K dynamisch *instabil* sind. Die größten imaginären Wellenzahlen liegen in beiden Fällen am Γ -Punkt der Brillouin-Zone, und die zugehörigen Eigenvektoren entsprechen Schwingungen der Fe-Atome in alle Raumrichtungen. Möglicherweise hat $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ deshalb ein Stickstoffdefizit – SnFe_3N mit vollbesetzter N-Position ist nämlich dynamisch stabil.

Es soll kurz ergänzt werden, dass die Modulation der Strukturen mit den Eigenvektoren ihrer imaginären Moden für tetragonales GeFe_3N wieder zur gleichen Struktur führte. Kubisches GeFe_3N relaxierte dahingegen nach der Atomauslenkung in eine andere tetragonale Struktur (Raumgruppe $P\bar{4}m2$). Trotz vollbesetzter N-Position

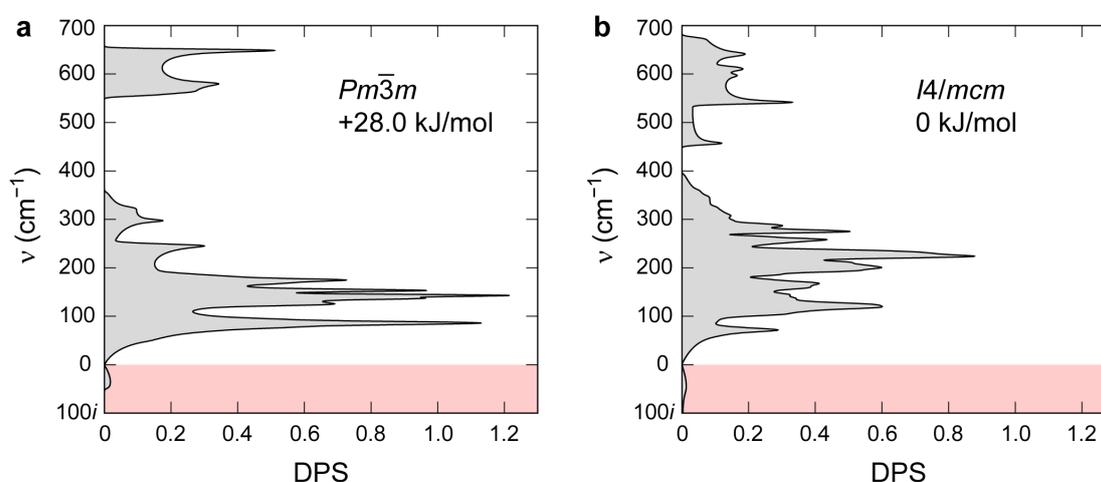


Abbildung 4.4: Phononische Zustandsdichten (DPS, *Density of Phonon States*) von GeFe_3N in den Raumgruppen **a** $Pm\bar{3}m$ und **b** $I4/mcm$.

weist diese Struktur keine imaginären Schwingungsmoden auf und ist entsprechend dynamisch stabil (siehe Anh. F.3). Diese Modifikation ist jedoch um 24.1 kJ mol^{-1} ungünstiger als $I4/mcm$ - GeFe_3N und sollte im Experiment nicht entstehen; sie wurde noch nie beobachtet.

4.2 Zweistufige Ammonolysereaktion

Die Stabilität von $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ gegenüber üblichen Konkurrenzphasen wurde in Abschnitt 2.2 bereits festgestellt, und so konnte die gesamte Mischungsreihe ($0 \leq x \leq 0.97$) über die zweistufige Ammonolysereaktion als einphasige Pulver dargestellt werden, ohne vom allgemeinen Syntheseprofil (siehe Abb. 2.2a) abzuweichen. Die gemörserten Edukte, Eisen(III)-oxid und Germanium(IV)-oxid, wurden in einem sehr kurzen Hochtemperaturschritt ($1150 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 min) und einer anschließenden Nitridierung ($500\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 h) umgesetzt. Zwischen den Schritten wurde eine schnelle, lineare Abkühlrate von 17.3 K min^{-1} gewählt, um den Verlust von Germanium im NH_3/H_2 -Gasstrom zu verhindern. Die Abkühlung nach der Nitridierung auf Zimmertemperatur erfolgte mit einer Rate von 30 K min^{-1} . Die gesamte Reaktion fand in einem kontinuierlichen NH_3/H_2 -Strom von $14 \text{ mL}_n \text{ min}^{-1}$ mit einem 1 : 1-Verhältnis der Gase statt. Die beste Kristallinität der Pulver konnte bei Nitridiertemperaturen

von 650 °C und 700 °C erreicht werden, so dass in der weiteren Charakterisierung nur diese Proben berücksichtigt werden.

4.2.1 Homogenität und Morphologie

Die REM-Aufnahme in Abbildung 4.5 zeigt ein bei 700 °C synthetisiertes $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ mit der Einwaage $x_1 = 1.00$. Die Oberfläche weist eine hohe Porosität auf, die für die gesamte Probe charakteristisch ist. Die Elemente Ge, Fe und N sind gleichmäßig verteilt, und Oxidverunreinigungen wurden nicht beobachtet. Die mittlere Zusammensetzung, die an mehreren Stellen bestimmt wurde, beträgt $\text{Ge}_{0.89(10)}\text{Fe}_{3.11(10)}\text{N}_y$ und zeugt von einer leichten Ge-Verarmung im Analysebereich der EDX-Methode von wenigen Mikrometern Eindringtiefe. Die synthetisierten Germaniumeisennitride sind aber auf jeden Fall von homogener Qualität, so dass Struktur und Eigenschaften im Folgenden beschrieben werden.

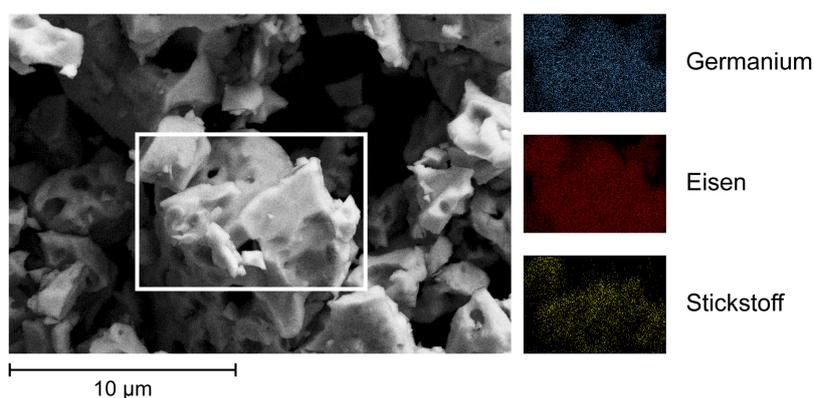


Abbildung 4.5: REM-Aufnahme von GeFe_3N_y und Projektion der Elementverteilung auf den ausgewählten Bildbereich.

4.3 Struktur und Zusammensetzung

Die Struktur und Zusammensetzung von $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ wurde aus Röntgenpulverdiffraktogrammen durch Rietveldbestimmungen analysiert. Die Qualität der einphasigen Proben wird beispielhaft anhand der XRD-Daten für vier verschiedene Zusammensetzungen $0 \leq x \leq 0.97$ in Abbildung 4.6 demonstriert. Die kubische Struktur wird in nahezu allen $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ -Verbindungen beobachtet. Mit steigendem Ge-Gehalt

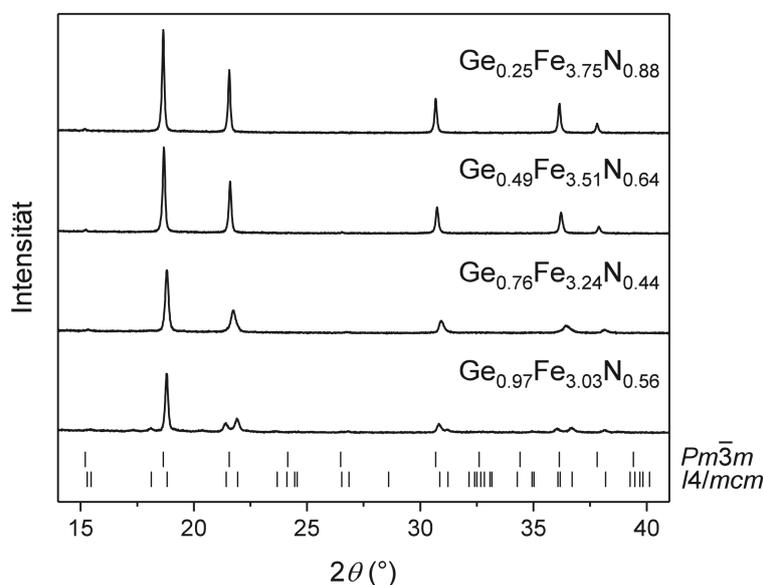


Abbildung 4.6: Ausschnitt aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen von $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ (synthetisiert bei einer Nitridiertemperatur von $700\text{ }^\circ\text{C}$), gemessen mit $\text{Mo } K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

verschieben sich die Reflexe zu höheren 2θ -Werten infolge einer Verkleinerung der Elementarzelle und werden breiter durch eine abnehmende Kristallinität. Weitere dazwischenliegende Zusammensetzung werden hier aus Platzgründen nicht dargestellt, wurden aber ebenfalls im Detail untersucht. Eine Aufspaltung der Reflexe durch den Übergang in die tetragonale Struktur wurde *nur* für $x = 0.97$ beobachtet.

Die Rietveldverfeinerungen waren nur dann erfolgreich, wenn die Ge-Atome auf der kubischen Eckposition (1a) oder der entsprechenden tetragonalen Position (4b) berücksichtigt wurden. Somit deuten neben den theoretischen Betrachtungen (siehe Abschn. 4.1) auch die experimentellen Ergebnisse auf diese Position. Die aus den Verfeinerungen erhaltenen Gitterparameter und Besetzungsparameter sind in Anhang E.3 zusammengestellt. Die verfeinerten Besetzungsparameter für Fe und Ge stimmen sehr gut mit den eingewogenen Metallverhältnissen überein, so dass ein signifikanter Metallverlust während der Reaktion ausgeschlossen werden kann und die im EDX beobachtete Ge-Verarmung als oberflächennahes Phänomen zu betrachten ist.

In den Diffraktogrammen sind keine Überstrukturreflexe durch geordnete N-Leerstellen erkennbar. Doch wie groß ist das N-Defizit? Da der Besetzungsfaktor für das leichte Element nicht exakt aus den Röntgendaten bestimmt werden kann, wurde der

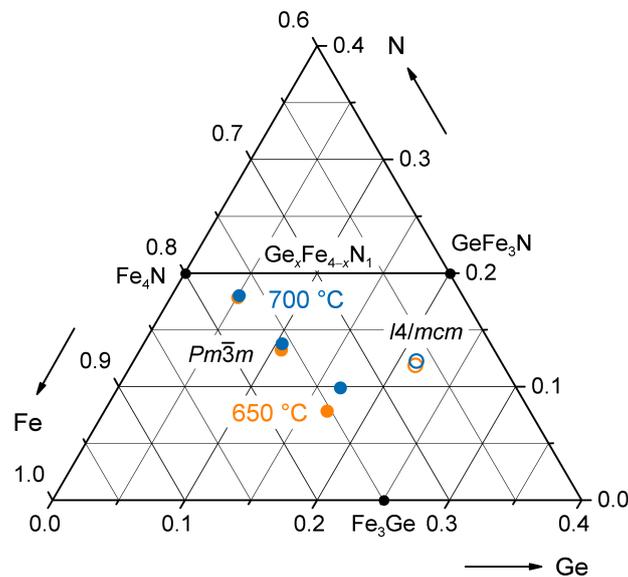


Abbildung 4.7: Ausschnitt aus dem Fe–Ge–N-Phasendiagramm mit Verbindungen $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$, die bei Nitridiertemperaturen von 650 °C und 700 °C synthetisiert wurden. Die Zusammensetzungen und Strukturparameter der acht Verbindungen sind in Anhang E.3 aufgelistet.

N-Gehalt gravimetrisch im Mittel mehrerer identischer Reaktionen ermittelt. Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt, weil es auch für die Synthese von γ' - Fe_4N , das nur eine sehr schmale Phasenbreite bezüglich des N-Gehaltes hat [18, 19], zufriedenstellende Ergebnisse lieferte und weil festgestellt wurde, dass das Metallverhältnis während der Reaktion konstant bleibt. Der N-Gehalt von vier verschiedenen Nitriden, die jeweils bei 650 °C und 700 °C synthetisiert wurden, ist im ternären Phasendiagramm in Abbildung 4.7 illustriert. Der N-Gehalt variiert zwischen 88 % und 34 %. Für die kubischen Nitride nimmt er mit zunehmender Ge-Konzentration entlang einer Kurve vom binären γ' - Fe_4N zum intermetallischen Fe_3Ge ab [38]; bei tetragonaler Verzerrung der Struktur für die germaniumreichsten Nitride steigt er wieder deutlich an. Die experimentellen Werte zeigen außerdem, dass die höhere Nitridiertemperatur von 700 °C zu einem höheren N-Gehalt bei ansonsten gleichen Bedingungen führt.

Die strukturellen Parameter für $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$, die bei 700 °C und 650 °C synthetisiert wurden, sind in Abbildung 4.8a entweder als kubischer Gitterparameter a oder im tetragonalen Fall als äquivalenter Parameter a_{eq} aufgetragen und nehmen linear für die gesamte Mischungsreihe ab. Auch für die germaniumreichen tetragonalen

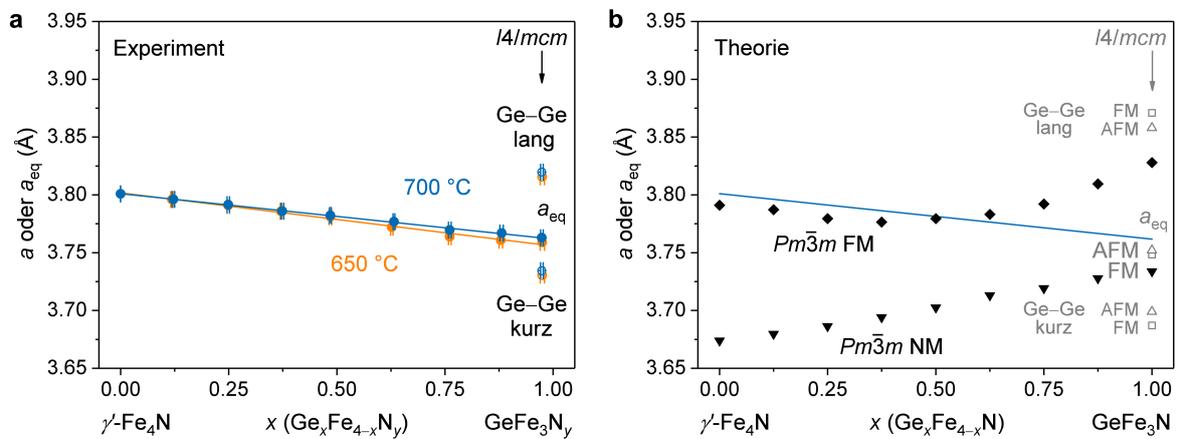


Abbildung 4.8: **a** Trend der experimentellen kubischen Gitterparameter a und der tetragonalen a_{eq} -Werte als Funktion der verfeinerten Zusammensetzung $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$, synthetisiert bei Nitridiertemperaturen von $650\text{ }^\circ\text{C}$ und $700\text{ }^\circ\text{C}$. Die Fehlerbalken kennzeichnen den Besetzungsfehler auf der Wyckoff-Position $1a$ ($Pm\bar{3}m$) oder $4b$ ($I4/mcm$). **b** Theoretische Gitterparameter im Vergleich für kubische Nitride GeFe_3N basierend auf einem FM- und einem NM-Modell. Für tetragonal verzerrtes GeFe_3N sind a_{eq} -Werte eines FM- und eines AFM-Modells aufgetragen.

Nitride mit einem deutlich höheren N-Gehalt passen die a_{eq} -Werte perfekt auf die jeweilige Gerade und folgen somit streng der Vegardschen Regel. Die Nitride, die bei niedrigerer Nitridiertemperatur synthetisiert wurden und somit einen geringeren N-Gehalt haben, resultieren in leicht kleineren Elementarzellen. Verglichen mit γ' - Fe_4N nimmt das Elementarzellvolumen um 3.0% ($700\text{ }^\circ\text{C}$) bzw. 3.3% ($650\text{ }^\circ\text{C}$) ab. Die Volumenabnahme kann unter Berücksichtigung des kleineren kovalenten Radius von Ge gegenüber Fe verstanden werden und betont die Bedeutung der kovalenten Bindungssituationen in der Mischungsreihe (siehe Abschn. 4.1). Die tetragonalen Gitterparameter von $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ ($700\text{ }^\circ\text{C}$) und $\text{Ge}_{0.98}\text{Fe}_{3.02}\text{N}_{0.54}$ ($650\text{ }^\circ\text{C}$) betragen $a = 5.2814(7)\text{ \AA}$, $c = 7.6394(10)\text{ \AA}$ und $a = 5.2759(7)\text{ \AA}$, $c = 7.6311(10)\text{ \AA}$ (jeweils $c/a = 1.446$) und stimmen mit den Literaturwerten überein [38, 41, 42].

Für den Vergleich der experimentellen Strukturdaten mit theoretischen Gitterparametern wurden verschiedene magnetische Grundzustände (FM, AFM, NM) berücksichtigt und entweder die kubische Symmetrie der Elementarzelle erhalten oder eine tetragonale Verzerrung der Fe-Atome zugelassen. Zur Minimierung des Rechenaufwandes war die N-Position in den theoretischen Superzellen stets vollbesetzt; der Einfluss des N-Gehaltes auf den Gitterparameter wird jedoch als gering gegenüber

dem tatsächlichen magnetischen Grundzustand angesehen. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 4.8b dargestellt.

Für ein kubisches FM-Modell reproduziert der Gitterparameter a nicht das komplette Vegardsche Verhalten der experimentellen Daten, aber er beschreibt sehr gut die Verkleinerung der Elementarzelle bis $\text{Ge}_{0.375}\text{Fe}_{3.625}\text{N}$, vor allem, wenn die typische Unterschätzung von Bindungslängen in ternären Eisennitriden durch die gewählte DFT-Parametrisierung (GGA) berücksichtigt wird. Für höhere Substitutionen steigt der Gitterparameter a signifikant an und weicht vom experimentell abfallenden Trend ab. Ein ähnlicher nicht-linearer Verlauf – Verringerung und anschließende Expansion des Volumens – wurde tatsächlich in $\text{Ga}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ berechnet und *beobachtet*, und wurde als *magnetischer Effekt* auf die Kristallstruktur interpretiert [21].

Für die höchsten Substitutionsgrade ist das kubische FM-Modell also eine unzureichende Beschreibung, und so wurden tetragonal verzerrte FM- und AFM-Superzellen für GeFe_3N berechnet. Beide Modelle ergeben ähnlich kurze und lange Ge–Ge-Abstände, die die experimentelle Aufspaltung leicht überschätzen. Im Mittel gesehen (a_{eq}) reproduzieren beide tetragonalen Modelle aber sehr gut das experimentelle Ergebnis. Das energetisch günstigere tetragonale Modell für GeFe_3N gelangt somit auch zu einer besseren strukturellen Beschreibung als das kubische Modell (vgl. Abschn. 4.1).

Die Phasen mit mittlerem Substitutionsgrad zeigen im Experiment eine lineare Abnahme des Gitterparameters a , die nicht durch ein einziges theoretisches Modell beschrieben werden kann, sondern eher als Übergang von einer kubischen FM-Elementarzelle zu einer tetragonalen Zelle mit FM- und/oder AFM-Wechselwirkungen zu verstehen ist. Es ist durchaus denkbar, dass der Übergang in die tetragonale Phase allmählich erfolgt, also bei geringer Substitution beginnt, dann zur Verbreiterung der Reflexe im XRD führt und dabei Änderungen im magnetischen Austausch der Fe-Spins hervorruft.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass auch ein kubisches NM-Modell in Betracht gezogen wurde, das die experimentellen Ergebnisse aber nicht widerspiegelt: Die Berechnungen ergaben viel zu kleine Gitterparameter und eine lineare Expansion der Elementarzelle von 3.67 Å für γ' - Fe_4N bis 3.74 Å für GeFe_3N .

4.4 Hochtemperaturverhalten von $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$

Ternäre Eisennitride verlieren bei hohen Temperaturen oft Stickstoff und zersetzen sich in binäre Metall–Eisen-Legierungen oder zerfallen wie das kubische γ' - Fe_4N in ε - $\text{Fe}_3\text{N}_{1+x}$ [18, 20]. An dieser Stelle soll das Hochtemperaturverhalten von $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$, das bereits ein N-Defizit aufweist, durch Röntgenbeugung und eine thermische Analyse untersucht werden.

4.4.1 Hochtemperatur-Diffraktion und thermische Analyse

Die Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramme in Abbildung 4.9a lassen einen Phasenübergang zweiter Ordnung zwischen 560 °C und 640 °C von tetragonalem $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ zu einer kubisch primitiven Zelle erkennen. Die strukturellen Parameter, wie die Ge–Ge-Abstände und das Volumen pro Formeleinheit V_{FE} , wurden aus den (202)-, (004)- und (220)-Reflexen abgeleitet und sind in Abbildung 4.9b in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Bis 480 °C vergrößern sich die Ge–Ge-Abstände und das Volumen der tetragonalen Phase linear. Die entsprechenden linearen thermischen Expansionskoeffizienten α für die verschiedenen Raumrichtungen liegen bei $21\text{--}25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, wobei die Expansion in der ab -Ebene größer als entlang der c -Achse ist (Tab. 4.2). In Anbetracht dieser Werte ist $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ als hochexpansives Material ($\alpha > 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) einzuordnen [129]. Dagegen gehört γ' - Fe_4N mit einem Wert von $7.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [19] zur intermediären Gruppe ($2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \leq \alpha \leq 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [129]. Oberhalb von 480 °C verkürzt sich der kurze Ge–Ge-Abstand, der die Veränderungen in der ab -Ebene widerspiegelt, während der lange Ge–Ge-Abstand entlang c weiter expandiert. Bei 560 °C tauchen die Re-

Tabelle 4.2: Thermische Expansionskoeffizienten α im Temperaturbereich ohne signifikanten Stickstoffverlust bis 480 °C

Richtung	α (10^{-6} K^{-1})
kurzer Ge–Ge-Abstand	23.7(6)
tetragonale a -Achse	24.3(7)
langer Ge–Ge-Abstand	21.3(8)
tetragonale c -Achse	21.7(7)
abgeleitet aus V_{FE} (gemittelt)	22.5(4)

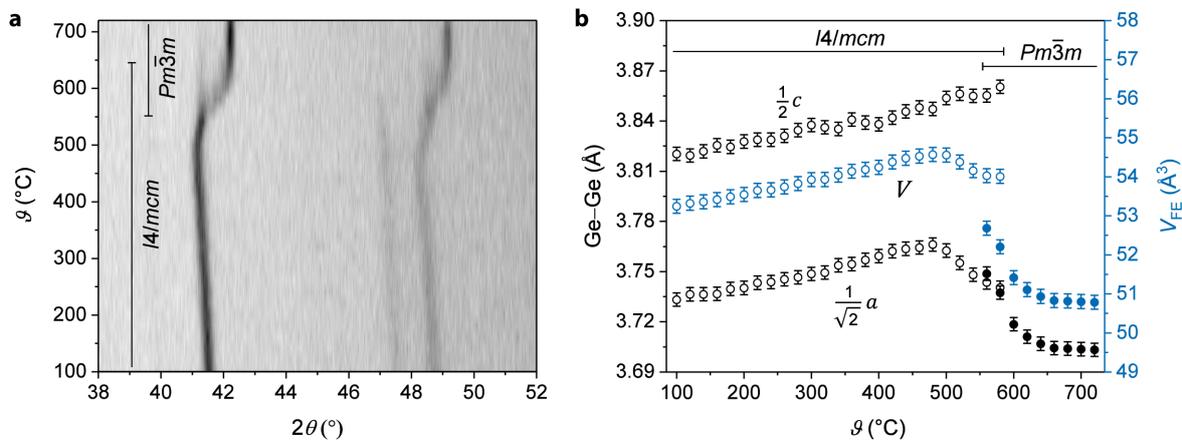


Abbildung 4.9: a Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramme ($\text{Cu } K_{\alpha 1}$ -Strahlung) von tetragonalem $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ mit einem Phasenübergang zweiter Ordnung zu einer kubisch primitiven Zelle. b Strukturparameter sind als Ge–Ge-Abstände und als Volumen pro Formeleinheit V_{FE} aufgetragen. Der kurze Ge–Ge-Abstand entspricht $1/\sqrt{2} a$ und der lange Ge–Ge-Abstand $1/2 c$.

flexe einer kubischen Phase neben denen der tetragonalen Phasen auf, und es wird ein stetiger struktureller Übergang für den kurzen Ge–Ge-Abstand beobachtet. Das Volumen der kubischen Phase sinkt bis 640 °C, der Temperatur, bei der der Phasenübergang beendet ist. Eine weitere thermische Expansion wurde nicht beobachtet.

Die Hochtemperatur-Diffraktionsdaten von $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ können so interpretiert werden, dass die Verkürzung des kurzen Ge–Ge-Abstandes ab 480 °C mit einem Stickstoffverlust einhergeht und es im Anschluss zu einer Umwandlung in die kubische Phase kommt. Stickstofffreies Fe_3Ge kristallisiert ebenfalls in Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (mit einem Phasenübergang in eine hexagonale Struktur bei 700 °C) [130]. Eine thermische Analyse kann diese Vermutungen überprüfen.

Die thermogravimetrische Messung von $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ (Anh. F.4) dokumentiert tatsächlich einen Masseverlust von 480 °C bis 640 °C, doch dieser beträgt nur 0.2 % und ist zu klein für einen signifikanten Stickstoffverlust, der die Verkürzung des kurzen Ge–Ge-Abstandes erklären würde. Ein größerer Masseverlust von 3.8 % tritt zwischen 640 °C und 970 °C auf und entspricht dem gesamten N-Gehalt der Probe. $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ zersetzt sich also nicht vor dem Phasenübergang, sondern wandelt sich erst zwischen 560 °C und 640 °C von der tetragonalen in die kubische Phase um, bevor es sich unter Stickstoffverlust ab 640 °C zersetzt. Darin mag auch der Grund

liegen, warum die Quarzglaskapillare für das Hochtemperatur-XRD bei 720 °C brach, so dass eine Untersuchung bei höheren Temperaturen nicht möglich war.

Es stellt sich nun die Frage, ob der beobachtete Phasenübergang auch über einen *ab-initio*-thermochemischen Ansatz modelliert werden kann.

4.4.2 Modellierung des Hochtemperatur-Phasenüberganges

Der Ausgangspunkt hierbei sind die bereits berechneten phononischen Zustandsdichten (siehe Abb. 4.4), aus denen mittels statistischer Thermodynamik gewünschte Zustandsgrößen extrahiert werden können. Die Herleitung ist an anderer Stelle im Detail vorgestellt [131].

Um die *temperaturabhängige* Stabilität zweier Modifikationen zu beurteilen, wird die Gibbs-Energie G betrachtet, die sich aus der Helmholtz-Energie F herleiten lässt.

$$G(p, T) = F(T, V) + pV \quad (4.1)$$

Da in diesem Abschnitt nun vor allem von Interesse ist, *ob* ein Phasenübergang bei hoher Temperatur aus thermodynamischer Sicht möglich erscheint, und nicht, bei welcher *exakten* Temperatur der Übergang erfolgt, genügt eine Betrachtung bei konstantem Volumen, und zwar dem Gleichgewichtsvolumen, über die Helmholtz-Energie $F(T)$. Dabei ist es zweckmäßig, die Energiedifferenz $\Delta F(T)$ beider Modifikationen zu betrachten und die bei 0 K stabile tetragonale Phase als Referenz zu nutzen

$$\Delta F(T) = F_{Pm\bar{3}m}(T) - F_{I4/mcm}(T) \quad (4.2)$$

Die Praxis erwies, dass sich $F(T)$ bereits recht gut als Summe der elektronischen Grundzustandsenergie E_0 und der bei konstantem Volumen erhaltenen freien Schwingungsenergie $F_{\text{ph}}(T)$ beschreiben lässt, da letztere den wichtigsten temperaturabhängigen Beitrag der Helmholtz-Energie darstellt [131].

$$F(T) \approx E_0 + F_{\text{ph}}(T) \quad (4.3)$$

Die elektronischen Grundzustandsenergien E_0 für tetragonales und kubisches GeFe₃N unterscheiden sich, wie zuvor berechnet, um den recht hohen Betrag von

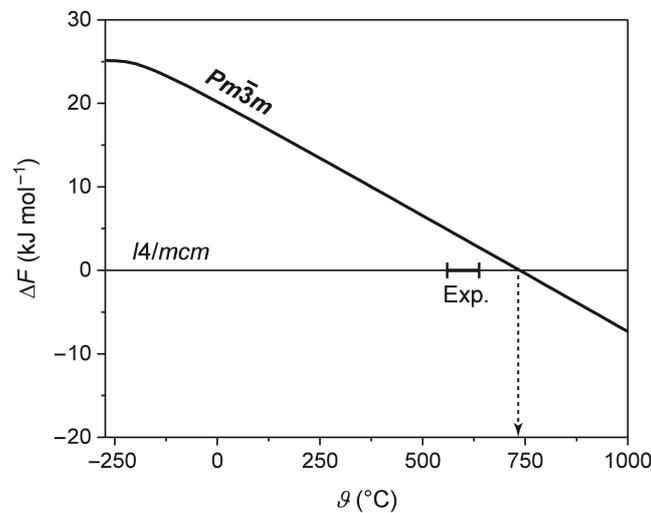


Abbildung 4.10: Differenz der Helmholtz-Energien $\Delta F(T)$ zwischen tetragonalem und kubischem GeFe_3N . Der Bereich des experimentell beobachteten Phasenüberganges ist markiert.

28 kJ mol^{-1} (siehe Abschn. 4.1). Die freien Schwingungsenergien $F_{\text{ph}}(T)$ wurden aus dem Programm PHONOPY erhalten. Es soll kurz darauf hingewiesen werden, dass imaginäre Schwingungsmoden, wie sie in beiden Modifikation bei 0 K auftreten, an sich bei der Erfassung von $F_{\text{ph}}(T)$ problematisch sind. Ihr Anteil an der gesamten phononischen Zustandsdichte ist aber nur minimal, so dass die Fehler sehr gering sind. Bei den Berechnungen wurde aus Rechenzeitgründen auch wieder eine Vollbesetzung der N-Positionen angenommen. Die thermodynamische Betrachtung ignoriert zudem natürlich auch kinetische Effekte und nimmt an, dass die Umwandlung ungehemmt abläuft.

Die berechnete ΔF -Kurve in Abbildung 4.10 veranschaulicht, dass tetragonales GeFe_3N zwar bei 0 K stabiler ist, aber ΔF mit zunehmender Temperatur schrumpft und bei hohen Temperaturen das kubische Nitrid die thermodynamisch stabile Modifikation ist. Die Berechnung bestätigt somit qualitativ das experimentelle Ergebnis, und auch die theoretische Übergangstemperatur von 735 °C ist, trotz aller Näherungen, in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Bereich von $560\text{--}640 \text{ °C}$. Der Fehler in der Temperatur entspricht dabei nur etwa 12 meV .

Die Stabilitätsbetrachtung von GeFe_3N -Modifikationen über $F(T)$ liefert tatsächlich die beste thermodynamische Beschreibung. Da beide Modifikationen große Kompressionsmoduln haben und entsprechend hart sind, verlaufen ihre Energie-

Volumen-Kurven sehr steil. Somit ist eine Volumenänderung im Vergleich zur Druckänderung gering und die Näherung $V = \text{konst.}$ absolut gerechtfertigt. Einer exakten Bestimmung von $G(p, T)$ steht außerdem im Wege, dass für Volumina, die nur wenig größer und kleiner als das Gleichgewichtsvolumen sind, sehr große Anteile imaginärer Schwingungsmoden berechnet werden.

4.5 Magnetische Eigenschaften

Die Untersuchungen zu $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ waren vor allem davon motiviert, die magnetischen Eigenschaften der gesamten Mischungsreihe zu bestimmen. In diesem Abschnitt wird mit DC- und AC-Magnetometrie sowie quantenchemischen Rechnungen der Einfluss des Substitutionsatoms Ge auf den Magnetismus untersucht und dabei insbesondere auf die germaniumreiche tetragonale Phase $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ eingegangen, für die von antiferromagnetischen Eigenschaften mit $T_N = 80 \text{ K}$ berichtet wurde [42].

4.5.1 DC-Magnetisierung von $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$

Mit einem SQUID-Magnetometer wurden die molaren DC-Suszeptibilitäten von vier verschiedenen $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ -Verbindungen im Temperaturbereich 2–400 K bei angelegten Magnetfeldern von $B_0 = 0.01 \text{ T}$ und $B_0 = 0.1 \text{ T}$ gemessen. Die FC- und ZFC-Kurven sind in Abbildung 4.11a–d dargestellt. Die Verläufe der molaren DC-Suszeptibilitäten beschreiben die Nitride mit geringem Substitutionsgrad als ferromagnetische Verbindungen mit sinkenden Curie-Temperaturen von oberhalb Zimmertemperatur bis etwa 160 K für $\text{Ge}_{0.76}\text{Fe}_{3.24}\text{N}_{0.44}$. Das Nitrid mit der höchsten Ge-Konzentration, $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$, weist ein ausgeprägtes Suszeptibilitätsmaximum bei tiefen Temperaturen auf (ca. 30–40 K). Die Substitution beeinflusst die magnetischen Eigenschaften der Mischungsreihe $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ kontinuierlich, so dass Nitride mit intermediären Zusammensetzungen dazwischenliegende T_C oder breite Suszeptibilitätsmaxima besitzen. Insofern gleichen die magnetischen Eigenschaften denen von $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$. Darüber hinaus sind auch in $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ die FC- und ZFC-Kurven durch eine Divergenz bei tiefen Temperaturen vor allem für das schwächere externe Magnetfeld $B_0 = 0.01 \text{ T}$ gekennzeichnet. Die Divergenz ist besonders ausgeprägt in $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ und deutet ein frustriertes Spinsystem anstelle eines AFM-Grundzustandes an [87, 88].

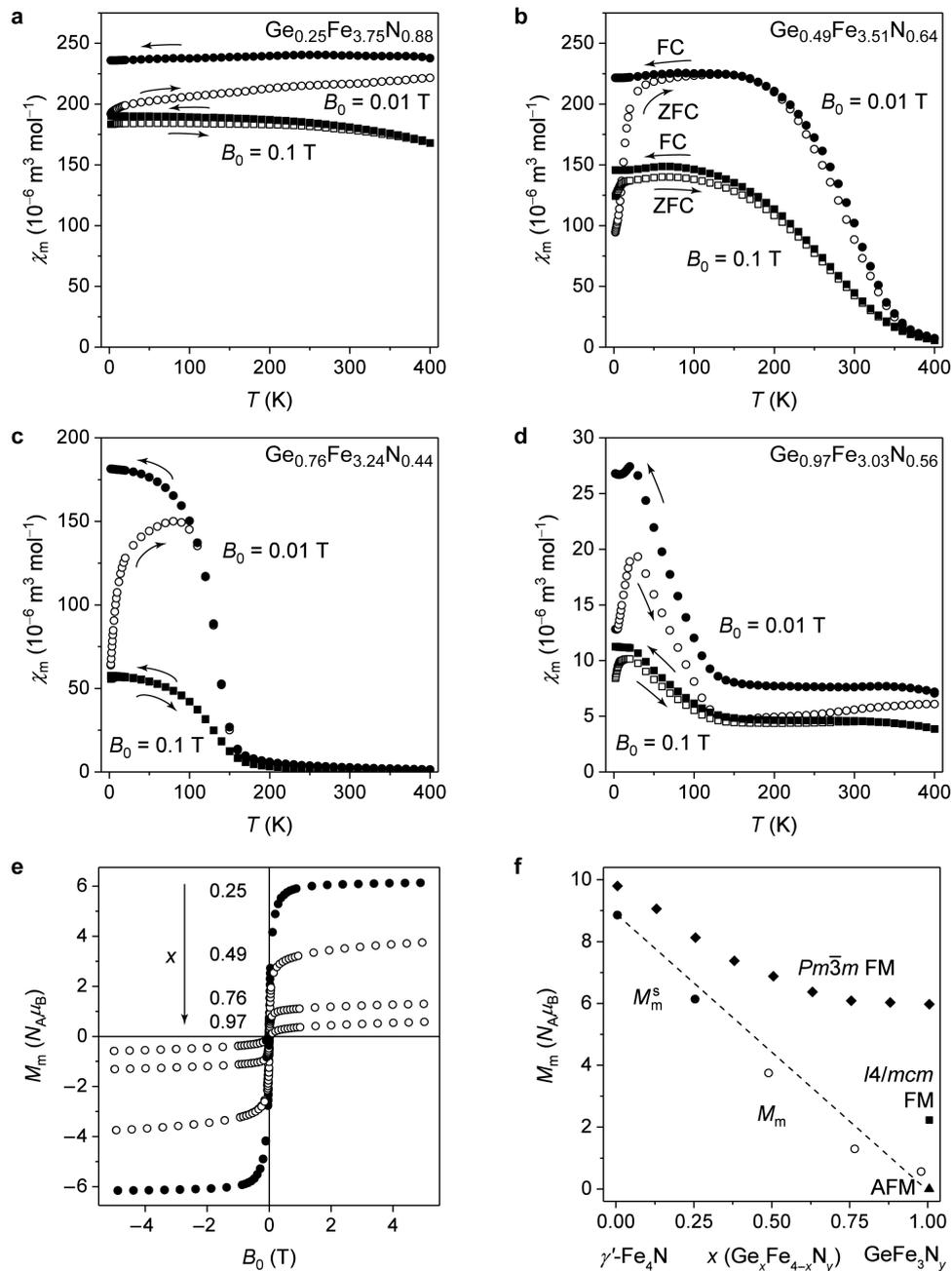


Abbildung 4.11: a-d Molare FC- und ZFC-DC-Suszeptibilitäten der Mischungsreihe $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ als Funktion der Temperatur unter angelegten Magnetfeldern $B_0 = 0.01 \text{ T}$ und $B_0 = 0.1 \text{ T}$. e Hysteresekurven der vier $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ -Verbindungen bei $T = 5 \text{ K}$. Die Hysteresekurven erreichen im angelegten Feld die Sättigung (\bullet) oder nicht (\circ). f Verlauf der entsprechenden experimentell gesättigten molaren Magnetisierungen M_m^s und der ungesättigten molaren Magnetisierungen M_m bei $B_0 = \pm 5 \text{ T}$ im Vergleich zu theoretischen molaren Magnetisierungen für $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$. Die gestrichelte Linie dient der Orientierung.

Abbildung 4.11e zeigt die Hysteresekurven der vier Nitride, die unterhalb der magnetischen Übergangstemperaturen bei 5 K gemessen wurden. Sie sind alle S-förmig und besitzen sehr kleine Koerzitivitäten. Die Hysteresekurve von $\text{Ge}_{0.25}\text{Fe}_{3.75}\text{N}_{0.88}$ ist gesättigt, während sich die germaniumreicheren Verbindungen der Sättigung im angelegten Magnetfeld $B_0 = \pm 5$ T nur annähern. Auch dieses Verhalten verweist auf ein magnetisch frustriertes System [88]. Die Magnetisierung nimmt außerdem mit steigender Ge-Konzentration ab und spiegelt die Schwächung der FM-Kopplung infolge der Substitution wider. In Abbildung 4.11f sind die gesättigten oder ungesättigten Magnetisierungen bei $B_0 = \pm 5$ T gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Obwohl sich die Nitride im N-Gehalt und in der Kristallstruktur unterscheiden, verlaufen die Magnetisierungen *linear* von $8.96 N_A \mu_B$ für γ' - Fe_4N [39] bis $0.57 N_A \mu_B$ für $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ und lassen eine Gesamtmagnetisierung von null für ein hypothetisches, vollständig geordnetes GeFe_3N_y vermuten.

Im Vergleich mit theoretischen Sättigungsmagnetisierungen passt ein kubisches FM-Modell zum Bereich von γ' - Fe_4N bis $\text{Ge}_{0.375}\text{Fe}_{3.625}\text{N}$ (mit leichter Überschätzung der Werte durch die gewählte GGA-Parametrisierung [112]), während ein tetragonales FM- oder ein AFM-Modell am besten das ungesättigte Moment von $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ beschreibt. Ebendieser Trend wurde bereits beobachtet, als experimentelle und theoretische Gitterparameter in Abschnitt 4.3 verglichen wurden.

In $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ wie auch im höheren homologen Nitrid $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ finden sich Hinweise auf ein Spinglasverhalten. In den nächsten Abschnitten werden zunächst AFM-Spinanordnungen in tetragonalem GeFe_3N theoretisch untersucht und anschließend die magnetische Frustration mit magnetischen AC-Messungen studiert.

4.5.2 Modellierung antiferromagnetischer Spinanordnungen in GeFe_3N

In GeFe_3N werden AFM-Anordnungen systematisch in einer Superzelle untersucht, die aus acht Formeleinheiten besteht und von der kubischen Elementarzelle abgeleitet ist, aber eine tetragonale Verzerrung der Fe-Atome erlaubt (Abb. 4.12b). Analog zur Beschreibung in Abschnitt 3.5.2 werden die Fe-Atome in drei primitive Untergitter unterteilt, ein unverzerrtes und zwei verzerrte. Diesen Fe-Untergittern wird wie gehabt eine der AFM-Spinorientierungen A–G zugewiesen, um eine AFM-Superzelle zu erhalten. Die Superzellen konvergierten zu einer Gesamtmagnetisierung von null,

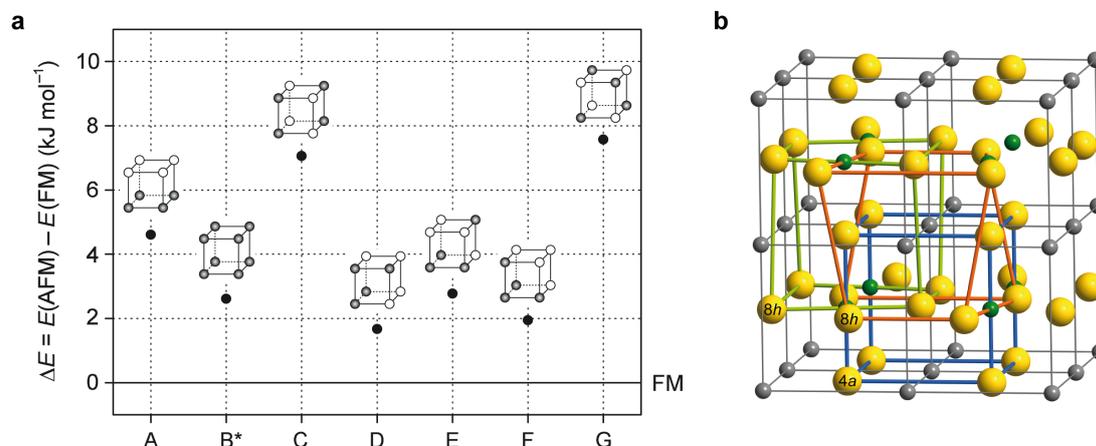


Abbildung 4.12: a Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen AFM-Spinanordnungen (A–G) und der FM-Ordnung in tetragonal verzerrem GeFe_3N . Die primitiven Zellen illustrieren die verschiedenen Spinorientierungen der Fe-Atome, wobei sich leere und gefüllte Kugeln auf entgegengesetzte Spinrichtungen beziehen. b Eine Superzelle von GeFe_3N enthält drei dieser primitiven Fe-Untergitter, ein unverzerrtes (blau, $\text{Fe}(4a)$) und zwei verzernte (grün und orange, $\text{Fe}(8h)$).

und ihre elektronischen Grundzustandsenergien sind in Abbildung 4.12a als Differenz zum ferromagnetischen tetragonalen Nitrid aufgetragen.

Alle AFM-Ordnungen unterscheiden sich um weniger als 6 kJ mol^{-1} und haben in etwa die gleiche Energie wie das FM-Referenzmodell. Genauer gesagt ist das FM-Modell stabiler als alle AFM-Zellen (gekennzeichnet durch positive ΔE), aber die Differenz von weniger als 2 kJ mol^{-1} für den D- und F-Typ liegt im Bereich der DFT-Genauigkeit. In dieser engen Energieverteilung spiegelt sich die Bedeutung von AFM-Wechselwirkungen in germaniumreichen $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ wider, obwohl streng genommen ein FM-Grundzustand für die idealisierte Zusammensetzung erhalten wurde.

Die energetisch günstigsten AFM-Typen D und F weisen eine gleiche Anzahl von FM- und AFM-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Fe-Atomen in einem primitiven Untergitter auf. Im Gegensatz dazu hat der energetisch ungünstigste G-Typ vorwiegend AFM-Wechselwirkungen, und auch der A-Typ mit hauptsächlich FM-Wechselwirkungen ist instabiler. Es scheint, als ob in einer günstigen AFM-Anordnung weder ferromagnetische noch antiferromagnetische Kontakte allein bevorzugt werden, sondern eher ausbalanciert sein müssen – oder anders gesagt eine statistische

Anordnung von Fe-Spins favorisiert wird. Diese Interpretation deckt sich durchaus mit der Idee eines Spinglasverhaltens in germaniumreichen Eisennitriden.

4.5.3 Spinglasverhalten in $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$

Um das Spinglasverhalten zu validieren, wurden magnetische AC-Messungen an $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit des Realteils der molaren AC-Suszeptibilität χ'_m ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Das in der DC-Suszeptibilität beobachtete Maximum bei ca. 30–40 K ist hier als flaches Maximum um 37 K wiederzuerkennen, dessen genaue Position T_m von der Frequenz abhängt. Der Zusammenhang kann mit dem kritischen Potenzgesetz angepasst werden (Abb. 4.13) [88, 116]. Demzufolge ist $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ nach $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ ein weiteres kanonisches Spinglas mit indirekten RKKY-Austauschwechselwirkungen. Die statische Glasübergangstemperatur liegt mit $T_g = 36.68(5)$ K aber bei höheren Temperaturen. Gemäß der Anpassung ist die Relaxationszeit eines einzelnen Partikelmomentes $\tau^* = 10^{-13.8(2)}$ s, und der kritische Exponent beträgt $z\nu = 7.2(1)$. Die Frequenzverschiebung $K = \Delta T_m / (T_m \cdot \Delta \lg \omega)$ wurde auf einen Wert von 0.012 bestimmt und liegt somit im Bereich bekannter kanonischer Spingläser (0.005–0.018) [88].

Obwohl sich die Mischungsreihen $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ und $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ strukturell unterscheiden, ähneln sie sich sehr in ihren magnetischen Eigenschaften. Werden die Fe-Atome durch nichtmagnetische Ge- oder Sn-Atome substituiert, wird die ferromagnetische Kopplung zwischen den Fe-Atomen deutlich geschwächt. Für hohe Substitutionsgrade resultiert die „Verdünnung“ letztendlich in einem Spinglasverhalten. Voraussetzungsfreie Berechnungen bestätigen die gleichberechtigte Rolle von ferromagnetischen *und* antiferromagnetischen Wechselwirkungen in den vollständig geordneten, ternären Eisennitriden.

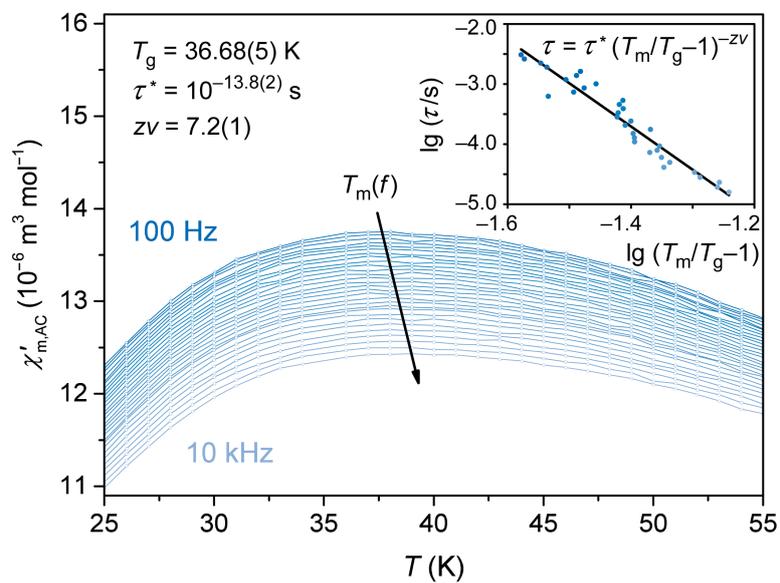


Abbildung 4.13: Temperaturabhängigkeit des Realteils der molaren AC-Suszeptibilität χ'_m für $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$. **Klein:** Bestätigung des Spinglasverhaltens durch die Frequenzabhängigkeit von T_m und die Anpassung an das kritische Potenzgesetz in doppelt-logarithmischer Auftragung.

Kapitel 5

Neues zu Gallium-, Aluminium- und Siliciumeisennitriden

5.1 Galliumeisennitride

Einige Aspekte der Diskussion zu $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ und $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ und insbesondere zu den Spingläsern $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ und $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ wurden in der Dissertation von J. Burghaus bereits für die Mischungsreihe $\text{Ga}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ untersucht [21, 40, 86]. In den Ergebnissen zeigen sich große Analogien: (I) Die Fe-Substitution durch Ga-Atome schwächt die ferromagnetische Kopplung signifikant, (II) die Magnetisierung sinkt annähernd linear über den Zusammensetzungsbereich und suggeriert eine Gesamtmagnetisierung von null für vollständig geordnetes GaFe_3N , (III) eine anti-ferromagnetische Spinanordnung für GaFe_3N (C-Typ) ist energetisch günstiger als das ferromagnetische Modell, und (IV) $\text{Ga}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ besitzt einen magnetischen Übergang bei tiefer Temperatur ($T_m \approx 8\text{ K}$). Dieser Abschnitt widmet sich deshalb noch einmal den magnetischen Eigenschaften galliumreicher Nitride.

5.1.1 Spinglasverhalten von $\text{Ga}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$

$\text{Ga}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ als einphasiges Pulver¹ wurde mit magnetischen AC-Messungen auf ein Spinglasverhalten hin untersucht. In Abbildung 5.1 ist der Realteil der molaren AC-Suszeptibilität χ'_m in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Das Suszeptibilitätsmaximum bei etwa 7 K entspricht dem bereits beschriebenen magnetischen

¹Eine Rietveldverfeinerung (Mo $K_{\alpha 1}$, $3^\circ \leq 2\theta \leq 103^\circ$, $\Delta 2\theta = 0.015^\circ$) ergab für das Nitrid eine Zusammensetzung von $\text{Ga}_{0.873(2)}\text{Fe}_{3.127(2)}\text{N}$ mit einem Gitterparameter von $a = 3.8003(1)\text{ \AA}$ ($R_P = 3.23\%$, $R_B = 3.74\%$). Eine REM-Untersuchung bestätigte durch die Projektion der Elementverteilung die Homogenität der Probe mit einer mittleren Zusammensetzung von $\text{Ga}_{0.87(10)}\text{Fe}_{3.13(10)}\text{N}$.

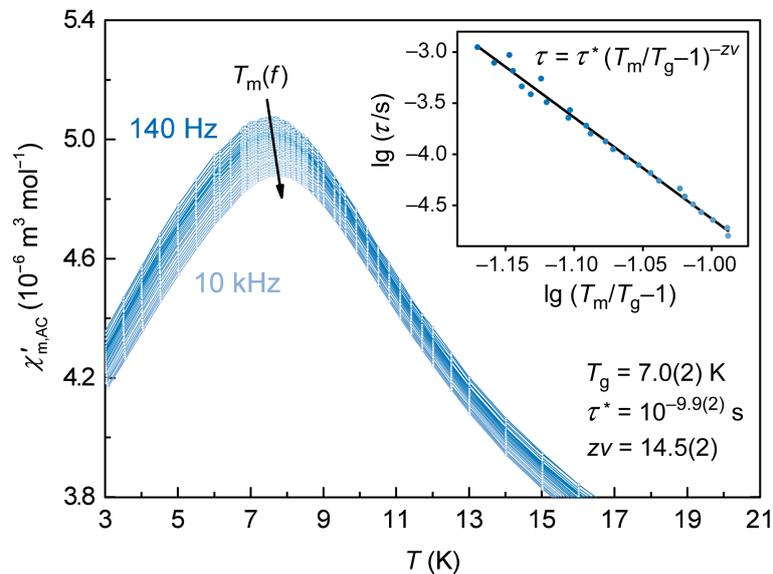


Abbildung 5.1: Temperaturabhängigkeit des Realteils der molaren AC-Suszeptibilität $\chi'_{m,AC}$ für $\text{Ga}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$. **Klein:** Bestätigung des Spinglasverhaltens durch die Frequenzabhängigkeit von T_m und die Anpassung an das kritische Potenzgesetz in doppelt-logarithmischer Auftragung.

Übergang, und die deutliche Frequenzabhängigkeit signalisiert auch hier ein Spinglasverhalten [87, 88]. Der Verschiebung des Suszeptibilitätsmaximums zu höheren Temperaturen T_m infolge der Frequenzerhöhung kann über das kritische Potenzgesetz angepasst werden (Abb. 5.1) [88, 116] und beweist den spinglasartigen Übergang bei $T_g = 7.0(2)$ K. Die Relaxationszeit eines einzelnen Partikelmomentes beträgt $\tau^* = 10^{-9.9(2)}$ s, und der kritische Exponent ist $z\nu = 14.5(2)$. Die Frequenzverschiebung $K = \Delta T_m / (T_m \cdot \Delta \lg \omega)$ wurde auf 0.015 angepasst und bestätigt $\text{Ga}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ als weiteres kanonisches Spinglas (mit indirekten RKKY-Austauschwechselwirkungen) unter den ternären Eisennitriden [88].

Eine ^{57}Fe -Mößbauer-Studie von J. Burghaus *et al.* beschreibt in ebendieser Verbindung die *lokale magnetische Ordnung* [40]. Hier sind die Ergebnisse kurz zusammengefasst: Von Zimmertemperatur bis 20 K hat $\text{Ga}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ ein paramagnetisches Verhalten, und erst bei weiterer Abkühlung wird eine graduelle magnetische Aufspaltung sichtbar, bis das Spektrum bei 5 K eine sehr komplexe Form aufweist. Mit einem robusten statistischen Ansatz wurden die Beiträge verschiedener Fe-Umgebungen (1a, 3c und mögliche nächste Nachbarn) zu den einzelnen Mößbauerspektren bei tiefen Temperaturen modelliert. Eine lokale magnetische Ordnung der Fe(3c)-Atome

wurde erst bei 5 K und somit unterhalb $T_g = 7.0(2)$ K beobachtet. Sie steht für die RKKY-artige Wechselwirkung im frustrierten Glaszustand. Eine weitere Wechselwirkung konnte unterhalb einer kritischen Temperatur von $T_C = 16.3(5)$ K beobachtet werden, und zwar die Ordnung der Fe(1a)- und der Fe(3c)-Atome, wobei die 1a-Position natürlich nur zu 10 % besetzt ist. Es wurde diskutiert, dass diese Wechselwirkung zur Ausbildung von Fe₁₃-Clustern führen kann, so dass der Magnetismus von Ga_{0.9}Fe_{3.1}N zunächst als *Clustermagnetismus* beschrieben wurde. Ga_{0.9}Fe_{3.1}N wurde jetzt als kanonisches Spinglas bestätigt. Die zurückliegende Mößbauer-Studie und die ACMS-Messungen komplementieren sich gegenseitig und vertiefen das Verständnis über die komplexen magnetischen Wechselwirkungen in den Spingläsern M_xFe_{4-x}N. Über die direkten und indirekten magnetischen Fe(1a)–Fe(3c)- und Fe(3c)–Fe(3c)-Wechselwirkungen im antiperowskitartigen Spinglas wurde bereits in Abschnitt 3.7 ausführlich berichtet – in Ga_{0.9}Fe_{3.1}N werden sie durch die Mößbauerspektroskopie bestätigt.

5.1.2 Magnetische Eigenschaften von dünnen GaFe₃N-Filmen

In einem gemeinsamen DFG-Projekt mit der Gruppe von Professor J. M. Schneider (Werkstoffchemie, RWTH Aachen) wurden die magnetischen und elastischen Eigenschaften von ternären Eisennitriden als Bulk-Materialien und als dünne Filme untersucht, und so entstand in diesem Rahmen auch eine Zusammenarbeit zum Galliumeisennitrid. M. Junaid gelang die Herstellung von dünnen GaFe₃N-Filmen durch DC-Magnetron-Sputtern [132] – eine wahre Herausforderung [133] angesichts des geringen Schmelzpunktes von Gallium. Die Zusammensetzung der Filme wurde durch eine ToF-ERDA-Analyse (*Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis*) als exakt GaFe₃N bestimmt. Diese Zusammensetzung begeistert dadurch, dass sie über die Bulk-Ammonolysereaktion von Ga_xFe_{4-x}N nicht erreicht werden kann, wo die maximale Substitution von Fe-Atomen durch Ga-Atome eben nur Ga_{0.9}Fe_{3.1}N ergibt [21]. Die Filme sind von sehr guter Qualität, denn sie sind frei von Sauerstoff- und Wasserstoffverunreinigungen, sie sind dicht und homogen, und sie besitzen nur eine geringe Oberflächenrauheit (Abb. 5.2a–b). Durch Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall (*Grazing Incidence XRD*) wurde die Struktur in Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ mit einem Gitterparameter von 3.794 Å (kleiner als für Bulk-Ga_{0.9}Fe_{3.1}N [21]) bestätigt.

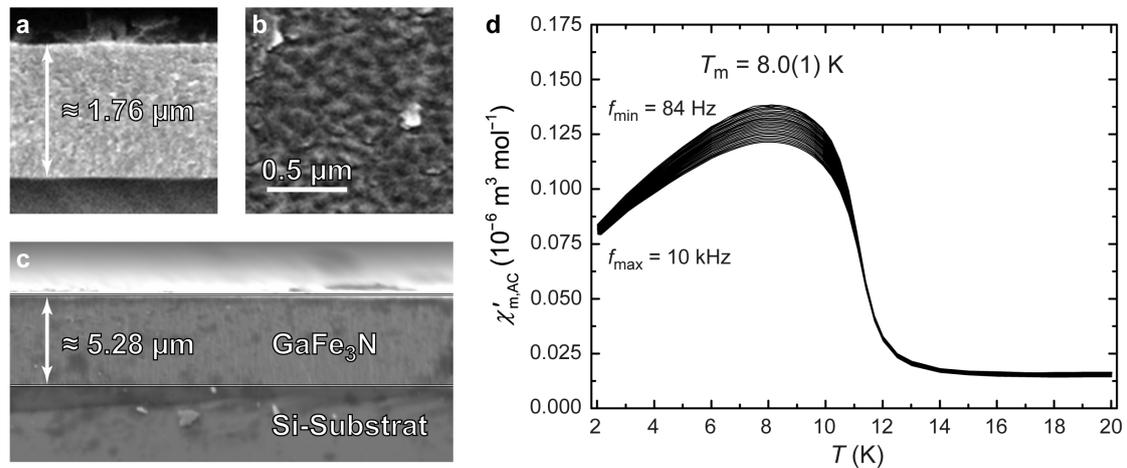


Abbildung 5.2: Die REM-Aufnahmen zeigen **a** den Querschnitt und **b** die Oberflächenmorphologie (quadratische Rauheit ≈ 18 nm) von dünnen GaFe_3N -Filmen. Für die magnetische Charakterisierung wurden **c** Dünnschichten mit einer größeren Schichtdicke genutzt. **d** Die Temperaturabhängigkeit des Realteils der molaren AC-Suszeptibilität $\chi'_{m,AC}$ offenbart einen nicht-frequenzabhängigen magnetischen Übergang bei $T_m = 8.0(1)$ K.

Zum ersten Mal war es mit diesen Filmen möglich, die magnetischen Eigenschaften eines *vollständig geordneten* MFe_3N zu bestimmen, das nicht ferromagnetisch ist. Um in der ACMS-Messung ein magnetisches Signal über der Nachweisgrenze zu erhalten, wurde ein Dünnschicht mit einer größeren Schichtdicke ($5.28 \mu\text{m}$) verwendet (Abb. 5.2c). Die AC-Suszeptibilitätsmessungen weisen in Übereinstimmung mit Bulk- $\text{Ga}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ einen magnetischen Übergang bei tiefen Temperaturen nach, und zwar bei $T_m = 8.0(1)$ K (Abb. 5.2d). Wie auch im Bulk kann dieser als das Einsetzen einer lokalen magnetischen Ordnung der Fe-Atome auf der $3c$ -Position interpretiert werden. Oberhalb des Überganges verläuft die Suszeptibilität wie für einen Paramagneten. Im Gegensatz zum Bulk- $\text{Ga}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ ist der magnetische Übergang jedoch nicht von der Frequenz abhängig, und steht somit *nicht* für ein Spinglasverhalten in der vollständig substituierten Verbindung. Damit wird offensichtlich, wie bedeutend die Unordnung auf der $1a$ -Position und die von den Fe($1a$)-Atomen induzierte RKKY-Polarisierung für die Frustration in den antiperowskitartigen Spingläsern ist. Die Abwesenheit der Fe($1a$)-Atome erklärt außerdem, warum der magnetische Übergang bei $T_C = 16.3(5)$ K im dünnen GaFe_3N -Film nicht beobachtet werden konnte, entspricht er doch einer Fe($1a$)-Fe($3c$)-Wechselwirkung in $\text{Ga}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ [40].

5.2 Theoretische Betrachtungen zu Aluminium- und Siliciumeisennitriden

Zahlreiche ternäre Eisennitride $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ wurden bisher untersucht, und so rücken auch die leichten homologen Nitride der III. und IV. Hauptgruppe, $\text{Al}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ und $\text{Si}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$, immer wieder in den wissenschaftlichen Fokus.

Gerade $\text{Al}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ ist eine interessante Phase *in puncto* Al-reicher Funktionsstähle, deren Oberflächen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und zum Korrosionsschutz nitridiert werden. Ein zum Nitrid isostrukturelles AlFe_3C , genannt κ -Carbid, spielt eine wichtige Rolle bei der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Stahl und wird entsprechend intensiv untersucht [134, 135].

Die Existenz von $\text{Al}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ wird oft in der Literatur behauptet, z. B. in Lit. [39, 52, 53]. Erstmals untersuchten H. H. Stadelmaier und T. S. Yun 1961 das Al-Fe-N-System und beschrieben für die NH_3/H_2 -Ammonolyse von Fe-Al-Präkursoren eine kubische Verbindung $\text{Fe}_{35.8}\text{Al}_{35.8}\text{N}_{28.4}$, die von einer AlN-Nebenphase begleitet wurde [52], einer Nebenphase, die auch bei theoretischer Abschätzung thermodynamisch stabil ist (siehe Abschn. 2.2). A. Houben *et al.* wandten 2009 die zweistufige Ammonolysereaktion auf $\text{Al}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ an [39]. Nachweislich entstand dabei aber nur γ' - Fe_4N und amorphes (mit Diffraktion nicht nachweisbares) Al_2O_3 [54]. Das Oxid stellt im quaternären System Al-Fe-N-O ein tiefes thermodynamisches Minimum dar und kann im Wasserstoffstrom erst ab etwa 1700 °C reduziert werden [136]. Nach bestem Wissen wurden die Bemühungen, $\text{Al}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ zu synthetisieren, bis heute nicht belohnt.

Ganz ähnlich verhält es sich mit $\text{Si}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$: Hier sind Si_3N_4 und SiO_2 thermodynamisch stabile Konkurrenzphasen. Untersuchungen zur NH_3/H_2 -Ammonolyse von Si-Fe-Legierungen belegten, dass die Löslichkeit von Stickstoff sehr gering ist und nicht über ternäre Verbindungen erfolgt, sondern dass sich amorphes Si_3N_4 ausscheidet [137, 138].

Für $\text{Al}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ und $\text{Si}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ müssen neue Synthesewege gesucht werden: Das Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (Sputtern) bietet sich zum Beispiel an, da unter Nichtgleichgewichtsbedingungen auch metastabile mehrkomponentige Verbindungen gebildet werden können. Für Zersetzungsreaktionen oder für das Nitridieren müssen *geeignete* Präkursoren unter den *richtigen* Reaktionsbedingun-

gen umgesetzt werden. Eigene Versuche, die Reaktanten der Ammonolysereaktion durch kohlenstofffreie, reaktive Alternativen zu ersetzen, wie zum Beispiel intermetallische Verbindungen, die mechanisch legiert wurden [139], oder ternäre Oxide $(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ aus Hydroxiden $\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ [140], führten nicht zum Erfolg. Vielversprechend war das Hinzufügen eines noch unedleren Metalls als Al oder Si als Sauerstoffakzeptor; die Produktgemische waren aber zu inhomogen und zu wenig kristallin für die Bestimmung von Struktur und Eigenschaften.

Aktuell tauchen immer wieder experimentelle Arbeiten zu ternären Eisennitriden auf, die nicht kritisch genug ausgewertet wurden. Die Ergebnisse lassen sich anstatt durch die vorgeschlagene M -substituierte Variante $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ allein durch die Stammverbindung γ' - Fe_4N erklären, die sich sehr einfach bildet. Hochauflösende Röntgendiffraktionsdaten (z. B. mit Mo-Strahlung) lassen erkennen, ob der Gitterparameter dem des γ' - Fe_4N entspricht oder ob eine Substitution stattgefunden hat. Amorphe oder schlecht kristalline Oxide sind die am häufigsten übersehenen Nebenphasen, und die Homogenität der Nitride ist dann am besten mit Elementverteilungsbildern aus REM/EDX-Messungen zu beurteilen. Zuletzt kann auch durch eine magnetische Charakterisierung erkannt werden, ob die ferromagnetischen Eigenschaften von γ' - Fe_4N ($T_C = 767(10)\text{ K}$, $\mu_a^S = 8.96\ \mu_B$) nur durch nichtmagnetische Nebenphasen verdünnt wurden.

Um in Zukunft experimentelle Ergebnisse für $\text{Al}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ und $\text{Si}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ besser beurteilen zu können, werden hier die strukturellen und magnetischen Eigenschaften theoretisch vorhergesagt. Die Vorgehensweise ist ausführlich in den vorangegangenen *Kapiteln 3 und 4* beschrieben, so dass hier allein die Ergebnisse, dargestellt in *Abbildung 5.3*, diskutiert werden.

In der Mischungsreihe $\text{Al}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ ist die Antiperowskitstruktur ($Pm\bar{3}m$) für alle Zusammensetzungen energetisch günstiger als die tetragonale Modifikation ($I4/mcm$). Der Gitterparameter eines FM-Modells verläuft über den Zusammensetzungsbereich nicht linear (*Abb. 5.3a*) und erinnert an die Serie $\text{Ga}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ – hier ist der *magnetische Effekt* auf die Kristallstruktur jedoch fünfmal stärker ausgeprägt und sollte im Experiment deutlicher in Erscheinung treten. Ist der experimentelle Spinzustand ferromagnetisch, so besitzt AlFe_3N einen Gitterparameter von etwa $3.77\ \text{\AA}$. Ein AFM-Grundzustand ist für AlFe_3N ebenfalls möglich ($3.74\ \text{\AA}$), so dass ein stetiger Übergang von ferromagnetischen zu antiferromagnetischen Gitterparametern mit zunehmendem Substitutionsgrad analog zu $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ denkbar ist. Der Vollständigkeit

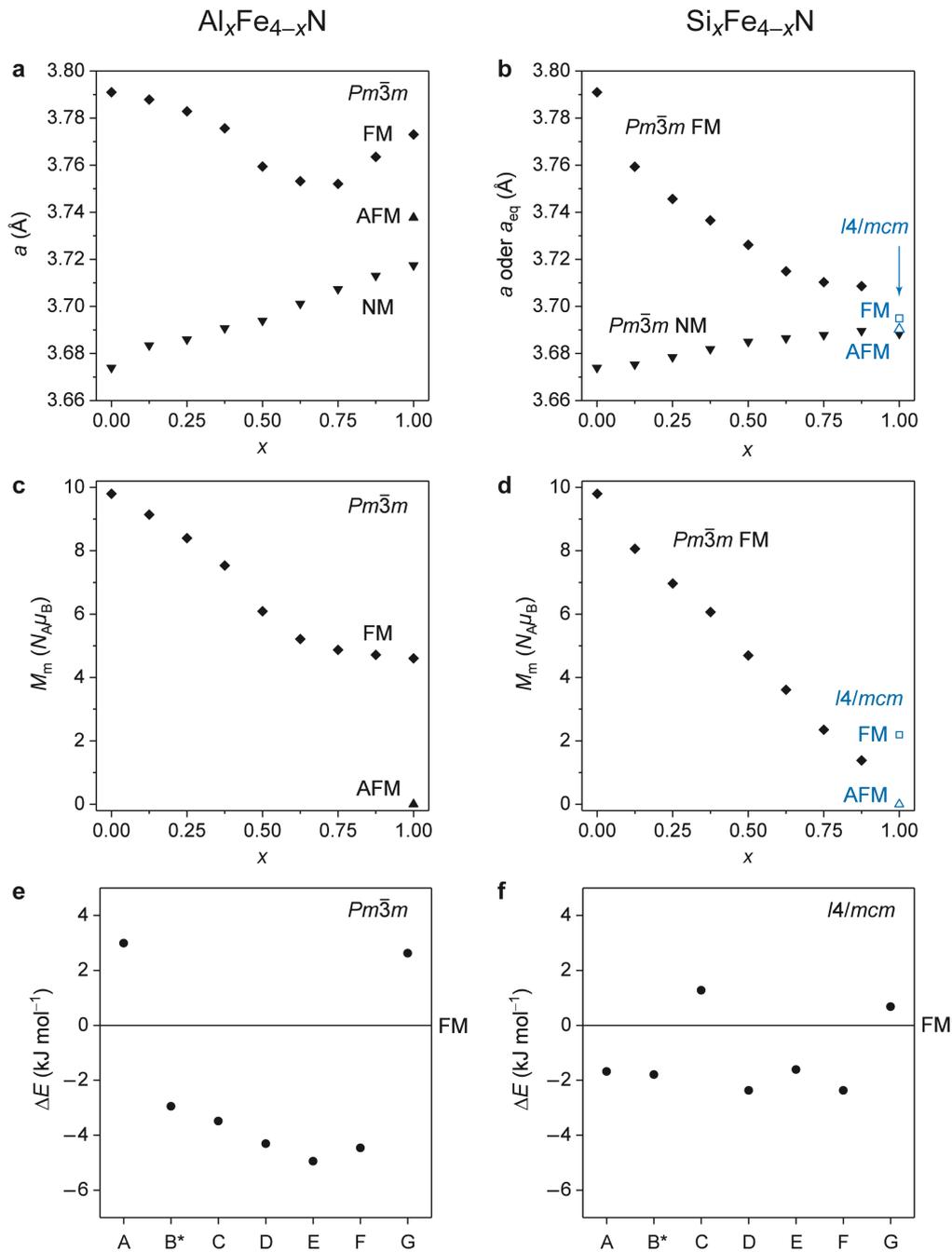


Abbildung 5.3: Theoretische strukturelle und magnetische Eigenschaften von $\text{Al}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ und $\text{Si}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$. **a, b** Gitterparameter a oder äquivalente Parameter a_{eq} und **c, d** molare Magnetisierungen M_m für die Zusammensetzungsbereiche basierend auf verschiedenen magnetischen Ordnungen. **e, f** Energieunterschiede ΔE in AlFe_3N und SiFe_3N zwischen unterschiedlichen AFM-Spinanordnungen (A–G) im Vergleich zur FM-Ordnung.

halber wurde auch ein NM-Grundzustand berechnet; er ist aber energetisch deutlich ungünstiger.

Für $\text{Si}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ ist die theoretische Betrachtung etwas komplexer, da hier für das siliciumreichste Nitrid die tetragonale Modifikation um 29.7 kJ mol^{-1} günstiger ist. $\text{Si}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ ist nach $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ somit ein weiterer potentieller Kandidat für eine tetragonal verzerrte Struktur. Erfahrungsgemäß beschreibt ein kubisches FM-Modell die geringen Substitutionsgrade gut. Der entsprechende Gitterparameter verläuft nicht linear, nimmt aber kontinuierlich ab (Abb. 5.3b). Für SiFe_3N ist das kubische Modell ungeeignet, und die Berechnung konvergiert in einen NM-Zustand. Für siliciumreiche Nitride kann die tetragonale Struktur erwartet werden; unabhängig vom magnetischen Grundzustand würde der äquivalente Strukturparameter $a_{\text{eq}} \approx 3.69 \text{ \AA}$ betragen. Die Modellierungen zu $\text{Al}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ und $\text{Si}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ zeigen, wie sehr sich die Struktur von $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ durch die Substitution mit Al- bzw. Si-Atomen verändert. Somit werden die ternären Nitride in Diffraktionsexperimenten eindeutig vom binären $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ zu unterscheiden sein.

Nicht nur in den strukturellen, sondern auch in den magnetischen Eigenschaften ähneln $\text{Al}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ und $\text{Si}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ ihren höheren homologen Nitriden. Für beide Mischungsreihen sagen die Rechnungen voraus, dass die Magnetisierung mit zunehmendem Substitutionsgrad drastisch abnimmt (Abb. 5.3c–d) – im Experiment wahrscheinlich sogar linear auf null zulaufend. Für hohe Substitutionsgrade wird eine Sättigung der Magnetisierung auch bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern nicht erreicht werden. Um den magnetischen Grundzustand in AlFe_3N und SiFe_3N zu ermitteln, wurden wiederum AFM-Spinanordnungen mit den FM-Referenzmodellen verglichen (Abb. 5.3e–f). Alle Spinanordnungen haben in etwa die gleiche Energie und unterscheiden sich um weniger als 8 kJ mol^{-1} . In beiden Nitriden konnten AFM-Anordnungen aufgestellt werden, die energetisch günstiger als die FM-Referenz sind.

$\text{Al}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ und $\text{Si}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ gleichen ihren höheren homologen Nitriden in den strukturellen und magnetischen Eigenschaften, und viele Indizien sprechen für ein Spinglasverhalten in aluminium- und siliciumreichen Nitriden. Werden die Nitride in Zukunft tatsächlich synthetisiert, sollte der magnetische Grundzustand für Nitride mit hohem Substitutionsgrad (wie $\text{Al}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ und $\text{Si}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$) zum Beispiel mit magnetischen AC-Messungen genau charakterisiert werden.

Kapitel 6

Zinngermaniumeisennitride

Die Fe-Atome in γ' -Fe₄N können durch eine Vielzahl an Elementen des Periodensystems substituiert werden. Mit der Einführung der zweistufigen Ammonolysereaktion zur Synthese der substituierten Nitride entstand die Idee, die Fe-Atome nicht nur durch eine, sondern durch *zwei* Atomsorten im Sinne der Formel $M_xM'_{1-x}Fe_3N$ auszutauschen. A. Houben *et al.* gelang auf diesem Weg die Darstellung des ersten quaternären Nitrids Ni_{0.5}Rh_{0.5}Fe₃N [107]. Weitere quaternäre Systeme der Eisen- und Platingruppe wurden in A. Houbens Dissertation in Bezug auf Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften untersucht [51]. J. Burghaus, der sich mit dem ternären Nitrid Ga_xFe_{4-x}N beschäftigte, griff die quaternären Nitride wieder auf und kombinierte das Element der III. Hauptgruppe mit einem magnetischen 3d-Element (Ga_xNi_{1-x}Fe₃N, Ga_xCo_{1-x}Fe₃N) [86].

In den bisherigen Abschnitten dieser Arbeit standen ternäre Nitride mit Elementen der III. und vor allem der IV. Hauptgruppe im Mittelpunkt, die für hohe Substitutionsgrade Spinglasverhalten zeigen. Darauf aufbauend werden nun zwei dieser Hauptgruppenelemente kombiniert, und zwar Sn und Ge, um den Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen. Die ternären Nitride Sn_xFe_{4-x}N und Ge_xFe_{4-x}N_y sind sehr unterschiedlich: Das erste ist metastabil und weist eine kubische Antiperowskitstruktur auf, das zweite hat ein N-Defizit und ist tetragonal verzerrt. Somit stehen zunächst die Synthese von Sn_xGe_{1-x}Fe₃N und die strukturelle Charakterisierung im Vordergrund.

6.1 Synthese, Struktur und Zusammensetzung

Ternäres Sn_xFe_{4-x}N erfordert im Vergleich zu Ge_xFe_{4-x}N_y die anspruchsvollere Syntheseroute. Die Nitride werden über die angepasste zweistufige Ammonolysereak-

tion phasenrein dargestellt (siehe Abschn. 3.1). Um die quaternären Nitride $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ zu synthetisieren, wurde auf genau dieses Temperaturprofil zurückgegriffen. Die Reaktanten, elementares Zinn, Germanium(IV)-oxid und Eisen(III)-oxid, wurden ausgehend von Zimmertemperatur langsam erhitzt, in einem Hochtemperaturesinterschritt bei 1100°C umgesetzt und anschließend bei 750°C für 5 h nitridiert. Diese optimalen Nitridierbedingungen konnten für alle Zusammensetzungen genutzt werden. Der Nitridierschritt wurde mindestens zweimal wiederholt (750°C , 5 h), wobei das inhomogene Zwischenprodukt intensiv gemörsert wurde. Für die gesamte Reaktion wurde ein NH_3/H_2 -Ammonolysegasgemisch mit einem 2:3-Verhältnis verwendet.

Mit dieser Reaktionsführung konnte $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ im Zusammensetzungsbereich $0 \leq x \leq 0.9$ synthetisiert werden. Mit steigendem Sn-Gehalt bildet sich zunehmend elementares Sn als Nebenphase, das neben dem zinnreichsten quaternären Nitrid einen Phasenanteil von 12 % erreicht. Ein Blick auf die Homogenitätsbereiche der ternären Nitride ($0 \leq x \leq 0.97$ für $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ und $0 \leq x \leq 0.9$ für $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$) erklärt diese Mischbarkeit. Bei einer stöchiometrischen Einwaage gemäß $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ führt das unweigerlich zu einer Nebenphase für hohe x . Da die Nebenphase aber bekannt und auch nicht magnetisch ist, ist eine Charakterisierung der Proben möglich. Außerdem kann Sn durch verdünnte HCl aus dem Produktgemisch entfernt werden. Gleichzeitig bedeutet die Nebenphase aber auch, dass nicht nur Sn- und Ge-Atome, sondern auch Fe-Atome auf der 1a-Wyckoff-Position sitzen, so dass die quaternären Nitride genau genommen als ${}^{1a}(\text{Sn}_u\text{Ge}_v\text{Fe}_w)^{3c}(\text{Fe}_3)^{1b}(\text{N})$ beschrieben werden müssen. Der Einfachheit halber werden sie im Folgenden weiterhin als $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ bezeichnet – der Leser möge dies aber im Hinterkopf behalten.

$\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ ist über einen weiteren Reaktionsweg zugänglich: Dazu wird ein ternäres $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ mit elementarem Sn zweimalig bei 750°C für 5 h im 2:3 NH_3/H_2 -Gasgemisch nitridiert (10 K min^{-1} Aufwärmrate; 5 K min^{-1} Abkühlrate). So wurde $\text{Sn}_{0.44(1)}\text{Ge}_{0.52(1)}\text{Fe}_{3.05(1)}\text{N}$ in phasenreiner Qualität synthetisiert. An sich ist die Reaktionsführung aber aufwendiger und nur für kleine Probenmengen geeignet. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Nitrids in Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ ohne eine Nebenphase ist in Abbildung 6.1 aufgetragen. Die Zusammensetzung wurde durch EDX-Messungen an einigen Oberflächenpunkten des porösen Pulvers bestätigt.

Das Röntgendiffraktogramm steht exemplarisch für alle $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ -Zusammensetzungen, da diese durchweg in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ kristallisieren. Die Struk-

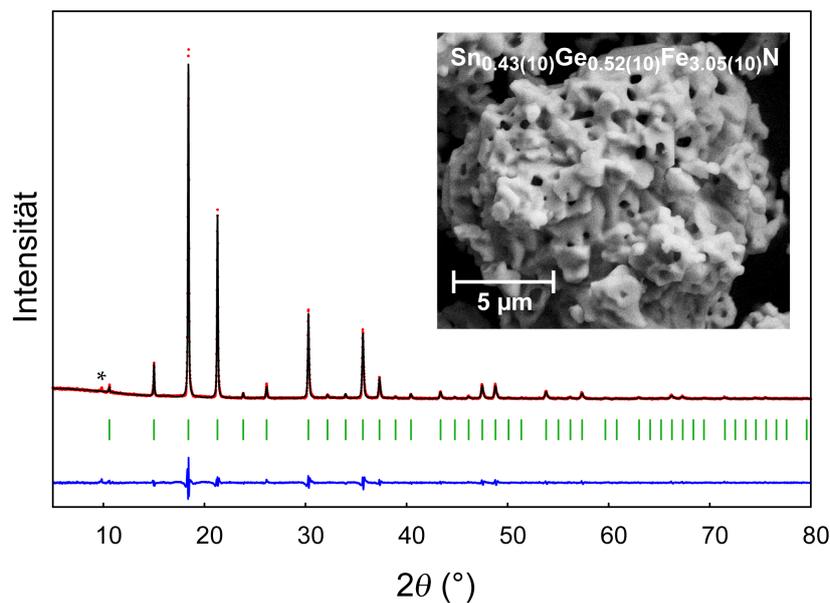


Abbildung 6.1: Röntgenpulverdiffraktogramm gemessen mit $\text{Mo } K_{\alpha 1}$ -Strahlung und Rietveldverfeinerung von ${}^{1a}(\text{Sn}_{0.44(1)}\text{Ge}_{0.52(1)}\text{Fe}_{0.05(1)}){}^{3c}(\text{Fe}_3){}^{1b}(\text{N})$ in Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ ($a = 3.8391(1) \text{ \AA}$, $R_B = 2.56 \%$). * markiert einen Reflex des verwendeten Fettes. **Klein:** REM-Aufnahme der porösen Oberfläche des Pulvers.

turen der Nitride sind weder tetragonal verzerrt, noch ist eine Überstruktur durch die Ausordnung von Sn-, Ge- oder Fe-Atomen auf der $1a$ -Position zu erkennen. Die $3c$ -Position ist vollständig von Fe-Atomen besetzt. Aus Rietveldverfeinerungen wurden die kubischen Gitterparameter erhalten; die Besetzungsparameter der *drei* unterschiedlichen Atomsorten auf der $1a$ -Position konnten mit der Rietveldmethode aber nicht verfeinert werden und wurden unter Berücksichtigung der Einwaage und des Phasenanteiles der Nebenphase Sn berechnet. EDX-Messungen bestätigten die erhaltenen Ergebnisse im Bereich des Fehlers der Methode. Bei der gravimetrischen Betrachtung wurde außerdem festgestellt, dass die Nitride kein N-Defizit aufweisen. Die Strukturdaten sind in Anhang E.4 zusammengefasst.

Es soll kurz angemerkt werden, dass versucht wurde, die Besetzung von Fe-Atomen auf der $1a$ -Wyckoff-Position durch ${}^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie zu bestimmen. Für die paramagnetischen Nitride bei Raumtemperatur ist der $\text{Fe}(1a)$ -Beitrag (ein Singulett) vom $\text{Fe}(3c)$ -Beitrag (ein Dublett) überlagert und konnte zwar erkannt, aber nicht statistisch signifikant angepasst werden. Die Messungen müssten mit einer stärkeren (jüngeren) Mößbauerquelle wiederholt werden.

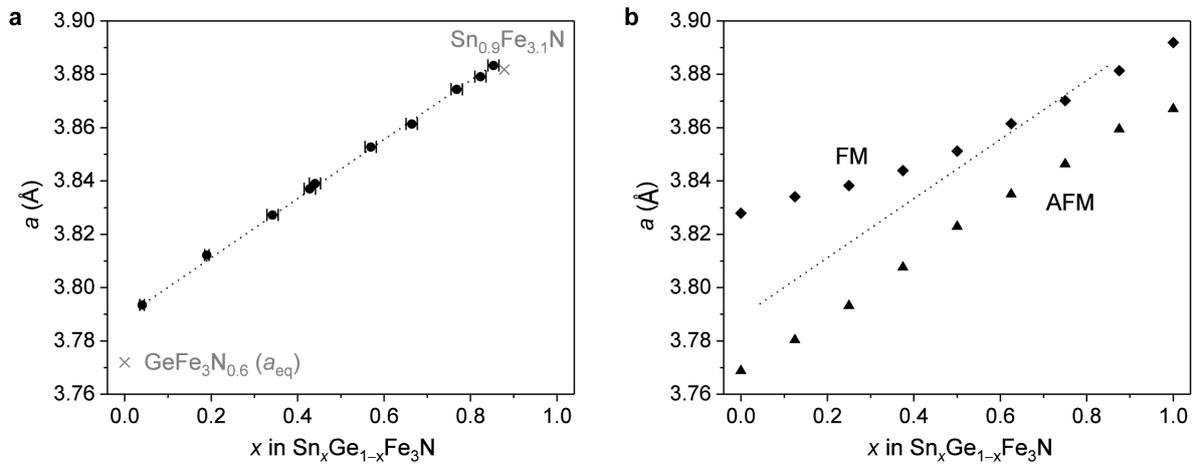


Abbildung 6.2: Trend der **a** experimentellen und **b** theoretischen kubischen Gitterparameter a als Funktion des Sn-Gehaltes x in $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$, inklusive der ternären Randphasen.

Abbildung 6.2a illustriert die verfeinerten Gitterparameter a als Funktion des Sn-Gehaltes im quaternären Nitrid. Der Austausch des kleineren Ge-Atoms ($r_{\text{kov}}(\text{Ge}) = 1.20 \text{ \AA}$) durch das größere Sn-Atom ($r_{\text{kov}}(\text{Sn}) = 1.39 \text{ \AA}$) vergrößert den Gitterparameter von $a = 3.7935(1) \text{ \AA}$ ($\text{Sn}_{0.04}\text{Ge}_{0.96}\text{Fe}_3\text{N}$) bis $a = 3.8834(1) \text{ \AA}$ ($\text{Sn}_{0.85}\text{Ge}_{0.05}\text{Fe}_{3.10}\text{N}$) kontinuierlich. Die ternäre Randphase $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ passt mit ihrem kubischen Gitterparameter perfekt auf diese Vegardsche Gerade, und auch das tetragonale $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ weicht mit seinem äquivalenten Parameter nur weniger als 0.02 \AA ab.

Die experimentellen Gitterparameter können mit theoretischen Gitterparametern von Nitriden der exakten Zusammensetzung $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ (also kein Fe auf $1a$) verglichen werden. Dazu wurden FM- und AFM-Spinanordnungen berücksichtigt. Im ferromagnetischen Fall wurde die Sn–Ge-Mischbesetzung auf $1a$ mit allen Atomordnungsmöglichkeiten modelliert (siehe Anh. D). Für die AFM-Zellen wurden dann aus Rechenzeitgründen nur die stabilen FM-Atomanordnungen genutzt, um die Fe-Spinanordnungen A–G zu modellieren (vgl. Abschn. 3.5.2). Unter all den möglichen Superzellen wurden letztendlich nur diejenigen in der Auswertung verwendet, die bei gleicher Zusammensetzung die günstigste Energie hatten.

Die auf diese Weise berechneten Gitterparameter für FM- und AFM-Modelle schließen die experimentell ermittelte Vegard-Gerade über einen weiten Zusammensetzungsbereich ein (Abb. 6.2b). Die Gitterparameter des FM-Modells überschätzen für

germaniumreiche Nitride den Gitterparameter um nur 1 %, und sie nähern sich mit steigendem Sn-Gehalt den experimentellen Werten an. Die Gitterparameter für eine AFM-Ordnung dahingegen liegen auf einer Vegardschen Geraden, die parallel unterhalb der experimentellen Geraden mit einer Abweichung von 0.5 % verläuft. Beide Spinzustände beschreiben tatsächlich sehr gut die experimentelle Struktur. Die Energien der berechneten Zellen unterscheiden sich zudem nur um wenige kJ mol^{-1} , so dass es naheliegend ist, auch für die quaternären Nitride eine frustrierte Spinordnung zu vermuten.

6.2 Magnetische Eigenschaften

Mit magnetischen AC-Messungen wurden die quaternären Nitride auf ein Spinglasverhalten hin untersucht. Die ausführlichen frequenzabhängigen Suszeptibilitätsmessungen wurden dabei für drei unterschiedliche $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ -Zusammensetzungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildungen 6.3a und Anhang F.5 dargestellt.

Die χ'_m -Maxima der drei Nitride liegen unterhalb von 9 K und besitzen die typische Frequenzabhängigkeit magnetisch frustrierter Systeme. Die Anpassungen an das kritische Potenzgesetz (Abb. 6.3a, Tab. 6.1) charakterisieren auch die quaternären Verbindungen als kanonische Spingläser mit indirekten RKKY-Austauschwechselwirkungen [87, 88, 116]. Mit zunehmendem Sn-Gehalt steigen die Glasübergangstemperaturen T_g , während die charakteristische Relaxationszeit τ^* und der kritische Exponent $z\nu$ sinken. Die letzteren Trends spiegeln sich auch in den ternären Randphasen $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ und $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ wider; dieser Vergleich hält aber nur einer qualitativen Betrachtung stand. Die Frequenzverschiebung K ist im Rahmen des Fehlers für $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ konstant und liegt an der oberen Grenze für kanonische Spingläser (0.005–0.018).

Die Zusammensetzung der quaternären Nitride hat offensichtlich einen Einfluss auf den Magnetismus der Verbindungen, und dabei insbesondere auch auf die Temperatur des magnetischen Überganges. Um den Zusammenhang detaillierter zu untersuchen, wurden die T_g weiterer $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ aus magnetischen DC-Messungen abgeschätzt (siehe Anh. F.5). Die Temperaturen der Suszeptibilitätsmaxima T_m entsprechen dabei als Gleichgewichtswerte in guter Näherung T_g . Die so ermittelten Übergangstemperaturen sind in Abbildung 6.3b aufgetragen. Sie steigen streng linear

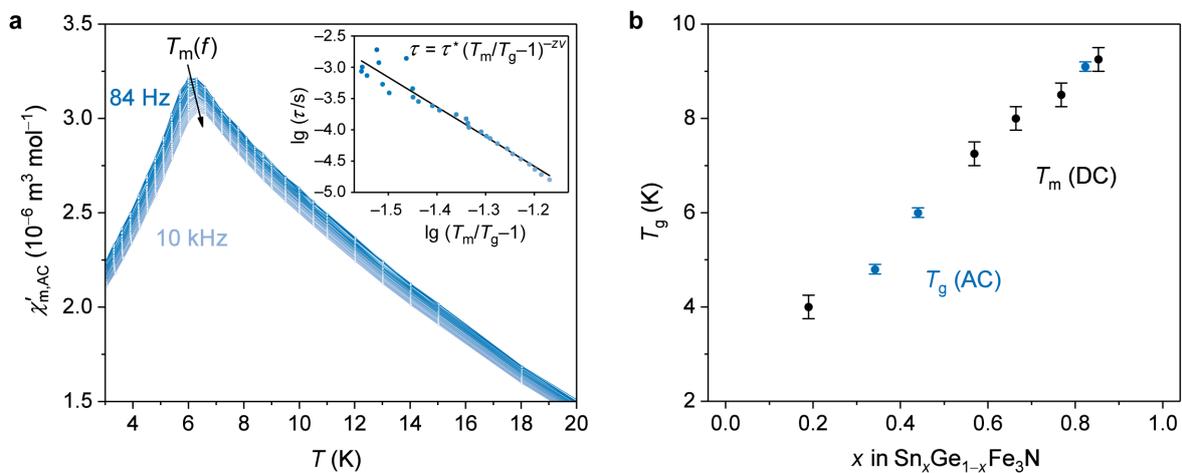


Abbildung 6.3: **a** Bestätigung des Spinglasverhaltens in $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ am Beispiel von $\text{Sn}_{0.44}\text{Ge}_{0.52}\text{Fe}_{3.04}\text{N}$ durch die Frequenzabhängigkeit der Temperatur T_m im χ'_m -Maximum. **Klein:** Anpassung an das kritische Potenzgesetz. **b** Trend der Glasübergangstemperaturen T_g als Funktion des Sn-Gehaltes in $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$, ermittelt durch AC- und abgeschätzt aus DC-Messungen.

von 4 K für germaniumreiche bis auf 9 K für zinnreiche Nitride an. Der Temperaturbereich ist zugegebenermaßen recht klein, aber diese Beziehung ermöglicht es nun sogar, ein kanonisches Spinglas mit einem gewünschten T_g -Wert gezielt herzustellen.

Doch warum verändert sich die T_g innerhalb der $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ -Serie überhaupt? Zum einen muss ein *Konzentrationseffekt* berücksichtigt werden. Die Nitride sind, trotz der Schreibweise, keine vollständig geordneten Verbindungen $M_xM'_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$. Wenige Fe-Atome besetzen auch immer die $1a$ -Wyckoff-Position und verursachen die magnetische Frustration. Innerhalb der $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ -Mischungsreihe nimmt die Fe($1a$)-Konzentration nun annähernd linear zu und beeinflusst damit unmittelbar die magnetischen Eigenschaften. Zum anderen ist ein *Größeneffekt* zu berücksichtigen. Der magnetische Austausch zwischen den Fe-Spins erfolgt über oszillierende RKKY-Polarisierungen und ist somit abstandsabhängig. Die $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ -Reihe zeigt ein Vegardsches Verhalten mit deutlichen Größenunterschieden bis zu 0.1 \AA . Folglich ist die Zusammensetzung über die Elementarzellengröße direkt mit der magnetischen Wechselwirkung verknüpft.

Die magnetischen Eigenschaften können aber *nicht nur* von diesen beiden Effekten beeinflusst sein, da ansonsten auch die T_g der ternären Randphasen der Gerade entsprechen würden. Das gilt insbesondere für das ebenfalls kubische $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$, in

Tabelle 6.1: Charakteristika der Spingläser $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$

Verbindung	T_g (K)	τ^* (s)	$z\nu$	$K = \Delta T_m / (T_m \cdot \Delta \lg \omega)$
$\text{Sn}_{0.34}\text{Ge}_{0.63}\text{Fe}_{3.03}\text{N}$	4.8(1)	$10^{-12.2(2)}$	8.5(2)	0.016(2)
$\text{Sn}_{0.44}\text{Ge}_{0.52}\text{Fe}_{3.04}\text{N}$	6.0(1)	$10^{-10.3(2)}$	4.7(2)	0.017(2)
$\text{Sn}_{0.82}\text{Ge}_{0.08}\text{Fe}_{3.10}\text{N}$	9.1(1)	$10^{-8.4(2)}$	3.2(2)	0.018(2)

dem die $1a$ -Position zu 10% mit Fe-Atomen besetzt ist; dessen T_g liegt aber bei 13 K. $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ mit einer T_g von 37 K liegt noch deutlich weiter von der Gerade entfernt. In Bezug auf ihre Struktur passen die ternären Randphasen dahingegen sehr gut auf das Vegardsche Verhalten von $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Dissertation wurden die strukturellen und magnetischen Eigenschaften von ternären Eisennitriden $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ mit Elementen der III. und IV. Hauptgruppe ($M = \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}$) sowohl mit experimentellen als auch quantenchemischen Methoden untersucht. Als ein ausgewähltes quaternäres Nitrid wurde die Mischungsreihe $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ charakterisiert.

Metastabile Nitride $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 0.9$) können in phasenreiner Qualität über eine angepasste zweistufige Ammonolysereaktion synthetisiert werden, bei der die Nitridtemperatur in einem sehr schmalen Temperaturbereich liegen muss. Die thermische Zersetzung der Nitride, die unterhalb der Synthesetemperatur einsetzt, betont ihren metastabilen Charakter. Die Zinnatome besetzen in der Antiperowskitstruktur in Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ ausschließlich die Eckposition, was zu einer Vergrößerung der Elementarzelle mit einem Vegardschen Verhalten des Gitterparameters führt. Davon ausgenommen ist eine schmale Mischungslücke unbekannter Ursache um $\text{Sn}_{0.33}\text{Fe}_{3.67}\text{N}$ ($0.25 < x < 0.37$). Neutronendiffraktion und kombinierte magnetische DC- und AC-Messungen zeigen, dass eine Erhöhung der Zinnkonzentration von einer drastischen Schwächung der ferromagnetischen Wechselwirkungen begleitet wird, die mit dem Stoner-Kriterium anhand von Elektronenstrukturrechnungen und quantentheoretischer Bindungsanalyse nachvollzogen werden kann. Das zinnreichste Nitrid, $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$, wurde als kanonisches Spinglas ($T_g = 12.83(6) \text{ K}$) mit indirekten RKKY-Austauschwechselwirkungen identifiziert, und damit als das erste ternäre Eisennitrid überhaupt, das einen magnetisch frustrierten Grundzustand hat. Die langreichweitige Frustration der Eisenspins wird durch konkurrierende ferromagnetische und antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen hervorgerufen, und die Spindynamik unterhalb der Glasübergangstemperatur ist durch eine breite und unsymmetrische Relaxationszeitverteilung charakterisiert.

Im leichteren homologen Nitrid $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ ($0 \leq x \leq 0.97$) werden die Germaniumatome ebenfalls ausschließlich auf der Eckposition eingebaut, wobei für nahezu alle Zusammensetzungen die Antiperowskitstruktur angenommen wird und der Gitterparameter kontinuierlich sinkt. Nur das germaniumreichste Nitrid, $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$, hat eine tetragonal verzerrte Struktur (Raumgruppe $I4/mcm$) mit günstigerer Gesamtenergie und chemischer Bindung. Ein Hochtemperatur-Phasenübergang in die kubische Modifikation findet zwischen 560°C und 640°C statt, bevor sich das Nitrid unter Stickstoffverlust zersetzt. Als einziges ternäres Eisennitrid hat $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ eine begrenzte Stickstoffkapazität, die mit zunehmender Germaniumkonzentration für die kubischen Nitride zunächst sinkt, bei tetragonaler Verzerrung aber wieder steigt, und die möglicherweise auf dynamische Instabilitäten in der Kristallstruktur zurückgeführt werden kann. Trotz der strukturellen Veränderungen in $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ wird eine lineare Schwächung der ferromagnetischen Wechselwirkungen beobachtet, die schließlich zu einem Spinglasverhalten in $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ ($T_g = 36.68(5)\text{ K}$) führt.

Die Suche nach weiteren Spingläsern führte zur bereits gut charakterisierten Mischungsreihe $\text{Ga}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$, in der für das galliumreiche $\text{Ga}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ nun ein Spinglasverhalten ($T_g = 7.0(2)\text{ K}$) nachgewiesen werden konnte. Ein Nitrid mit der exakten Zusammensetzung GaFe_3N wurde als Dünnschicht realisiert und besitzt zwar ebenfalls einen magnetischen Übergang bei $T_m = 8.0(1)\text{ K}$, aber kein frustriertes Verhalten. Daran kann die Bedeutung von wenigen, in der Nichtmetallmatrix statistisch verteilten Eisenatomen für das Spinglasverhalten in $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ ermessen werden.

Für die bis heute nicht synthetisierten Mischungsreihen $\text{Al}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ und $\text{Si}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ wurden die strukturellen und magnetischen Eigenschaften mit dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen vorhergesagt, mit dem Ergebnis, dass ein magnetisch frustrierter Grundzustand auch für aluminium- und siliciumreiche Eisennitride möglich ist.

Abschließend wurden die quaternären Nitride $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ ($0 \leq x \leq 0.9$) synthetisiert und charakterisiert. Sie kristallisieren in der Antiperowskitstruktur, in der die Eckposition von Zinn- und Germaniumatomen, aber auch einigen wenigen Eisenatomen besetzt ist. Der Gitterparameter der Serie folgt einem Vegardschen Verhalten. Die quaternären Nitride sind, wie ihre ternären Randphasen, ebenfalls kanonische Spingläser mit Glasübergangstemperaturen zwischen 4 K für germaniumreiche und 9 K für zinnreiche Nitride.

Ternäre Eisennitride $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ können in Bezug auf ihre magnetischen Eigenschaften nun in zwei Gruppen eingeteilt werden: Entweder bleiben sie infolge der Substitution ferromagnetisch (*d*-Metalle) oder sie verlieren die langreichweitige magnetische Ordnung, so dass frustrierte Spinsysteme entstehen (*p*-Metalle oder Metalloide).

Das Feld der ternären Eisennitride ist ohne Zweifel weit entwickelt. Wie die vorliegende Arbeit jedoch demonstriert hat, können durch eine sorgfältige Charakterisierung auch in bereits bekannten Verbindungen neue strukturelle und physikalische Aspekte gefunden werden, so zum Beispiel die Mischungslücke und das Spinglasverhalten. In vielen ternären Übergangsmetallnitriden sind komplexe magnetische Ordnungen noch unverstanden und werden weiter erforscht, auch hinsichtlich ihrer Beziehung zur Kristallstruktur und anderen physikalischen Eigenschaften.

Darüber hinaus wird die Vielfalt der Nitrid-Chemie erweitert: Abseits der *3d*-Metallnitride sind bisher nur einzelne ternäre Nitride der *4d*- und *5d*-Übergangsmetalle untersucht worden, obwohl einige Verbindungen durchaus als thermodynamisch stabil vorhergesagt wurden [141]. Zudem können Synthesen unter hohem Druck und hoher Temperatur zu neuen stickstoffreichen Nitriden mit halbleitenden Eigenschaften führen [142], und auch die Nitride mit gemischten Anionen sind im Gegensatz zur kationischen Variante immer noch wenig untersucht [14]. Kürzlich haben einige Subnitride als *Elektride* Aufmerksamkeit erregt und ein neues Forschungsfeld eröffnet [143, 144]. Unter Mitarbeit der Autorin wurde diesbezüglich versucht, ein Subnitrid des Europiums zu synthetisieren [145]. Es liegt also in der Hand der Wissenschaftler, das Potential der Nitride zu realisieren.

Literaturverzeichnis

- [1] W. H. McCarroll, K. V. Ramanujachary, "Oxides: Solid-State Chemistry" in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, **2011**.
- [2] R. Juza, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, 239, 282–287.
- [3] H. Hahn, R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1940**, 244, 111–124.
- [4] R. Juza, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1940**, 244, 133–148.
- [5] S. Hampshire, "Nitride Ceramics" in *Mater. Sci. Technol.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**.
- [6] T. J. Flack, B. N. Pushpakaran, S. B. Bayne, *J. Electron. Mater.* **2016**, 45, 2673–2682.
- [7] E. J. Mittemeijer, "Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing" in *Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*, (Hrsg.: J. Dossett, G. E. Totten), ASM Handbook, ASM International, **2013**, S. 619–646.
- [8] A. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [9] D. H. Gregory, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 259–270.
- [10] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 846–858; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 806–818.
- [11] R. Niewa, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2733–2752.
- [12] F. J. DiSalvo, S. J. Clarke, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, 1, 241–249.
- [13] F. J. DiSalvo, *Science* **1990**, 247, 649–655.
- [14] T. J. Prior, D. A. Headspith, M. G. Francesconi, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1970–1977.
- [15] P. Emmett, S. Hendricks, S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 1456–1464.
- [16] K. H. Jack, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1948**, 195, 34–40.
- [17] H. Jacobs, D. Rechenbach, U. Zachwieja, *J. Alloys Compd.* **1995**, 227, 10–17.
- [18] K. Jack, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 404–411.
- [19] M. A. J. Somers, N. M. van der Pers, D. Schalkoord, E. J. Mittemeijer, *Metall. Mater. Trans. A* **1989**, 20, 1533–1539.

- [20] H. A. Wriedt, N. A. Gokcen, R. H. Nafziger, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams: The Fe-N (Iron-Nitrogen) System*, Band 8, **1987**.
- [21] J. Burghaus, M. Wessel, A. Houben, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10148–10155.
- [22] C. Guillard, H. Creveaux, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1946**, *222*, 1170–1172.
- [23] S. F. Matar, G. Demazeau, B. Siberchicot, *IEEE Trans. Magn.* **1990**, *26*, 60–62.
- [24] S. K. Chen, S. Jin, T. H. Tiefel, Y. F. Hsieh, E. M. Gyorgy, D. W. Johnson, *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 6247–6249.
- [25] S. Matar, L. Fournès, S. Chérubin-Jeannette, G. Demazeau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1993**, *30*, 871–881.
- [26] G. Shirane, W. J. Takei, S. L. Ruby, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 49–52.
- [27] G. W. Wiener, J. A. Berger, *J. Met.* **1955**, *7*, 360–368.
- [28] B. C. Frazer, *Phys. Rev.* **1958**, *112*, 751–754.
- [29] C. A. Kuhnen, R. S. de Figueiredo, V. Drago, E. Z. da Silva, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, *111*, 95–104.
- [30] Q. Qi, K. O'Donnell, E. Touchais, J. M. D. Coey, *Hyperfine Interact.* **1994**, *94*, 2067–2073.
- [31] J. C. Wood, A. J. Nozik, *Phys. Rev. B* **1971**, *4*, 2224–2228.
- [32] O. Bartels, K. D. Becker, *Z. Phys. Chem.* **2007**, *221*, 1509.
- [33] J. Kanamori, *Prog. Theor. Phys. Supp.* **1990**, *101*, 1.
- [34] J. M. D. Coey, P. A. I. Smith, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *200*, 405–424.
- [35] J. Kübler, *Phys. Lett. A* **1981**, *81*, 81–83.
- [36] H. H. Stadelmaier, A. C. Fraker, *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.* **1960**, *218*, 571–572.
- [37] D. Music, J. Burghaus, T. Takahashi, R. Dronskowski, J. M. Schneider, *Eur. Phys. J. B* **2010**, *77*, 401–406.
- [38] H. H. Stadelmaier, A. C. Fraker, *Z. Metallkd.* **1962**, *53*, 48–51.
- [39] A. Houben, J. Burghaus, R. Dronskowski, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4332–4338.
- [40] J. Burghaus, M. T. Sougrati, A. Möchel, A. Houben, R. P. Hermann, R. Dronskowski, *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 2315–2321.
- [41] H. Boller, *Monatsh. Chem.* **1968**, *99*, 2444–2449.
- [42] Y. Xu, J. M. Elbicki, W. E. Wallace, S. Simizu, S. G. Sankar, *IEEE Trans. Magn.* **1992**, *28*, 2569–2571.
- [43] T. Scholz, R. Dronskowski, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 166–175.

- [44] C. A. Kuhnen, R. S. de Figueiredo, A. V. dos Santos, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, *219*, 58–68.
- [45] J. Burghaus, J. Kleemann, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 935–939.
- [46] R. S. de Figueiredo, J. Foct, A. V. dos Santos, C. A. Kuhnen, *J. Alloys Compd.* **2001**, *315*, 42–50.
- [47] D. Andriamandroso, S. Matar, G. Demazeau, L. Fournès, *IEEE Trans. Magn.* **1993**, *29*, 2–6.
- [48] R. S. de Figueiredo, C. A. Kuhnen, A. V. dos Santos, *J. Magn. Magn. Mater.* **1997**, *173*, 141–154.
- [49] A. Houben, P. Müller, J. von Appen, H. Lueken, R. Niewa, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7379–7382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7212–7215.
- [50] A. Houben, V. Šepelák, K.-D. Becker, R. Dronskowski, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 784–788.
- [51] A. Houben, *Synthese, Charakterisierung und magnetische Eigenschaften von Nitriden des Typs $MM'Fe_3N$* , Dissertation, RWTH Aachen, **2008**.
- [52] H. H. Stadelmaier, T. S. Yun, *Z. Metallkd.* **1961**, *52*, 477–480.
- [53] Y. Fu, S. Lin, B. Wang, *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *378*, 54–58.
- [54] A. Houben, J. Burghaus, R. Dronskowski, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3580–3581.
- [55] T. Scholz, A. Leineweber, R. Dronskowski, *J. Magn. Magn. Mater.* **2016**, *416*, 475–476.
- [56] B. Siberchicot, S. F. Matar, L. Fournès, G. Demazeau, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* **1990**, *84*, 10–15.
- [57] Z. J. Zhao, D. S. Xue, F. S. Li, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *232*, 155–160.
- [58] Z. Zhao, D. S. Xue, Z. Chen, F. Li, *Phys. Status Solidi A* **1999**, *174*, 249–253.
- [59] D. Andriamandroso, L. Fefilatiev, G. Demazeau, L. Fournès, M. Pouchard, *Mater. Res. Bull.* **1984**, *19*, 1187–1194.
- [60] T. Scholz, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8800–8807.
- [61] T. Scholz, R. Dronskowski, *AIP Adv.* **2016**, *6*, 055107.
- [62] T. Takahashi, D. Music, J. M. Schneider, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2012**, *30*, 030602.
- [63] T. Takahashi, D. Music, J. M. Schneider, *Scr. Mater.* **2011**, *65*, 380–383.
- [64] C. A. Kuhnen, A. V. dos Santos, *J. Magn. Magn. Mater.* **1994**, *130*, 353–362.
- [65] S. Matar, P. Mohn, G. Demazeau, K. Schwarz, *J. Magn. Magn. Mater.* **1991**, *101*, 251–252.

- [66] J. von Appen, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1230–1235; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1205–1210.
- [67] C. A. Kuhnen, A. V. dos Santos, *Solid State Commun.* **1993**, *85*, 273–279.
- [68] C. A. Kuhnen, A. V. dos Santos, *J. Alloys Compd.* **2000**, *297*, 68–72.
- [69] A. V. dos Santos, J. C. Krause, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *283*, 297–304.
- [70] S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, M. Takigawa, S. Shamoto, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 205901.
- [71] K. Takenaka, H. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 261902.
- [72] J. C. Lin, P. Tong, W. Tong, S. Lin, B. S. Wang, W. H. Song, Y. M. Zou, Y. P. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 082405.
- [73] K. Takenaka, A. Ozawa, T. Shibayama, N. Kaneko, T. Oe, C. Urano, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 022103.
- [74] E. O. Chi, W. S. Kim, N. H. Hur, *Solid State Commun.* **2001**, *120*, 307–310.
- [75] K. Asano, K. Koyama, K. Takenaka, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 161909.
- [76] D. Matsunami, A. Fujita, K. Takenaka, M. Kano, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 73–78.
- [77] Y. Sun, C. Wang, Q. Huang, Y. Guo, L. Chu, M. Arai, K. Yamaura, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7232–7236.
- [78] S. Dhar, O. Brandt, A. Trampert, K. J. Friedland, Y. J. Sun, K. H. Ploog, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 165205.
- [79] B. Song, J. Jian, H. Bao, M. Lei, H. Li, G. Wang, Y. Xu, X. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 192511.
- [80] R. Huang, L. Li, Z. Wu, X. Chu, X. Xu, L. Qian, *Solid State Commun.* **2010**, *150*, 1617–1620.
- [81] X. H. Zhang, Q. Yuan, J. C. Han, J. G. Zhao, J. K. Jian, Z. H. Zhang, B. Song, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 022405.
- [82] L. Ding, C. Wang, Y. Sun, C. V. Colin, L. Chu, *J. Appl. Phys.* **2015**, *117*, 213915.
- [83] W. H. Cao, B. He, C. Z. Liao, L. H. Yang, L. M. Zeng, C. Dong, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 3353–3357.
- [84] L. Zu, S. Lin, J. Lin, B. Yuan, X. Kan, P. Tong, W. Song, Y. Sun, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9346–9351.
- [85] S. Lin, D. F. Shao, J. C. Lin, L. Zu, X. C. Kan, B. S. Wang, Y. N. Huang, W. H. Song, W. J. Lu, P. Tong, Y. P. Sun, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 5683–5696.
- [86] J. Burghaus, *Synthese, Quantenchemie und Charakterisierung von ternären und quaternären Eisennitriden*, Dissertation, RWTH Aachen, **2012**.
- [87] K. Binder, A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **1986**, *58*, 801–976.

- [88] J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor & Francis, London, Washington DC, **1996**.
- [89] S. Bedanta, W. Kleemann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, *42*, 013001.
- [90] A. J. Bray, M. A. Moore, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 57–60.
- [91] G. Toulouse, *Commun. Phys.* **1977**, *2*, 115–119.
- [92] T. A. Kaplan, *Phys. Rev.* **1959**, *116*, 888–889.
- [93] M. A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.* **1954**, *96*, 99–102.
- [94] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **1956**, *16*, 45–57.
- [95] K. Yosida, *Phys. Rev.* **1957**, *106*, 893–898.
- [96] A. P. Ramirez, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1994**, *24*, 453–480.
- [97] L. Balents, *Nature* **2010**, *464*, 199–208.
- [98] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 357–364.
- [99] S. F. Edwards, P. W. Anderson, *J. Phys. F: Met. Phys.* **1975**, *5*, 965.
- [100] G. Parisi, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 1754–1756.
- [101] A. P. Malozemoff, B. Barbara, *J. Appl. Phys.* **1985**, *57*, 3410–3412.
- [102] D. R. Glasson, S. A. A. Jayaweera, *J. Appl. Chem.* **1968**, *18*, 65–77.
- [103] S. G. Ebbinghaus, H.-P. Abicht, R. Dronskowski, T. Müller, A. Reller, A. Weidenkaff, *Prog. Solid State Chem.* **2009**, *37*, 173–205.
- [104] T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, *Chemistry the Central Science*, 9. Auflage, (Hrsg.: L. S. Brunauer), **2003**.
- [105] W. Bronger, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *319*, 58–81.
- [106] H. Schulz, K. Ritapal, W. Bronger, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *357*, 299–313.
- [107] A. Houben, J. Sielk, J. von Appen, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2097.
- [108] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542–553.
- [109] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [110] P. Franke, D. Neuschütz, “Fe–Sn” in *Binary systems. Part 3: Binary Systems from Cs–K to Mg–Zr: Phase Diagrams, Phase Transition Data, Integral and Partial Quantities of Alloys*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2005**.
- [111] T. Scholz, A. L. Görne, R. Dronskowski, *Prog. Solid State Chem.*, im Druck, DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2017.04.001.
- [112] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.

- [113] L. Vegard, *Z. Physik* **1921**, 5, 17–26.
- [114] H. Lueken, *Magnetochemie: Eine Einführung in Theorie und Anwendung*, B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, **1999**.
- [115] E. O. Wollan, W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **1955**, 100, 545–563.
- [116] P. C. Hohenberg, B. I. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **1977**, 49, 435–479.
- [117] M. Picuch, C. Janot, G. Marchal, M. Vergnat, *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 1480–1489.
- [118] B. S. Wang, P. Tong, Y. P. Sun, X. B. Zhu, Z. R. Yang, W. H. Song, J. M. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97, 042508.
- [119] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 341–351.
- [120] L. E. Wenger, “Relaxation effects in spin glasses around the freezing temperature” in *Heidelberg Colloquium on Spin Glasses*, (Hrsg.: J. L. Hemmen, I. Morgenstern), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1983**, S. 60–69.
- [121] C. Dekker, A. F. M. Arts, H. W. de Wijn, A. J. van Duynveldt, J. A. Mydosh, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 61, 1780–1783.
- [122] M. Hagiwara, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, 177, 89–90.
- [123] O. Petravic, A. Glatz, W. Kleemann, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 214432.
- [124] E. C. Stoner, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1936**, 154, 656–678.
- [125] E. C. Stoner, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1938**, 165, 372–414.
- [126] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1963**, 276, 238–257.
- [127] R. Dronskowski, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, 96, 89–94.
- [128] M. Meinert, *J. Phys.: Condens. Matter* **2016**, 28, 056006.
- [129] R. Roy, D. K. Agrawal, H. A. McKinstry, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1989**, 19, 59–81.
- [130] J.-P. Turbil, Y. Billiet, A. Michel, *C. R. Séances Acad. Sci. Ser. C* **1969**, 269, 309–311.
- [131] R. P. Stoffel, C. Wessel, M.-W. Lumey, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5370–5395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5242–5266.
- [132] M. Junaid, T. Scholz, D. Music, M. Hans, D. Primetzhofer, R. Dronskowski, J. M. Schneider, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2016**, 34, 040601.
- [133] M. Junaid, C.-L. Hsiao, J. Palisaitis, J. Jensen, P. O. A. Persson, L. Hultman, J. Birch, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, 141915.
- [134] K. Hansoo, S. Dong-Woo, J. K. Nack, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2013**, 14, 014205.
- [135] I. Gutierrez-Urrutia, D. Raabe, *Mater. Sci. Technol.* **2014**, 30, 1099–1104.
- [136] O. Braaten, A. Kjekshus, H. Kvande, *JOM - J. Min. Met. Mat. S.* **2000**, 52, 47–53.
- [137] A. A. Gromov, L. N. Chukhlomina, *Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications*, John Wiley & Sons, **2014**.

- [138] S. Meka, R. Schacherl, E. Bischoff, E. J. Mittemeijer, *HTM J. Heat Treat. Mater.* **2011**, *66*, 1867–2493.
- [139] G. H. Fair, J. V. Wood, *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 1935–1939.
- [140] S. Caillere, L. Gatineau, S. Hénin, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1960**, *250*, 3677–3679.
- [141] R. Sarmiento-Pérez, T. F. T. Cerqueira, S. Körbel, S. Botti, M. A. L. Marques, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5957–5963.
- [142] A. Salamat, A. L. Hector, P. Kroll, P. F. McMillan, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2063–2072.
- [143] K. Lee, S. W. Kim, Y. Toda, S. Matsuishi, H. Hosono, *Nature* **2013**, *494*, 336–340.
- [144] A. Walsh, D. O. Scanlon, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3525–3528.
- [145] D. Kleinschmidt, *Synthese und Charakterisierung neuartiger Europiumnitride*, Bachelorarbeit, RWTH Aachen, **2014**.
- [146] STOE & Cie GmbH, *STOE WinXPOW*, Version 2.23, Darmstadt, **2008**.
- [147] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveld-methode: Eine Einführung*, 5. Auflage, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1994**.
- [148] J. Rodríguez-Carvajal, *FullProf*, Version 5.80, ILL.
- [149] J.-F. Béjar, P. Lelann, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 1–5.
- [150] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447–452.
- [151] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana2006 – The crystallographic computing system*, Version 25/10/2015, Institute of Physics, Prag, **2011**.
- [152] G. L. Molnár, *Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*, Kluwer Academic Press, Dordrecht, Boston, **2004**.
- [153] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
- [154] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- [155] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- [156] G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- [157] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- [158] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- [159] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617–8624.
- [160] V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5461–5466.
- [161] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2557–2567.

-
- [162] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 1030–1035.
- [163] S. Maintz, V. L. Deringer, M. Esser, R. Nelson, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *LOBSTER*, Verfügbar unter <http://www.cohp.de>, **2013–2017**.
- [164] A. Togo, I. Tanaka, *Scr. Mat.* **2015**, *108*, 1–5.
- [165] A. Togo, *PHONOPY*, Verfügbar unter <https://atztogo.github.io/phonopy>, **2011–2017**.
- [166] B. Eck, *wxDragon*, Verfügbar unter <http://www.wxdragon.de>, **1994–2017**.

Anhang A

Synthesen

A.1 Ammonolyseofen

Die Nitridsynthesen wurden in zwei baugleichen SiC-Hochtemperaturöfen der Firma Carbolite® durchgeführt, die für Temperaturen bis zu 1600 °C ausgelegt sind und mit einer Strömungsapparatur für die Reaktionsgase NH₃ und H₂ betrieben werden [51].

Das Ammoniakgas wurde zur Befreiung von Sauerstoffresten über einen 170 °C heißen BTS-Kupferkatalysator geleitet. Im Anschluss wurde es mit dem Wasserstoffgas gemischt, über ein Molsieb zur Trocknung und dann in die eigentliche Reaktionszone geleitet. Die Volumenströme der Gase wurden mit digitalen Massendurchflussreglern der Firma Bronkhorst Mättig GmbH geregelt. Die F-210CV-Massendurchflussregler können für Durchflüsse im Bereich von 2–100 mL_n min⁻¹ (Norm-Milliliter pro Minute) bei einem maximalen Fehler von ±1 % verwendet werden. Alle Synthesen wurden bei einem konstanten NH₃/H₂-Gesamtvolumenstrom von 14 mL_n min⁻¹ durchgeführt. Bei diesem für Ammonolysereaktionen recht kleinen Volumenstrom konnte der Austrag von festen Substanzen aus dem Reaktionsgemisch verhindert werden.

Die Umsetzung der Reaktanten mit dem Ammonolysegas erfolgte in Korundrohren (Degussit® AL23, Außendurchmesser: 24 mm, Innendurchmesser: 18 mm), die unter reduzierenden Bedingungen bis 1700 °C betrieben werden können. Da die Korundrohre mit der Zeit kontaminiert werden, wurden sie jeweils nur für ein chemisches System verwendet. Zudem führte die extreme thermische Belastung zu feinen Rissen, so dass die Rohre regelmäßig ausgetauscht wurden. Die heißeste Zone des Ofens, die sich bauartbedingt in der Mitte des Korundrohres befindet, wurde als Reaktionszone verwendet. Die Temperatur in der Reaktionszone wurde zusätzlich zur Ist-Temperatur der Ofenelektronik durch ein Pt/Rh-Pt-Thermoelement kontrolliert.

A.2 Durchführung

Die pulverförmigen Reaktanten (Tab. A.1) wurden im gewünschten Verhältnis eingewogen, vermengt und mit einem Achatpistill innig zerrieben. Das Eduktgemisch wurde dann in einem Korundschiffchen locker aufgeschüttet und bei Zimmertemperatur oder eingestellter Solltemperatur im NH_3/H_2 -Gegenstrom in der Ofenmitte positioniert. Die synthetisierten grau-schwarzen Nitride wurden vor allen Analysen mit dem Achatpistill fein gemörsert. Die Handhabung der Substanzen erfolgte stets mit Aluminiumspateln, um ferromagnetische Verunreinigungen zu vermeiden.

Tabelle A.1: Verwendete Chemikalien, die ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wurden.

Verbindung	Hersteller	Reinheit (\geq %)
Eisen(III)-oxid-Pulver (Fe_2O_3)	Alfa Aesar	99.9
Gallium(III)-oxid-Pulver (Ga_2O_3)	Koch-Light Labs Ltd.	99.9997
Germanium(IV)-oxid-Pulver (GeO_2)	Sigma-Aldrich	99.998
Zinn-Pulver (Sn)	Sigma-Aldrich	99.99
Ammoniak 5.0 (NH_3)	Linde	99.999
Wasserstoff 5.0 (H_2)	Westfalen AG, Linde	99.999

Anhang B

Analytik

B.1 Pulverdiffraktion und Rietveldverfeinerungen

Röntgenpulverdiffraktionsmessungen bei *Zimmertemperatur* wurden an Flachpräparaten auf einem kalibrierten STOE STADI MP (STOE Darmstadt) Pulverdiffraktometer mit Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0.709320 \text{ \AA}$; $8^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$, $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$) durchgeführt. Das Diffraktometer war zu Beginn der Arbeit mit einem linear-ortssensitiven Detektor (PSD) und später mit einem Mythen-Detektor von Dectris[®] ausgestattet. Die Rohdaten wurden mit dem Programm WINXPOW [146] gehandhabt und die Diffraktogramme anschließend mit der Rietveldmethode [147] unter Benutzung des Programmes FULLPROF [148] ausgewertet. Der Untergrund wurde linear zwischen verfeinerten Punkten interpoliert. Die Reflexform wurde mit einer pseudo-Voigt-Profilfunktion beschreiben, die bis 30° in 2θ für Asymmetrie korrigiert wurde. Die Standardabweichungen wurden mit dem SCOR-Parameter nach Bérar bestimmt [149].

Für die *Hochtemperaturmessung* wurde $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$ in einer 0.3 mm Quarzglas-kapillare eingeschmolzen und auf einem kalibrierten G664-Guinier-Pulverdiffraktometer (Huber GmbH) mit Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) und einem stationären PSD-Detektor ($38^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$, $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$) vermessen. Die Quarzglas-kapillare wurde über einen U-förmigen Heizdraht von Zimmertemperatur bis 1173 K erwärmt. Diffraktogramme wurden in Temperaturschritten von 20 K aufgenommen. Die Temperaturmessung erfolgte über ein Pt/Rh-Pt-Thermoelement. Vor dem Aufwärmen und nach dem Abkühlen wurden Diffraktogramme in einem weiten Winkelbereich ($10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$) aufgenommen, um die Verbindungen eindeutig zu identifizieren, die Nullpunktverschiebung zu bestimmen und den Phasenübergang als irreversibel zu bestätigen. Die Strukturdaten wurden wieder aus Rietveldverfei-

nerungen mit FULLPROF gewonnen. Die Profilanpassung erfolgte mit einer pseudo-Voigt-Funktion ohne Asymmetriekorrektur.

Hochauflösende Röntgenpulverdiffraktionsdaten für die zweiphasigen Nitride in der Mischungslücke $\text{Sn}_{0.33}\text{Fe}_{3.67}\text{N}$ wurden an der Beamline 11-BM der Advanced Photon Source am Argonne National Laboratory (Argonne, IL, USA) bei Zimmertemperatur mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0.459303 \text{ \AA}$ aufgenommen. Die Proben waren in Kapton-Kapillaren verschlossen und wurden in einem Winkelbereich von $0.5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ mit einer Schrittweite von $\Delta 2\theta = 0.001^\circ$ gemessen. Die Diffraktogramme wurden durch Le Bail- [150] und Rietveldverfeinerungen mit dem Programm JANA2006 [151] angepasst. Der Untergrund wurde linear zwischen manuell gewählten Untergrundpunkten interpoliert und das Reflexprofil durch eine pseudo-Voigt-Funktion mit Asymmetrie beschrieben.

Neutronenpulverdiffraktionsmessungen wurden am Flugzeit-Neutronendiffraktometer GEM an der gepulsten Neutronen- und Myonenquelle ISIS am Rutherford Appleton Laboratory (Oxfordshire, GB) durchgeführt. Die Nitride der Zusammensetzungen $\text{Sn}_{0.25}\text{Fe}_{3.75}\text{N}$, $\text{Sn}_{0.41}\text{Fe}_{3.59}\text{N}$ und $\text{Sn}_{0.88}\text{Fe}_{3.12}\text{N}$ wurden zwischen $T = 13 \text{ K}$ und Zimmertemperatur im Kryostaten mit einem CCR (*Closed Cycle Refrigerator*) und bei $T = 713 \text{ K}$ im Niedertemperaturofen gemessen. Die Proben setzten sich bei Massen von je 5 g bis 10 g aus bis zu 21 Einzelproben zusammen und wurden für die Messungen in Vanadium-Probenbehältern verschlossen. Für jedes Diffraktogramm wurden 1.5×10^5 Detektorereignisse aufgezeichnet. Die Rietveldverfeinerungen erfolgten mit dem Programm FULLPROF für die sechs Diffraktogramme der Bänke 1–6 simultan. Der Untergrund wurde linear zwischen manuell gewählten Untergrundpunkten interpoliert und das Reflexprofil durch eine Ikeda–Carpenter-Funktion beschrieben.

B.2 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Für die REM-Aufnahmen wurde ein LEO Supra 35 VP-Mikroskop (LEO electron microscopy, Cambridge) im Hochvakuum genutzt. Die EDX-Messungen (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) wurden mit einem INCA Energy 200 (Si(Li)-crystal) von Oxford Instruments durchgeführt.

B.3 Thermische Analysen

Thermische Zersetzungen und Phasenübergänge wurden durch simultane Thermogravimetrie (TG) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) mit einem Netzsch Jupiter STA 449 C-Kalorimeter aufgenommen. Die Experimente wurden in einem kontinuierlichen Argonstrom (25 mL min^{-1}) von Zimmertemperatur bis $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von 20 K min^{-1} durchgeführt.

B.4 PGAA (Prompt Gamma-ray Activation Analysis)

Eine PGAA-Analyse [152] wurde an der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) in Garching durchgeführt. Es wurde ein kaltes Neutronenspektrum mit einer Intensität von $2 \times 10^9 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ thermisch. N. Äq. und einer mittleren Wellenlänge von 6.8 \AA genutzt. Für die Datenaufzeichnung wurde ein Standard-Compton-unterdrücktes Gammaspektrometer verwendet, das aus einem HPGe-Detektor mit einer relativen Effizienz von 60% (ORTEC PopTop n-Typ) und einem umgebenden BGO-Szintillator (koaxiale Geometrie) besteht. Die Probe $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ wurde in einer PTFE-Tüte verschlossen und mit einem Teflonfaden in einem Teflonrahmen befestigt, um den Untergrund zu minimieren. Die Probenkammer wurde außerdem evakuiert, um den Gammastrahlenuntergrund durch den Neutroneneinfang in Luft zu unterdrücken. Dieses Vorgehen ist für die Bestimmung von Stickstoff besonders wichtig. Die Aufnahmezeit für $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{3.1}\text{N}$ betrug 12 h. Das Hintergrundsignal der PTFE-Tüte wurde nachträglich subtrahiert.

B.5 Magnetometrie

Magnetische DC-Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer MPMS-5S (*Superconducting Quantum Interference Device*) der Firma Quantum Design (San Diego, USA) durchgeführt. Als Probenhalter für die pulverförmigen Proben dienten kalibrierte Teflontiegel. Suszeptibilitäten wurden im Temperaturbereich 2–400 K bei angelegten Magnetfeldern von $B_0 = 0.01 \text{ T}$ und $B_0 = 0.1 \text{ T}$ bestimmt. Hysteresekurven wurden bei $T = 5 \text{ K}$ in einem angelegten Magnetfeldbereich von $B_0 = \pm 5 \text{ T}$ gemessen. Für den Temperaturbereich 400–800 K wurden die Suszeptibilitäten mit einem

VSM (*Vibration Sample Magnetometer*) an einem PPMS (*Physical Property Measurement System*) der Firma Quantum Design bei einem angelegten Magnetfeld von $B_0 = 0.01$ T ermittelt. Die Proben wurden in Alufolie verschlossen.

Magnetische AC-Messungen wurden mit einem ACMS (*Alternating Current Magnetometry System*) an einem PPMS durchgeführt. Die Proben wurden in Watte eingebettet und in Gelatine kapseln eingeschlossen. Die Suszeptibilitätsmessungen wurden im Temperaturbereich 2–300 K nach Abkühlung im Nullfeld durchgeführt. Es wurde ein kleines DC-Magnetfeld $H_{DC} = 10$ Oe angelegt und mit einer sehr kleinen AC-Amplitude $h_{AC} = 10$ Oe im großen Frequenzbereich $84 \leq f \leq 10000$ Hz überlagert.

Anhang C

Quantenchemische Methoden

C.1 Elektronenstrukturrechnungen

Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen wurden mit dem *Vienna ab initio Simulation Package* (VASP) [153–155] unter Benutzung der Methode projektor-augmentierter Wellen (PAW) nach Blöchl [156, 157] ausgeführt. Austausch und Korrelation wurden mit der generalisierten Gradientennäherung nach Perdew, Burke und Ernzerhof (GGA-PBE) beschrieben [112]. Die Abschneideenergie für ebene Wellen wurde zu $E_{\text{cut}} = 500$ eV gewählt. Die Integration über die Brillouin-Zone erfolgte auf dichten Gittern nach dem Schema von Monkhorst und Pack [158]. Das \mathbf{k} -Punkt-Gitter für die häufig verwendete Superzelle aus acht Formeleinheiten betrug $8 \times 8 \times 8$. Spinpolarisierte Berechnungen mit ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Spinanordnungen wurden mit Startwerten für die lokalen magnetischen Momente von $\mu_{\text{A}} = 3 \mu_{\text{B}}$ für magnetisch aktive Elemente und $\mu_{\text{A}} = 0 \mu_{\text{B}}$ für magnetisch inaktive Elemente durchgeführt. Während der Optimierung wurden die Atompositionen sowie Form und Volumen der Elementarzelle freigegeben. Aufgrund der erwarteten kleinen Energieunterschiede wurde das Konvergenzkriterium für die elektronische Minimierung auf 10^{-8} eV und für die Strukturoptimierung auf 10^{-6} eV gesetzt.

C.2 Projektion und Bindungsanalyse

Chemische Informationen wurden aus den VASP-Wellenfunktionen durch Projektion mit dem Computerprogramm LOBSTER (Version 2.0.0 und höher) gewonnen und als atomprojizierte Zustandsdichten (pDOS, *projected Density Of States*) und projizier-

te Kristallorbital-Hamilton-Populationen (pCOHP, *projected Crystal Orbital Hamilton Population*) dargestellt [159–163].

C.3 Phononenrechnungen und *Ab-initio*-Thermochemie

Phononische Zustandsdichten (DPS, *Density of Phonon States*) wurden mit dem Programm PHONOPY bestimmt [164, 165]. Die Berechnung erfolgte in $4 \times 4 \times 4$ -Superszellen. Die Frequenzen und Eigenvektoren der Schwingungen wurden am Γ -Punkt betrachtet. Um temperaturabhängige Eigenschaften zu bestimmen, wurde basierend auf den phononischen Zustandsdichten mit PHONOPY der phononische Beitrag zur Helmholtz-Energie $F_{\text{ph}}(T)$ berechnet [131].

C.4 Visualisierungen

Die theoretischen Strukturmodelle wurden mit wxDRAGON [166] erzeugt, dargestellt und gehandhabt. Die Abbildungen chemischer Strukturen wurden mit dem Programm DIAMOND vorbereitet und anschließend mit POV-RAY in hochaufgelöste Grafiken überführt. Experimentelle und theoretische Daten wurden mit ORIGINPRO oder GNUPLOT visualisiert und mit ADOBE ILLUSTRATOR CS5 und ADOBE PHOTOSHOP CS5 nachbearbeitet.

Anhang D

Modellierung der Mischbesetzung in $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$

Die Substitution der Fe-Atome in $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ durch Fremdatome M erfolgt, bis auf wenige Ausnahmen, auf der $1a$ -Wyckoff-Position. Um die Mischbesetzung für $0 \leq x \leq 1$ zu modellieren, bedarf es einer systematischen Untersuchung in einer Superzelle. In einer $2 \times 2 \times 2$ -Superzelle kann die $1a$ -Position zum Beispiel in acht unterschiedliche Atompositionen unterteilt werden, die es ermöglichen, die Mischbesetzung in $1/8$ -Schritten zu realisieren. In Abbildung D.1 sind die acht $1a$ -Positionen dargestellt und abgezählt. Vernachlässigt sind darin die $1b$ - und $3c$ -Positionen, da diese vollständig mit Stickstoffatomen bzw. Eisenatomen besetzt sind. Dieses Konzept wurde bereits von J. Burghaus für die ternären Nitride $\text{Ga}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ und $\text{In}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ genutzt [86].

Bei der Aufstellung der Superzellen für die Substitutionen von $x = 1/8$ bis $7/8$ sind teilweise mehrere nicht symmetrieäquivalente Atomanordnungen möglich (Tab. D.1). Vereinzelt könnten auch kleinere Zellen genutzt werden; darauf wurde aber konsequent verzichtet, um jegliche Energiedifferenzen, die allein durch verschiedene Zellgrößen entstehen können, auszuschließen. Für die verschiedenen ternären Nitride wurden stets alle möglichen Anordnungen sowohl spinpolarisiert als auch nicht-spinpolarisiert berechnet und nur diejenigen für die Auswertung herangezogen, die bei gleicher Zusammensetzung die geringste Energie aufwiesen. Die Atomanordnungen weichen zum Teil von der kubischen Symmetrie ab, so dass es bei der Strukturoptimierung zu einer Verzerrung der Elementarzelle kommt. In diesen Fällen wurden *pseudokubische* Gitterparameter durch Mittelung über das Volumen bestimmt.

Das Prinzip kann auch für quaternäre Nitride $M_xM'_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ genutzt werden, indem auf die acht $1a$ -Positionen M - und M' -Atome verteilt werden.

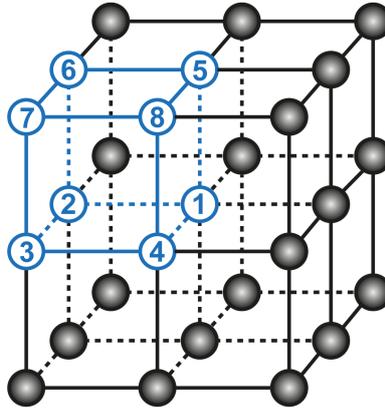


Abbildung D.1: $2 \times 2 \times 2$ -Supercelle mit Positionen der ursprünglichen $1a$ -Wyckoff-Position.

Tabelle D.1: Modellierung der Mischbesetzung in $M_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ in einer $2 \times 2 \times 2$ -Supercelle

Substitutionsgrad x	Anordnungsmöglichkeiten der unterschüssigen Atomsorte
0.125 und 0.875	{1}
0.250 und 0.750	{1, 7}; {5, 7}; {6, 7}
0.375 und 0.625	{1, 3, 6}; {1, 4, 7}; {6, 7, 8}
0.500	{1, 2, 3, 6}; {1, 2, 3, 7}; {1, 2, 3, 8}; {1, 2, 7, 8}; {5, 6, 7, 8}

Anhang E

Strukturdaten

E.1 Strukturdaten von $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$

Tabelle E.1: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen für die Mischungsreihe $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$: eingewogene Zusammensetzungen x_i , verfeinerte Sn-Besetzungen auf der 1a-Lage ${}^{1a}x_{\text{occ}}(\text{Sn})$, verfeinerte Gitterparameter a sowie zugehörige Profil- und Bragg-R-Werte R_{P} und R_{B} , Molmassen M und Röntgendichten ρ

x_i	${}^{1a}x_{\text{occ}}(\text{Sn})$	a (Å)	R_{P} (%)	R_{B} (%)	M (g mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)
0	—	3.8009(1)	—	—	237.39	7.18
0.040	0.046(3)	3.8007(1)	2.98	4.49	240.28	7.27
0.250	0.276(3)	3.8208(1)	3.32	3.55	253.92	7.58
0.350	0.374(3)	3.8299(1)	3.17	4.03	260.90	7.71
0.375	0.420(2)	3.8328(1)	3.13	3.42	263.79	7.74
0.450	0.489(2)	3.8390(1)	3.17	2.13	268.13	7.87
0.500	0.552(2)	3.8521(1)	3.09	2.36	272.09	7.90
0.690	0.702(2)	3.8691(1)	3.55	2.68	281.52	8.07
0.750	0.783(3)	3.8774(1)	3.69	3.34	286.61	8.17
0.875	0.878(3)	3.8818(1)	4.03	3.68	292.58	8.29

E.2 Mischungslücke um $\text{Sn}_{0.33}\text{Fe}_{3.67}\text{N}$

Das entmischte Reaktionsprodukt, das sich für eine eingewogene Zusammensetzung $\text{Sn}_{0.33}\text{Fe}_{3.67}\text{N}$ bei einer Nitridiertemperatur $\vartheta_{\text{N}} = 690\text{ °C}$ bildet, ist in Abbildung E.1 als hochauflösendes Röntgenpulverdiffraktogramm im gesamten 2θ -Messbereich gezeigt. Die Rietveldverfeinerung passt die Daten mit einem zinnarmen und einem zinnreichen Nitrid $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ an.

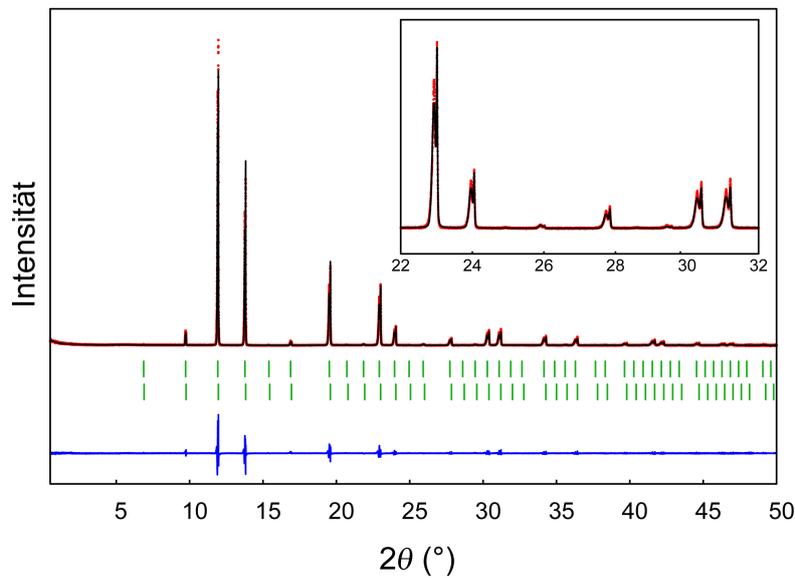


Abbildung E.1: Rietveldverfeinerung von Synchrotrondaten ($\lambda = 0.459303\text{ \AA}$) im Bereich der Mischungslücke mit einem zinnarmen Nitrid ${}^{1a}(\text{Sn}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}){}^{3c}(\text{Fe}_3){}^{1b}(\text{N})$ und einem zinnreichen Nitrid ${}^{1a}(\text{Sn}_{0.41}\text{Fe}_{0.59}){}^{3c}(\text{Fe}_3){}^{1b}(\text{N})$.

Die interne Mischungslücke in $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ wurde anhand einiger eingewogener Zusammensetzungen x_i bei variierenden Nitridiertemperaturen ϑ_{N} beschrieben. Aus Le Bail-Anpassungen wurden die Gitterparameter des jeweiligen zinnarmen und zinnreichen Nitrids erhalten. Über die Vegardsche Beziehung für die gesamte Mischungsreihe $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$

$$x = (a/\text{\AA} - 3.7971)/0.0940 \quad (\text{E.1})$$

konnten die Gitterparameter in Sn-Besetzungsfaktoren umgerechnet werden, die in der anschließenden Rietveldverfeinerung nicht freigegeben wurden. Die Ergebnisse aller Rietveldverfeinerungen, die in Abbildung 3.6 eingeflossen sind, fasst Tabelle E.2 zusammen.

Tabelle E.2: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen zur Beschreibung der Mischungslücke um $\text{Sn}_{0.33}\text{Fe}_{3.67}\text{N}$: eingewogene Zusammensetzungen x_i , Nitridiertemperaturen ϑ_{N} , verwendete Röntgenstrahlung (Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung oder Synchrotronstrahlung $\lambda = 0.459303 \text{ \AA}$), Anzahl der Nitride, gewichteter Profil- R -Wert wR_{P} der Le Bail-Anpassung, verfeinerte Gitterparameter a , berechnete Sn-Besetzungen auf der $1a$ -Lage ${}^{1a}x_{\text{occ}}(\text{Sn})$, Stoffmengenanteil n -% sowie der zugehörige Bragg- R -Wert R_{B} .

x_i	$\vartheta_{\text{N}} (\text{°C})$	Str.	Phasen	$wR_{\text{P}} (\%)$	$a (\text{Å})$	${}^{1a}x_{\text{occ}}(\text{Sn})$	n -%	$R_{\text{B}} (\%)$
0.25	590	Mo	1	8.7	3.8166(3)	0.232(15)	100	4.0
0.25	600	Mo	1	4.4	3.8176(3)	0.244(15)	100	5.5
0.25	630	Mo	1	10.1	3.8195(3)	0.265(15)	100	1.8
0.25	650	Mo	1	4.6	3.8193(3)	0.263(15)	100	3.9
0.25	670	Mo	1	16.1	3.8167(3)	0.234(15)	100	3.9
0.25	690	Mo	1	11.4	3.8185(3)	0.255(15)	100	4.6
0.33	630	Syn.	2	15.9	3.8175(2)	0.243(8)	68	5.1
					3.8515(2)	0.625(8)	32	5.2
0.33	650	Mo	2	5.9	3.8196(3)	0.266(15)	42	11.2
					3.8431(3)	0.531(15)	58	3.8
0.33	670	Syn.	2	9.5	3.8186(2)	0.255(8)	44	2.2
					3.8372(2)	0.464(8)	56	2.5
0.33	690	Syn.	2	12.2	3.8179(2)	0.247(8)	24	3.1
					3.8319(2)	0.405(8)	76	3.0
0.33	710	Syn.	2	16.4	3.8179(2)	0.247(8)	14	4.3
					3.8294(2)	0.377(8)	86	2.4
0.375	680	Mo	1	4.7	3.8331(3)	0.418(15)	100	6.7
0.41	630	Syn.	2	13.1	3.8181(2)	0.250(8)	61	5.2
					3.8644(2)	0.770(8)	39	4.1
0.41	650	Mo	2	7.2	3.8186(3)	0.255(15)	31	10.6
					3.8522(3)	0.633(15)	69	2.5
0.41	670	Syn.	2	9.6	3.8186(2)	0.255(8)	15	6.7
					3.8417(2)	0.515(8)	85	3.0
0.41	690	Mo	1	10.1	3.9362(3)	0.453(15)	100	3.2

E.3 Strukturdaten von $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$

Tabelle E.3: Ergebnisse ausgewählter Rietveldverfeinerungen für die Mischungsreihe $\text{Ge}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}_y$ in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ oder $I4/mcm$: Nitridiertemperaturen ϑ_{N} , eingewogene Zusammensetzungen x_i , verfeinerte Ge-Besetzungen auf der $1a$ - oder $4b$ -Lage $x_{\text{occ}}(\text{Ge})_{\text{R}}$, gravimetrisch bestimmte N-Besetzungen $y_{\text{occ}}(\text{N})_{\text{G}}$, verfeinerte Gitterparameter a oder Ge-Ge-Abstände* sowie zugehörige Profil- und Bragg- R -Werte R_{P} und R_{B} , Molmassen M und Röntgengichten ρ

ϑ_{N} (°C)	x_i	$x_{\text{occ}}(\text{Ge})_{\text{R}}$	$x_{\text{occ}}(\text{N})_{\text{G}}$	a , Ge-Ge (Å)	R_{P} (%)	R_{B} (%)	M (g mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)
650	0.25	0.247(3)	0.87	3.7909(1)	3.41	3.11	239.71	7.31
650	0.50	0.492(3)	0.61	3.7811(1)	4.49	5.24	240.19	7.38
650	0.75	0.731(3)	0.34	3.7638(1)	3.38	3.43	240.42	7.49
650	1.00	0.975(5)	0.54	3.7306(3)/ 3.8156(5)*	3.40	8.59	247.32	7.73
700	0.25	0.249(3)	0.88	3.7916(1)	3.30	3.24	239.89	7.31
700	0.50	0.485(2)	0.64	3.7823(1)	3.48	4.34	240.49	7.38
700	0.75	0.761(3)	0.44	3.7696(1)	3.61	2.83	242.32	7.51
700	1.00	0.974(3)	0.56	3.7345(3)/ 3.8197(5)*	3.85	9.52	247.58	7.76

E.4 Strukturdaten von $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$

Tabelle E.4: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen für die quaternären Nitride $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$: eingewogene Zusammensetzungen x_i , Stoffmengenanteil des Nitrids $n\%$, verfeinerte Gitterparameter a , berechnete Sn-, Ge- und Fe-Besetzungen auf der $1a$ -Lage ${}^{1a}x_{\text{occ}}$ sowie zugehörige Profil- und Bragg- R -Werte R_P und R_B

x_i	$n\%$	a (Å)	${}^{1a}x_{\text{occ}}(\text{Sn})$	${}^{1a}x_{\text{occ}}(\text{Ge})$	${}^{1a}x_{\text{occ}}(\text{Fe})$	R_P (%)	R_B (%)
0.125	100	3.7935(1)	0.040(2)	0.960(2)	0	3.34	4.62
0.250	100	3.8122(1)	0.190(2)	0.810(2)	0	3.57	3.46
0.375	96	3.8273(1)	0.342(10)	0.630(10)	0.028(10)	3.81	2.76
0.500	92	3.8371(1)	0.428(10)	0.508(10)	0.064(10)	4.09	2.74
0.44 ^{a)}	100	3.8391(1)	0.44(1)	0.52(1)	0.04(1)	3.89	2.56
0.625	93	3.8528(1)	0.569(10)	0.380(10)	0.051(10)	4.43	2.75
0.750	91	3.8614(1)	0.664(10)	0.258(10)	0.078(10)	4.90	2.60
0.875	87	3.8744(1)	0.768(10)	0.128(10)	0.104(10)	6.32	3.29
0.940	88	3.8792(1)	0.823(10)	0.083(10)	0.094(10)	7.54	3.52
0.960	88	3.8834(1)	0.853(10)	0.044(10)	0.103(10)	9.74	4.88

^{a)} Synthetisiert aus $\text{Ge}_{0.625}\text{Fe}_{3.375}\text{N}_{0.5}$ und Sn.

Anhang F

Messdaten

F.1 Curie-Temperaturen von $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$

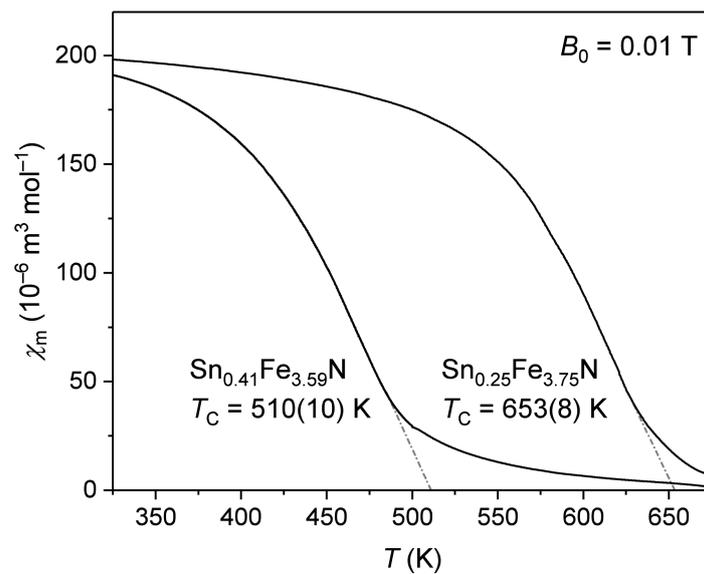


Abbildung F.1: Molare DC-Suszeptibilität von $\text{Sn}_{0.25}\text{Fe}_{3.75}\text{N}$ und $\text{Sn}_{0.41}\text{Fe}_{3.59}\text{N}$ als Funktion der Temperatur und Anpassung der Curie-Temperaturen T_C .

F.2 Thermische Analysen von $\text{Sn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$

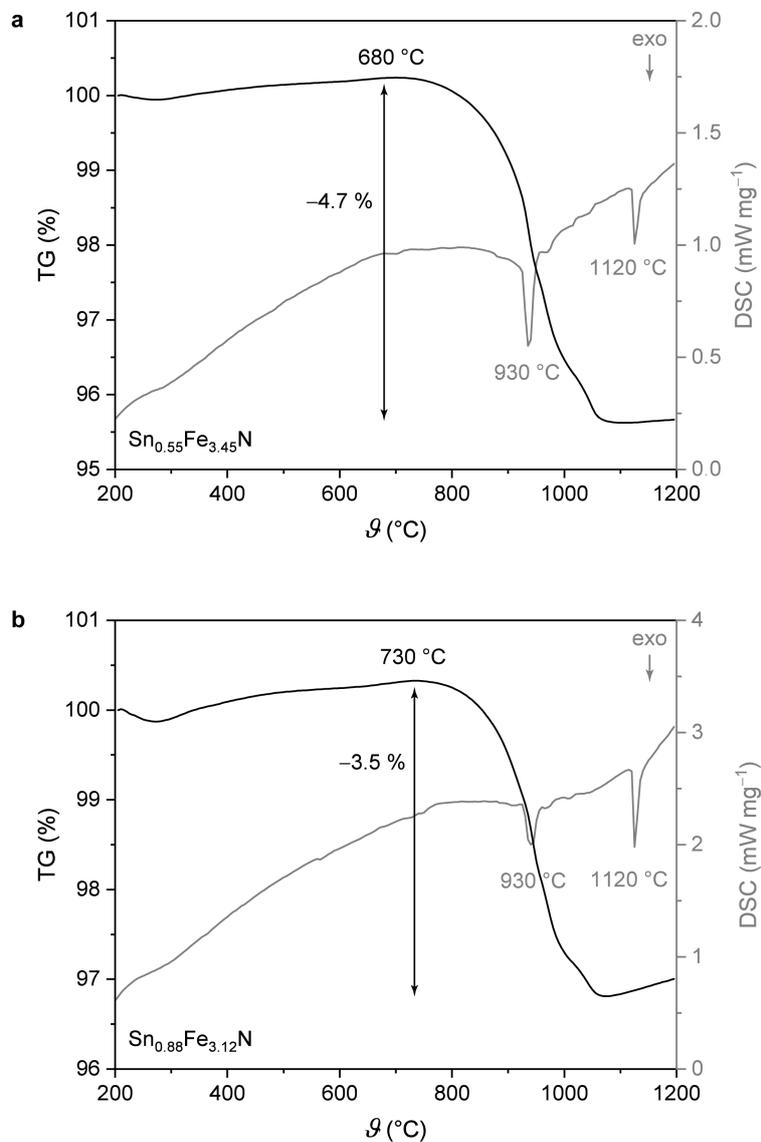


Abbildung F.2: Thermogravimetrie und DSC-Messung von **a** $\text{Sn}_{0.55}\text{Fe}_{3.45}\text{N}$ und **b** $\text{Sn}_{0.88}\text{Fe}_{3.12}\text{N}$.

E.3 Phononische Zustandsdichte von GeFe_3N

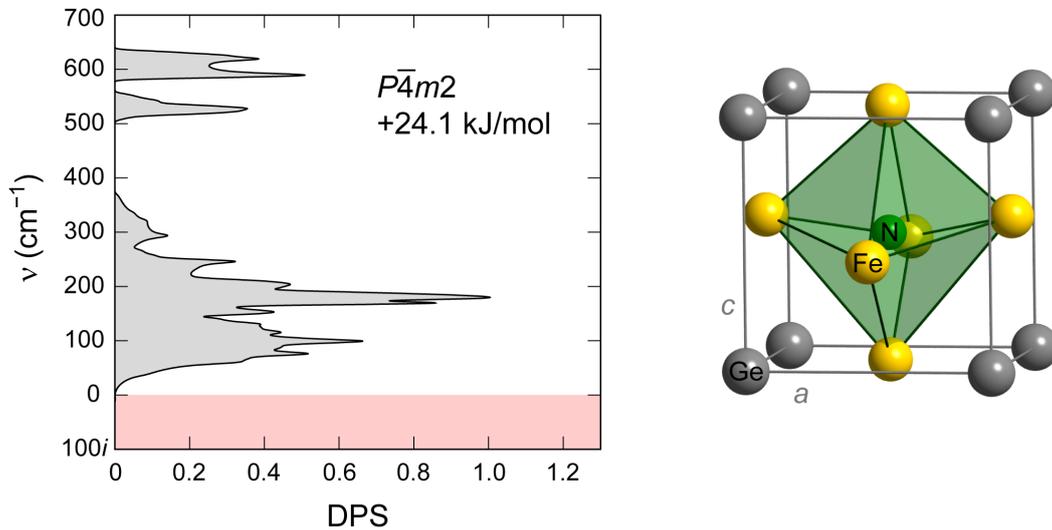


Abbildung F.3: Die phononische Zustandsdichte von GeFe_3N in Raumgruppe $P\bar{4}m2$ zeigt keine imaginären Schwingungsmoden. Die optimierte Struktur ($a = 3.7725 \text{ \AA}$, $c = 3.889 \text{ \AA}$; $\text{Ge}(1a)$, $\text{N}(1c)$, $\text{Fe}1(1b)$, $\text{Fe}2(2g: 1/2; 0; 0.577)$) ist energetisch ungünstiger als die experimentell beobachtete $I4/mcm$ -Modifikation.

F.4 Thermische Analyse von $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$

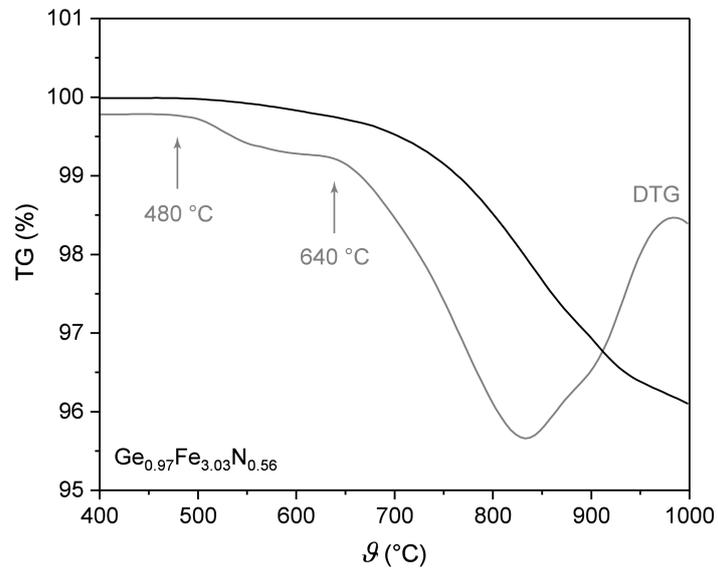


Abbildung F.4: Thermogravimetrie und DSC-Messung von $\text{Ge}_{0.97}\text{Fe}_{3.03}\text{N}_{0.56}$.

F.5 Magnetische Eigenschaften von $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$

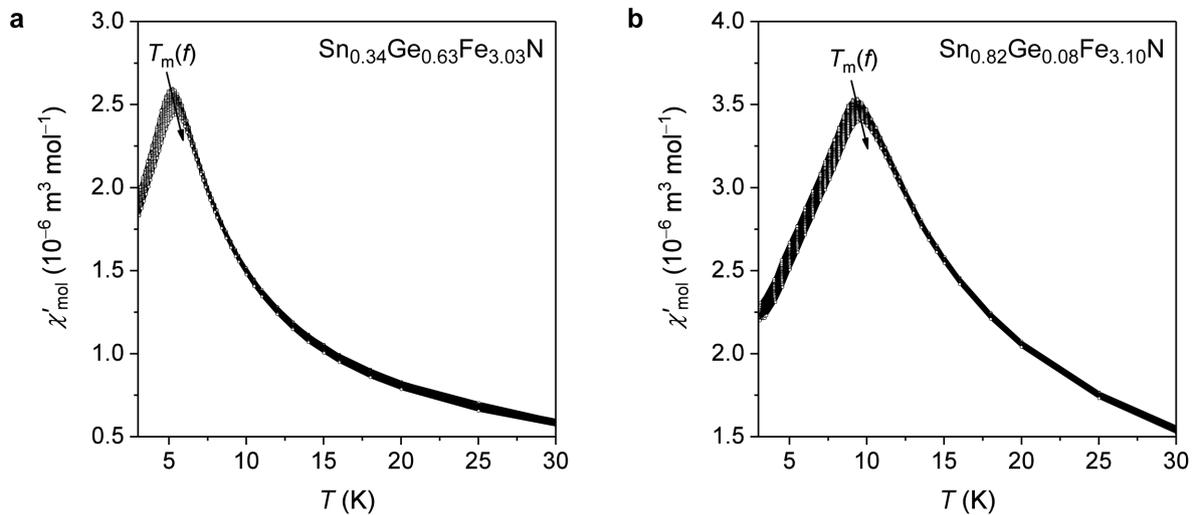


Abbildung F.5: Bestätigung des Spinglasverhaltens für zwei quaternäre Nitride $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$: Temperaturabhängigkeit des Realteils der molaren AC-Suszeptibilität χ'_{mol} , gemessen mit einer AC-Amplitude $h_{\text{AC}} = 10 \text{ Oe}$ in einem Frequenzbereich $84 \leq f \leq 10000 \text{ Hz}$. Die Temperaturen der Suszeptibilitätsmaxima T_m sind frequenzabhängig.

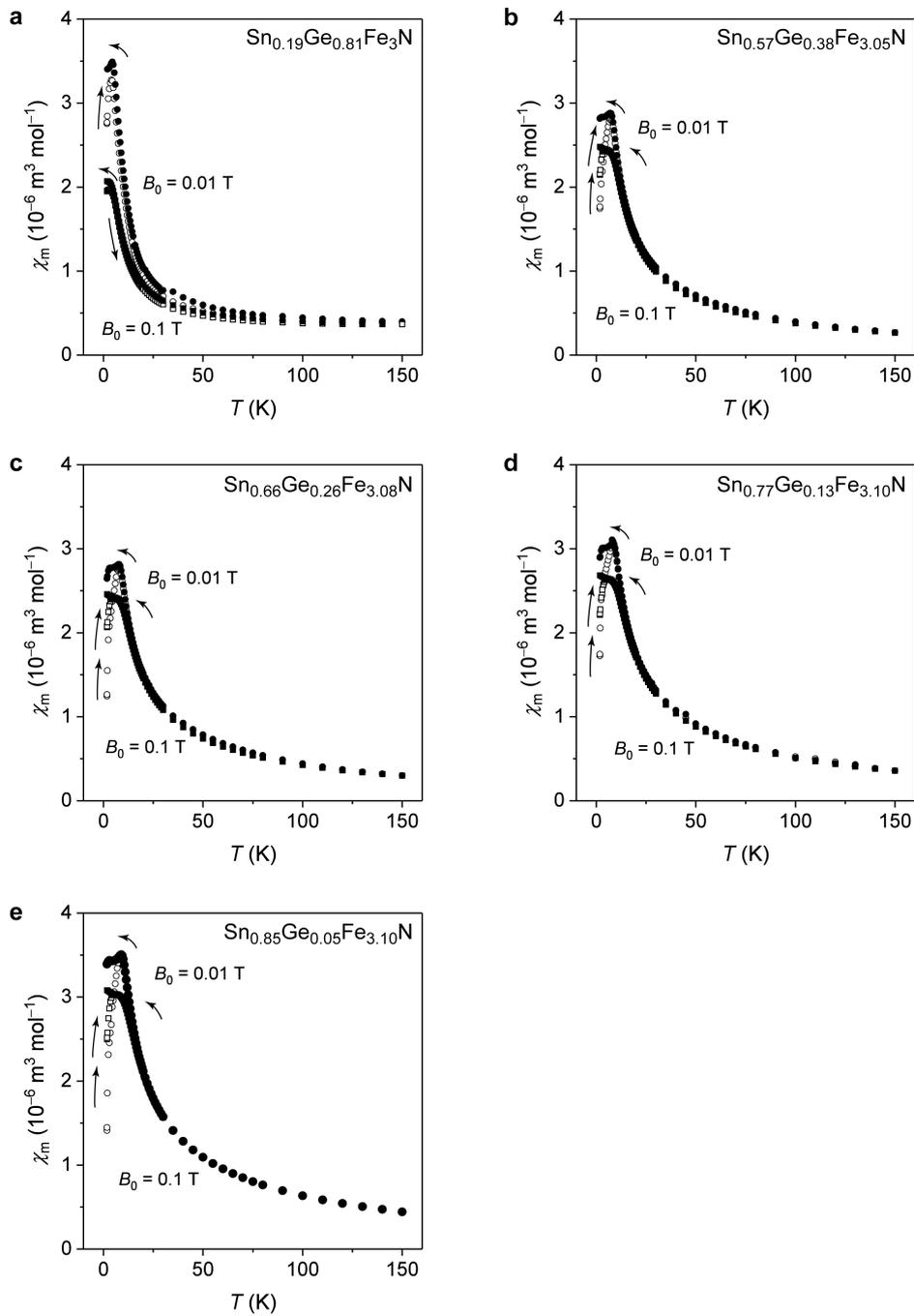


Abbildung F.6: a–e Molare FC- und ZFC-DC-Suszeptibilitäten für verschiedene quaternäre Nitride $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_3\text{N}$ als Funktion der Temperatur unter angelegten Magnetfeldern $B_0 = 0.01 \text{ T}$ und $B_0 = 0.1 \text{ T}$. Die Suszeptibilitäten zeigen Maxima bei Temperaturen T_m , die den Glasübergangstemperaturen T_g entsprechen. Unterhalb T_m divergieren die FC- und ZFC-Kurven, ein Fingerabdruck für das Spinglasverhalten.