

***in situ*-Hochtemperatur-Mössbauer-
Spektroskopie und
Bandstruktur-Rechnungen an Eisennitriden
und gemischtvalenten Verbindungen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

am Fachbereich Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Markus Waldeck

geboren in Mainz

Mainz 2000

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 2001

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Grundlagen | 1 |
| 1.2 | Zielsetzung | 2 |
| 1.3 | Gliederung | 3 |
| 2 | Bisherige Erkenntnisse | 5 |
| 2.1 | Eisennitride | 5 |
| 2.1.1 | Grundlagen | 5 |
| 2.1.2 | α'' -Fe ₁₆ N ₂ | 7 |
| 2.1.3 | γ' -Fe ₄ N | 8 |
| 2.1.4 | Eisennitride der ε -Phase | 11 |
| 2.1.5 | ζ -Fe ₂ N | 11 |
| 2.1.6 | Bandstruktur-Rechnungen an Eisennitriden | 13 |
| 2.1.7 | Eisenoxide | 17 |
| 2.2 | Lithium-Nitridoferrate | 18 |
| 2.2.1 | Präparation | 18 |
| 2.2.2 | Kristallographische Untersuchungen | 20 |
| 2.2.3 | ⁵⁷ Fe-Mössbauer-Spektroskopie | 20 |
| 2.3 | Gemischivalente Verbindungen | 23 |
| 2.3.1 | Europium-Verbindungen | 23 |
| 2.3.2 | Eisen-Verbindungen | 26 |
| 2.3.3 | Zinn-Verbindungen | 27 |
| 3 | Experimentelles | 29 |
| 3.1 | TB-LMTO-ASA-Rechnungen | 29 |
| 3.1.1 | Bandstruktur-Rechnungen | 29 |
| 3.1.2 | Das TB-LMTO-ASA-Programm | 31 |
| 3.2 | Mössbauer-Messungen | 33 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.2.1 | Messprinzip am Beispiel von ^{57}Fe | 33 |
| 3.2.2 | Debye-Waller-Faktor | 34 |
| 3.2.3 | Hyperfeinwechselwirkungen | 35 |
| 3.2.4 | ^{119}Sn -Mössbauer-Spektroskopie | 38 |
| 3.2.5 | ^{151}Eu -Mössbauer-Spektroskopie | 40 |
| 3.2.6 | Modifizierungen des Mössbauer-Messstandes | 41 |
| 3.3 | Suszeptibilitätsmessungen | 42 |
| 3.3.1 | Messprinzip des Foner-Magnetometers | 42 |
| 3.3.2 | Aufbau der Messapparatur | 44 |
| 3.3.3 | Auswertung der Messergebnisse | 44 |
| 3.4 | Leitfähigkeitsmessungen | 45 |
| 3.4.1 | Messprinzip | 45 |
| 3.4.2 | Aufbau der Messapparatur | 45 |
| 3.4.3 | Kontaktierung | 48 |
| 3.5 | Raman-Messungen | 49 |
| 3.5.1 | Klassische Beschreibung | 49 |
| 3.5.2 | Quantenmechanische Beschreibung | 50 |
| 3.5.3 | Aufbau der Messapparatur | 51 |
| 3.6 | Elektronenmikroskopische Methoden | 52 |
| 3.6.1 | Transmissions-Elektronenmikroskopie | 52 |
| 3.6.2 | Photo-Elektronen-Emissions-Mikroskopie | 53 |
| 3.7 | Thermowaage | 53 |
| 3.7.1 | Messprinzip | 53 |
| 3.7.2 | Aufbau der Messapparatur | 54 |
| 3.7.3 | Auswertung der Messergebnisse | 54 |
| 4 | Messungen an Eisennitriden | 57 |
| 4.1 | Hochtemperatur-Mössbauer-Messungen | 57 |
| 4.1.1 | Eisen | 58 |
| 4.1.2 | γ' - Fe_4N | 58 |
| 4.1.3 | ε - Fe_3N | 61 |
| 4.2 | Eisennitridierung | 66 |
| 4.2.1 | Thermowaage | 66 |
| 4.2.2 | Hochtemperatur-Mössbauer-Messzelle | 69 |
| 4.3 | Magnetische Messungen | 71 |
| 4.4 | Hochtemperatur-Leitfähigkeitsmessungen | 73 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.5 | Elektronenmikroskopische Messungen | 77 |
| 4.5.1 | Transmissions-Elektronenmikroskopie | 77 |
| 4.5.2 | Photo-Elektronen-Emissions-Mikroskopie | 78 |
| 4.6 | Raman-Messungen | 79 |
| 4.7 | Hochtemperatur-Röntgen-Diffraktometrie | 81 |
| 4.8 | TB-LMTO-ASA-Rechnungen an M_3N , $M = Mn$ bis Cu | 82 |
| 4.8.1 | Verwendete kristallographische Daten | 84 |
| 4.8.2 | Durchführung der Bandstruktur-Rechnungen | 85 |
| 4.8.3 | Resultate | 86 |
| 4.9 | TB-LMTO-ASA-Rechnungen an Eisenoxiden | 91 |
| 4.9.1 | Hämatit (α - Fe_2O_3) | 92 |
| 4.9.2 | Magnetit (Fe_3O_4) | 93 |
| 4.9.3 | Maghämilit (γ - Fe_2O_3) | 94 |
| 4.10 | Diskussion | 95 |
| 5 | Messungen an Lithium-Nitridoferraten | 97 |
| 5.1 | ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen | 97 |
| 5.2 | Magnetische Messungen | 101 |
| 5.3 | Berechnung des elektrischen Feldgradienten | 103 |
| 5.4 | Bandstruktur-Rechnungen | 103 |
| 5.4.1 | FLAPW-Rechnungen | 103 |
| 5.4.2 | TB-LMTO-ASA-Rechnungen | 104 |
| 5.5 | Diskussion | 107 |
| 6 | Messungen und Rechnungen an gemischtvalenten Verbindungen | 111 |
| 6.1 | Europium-Verbindungen | 111 |
| 6.1.1 | Eichung der $^{151}Sm_2O_3$ -Quelle | 112 |
| 6.1.2 | ^{151}Eu -Mössbauer-Spektroskopie an $EuNiP$ und $EuPdP$. . . | 114 |
| 6.1.3 | TB-LMTO-ASA-Rechnungen an $EuNiP$ | 116 |
| 6.1.4 | ^{151}Eu -Mössbauer-Spektroskopie an $EuFeP$ | 118 |
| 6.2 | Eisen-Verbindungen | 121 |
| 6.2.1 | Untersuchungen an Fe_2P | 121 |
| 6.3 | Zinn-Verbindungen | 124 |
| 6.3.1 | TB-LMTO-ASA-Rechnungen an $Ni_3Sn_2S_2$ | 124 |
| 6.3.2 | TB-LMTO-ASA-Rechnungen an Sr_5Sn_3 | 127 |
| 6.3.3 | ^{119}Sn -Mössbauer-Spektroskopie an Ti_2Sn_3 | 131 |
| 6.3.4 | Messungen und Rechnungen an Sn_3N_4 | 134 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 6.4 | Diskussion | 137 |
| 7 | Zusammenfassung | 139 |
| 8 | Danksagung | 141 |
| A | Verwendete Software | 142 |
| B | Das Mössbauer-Daten-Konvertierungsprogramm <i>d2a</i> | 143 |
| C | Mössbauer-aktive Elemente | 148 |
| D | Eingabedateien der Bandstruktur-Rechnungen | 149 |
| D.1 | α -Fe ₂ O ₃ | 149 |
| D.2 | Fe ₃ O ₄ | 149 |
| D.3 | Li ₃ [FeN ₂] | 149 |
| D.4 | Li ₄ [FeN ₂] | 150 |
| D.5 | Monoklines Sm ₂ O ₃ | 150 |
| D.6 | Kubisches Sm ₂ O ₃ | 150 |
| D.7 | EuNiP | 150 |
| D.8 | Fe ₂ P | 151 |
| D.9 | Ni ₃ Sn ₂ S ₂ | 151 |
| D.10 | Sr ₅ Sn ₃ | 151 |
| D.11 | Sn ₃ N ₄ | 151 |
| E | Literatur zu α''-Fe₁₆N₂ | 152 |
| E.1 | Synthesen und Messungen | 152 |
| E.2 | Bandstruktur-Rechnungen und theoretische Arbeiten | 153 |
| F | Foner-Magnetometer-Messungen | 154 |
| G | Zustandsdichten und COHP's von Mn₃N und Co₃N | 159 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Das Fe/N-Phasendiagramm | 6 |
| 2.2 | Von Jack vorgeschlagene Kristallstruktur von α'' -Fe ₁₆ N ₂ | 8 |
| 2.3 | Kristallstruktur von γ' -Fe ₄ N | 9 |
| 2.4 | Kristallstruktur von ε -Fe ₃ N | 12 |
| 2.5 | Kristallstruktur von ζ -Fe ₂ N | 12 |
| 2.6 | Tieftemperatur- ⁵⁷ Fe-Mössbauer-Spektrum von ζ -Fe ₂ N ohne (oben) und mit (unten) äußerem Magnetfeld parallel zum γ -Strahl | 13 |
| 2.7 | ⁵⁷ Fe-Mössbauer-Spektren von ε -Fe ₃ N _x bei Raumtemperatur | 15 |
| 2.8 | Röntgen-Diffraktogramme von γ' -Fe ₄ N, ε -Fe ₃ N und ζ -Fe ₂ N (293 K) | 16 |
| 2.9 | Intermediäre Phasen im System Li-Fe-N | 18 |
| 2.10 | Apparatur zur Herstellung metastabiler Lithium-Nitridoferrate | 19 |
| 2.11 | Gitterkonstanten a und c von Li ₂ [(Li _{1-x} Fe _x)]N in Abhängigkeit von x | 20 |
| 2.12 | ⁵⁷ Fe-Mössbauer-Spektren von Li ₂ [(Li _{1-x} Fe _x)]N | 22 |
| 3.1 | muffin tin-Potential mit Rumpfelektronen-Zuständen und Wellenfunktionen eines Elektrons | 30 |
| 3.2 | Kernzerfallsschema von ⁵⁷ Co | 33 |
| 3.3 | Kernzerfallsschema von ¹¹⁹ Sn | 39 |
| 3.4 | Kernzerfallsschema von ¹⁵¹ Sm | 40 |
| 3.5 | Schematischer Aufbau der Hochtemperatur-Mössbauer-Messzelle | 41 |
| 3.6 | Modifizierter Flansch | 42 |
| 3.7 | Schematischer Aufbau der Probenköpfe für Leitfähigkeitsmessungen | 46 |
| 4.1 | Hochtemperatur- ⁵⁷ Fe-Mössbauer-Spektren von α -Eisen | 59 |
| 4.2 | Hochtemperatur- ⁵⁷ Fe-Mössbauer-Spektren von γ' -Fe ₄ N | 60 |
| 4.3 | Hochtemperatur- ⁵⁷ Fe-Mössbauer-Spektren von ε -Fe ₃ N | 62 |
| 4.4 | δ und ΔE_Q von ε -Fe ₃ N | 65 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.5 | Massenzunahme bei α -Fe bei der Nitridierung in der Thermowaage | 67 |
| 4.6 | Raumtemperatur-Mössbauer-Spektrum der Nitridierungsprodukte | 69 |
| 4.7 | ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren der nitridierten α -Fe-Folie | 70 |
| 4.8 | Foner-Magnetometer-Messungen an Eisennitriden ($H_{ext} = 10 \text{ kG}$) | 72 |
| 4.9 | Widerstandsmessung von α -Fe bei 873 K | 75 |
| 4.10 | Raman-Messungen an ε - Fe_3N | 79 |
| 4.11 | Raman-Messungen an ε - Fe_3N und γ' - Fe_4N | 80 |
| 4.12 | Röntgen-diffraktometrische Untersuchungen an ε - Fe_3N bei 573 K | 81 |
| 4.13 | Kristallstruktur von Cu_3N | 82 |
| 4.14 | Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von ε - Fe_3N | 86 |
| 4.15 | Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von hexagonalem Ni_3N | 87 |
| 4.16 | Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von kubischem Ni_3N | 88 |
| 4.17 | Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von hexagonalem Cu_3N | 89 |
| 4.18 | Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von kubischem Cu_3N | 90 |
| 4.19 | Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von α - Fe_2O_3 | 92 |
| 4.20 | Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von Fe_3O_4 | 94 |
| 5.1 | ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$, $x = 0,21(7)$, | 98 |
| 5.2 | Mössbauer-Spektrum von $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$, $x = 0,21(7)$, $T = 4,2 \text{ K}$ | 99 |
| 5.3 | Verlauf der berechneten Verteilungsfunktion (Formel 5.2) als Funktion der Eisen-Konzentration x in $\text{Li}[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$ | 100 |
| 5.4 | $1/\chi$ in Abhängigkeit von T bei verschiedenen Feldern | 101 |
| 5.5 | Magnetisierung in Abhängigkeit von T bei verschiedenen Feldern | 102 |
| 5.6 | Zustandsdichte von Li_3FeN_2 | 106 |
| 5.7 | Zustandsdichte von Li_4FeN_2 | 108 |
| 6.1 | Zustandsdichte von Sm_2O_3 | 112 |
| 6.2 | Röntgen-Diffraktogramm von kubischem Eu_2O_3 | 113 |
| 6.3 | ^{151}Eu -Mössbauer-Spektren von EuNiP | 115 |
| 6.4 | ^{151}Eu -Mössbauer-Spektren von EuPdP | 117 |
| 6.5 | Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von EuNiP | 118 |
| 6.6 | ^{151}Eu -Mössbauer-Spektren von EuFeP , gemessen bei 293 K | 120 |
| 6.7 | ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von Fe_2P | 122 |
| 6.8 | Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von Fe_2P | 123 |
| 6.9 | Shandit-Struktur | 125 |
| 6.10 | Zustandsdichte von $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ | 126 |
| 6.11 | $-\text{COHP}$ von $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ | 128 |

| | | |
|------|---|-----|
| 6.12 | Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) von $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ | 129 |
| 6.13 | Kristallstruktur von Sr_5Sn_3 | 130 |
| 6.14 | Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von Sr_5Sn_3 | 131 |
| 6.15 | Umgebung der Zinn-Atome in Ti_2Sn_3 | 132 |
| 6.16 | ^{119}Sn -Mössbauer-Spektrum von Ti_2Sn_3 , gemessen bei 100 K | 133 |
| 6.17 | Kristallstruktur von Sn_3N_4 | 135 |
| 6.18 | ^{119}Sn -Mössbauer-Spektrum von Sn_3N_4 | 136 |
| 6.19 | Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von Sn_3N_4 | 137 |
| C.1 | Mössbauer-aktive Elemente | 148 |
| F.1 | Foner-Magnetometer-Messungen an Eisennitriden, χ_m | 155 |
| F.2 | Foner-Magnetometer-Messungen an Eisennitriden, $\chi_m T$ | 156 |
| F.3 | Foner-Magnetometer-Messungen an Eisennitriden, $1/\chi_m$ | 157 |
| F.4 | Foner-Magnetometer-Messungen an Eisennitriden, μ_{eff} | 158 |
| G.1 | Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von Mn_3N | 159 |
| G.2 | Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von Co_3N | 160 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|--|-----|
| 2.1 | Eisennitride | 7 |
| 2.2 | Bandstruktur-Rechnungen an Eisennitriden | 14 |
| 2.3 | Klassifikation gemischtvalenter Verbindungen | 24 |
| 4.1 | Signale der Eisennitride im ε/γ' -Phasengrenzbereich | 64 |
| 4.2 | ^{57}Fe -Mössbauer-Parameter von $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ bei Raumtemperatur | 68 |
| 4.3 | Spezifischer Widerstand von $\alpha\text{-Fe}$ in Abhängigkeit von der Temperatur | 76 |
| 4.4 | Spezifischer Widerstand von $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ in Abhängigkeit von der Temperatur | 76 |
| 4.5 | Kristallographische Daten der M_3N -Nitride, Teil 1 | 85 |
| 4.6 | Kristallographische Daten der M_3N -Nitride, Teil 2 | 85 |
| 4.7 | Berechnete magnetische Momente für M_3N | 91 |
| 5.1 | Mössbauer-Parameter von $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$, $x = 0,21(7)$ | 97 |
| 5.2 | Für die Berechnung von V_{zz} verwendete Konstanten | 104 |
| 6.1 | Mössbauer-Parameter von Fe_2P bei 75 K | 121 |
| 6.2 | Mössbauer-Parameter von Ti_2Sn_3 | 134 |

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Grundlagen

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf binären und ternären Eisen-Pniktiden, wobei im wesentlichen Stickstoff- und Phosphor-Verbindungen betrachtet werden. Stickstoff ist das häufigste Gas in der Atmosphäre. Seine Reaktionsträgheit spielt eine große Rolle, die auf der hohen Bindungsenergie des Stickstoff-Moleküls von 945 kJ/mol beruht [HOLL1985].

Dennoch ist es möglich, Eisennitride aus α -Eisen zu synthetisieren [FRY1923]. Die Synthese kann im Labor direkt aus den Elementen erfolgen [LO1984, NIED1996, OKAM1996A, OKAM1996B, ONO1990, ORTI1994], bei der großtechnischen Herstellung wird jedoch die Hochtemperatur-Nitridierung mit dem reaktiveren Ammoniak bevorzugt [RECH1995].

Eine systematische Charakterisierung der Eisennitride erfolgte vor allem mit den Arbeiten von Jack [JACK1948A, JACK1948B, JACK1951A, JACK1951B, JACK1952]. Allerdings weist das Fe/N-Phasen-Diagramm [JACK1951B] noch viele ungeklärte Stellen auf. So konnten im Bereich von α -Fe bis γ' -Fe₄N noch keine weiteren Nitride rein isoliert werden. An der Verbindung α'' -Fe₁₆N₂ wurden schon vielfältige Untersuchungen durchgeführt (Literatur S. 152), aber es ist bis jetzt noch nicht gelungen, sie rein darzustellen. Ausserdem liegen noch keine gesicherten Erkenntnisse über die Verläufe der Phasengrenzen im Fe/N-Phasendiagramm (Abb. 2.1) bei höheren Temperaturen vor.

Lithium-Nitridoferrate stellen eine besondere Klasse von ternären Eisen-Pniktiden dar. Obwohl sie bereits 1928 von Frankenburger [FRAN1928] entdeckt wurden, erfolgten erst viel später weiterführende Untersuchungen [GUDA1990].

Klatyk gelang es, ausgehend von Gudats Erkenntnissen, das nicht-stöchiometrische Lithium-Nitridoferrat $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)]\text{N}$ zu synthetisieren [KLAT2000].

Diese Verbindung wurde bereits in meiner Diplomarbeit [WALD1998] untersucht. Hierbei wurde ein lokales magnetisches Hyperfeinfeld gefunden, das einen ungewöhnlich hohen Wert von 694 kG besitzt. Dieses Magnetfeld ist um 13 % größer als das von FeF_3 , dem bisher größten bekannten Magnetfeld einer Eisen-Verbindung [GREE1971].

Gemischtvaleante Verbindungen genießen seit den Arbeiten von Verwey [VERW1941] besonderes Interesse. Gemischte Valenz kann in verschiedenen Ausprägungen auftreten. So können die Atome oder Ionen eines Elements mit unterschiedlichen Valenzen entweder auf einer oder mehreren kristallographischen Positionen vorkommen. Möglich ist auch, dass die Valenz eines Elements in einer Verbindung eine gebrochene Zahl ist. Eine genaue Klassifizierung für die verschiedenen Typen gemischtvaleanter Verbindungen finden sich in Kap. 2.3 (S. 24). Angeregt durch die Arbeiten von Felser [FELS1995] wurden in meiner Arbeit gemischtvaleante Europium-Übergangsmetall-pniktide untersucht.

1.2 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit unterteilt sich in drei Projekte. Ziel des ersten Projekts war, die technisch relevanten Eisennitride [RECH1995] Mössbauer-spektroskopisch zu charakterisieren. Das Forschungsprojekt wurde in Kooperation mit Dr. A. Leinweber (AK Prof. Dr. H. Jacobs, Universität Dortmund) durchgeführt und von diesem durch Neutronen- und Röntgen-Streumessungen ergänzt [LEIN1999B].

Für die Untersuchung der Eisennitrid-Phasen wurden zwei Reaktionswege in Betracht gezogen. Da bei Eisennitriden nur feste Phasen existieren, die sich bei höheren Temperaturen zersetzen, kann durch Tempern von Eisennitriden mit bekannter Stöchiometrie eine Phasenumwandlung studiert werden. Als weitere Reaktion wurden Nitridierungen von α -Eisen-Proben mit Ammoniak durchgeführt. Für beide Vorgehensweisen sollte die in meiner Diplomarbeit [WALD1998] gebaute Hochtemperatur-Mössbauer-Messzelle eingesetzt und weiter optimiert werden.

Neben der Mössbauer-Spektroskopie sollte geprüft werden, ob zusätzliche Messmethoden, z.B. Leitfähigkeits- und magnetische Messungen, sinnvolle Ergänzungen darstellen können. Als wertvolle theoretische Ergänzung der experimentellen Messungen sollten Bandstruktur-Rechnungen an Eisennitriden nach der TB-LMTO-ASA-

Methode [ANDE1975, SKRI1984], sowie FLAPW-Rechnungen [BLAH1990] in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. Weber in Dortmund [SIFK1999A, SIFK1999B] durchgeführt werden.

Im zweiten Projekt sollten, in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. J. Kniep (MPI Chemische Physik fester Stoffe, Dresden), Eisen-Nitridoferrate, insbesondere der Substitutionsreihe $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$, mit der ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie untersucht werden. Die bereits in meiner Diplomarbeit [WALD1998] untersuchten Proben waren auf Grund der sehr schwierigen Präparation mit elementarem Eisen verunreinigt. Die Messungen sollten an reinen Proben wiederholt werden, um eine mögliche Erklärung für die ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften zu finden.

Als drittes Projekt dieser Arbeit sollten gemischtvalente Verbindungen mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie und Bandstruktur-Rechnungen charakterisiert werden. Die Existenz von gemischter Valenz sollte zunächst spektroskopisch nachgewiesen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden. Als wesentliche Messmethode sollte die Mössbauer-Spektroskopie an Europium-, Eisen- und Zinn-Verbindungen verwendet werden, da diese Elemente Isotope für praktikable Mössbauer-Messungen besitzen.

Die Untersuchungen wurden in intensiver Zusammenarbeit mit den Arbeitskreisen von Prof. Dr. W. Tremel, Dr. C. Felser, Prof. Dr. H. Adrian (alle Universität Mainz), Prof. Dr. H. Jacobs (Universität Dortmund) und Prof. Dr. H. Kleinke (Universität Waterloo) durchgeführt.

1.3 Gliederung

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

Nach einem allgemeinen Teil (Kap. 2), in dem die Grundlagen der Eisennitride und gemischtvalenten Verbindungen erläutert werden, sind in Kapitel 3 die Bandstruktur-Rechnungen und Messmethoden dargestellt. Die folgenden drei Kapitel beinhalten Ergebnisse und Diskussion der Arbeiten an Eisennitriden (Kap. 4), Lithium-Nitridoferraten (Kap. 5) und gemischtvalenten Verbindungen (Kap. 6). Im abschließenden Kapitel 7 erfolgt eine Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse.

Kapitel 2

Bisherige Erkenntnisse

2.1 Eisennitride

2.1.1 Grundlagen

Die Präparation der Eisennitrid-Proben erfolgte durch drei verschiedene Methoden. Ein Teil der Substanzen wurde vom Arbeitskreis Prof. Dr. H. Jacobs (Universität Dortmund) geliefert. Die Herstellung dieser Proben erfolgte in Lohnhärtereien [LEIN1996].

Die industrielle Lohnhärtereie wird in Öfen mit Dimensionen von bis zu 4 m Höhe und bis zu 10 m Durchmesser durchgeführt. Die Werkstücke werden in diesen Öfen mit Ammoniak 36 Stunden lang bei 783 K nitridiert. Die zu untersuchenden Proben wurden aus Gründen der größeren Homogenität in mehreren Zyklen nitridiert. In diesen technischen Anlagen wird mit vorgespaltene Ammoniak gearbeitet, d.h. ein Teil (30 bis 40 %) des Ammoniaks hat sich bereits zu Stickstoff und Wasserstoff zersetzt. Wegen der hohen Verweilzeiten im Ofen wird noch weiterer Ammoniak gespalten. Auf Grund der homogenen Nitridierbedingungen ist die Herstellung von Proben in Mengen von mehreren Gramm möglich [RECH1995].

Als zweite Methode wurde die *in situ*-Nitridierung von α -Fe mit Ammoniak mittels einer von uns entwickelten Hochtemperatur-Mössbauer-Messzelle durchgeführt. Diese Messzelle wurde während meiner Diplomarbeit entwickelt [WALD1998] und während meiner Dissertation ständig optimiert (Kap. 3.2.6, S. 41).

Auf Grund der DFG-Förderung dieser Arbeit kam ein Kontakt mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. B. O. Kolbesen zustande, der den Zugang zu einer speziellen Thermowaage ermöglichte. Diese Thermowaage erlaubt es, *in situ*-Nitridierungen durchzuführen. Dies wurde als dritte Synthesemethode genutzt.

2.1.1.1 Das Fe/N-Phasendiagramm

Das heute verwendete Phasendiagramm geht im wesentlichen auf die Arbeiten von Jack [JACK1951B] in den Jahren 1948 bis 1951 zurück.

Das Eisennitrid α'' -Fe₁₆N₂ ist eine äußerst interessante Verbindung, wie in Kapitel 2.1.2 erläutert wird. Die γ' - und die ε -Phase sind für technische Anwendungen bedeutungsvoll. ζ -Fe₂N ist noch härter, aber für den praktischen Einsatz zu spröde. FeN ist das Eisennitrid mit dem höchsten bekannten Stickstoff-Anteil [HINO1998B].

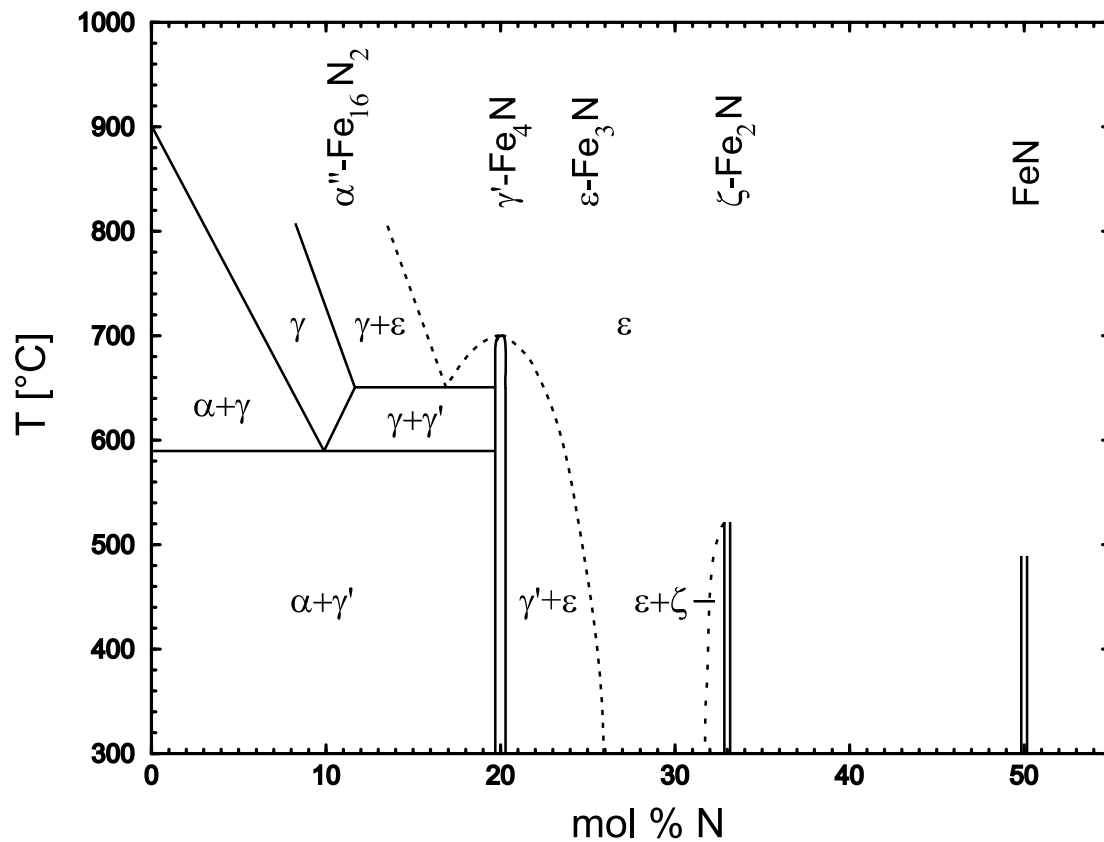


Abb. 2.1: Das Fe/N-Phasendiagramm

2.1.1.2 Bekannte Eisennitride

Folgende Substanzen konnten durch Nitridierung von α -Eisen [FOCT1986B] oder Eisenoxiden [REUS1998] mit Ammoniak rein hergestellt werden: γ' -Fe₄N, ε -Fe₃N, und ζ -Fe₂N. Die Gewinnung von FeN ist nur durch andere Methoden wie Sputtern oder LASER-Einsatz in Stickstoff-Atmosphäre möglich [SUGI1994, OKAM1996A].

Tabelle 2.1 enthält stöchiometrische Eisennitride, die durch Röntgen-Diffraktometrie, Neutronenstreuung und weitere Methoden charakterisiert wurden.

Die Abkürzung „OL“ steht für Oktaederlücken.

| Stöchiometrie | Fe | Fe ₂₄ N ₃ | Fe ₂₄ N ₆ | Fe ₂₄ N ₈ | Fe ₂₄ N ₁₂ |
|-----------------------|--------------|---|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Formel | Fe | α'' -Fe ₁₆ N ₂ | γ' -Fe ₄ N | ε -Fe ₃ N | ζ -Fe ₂ N |
| x in FeN _x | 0 | 0,125 | 0,25 | 0,333 | 0,5 |
| Pearson-Symbol | cI2 | tI18 | cP5 | hP8 | oP12 |
| Int. Tab. | $Im\bar{3}m$ | $I4/mmm$ | $Pm\bar{3}$ | $P6_322$ | $Pbcn$ |
| Raumgruppennr. | 229 | 139 | 221 | 182 | 60 |
| a [pm] | 286,7 | 572,0 | 378,5 | 469,4 | 443,7 |
| b [pm] | - | - | - | - | 554,1 |
| c [pm] | - | 629,2 | - | 437,5 | 484,3 |
| Eisen-Teilstruktur | bcc | \approx bcc | fcc | hcp | hcp |
| Stickstoff in | - | „OL“ | OL | OL | OL |
| d(Fe-Fe) [pm] | - | ? | 268 | 270 | 276 |
| d(Fe-N) [pm] | - | ? | 190 | 193 | 195 |
| Magnetismus | Ferro | Ferro | Ferro | Ferro | ? |

Tabelle 2.1: Eisennitride

Das von Rechenbach [RECH1995] gefundene „ ε -Fe₃N_{1,25}“, das bereits von Jack [JACK1951A] vermutet wurde, konnte in neueren Arbeiten [LEIN1999B] nicht bestätigt werden. Aus diesem Grunde wurde es nicht in Tabelle 2.1 aufgenommen.

Die magnetischen Eigenschaften ζ -Fe₂N werden in Kap. 2.1.5 (S. 11) erläutert. Die für diese Arbeit relevanten Eisennitride werden in den folgenden Abschnitten einzeln behandelt.

2.1.2 α'' -Fe₁₆N₂

Auf Grund des von Kim und Takahashi [KIM1972] gefundenen hohen magnetischen Moments war α'' -Fe₁₆N₂ bereits Gegenstand vielfältiger Arbeiten. Im Anhang (S. 152) ist eine Übersicht zu experimentellen und theoretischen Arbeiten (größtenteils Bandstruktur-Rechnungen) angegeben. Diese Übersicht erhebt keineswegs den Anspruch auf Vollständigkeit.

Strukturell wurde α'' -Fe₁₆N₂ von Jack 1951 [JACK1951B] anhand von Röntgenbeugung an Pulvern charakterisiert (Abb. 2.2). Einkristalle dieses Eisennitrids konn-

ten bis jetzt noch nicht synthetisiert werden. Durch Methoden wie z.B. Sputtern [ORTI1994, OKAM1999] gelang es allerdings, $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ auf $\alpha\text{-Fe}$ zu synthetisieren. Die erhaltenen Mössbauer-Spektren von $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ergeben sich durch Subtraktion des kompletten Spektrums abzüglich des $\alpha\text{-Fe}$ -Untergrunds und weiterer entstandener Eisennitride wie $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$.

In welcher Reinheit die Verbindung bis jetzt synthetisiert wurde, ist strittig. So sind z.B. im J. Magn. Soc. Japan (Anhang E, S. 152) einige Arbeiten publiziert, in denen eine Reinheit von ca. 90 % angegeben wird. Nach 1996 ist ein starker Rückgang an Publikationen zu dieser Thematik zu verzeichnen.

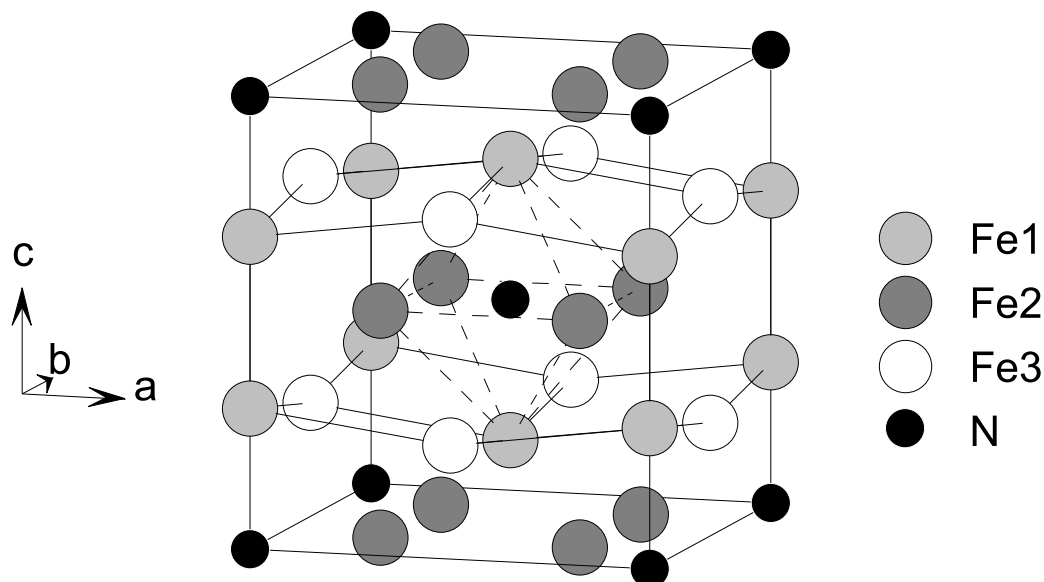
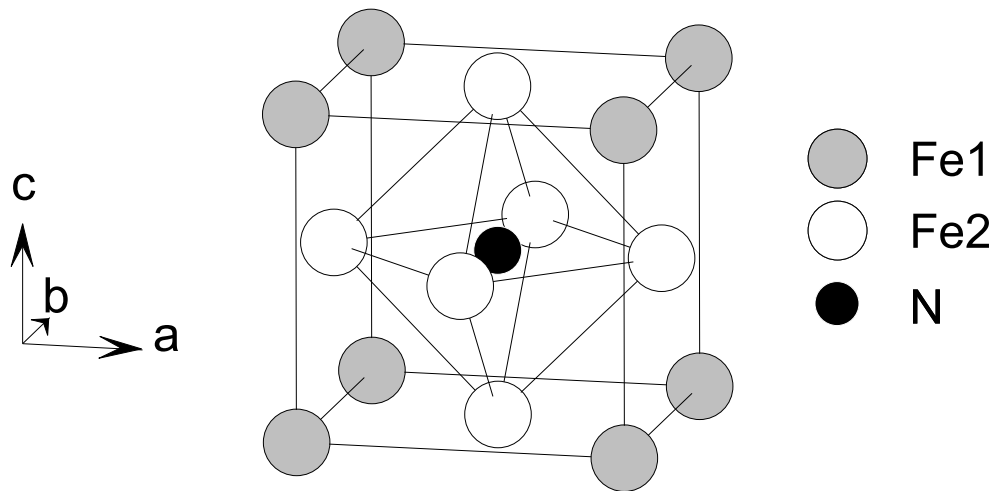


Abb. 2.2: Von Jack vorgeschlagene Kristallstruktur von $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$

2.1.3 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$

Das Eisennitrid $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ kristallisiert kubisch im Perowskit-Typ. Kristallographisch sind zwei Eisen-Positionen (Fe1 und Fe2) unterscheidbar. Die Stickstoff-Atome besetzen die maximale Anzahl der eckenverknüpften Oktaederlücken. Drei Eisen-Atomen (Fe1) sind zwei N-Atome, einem (Fe2) keine N-Atome direkt benachbart.

In Abb. 2.3 ist die Struktur und in Abb. 2.8 (S.16) das Röntgen-Diffraktogramm von $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ dargestellt. Die in Abb. 2.8 abgebildeten Röntgen-Diffraktogramme wurden von Dr. A. Leineweber [LEIN1996] zur Verfügung gestellt. Die a-Achse beträgt

Abb. 2.3: Kristallstruktur von γ' -Fe₄N

$a = 379,5$ pm. Für die Mössbauer-Spektroskopie (Abb. 2.7, S.15) ist jedoch eine Unterscheidbarkeit von drei Fe-Spezies gegeben, wie im folgenden erläutert wird.

Die Mössbauer-Messungen dieser Verbindung demonstrieren, dass Untersuchungen an diesen binären Verbindungen nicht trivial sind. Die erste Messung fand im Jahr 1962 statt [SHIR1962]. Da die damals verwendeten Messgeräte noch in der Entwicklungsphase waren und nur Vielkanalanalysatoren mit wenigen hundert Kanälen zur Verfügung standen, konnten nur zwei Spezies unterschieden werden. Zum einen eine Spezies Fe2 mit einem Feld von $H_i = 345(10)$ kG und eine Spezies Fe2 mit $H_i = 215(10)$ kG. Da dies auch der kristallographischen Anschauung entspricht, ist es nicht verwunderlich, dass es einige Jahre dauerte, bis neuere Erkenntnisse vorlagen.

Nozik [NOZI1969] konnte auf Grund verbesserter Messtechnik, wie z.B. leistungsfähigere Vielkanalanalysatoren, eine höhere Auflösung des Spektrums erzielen. Er stellte fest, dass das Spektrum für die Spezies Fe2 aus zwei Gruppen von Linien besteht. Allerdings sind in der Arbeit fehlerhafte Werte für die Isomerieverschiebung und die Quadrupolaufspaltung sowie eine nicht zutreffende Begründung für diese Werte angegeben. Nachdem die Fehler von Clauser [CLAU1970] festgestellt wurden, sind sie von Nozik 1970 [NOZI1970] und Wood 1971 [WOOD1971] korrigiert worden.

Clauser erklärt die Unterscheidbarkeit der Spezies Fe2 folgendermaßen:

Für die flächenzentrierten Eisen-Plätze liegt die Symmetrieachse des elektrischen Feldgradienten (EFG) senkrecht zu diesen Flächen. In einem magnetischen Feld, das

zu einer der Würfelkanten parallel ist, steht die Achse des EFG bei 2/3 der Fe₂-Plätze senkrecht, bei einem Drittel parallel zum magnetischen Feld. Dies erklärt das 2 : 1 Intensitätsverhältnis der beiden Sextette von Fe₂ und kennzeichnet die Eisen-Position Fe₂-B als den Eisen-Platz mit parallelem EFG. Die Eisen-Position Fe₂-B besitzt einen Hamilton-Operator für die Hyperfein-Wechselwirkung:

$$H_B = A + BI_z + \frac{1}{2}C \left[I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1) \right] \quad (2.1)$$

wobei A die Isomerieverschiebung ist und $B = -g\mu_N H$, $C = \frac{1}{2}e^2qQ$.

Alle diese Parameter können aus dem Spektrum von Nozik erhalten werden, insbesondere die Quadrupolaufspaltung von $C = -0,42$ mm/s. Der Hamilton-Operator für die verbleibenden Eisen-Positionen wird durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$H_A = A + B'I_z + \frac{1}{2}C \left[I_x^2 - \frac{1}{3}I(I+1) \right] \quad (2.2)$$

oder

$$H_{A'} = A + B'I_z + \frac{1}{2}C \left[I_y^2 - \frac{1}{3}I(I+1) \right] \quad (2.3)$$

in Abhängigkeit von der Richtung des elektrischen Feldgradienten.

Es ist recht einfach zu zeigen, dass die beiden obigen Gleichungen aus der ersten Ordnung der Störungstheorie einen Wert von $-\frac{1}{2}C$ für die Quadrupolverschiebung ergeben. Das bedeutet, dass die Quadrupolverschiebung von Fe₂-A die Hälfte des Wertes von Fe₂-B mit dem umgekehrten Vorzeichen sein sollte. Genau dies wurde von Nozik beobachtet. Dadurch, dass die beiden Gleichungen ein Mischen verschiedener m_l -Zustände verursachen, sollte das Spektrum von Fe₂-A zwei zusätzliche Linien kleiner Intensität ungefähr bei $-0,7$ und $1,15$ mm/s aufweisen. Sie sind jedoch sehr schwierig zu beobachten.

Es ist ebenfalls interessant die Spektren zu betrachten, die für andere Orientierungen des magnetischen Feldes beobachtet würden. Im Fall einer Ausrichtung des magnetischen Feldes entlang der Raumdiagonale (111) des Kubus hätte der EFG aller Fe₂-Positionen den gleichen Winkel zum magnetischen Feld. Infolgedessen würde die Hyperfeinstruktur aller Fe₂-Plätze identisch sein. Ausserdem würde die Quadrupolverschiebung in erster Ordnung bei bestimmten Winkeln verschwinden. Für ein Feld, das sich entlang einer Flächendiagonale (110) der Elementarzelle ausrichtet, würde der EFG bei 1/3 der Fe₂-Positionen senkrecht zum magnetischen Feld orientiert sein. Die Hyperfeinstruktur für diesen Fall wurde bereits diskutiert. Die restlichen 2/3 der Fe₂-Plätze haben ihren EFG im Winkel von $\pi/4$ zum magnetischen Feld orientiert. In diesem Fall wäre die Quadrupolverschiebung $1/4 C$.

So kommt es zu dem interessanten Resultat, dass interne Magnetfelder entlang der Würfelkanten oder Flächendiagonalen zwei Gruppen von Fe²⁺-Spektren bewirken. Diese haben ein Intensitätsverhältnis von 1 : 2, wobei das intensivere Sextett eine Quadrupolverchiebung besitzt, deren Wert die Hälfte des schwächeren Sextetts mit umgekehrtem Vorzeichen ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Spektrum, das von Nozik beobachtet wurde, durch unterschiedliche Orientierungen des EFG an den Fe²⁺-Plätzen erklärt werden kann. Infolgedessen gibt es für zwei unterschiedliche elektronische Spezies von Fe²⁺ keinen direkten Beweis. Es ist deshalb nicht notwendig, eine Verzerrung der p-Orbitale des Stickstoffs durch das interne Magnetfeld zu fordern, wie es von Nozik, Holz und Haacke vorgeschlagen wurde.

2.1.4 Eisennitride der ϵ -Phase

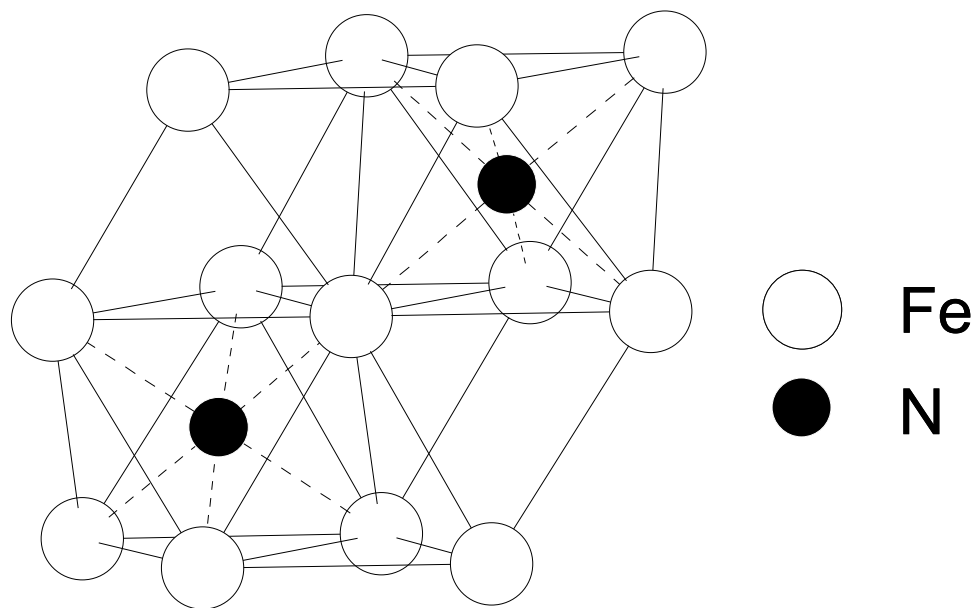
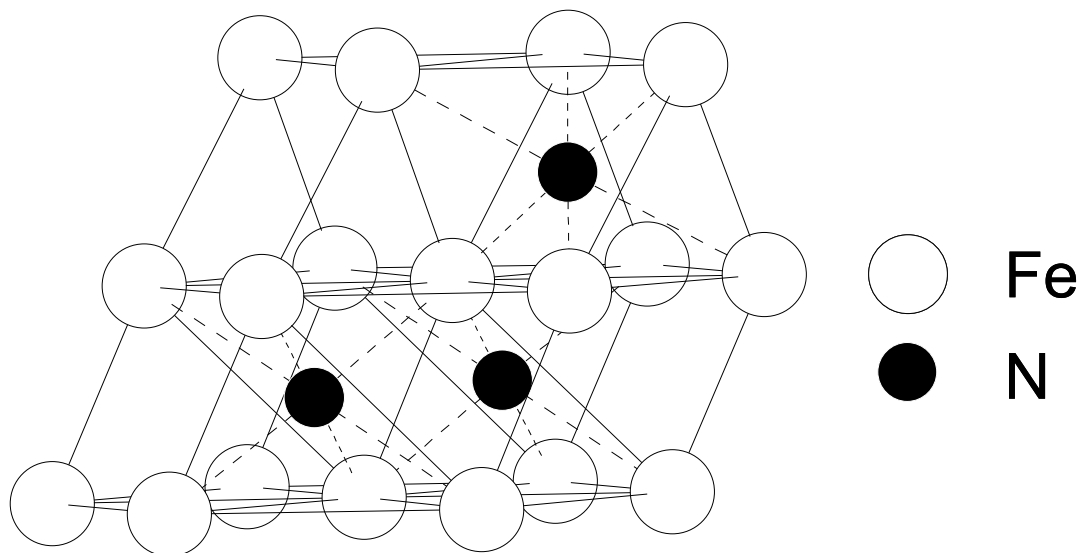
Die hexagonal dichte Packung (hdp) in ϵ -Fe₃N ist gering verzerrt (Abb. 2.4). Wie beim γ' -Fe₄N sind ebenfalls Stickstoff-Atome nur in eckenverknüpften Oktaederlücken vorhanden, und alle Eisen-Atome besitzen 2 Stickstoff-Atome als Nachbarn. In Abb. 2.8 (S. 16) ist das Röntgen-Diffraktogramm von ϵ -Fe₃N abgebildet.

Die ϵ -Phase besitzt eine große Phasenbreite und variiert von ϵ -Fe₃N_{1+z}, mit $-0,22 \leq z < 0,48$. Hierbei weisen die einzelnen Verbindungen stark unterschiedliche Mössbauer-Spektren auf, wie in Abb. 2.7 auf Seite 15 zu sehen ist. Ausserdem sind die Phasengrenzen stark temperaturabhängig.

Das Eisennitrid mit der Zusammensetzung ϵ -Fe₃N_{1,4} ist die stickstoffreichste Verbindung der ϵ -Phase, die phasenrein synthetisiert werden kann. Bei Versuchen stickstoffreicheres ϵ -Eisennitrid herzustellen, sowohl durch Nitridierung von α -Fe als auch durch Tempern von ζ -Fe₂N, konnten keine phasenreinen Verbindungen erhalten werden [LEIN1999B], sondern immer zweiphasige Produkte, die sowohl ϵ - als auch ζ -Anteil aufwiesen.

2.1.5 ζ -Fe₂N

ζ -Fe₂N kristallisiert im orthorhombischen anti- α -PbO-Strukturtyp (Abb. 2.5) und besitzt eine schwach verzerrte hexagonal dichte Packung (hdp). Im Gegensatz zu den stickstoffärmeren Eisennitriden besetzen die Stickstoff-Atome ecken- und kantenverknüpfte Oktaederlücken. Daraus resultieren eindimensionale unendliche, cis-kantenverknüpfte Zickzack-Ketten. Die Oktaederketten verlaufen parallel [001]. In der hexagonal dichten Abfolge sind die Ketten der Nachbarschicht eckenverknüpft.

Abb. 2.4: Kristallstruktur von ϵ -Fe₃NAbb. 2.5: Kristallstruktur von ζ -Fe₂N

In Abb. 2.7 (S. 15) ist das Raumtemperatur-Mössbauer-Spektrum und in Abb. 2.8 (S. 16) Raumtemperatur-Röntgen-Diffraktogramm von ζ -Fe₂N gezeigt. Abb. 2.6 zeigt Tieftemperatur-Mössbauer-Messungen von ζ -Fe₂N ohne und mit angelegtem Ma-

gnetfeld parallel zum γ -Strahl, die von Hinomura gemessen wurden [HINO1998B]. Ob der von Hinomura beobachtete Effekt ausschließlich von ζ -Fe₂N herrührt oder ob eventuell Verunreinigungen durch Nitride der ε -Phase eine Rolle spielen ist nicht bekannt. Leinweber untersuchte in seiner Dissertation die Existenz von „Fe₂N“ [LEIN1999B]. Auf Grund dieser Ergebnisse ist es möglich, dass die von Hinomura gemessene Probe trotz der angegebenen Stöchiometrie von Fe₂N, mehrphasig war. Darauf deutet z.B. das in Abb. 2.6 gezeigte ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum ohne externem Magnetfeld ($H_{ext} = 0$ T) hin.

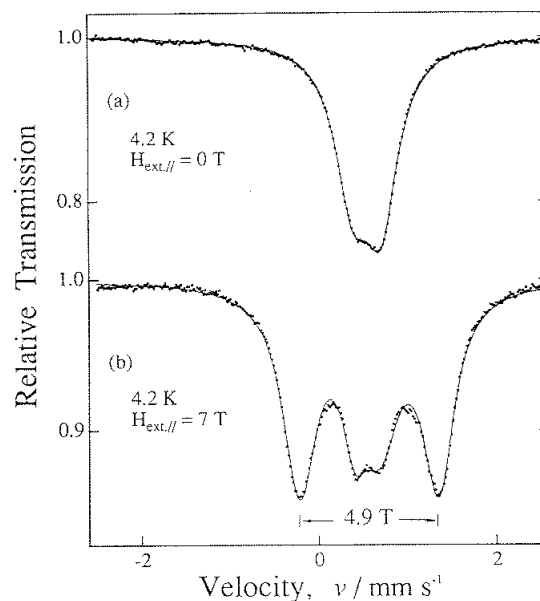


Abb. 2.6: Tieftemperatur-⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum von ζ -Fe₂N ohne (oben) und mit (unten) äußerem Magnetfeld parallel zum γ -Strahl

2.1.6 Bandstruktur-Rechnungen an Eisennitriden

Interstitielle Nitride werden von 3d-Übergangsmetallen bis einschließlich der Gruppe 10 des Periodensystems gebildet. Von der Kupfergruppe (Gruppe 11) aufwärts sind nur halbleitende oder isolierende und stöchiometrische Verbindungen bekannt. Zahlreiche Bandstruktur-Rechnungen wurden an den interstitiellen 3d-Übergangsmetallnitriden durchgeführt. Der Großteil der Untersuchungen erfolgte an Eisennitriden, wobei das Augenmerk auf den magnetischen Eigenschaften als Funktion des Stickstoff-Gehalts lag [ECK1999, MATA1988, MATA1992A, MATA1993,

MIUR1993, SAKU1991A, SIFK1999A, SIFK1999B, ZHOU1989]. Berechnungen, die eine systematische Variation der Metallatome betrachten, waren auf kubische Nitridphasen beschränkt [ECK1999, SHIM1997].

| Eisen-Verbindung | Methode | Literatur | Jahr |
|----------------------------------|-------------------|-------------|------|
| γ' -Fe ₄ N | ASW | [MATA1988] | 1988 |
| γ' -Fe ₄ N | LMTO-ASA | [SAKU1991A] | 1991 |
| γ' -Fe ₄ N | LMTO-ASA | [SAKU1991B] | 1991 |
| γ' -Fe ₄ N | LMTO | [KUHN1992] | 1992 |
| γ' -Fe ₄ N | DV X _α | [MIUR1993] | 1993 |
| γ' -Fe ₄ N | DVM/SCC | [PADU1994B] | 1994 |
| γ' -Fe ₄ N | LMTO | [KONG1996] | 1996 |
| γ' -Fe ₄ N | LMTO | [ECK1999] | 1996 |
| ε -Fe ₃ N | LMTO-ASA | [SAKU1991A] | 1991 |
| ε -Fe ₃ N | ASW | [MATA1992A] | 1992 |
| ε -Fe ₃ N | LMTO | [ECK1999] | 1996 |
| ζ -Fe ₂ N | ASW | [MATA1993] | 1993 |
| ζ -Fe ₂ N | LMTO | [ECK1999] | 1996 |
| FeN | ASW | [MATA1993] | 1993 |
| Fe ₄ C | LMTO | [KONG1996] | 1996 |
| Fe ₄ C | LMTO | [DOSS1997] | 1997 |

Tabelle 2.2: Bandstruktur-Rechnungen an Eisennitriden

In Tabelle 2.2 sind einige Arbeiten und die jeweils verwendeten Rechenmethoden angegeben. Literaturverweise auf Bandstruktur-Rechnungen an α'' -Fe₁₆N₂ sind im Anhang zu finden (S. 152). Wie ersichtlich ist, wurden die ersten Bandstruktur-Rechnungen an binären Eisennitriden an γ' -Fe₄N durchgeführt. Dies ist nicht verwunderlich, da kubische Strukturen auf Grund ihrer hohen Symmetrie im Verhältnis zu den anderen Strukturtypen wie hexagonal oder gar monoklin den geringsten Rechenaufwand verursachen.

Interessanterweise basieren die meisten Rechnungen auf der KKR-Methode (Kap. 3.1, S. 29) wie LMTO und ASW. Eine Ausnahme hiervon bildet die Arbeit von Sifkovits [SIFK1999B], der mit Hilfe des FLAPW-Programms WIEN97 [BLAH1990] den Zusammensetzungsbereich von γ' -Fe₄N bis FeN (NaCl-Strukturtyp) untersuchte. Dabei konnte er einen Ladungstransfer von Eisen zum Stickstoff berechnen, der im Intervall von $-1,4$ Elektronen bei γ' -Fe₄N bis $-1,1$ Elektronen bei FeN lag.

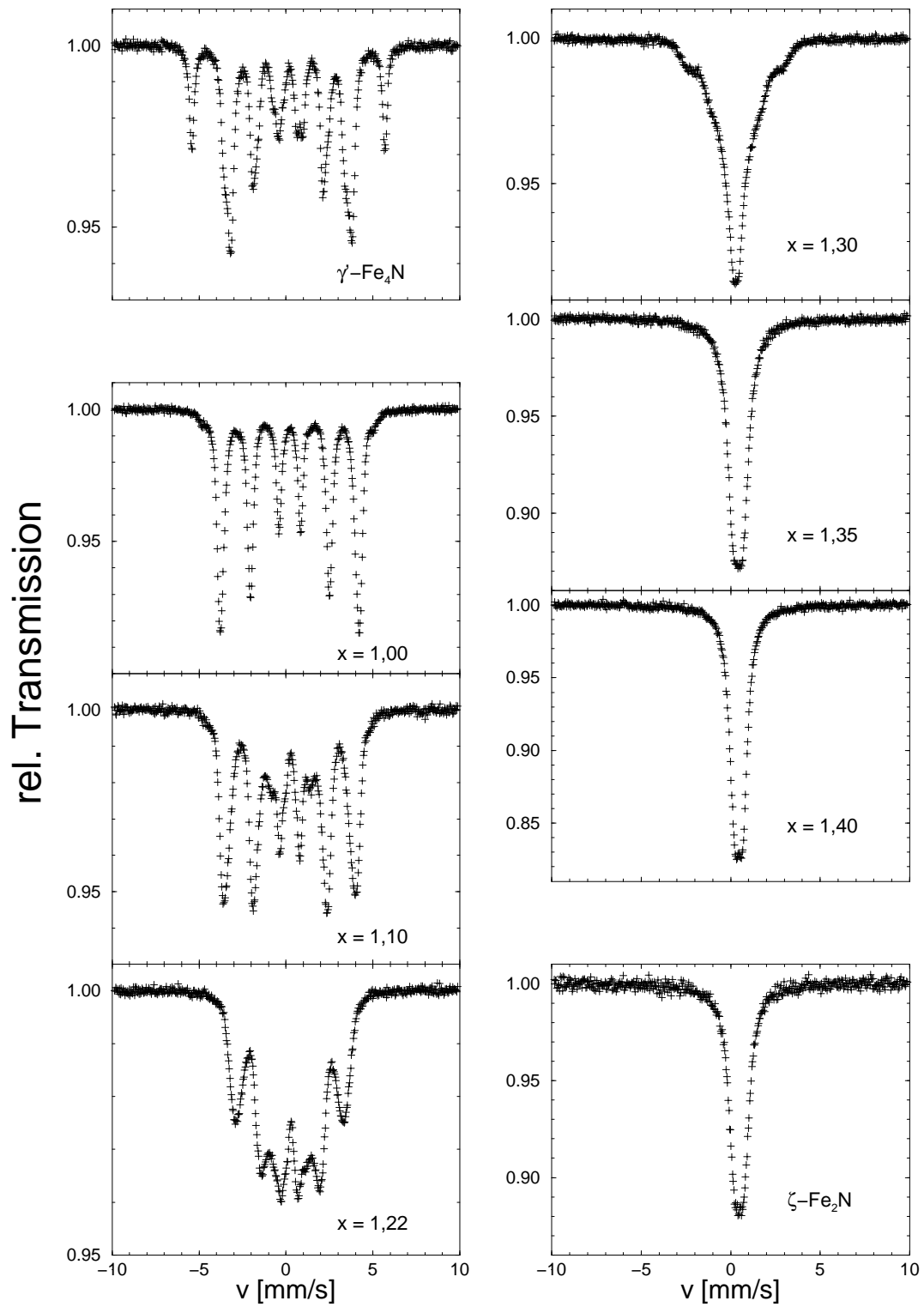


Abb. 2.7: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von ε -Fe₃N_x bei Raumtemperatur

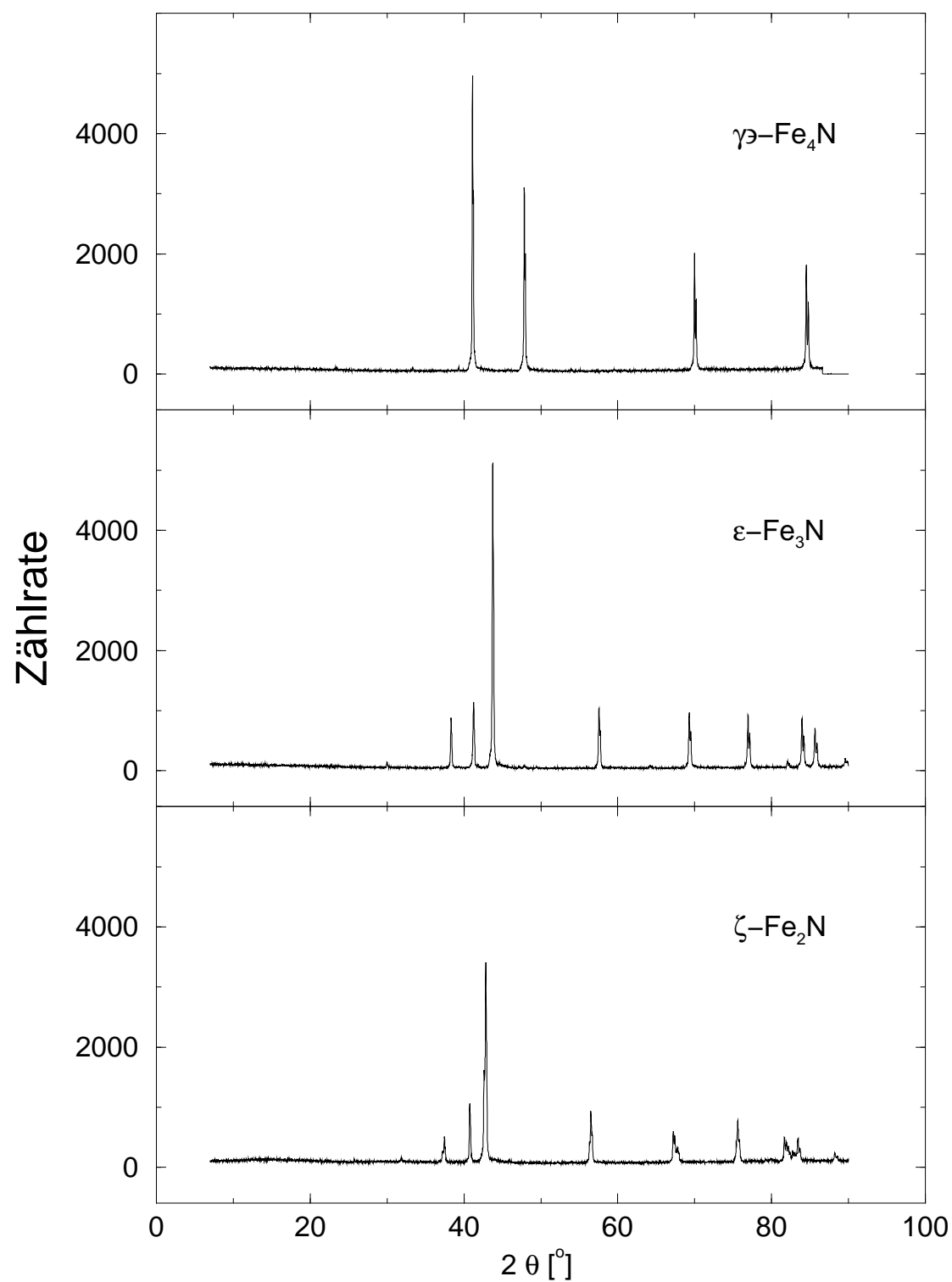


Abb. 2.8: Röntgen-Diffraktogramme von γ' - Fe_4N , ϵ - Fe_3N und ζ - Fe_2N (293 K)

2.1.7 Eisenoxide

Die Bildung von Eisenoxiden ist ein allgegenwärtiges Problem bei Hochtemperaturmessungen an Eisennitriden. Die Oxidation von Eisennitriden wurde von M. A. J. Somers, E. J. Mittelmeijer und Mitarbeitern erforscht [GRAA1999A, GRAA1999B, JUTT1997, KOOI1996, KOOI1997, SOME1992]. Die Ergebnisse werden im folgenden kurz zusammengefasst werden.

Bei Untersuchungen an γ' -Fe₄N in O₂-Atmosphäre wurde festgestellt, dass sich keine gemischten Eisen-Nitrid-Oxid-Verbindungen bilden. Auch die Einlagerung von Sauerstoff in γ' -Fe₄N-Schichten oder Einlagerungen von Stickstoff in Eisenoxid-Schichten waren nicht feststellbar. Ebenso bildet der verdrängte Stickstoff keine stickstoffreicheren ε -Fe₃N_x-Nitride aus, sondern sammelt sich in Poren. Diese entstehen durch Aufweitung der Struktur auf Grund der Umwandlung von Eisennitrid zu Eisenoxid.

Zum anderen wurden Vergleichsmessungen zwischen α -Fe und ε -Fe₃N_x-Nitriden durchgeführt. Analog zu den Arbeiten an γ' -Fe₄N wurden auch hier die Proben in O₂-Atmosphäre reduziert. Das wesentliche Ergebnis ist der Unterschied in der Reaktionsreihenfolge. Bei α -Fe bilden sich zuerst α -Fe₂O₃-Keime, die dann zu Fe₃O₄ reduziert werden. Erst nach vollständiger Reaktion zu Fe₃O₄ erfolgt die Oxidation zu α -Fe₂O₃. Bei Nitriden der ε -Phase werden dagegen zuerst Fe₃O₄-Keime gebildet, die dann direkt zu α -Fe₂O₃ oxidiert werden. Ausserdem wird im Gegensatz zu γ' -Fe₄N eine Stickstoff-Anreicherung bei ε -Nitriden beobachtet.

Insgesamt ist die Oxidationsempfindlichkeit von Eisennitriden höher als von α -Fe, was damit erklärt wird, dass die mikrostrukturellen Änderungen bei diesen leichter vonstatten gehen.

2.2 Lithium-Nitridoferrate

2.2.1 Präparation

Die Reaktion von Lithiumnitrid mit Eisen in Stickstoff-Atmosphäre ist seit Ende des 19. Jahrhunderts bekannt. Im Jahre 1928 konnten Frankenburger et al. zeigen, dass bei diesen Reaktionen Li_3FeN_2 als stabile Verbindung entsteht. Daneben wurden metastabile Verbindungen vermutet. Gudat [GUDA1990] charakterisierte in seiner Dissertation Li_4FeN_2 mit Einkristallmethoden. Weitere Verbindungen wie z.B. $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$ konnten von Klatyk (AK Prof. Kniep, Dresden) während seiner Diplomarbeit [KLAT1997] und seiner Dissertation [KLAT2000] synthetisiert werden.

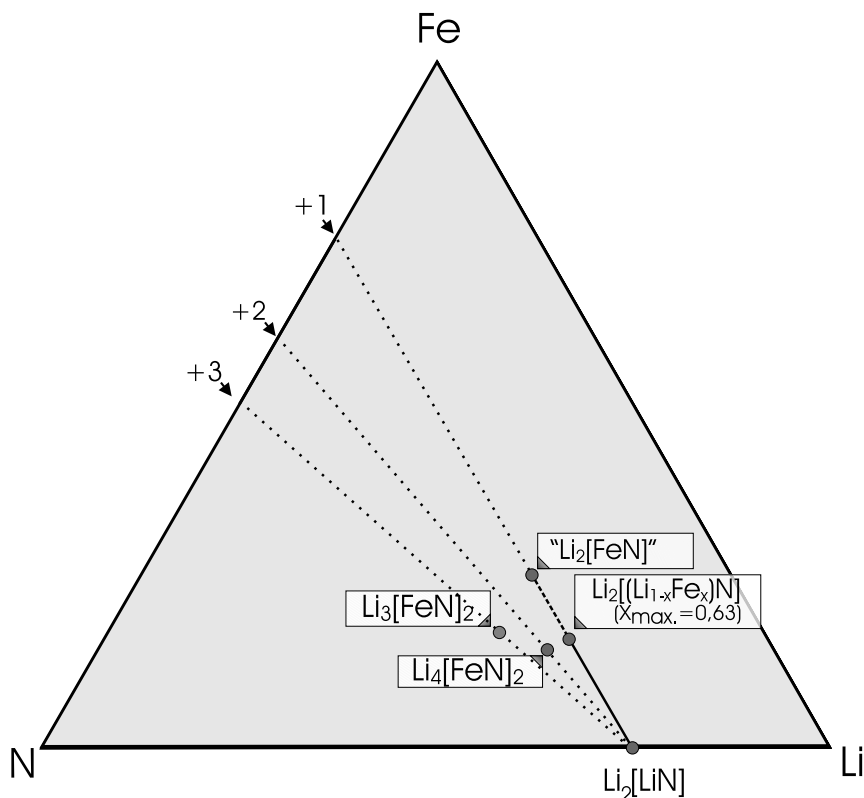


Abb. 2.9: Intermediäre Phasen im System Li-Fe-N

Neben dem thermodynamisch stabilen Li_3FeN_2 existieren im ternären System Li-Fe-N weitere Verbindungen (Abb. 2.9). Diese liegen im Phasendiagramm von Gudat [GUDA1990] in dem Dreieck, dessen unterste Spitze den Punkt $\text{Li}(\text{Li}_2\text{N})$ darstellt, und können durch schnelles Abkühlen aus der Schmelze isoliert werden.

$\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$ konnte durch Reaktion von Li_3FeN_2 und Eisen in einem molaren Verhältnis von 10 : 1 erhalten werden. Das Reaktionsgemisch wurde in der in Abb. 2.10 gezeigten Apparatur in einem Fe-Tiegel vorgelegt und zunächst unter Argon aufgeschmolzen, indem in 5 h auf 1023 K geheizt wurde. Anschließend wurde die Reaktionsschmelze 8 h unter Argon umgesetzt. Danach wurde langsam abgekühlt. Auf diese Weise konnten keine für Einkristallmethoden geeignete Kristalle erhalten werden. Daher konnte nur eine manuelle Selektion des erhaltenen Produkts durchgeführt werden, was auf Grund der geringen Größe der Kristalle sehr mühsam ist. Diese Selektion wurde in einer Glovebox durchgeführt.

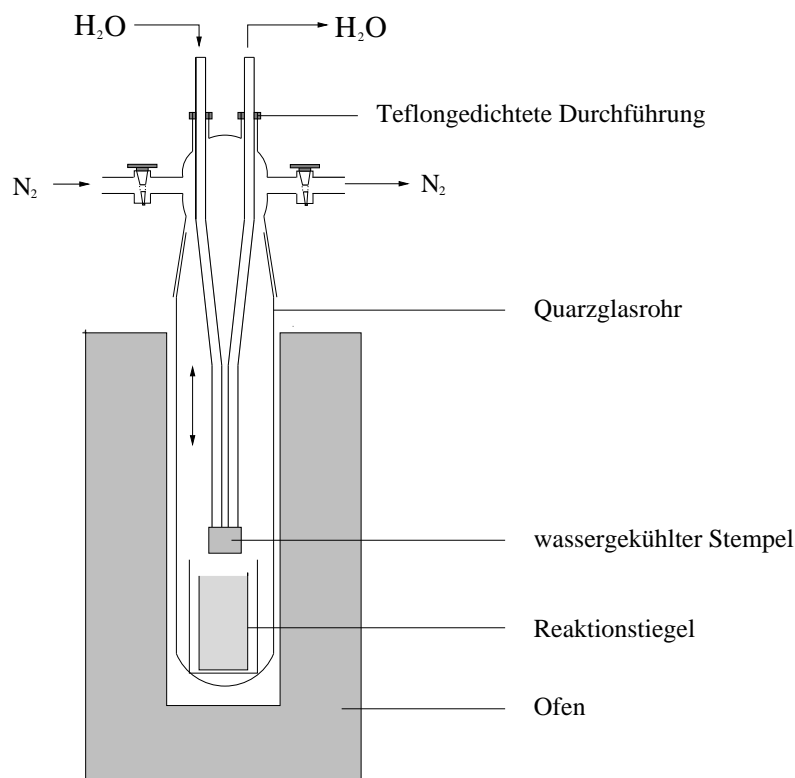


Abb. 2.10: Apparatur zur Herstellung metastabiler Lithium-Nitridoferrate

Die erhaltenen $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$ -Kristalle sind schwarzglänzend und spröde. Sie hydrolysieren durch Luftfeuchtigkeit. In der Verbindung sind Verunreinigungen von Li_3FeN_2 und metallischem Eisen vorhanden. Quelle für das Eisen ist nachweislich das Edukt Li_3FeN_2 , denn bei Verwendung eines Tantaltiegels entsteht ebenfalls die äquivalente Menge Eisen. Andere Materialien wie z.B. Korund werden wegen der Reaktivität des Lithiums angegriffen.

2.2.2 Kristallographische Untersuchungen

Unsubstituiertes Li_3N , das auch in der Form $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)]\text{N}$, $x = 0$, geschrieben werden kann, kristallisiert in der Raumgruppe P6/mmm (Nr. 191). Es wurden folgende Gitterkonstanten bestimmt: $a = 364,0$ pm und $c = 397,0$ pm [GUDA1990].

Die röntgenographischen Untersuchungen ergaben für $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)]\text{N}$, $x = 0,64(7)$, den Li_3N -Strukturtyp, Raumgruppe P6/mmm (Nr. 191).

Die Bestimmung der Gitterkonstanten für diesen Eisen-Gehalt ergab $a = 372,41$ pm und $c = 362,97$ pm. Sie sind abhängig vom Substitutionsparameter x und werden annähernd durch die Vegardsche Regel beschrieben. Mit steigendem Parameter x verkürzt sich c und a wird länger (Abb. 2.11).

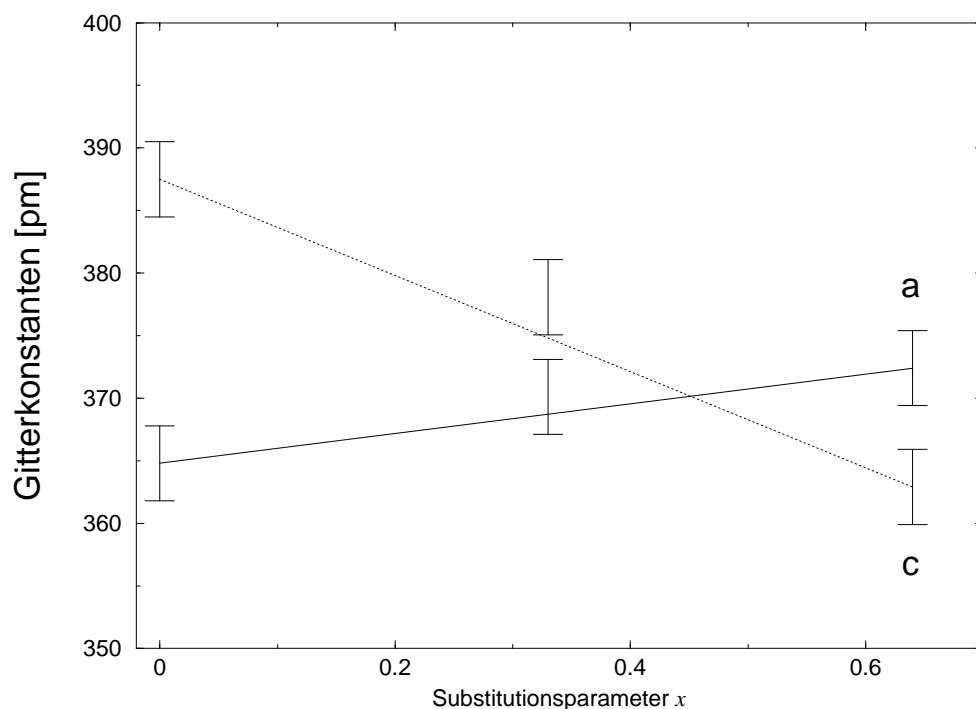


Abb. 2.11: Gitterkonstanten a und c von $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)]\text{N}$ in Abhängigkeit von x

2.2.3 ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie

An $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)]\text{N}$ wurden bereits während meiner Diplomarbeit [WALD1998] ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen durchgeführt. Auf Grund der damaligen Präparationsmethode waren die Proben stets u.a. mit α -Fe verunreinigt.

In Abb. 2.12 sind ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)]\text{N}$ bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Da die Proben nicht rein waren, kann kein exakter Wert für den Substitutionsparameter x angegeben werden.

Dass es sich um Eisen(I) handelt, folgt bei diesen Betrachtungen hauptsächlich aus der Zusammensetzung der Verbindung.

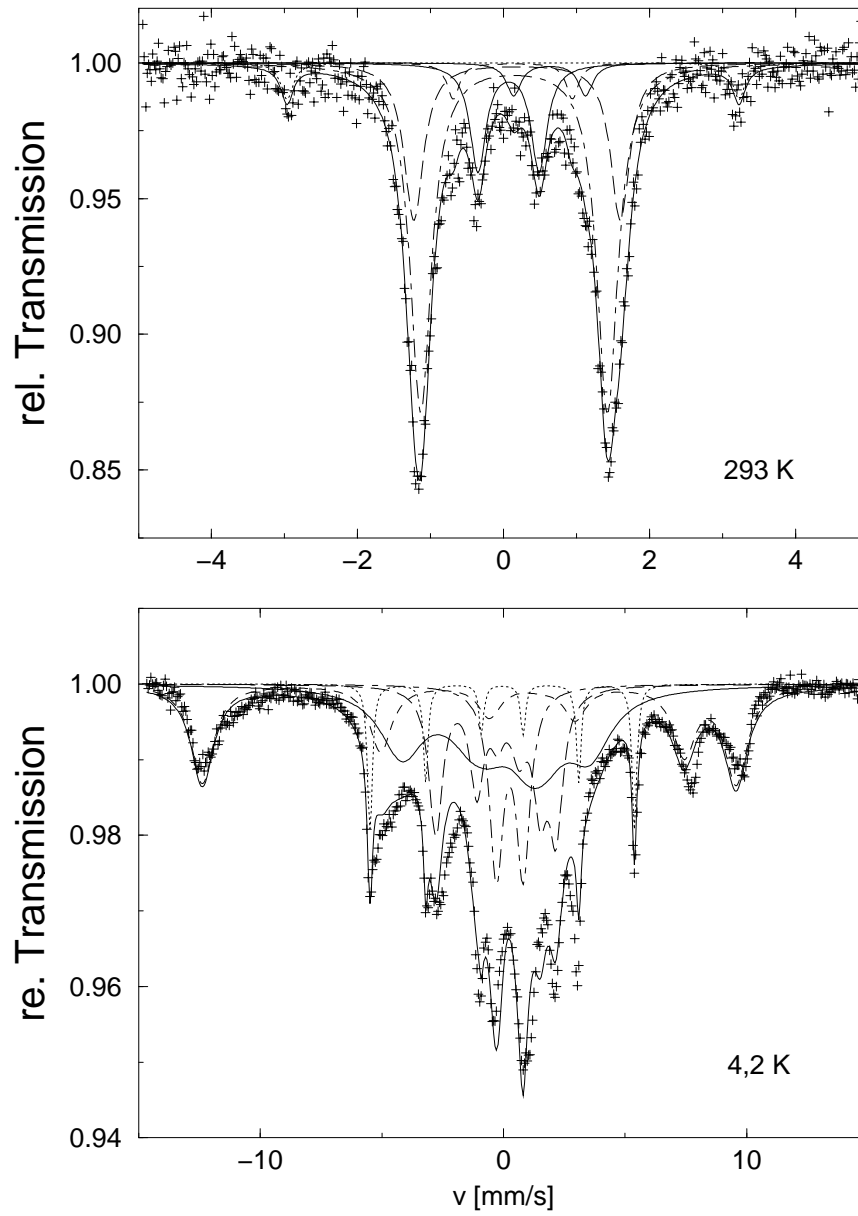


Abb. 2.12: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x})\text{Fe}_x]\text{N}$

2.3 Gemischtvalente Verbindungen

Ein einführendes Buch, wie [COX1987], definiert die Thematik wie folgt:

A mixed valency compound may be defined as one in which an element is present in different oxidation states, or in which the formal oxidation state is fractional.

Ich werde mich an den im nächsten Abschnitt angegebenen Definitionen nach Batlogg, Kladis, Schlegel, Schultheis und Wachter [BATL1976] orientieren. Gemischtvalente Verbindungen werden sowohl bei Nebengruppenelementen als auch bei Metallen der Hauptgruppen (III, IV, V) beobachtet. Dabei treten letztere seltener auf, was an der in Kapitel 2.3.3 (S. 27) geschilderten Problematik liegt. Bekannte gemischtvalente Hauptgruppenelement-Verbindungen sind z.B. GaCl_2 mit Ga(I,III) und Cs_2SbCl_6 mit Sb(III,V).

Bei den Nebengruppenelementen der 4. Periode ist gemischte Valenz bei Chrom (KCr_3O_8), Eisen (Kap. 6.2, S. 121) und Kupfer bekannt. Gemischtvalente ternäre Kupferverbindungen bestehen meist aus den Komponenten A, Cu und X, wobei A für ein einwertiges Metall wie die Alkalimetalle und Thallium, und X für S, Se und Te steht [PARK1991].

Es wurden Untersuchungen an Verbindungen von Hauptgruppenelementen (Kap. 6.3, S. 124), Nebengruppenelementen (Kap. 6.2, S. 121) und Lanthaniden (6.1, S. 111) durchgeführt. Dabei handelt es sich um Elemente (Eu, Fe und Sn), die der Mössbauer-Spektroskopie gut zugänglich sind.

2.3.1 Europium-Verbindungen

In der Literatur werden die Begriffe *homogene Zwischenvalenz*, *inhomogene Zwischenvalenz* und *statisch gemischte Valenz* nicht eindeutig verwendet. Zur Vermeidung von Missverständnissen wird im folgenden eine nach neueren Erkenntnissen [FELS1995] modifizierte Klassifikation gemischtvalenter Systeme nach Batlogg, Kladis, Schlegel, Schultheis und Wachter [BATL1976] verwendet werden (Kap. 6).

2.3.1.1 Statisch gemischtvalente Verbindungen

Ein essentielles Kriterium zur Unterscheidung der verschiedenen Valenztypen ist die Äquivalenz oder Nichtäquivalenz der kristallographischen Gitterplätze. Existieren in der Struktur mindestens zwei Wyckoff-Positionen für die Europium-Positionen

| | | | |
|-------------------------------------|--|---|--|
| Valenz | homogen zwischenvalent | inhomogen zwischenvalent | statisch gemischtvalent |
| Kristallographische Europium-Plätze | äquivalent | ? | nicht äquivalent |
| Ladungsverteilung | räumlich homogen temperaturunabhängig | $T > T_V$ homogen $T < T_V$ Ladungsordnung abhängig von T | räumlich inhomogen temperaturunabhängig |
| Fluktuationsfrequenz | $10^9 - 10^{15}$ Hz 1 Mössbauer-Linie entsprechend der mittleren Valenz | $0 - 10^{11}$ Hz bei $T < T_V$ je eine Mössbauer-Linie für zwei- und dreiwertiges Eu, die bei $T > T_V$ zu einer Linie zusammenläuft | 0 Hz je inäquivalentem Gitterplatz ein charakteristisches Mössbauer-Signal |
| wesentlicher Prozess | Interkonfigurationsfluktuationen (ICF) | temperaturaktives Hopping | statisch gemischt |
| Magnetismus | meist nichtmagn. Grundzustand | ordnen bei tiefen T magnetisch | ordnen bei tiefen T magnetisch |

Tabelle 2.3: Klassifikation gemischtvalenter Verbindungen

mit sehr unterschiedlicher Umgebung wie in Eu_3O_4 , so kann die Valenzverteilung statisch sein. Eu_3O_4 kristallisiert im CaFe_2O_4 -Typ. Das zweiwertige Europium besetzt die Ca(II)-Positionen und die beiden dreiwertigen Europium-Atome die Fe(III)-Plätze. Die Europium-Sauerstoff-Bindungsabstände des Eu(II)-Polyeders entsprechen den Bindungsabständen in EuO (ca. 260 pm), während die Eu-O-Abstände in den Polyedern des dreiwertigen Europiums wesentlich kleiner sind (ca. 224 pm). Ähnliche Bindungsabstände liegen im kubischen und monoklinen Eu_2O_3 vor. In diesen Phasen sind Ladungsfluktuationen ausgeschlossen, da hier hohe Aktivierungsenergiebarrieren überwunden werden müssen.

2.3.1.2 Homogene Zwischenvalenz

Ist in einer Verbindung für alle Europium-Atome nur eine Wyckoff-Position vorhanden und erscheint im Mössbauer-Spektrum nur eine Linie mittlerer *gebrochener* Valenz, so wird diese als homogene Zwischenvalenz bezeichnet. Europium-Verbindungen, die dieses Verhalten zeigen, besitzen ein starres dreidimensionales Gitter (z.B. die ThCr_2Si_2 -Struktur), das der Valenzfluktuation nicht durch einen Phasenübergang in eine Struktur mit zwei Europium-Positionen ausweichen kann.

Als notwendige Bedingung für homogene Zwischenvalenz wird eine Beteiligung lokalisierter 4f-Orbitale an den delokalisierten Bandzuständen direkt an der Fermi-Energie (E_F) diskutiert. Die Wechselwirkung der f-Elektronen mit den Valenzelektronen wird als Hybridisierung bezeichnet. Hohe Zustandsdichten nahe E_F sind typisch für homogen zwischenvalente Verbindungen. Die Delokalisation der f-Elektronen zeigt sich bei den homogen zwischenvalenten Verbindungen im Fehlen einer magnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen. Die wenigen Verbindungen, die magnetisch ordnen, zeigen nur eine kurzreichweitige antiferromagnetische Ordnung.

2.3.1.3 Inhomogene Zwischenvalenz

Inhomogene Zwischenvalenz wurde erstmals von Verwey im Jahre 1941 in Fe_3O_4 [VERW1941], einem gemischtvalenten Oxid mit einem Halbleiter-Isolator-Übergang, entdeckt. Charakteristisch für diese Verbindung ist, dass der elektrische Widerstand als Funktion der Temperatur einen Sprung an der Temperatur T_V des Verwey-Phasenübergangs zeigt. Ausserdem weist die Verbindung ein signifikantes Mössbauer-Spektrum auf. Unterhalb von T_V finden sich zwei Absorptionslinien im Mössbauer-Spektrum, je eine für zwei- und dreiwertiges Europium.

In der Nähe des Phasenübergangs wird eine Linienverbreiterung beobachtet. Bei Temperaturen oberhalb der Verwey-Temperatur weist das Spektrum nur eine Linie mittlerer Valenz auf, die im Schwerpunkt der beiden ursprünglichen Linien liegt. Mit der Ladungsordnung bei tiefen Temperaturen geht eine Strukturverzerrung einher. Gemischtvalente Verbindungen mit 4f-Elektronen und einem Verwey-Phasenübergang sind Eu_3S_4 , Sm_3S_4 , Eu_3As_4 und EuPd_3B . Dabei ist EuPd_3B die einzige metallische Verbindung, die dieses Verhalten zeigt.

Der exponentielle Verlauf des Widerstandes bei Temperaturen oberhalb des Verwey-Übergangs steht im Einklang mit dem Hopping-Modell [BERK1968]. Ein zusätzlich am Eu(II)-Atom lokalisiertes Elektron kann über Eu(III)-Atome durch den Kristall wandern. Damit das Elektron von einem Ion zum anderen *hüpfen* kann, muss eine

Energiebarriere E_{akt} überwunden werden. Das Elektron ist für eine endliche Relaxationszeit τ an das Ion gebunden. Ein Ansteigen der Temperatur führt zu einer höheren *Hüpf-Wahrscheinlichkeit*.

$$\tau_h = \tau_0 e^{-\frac{E_{akt}}{k_B T}} \quad (2.4)$$

Der Wert von τ_h variiert zwischen 10^{-4} und 10^{-14} s und lässt sich aus den Mössbauer-Daten und Widerstandsmessungen abschätzen. Das *hüpfende* Elektron verzerrt das Gitter, da sich die Radien von zwei- und dreiwertigen Europium-Atomen unterscheiden. Die Kombination von Elektron und Verzerrungsfeld wird als Polaron bezeichnet [WALK1970]. Bei Temperaturen oberhalb des Verwey-Übergangs gleichen sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Leitungselektronen über die Europium-Atome im Kristall an. Unterhalb von T_V führt die kooperative Wechselwirkung der Polaronen zu einer langreichweitigen lokalen Ordnung der Eu(II)- und Eu(III)-Atome über das Europium-Untergitter.

2.3.2 Eisen-Verbindungen

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, wurde die *inhomogene Zwischenvalenz* bei einem Eisenoxid (Fe_3O_4) entdeckt. Einen sehr guten Überblick über gemischtvalente oxidische Eisen-Verbindungen bietet [GLEI1985]. Dort wird die gemischte Valenz unter Zuhilfenahme dreier Modellsysteme betrachtet: Fe_3O_4 repräsentiert die Ferrospinelle. Oxide des Wüstit-Typs ($\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$), die ebenfalls eine mit den Spinellen verwandte Struktur aufweisen, sind Systeme mit zufälligen Defekten und Clustering. Verbindungen mit Perowskit-Struktur, wie CaFeO_3 , illustrieren die Auswirkungen starker Fe(IV)–O–Fe(IV)-Wechselwirkungen.

Die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronentransfer zwischen Ionen verschiedener Valenz ist, wie bereits geschildert, von der Temperatur abhängig (Formel 2.4). Das Ansteigen der Temperatur bewirkt eine erhöhte Erzeugung von Phononen und beschleunigt die Hüpfrequenz von Elektronen. In der vorliegenden Arbeit wurden Europium-Verbindungen mit Verwey-Übergangstemperaturen T_V untersucht, die im Temperaturintervall der angefertigten Hochtemperatur-Mössbauer-Messzelle liegen (293 bis 1130 K).

Die Zeit τ_h , die für einen Elektronentransfer zwischen Kationen verschiedener Valenz benötigt wird, wird bestimmt durch die Zeit, die erforderlich ist, um ein Elektron durch ein optisches Phonon einzufangen. Diese Zeit muß vergleichbar mit der Lebensdauer des angeregten Mössbauer-Zustandes ($I = 3/2$) sein. Da das Zeitintervall

für τ_h hier im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-12} s liegt, ist es möglich, Mössbauer-Messungen an diesen Substanzklassen durchzuführen.

2.3.3 Zinn-Verbindungen

Die Anzahl bekannter anorganischer gemischtvalenter Zinnverbindungen ist gering. Dies ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass für Verbindungen mit positiver Oxidationsstufe des Hauptgruppenelements Zinn nur geradzahlige Werte erwartet werden. Daher muss die Differenz der Oxidationsstufe des Zinns gleich zwei sein. Diese Überlegungen werden von der ersten entdeckten gemischtvalenten Verbindung, Sn_3O_4 [LAWS1967], bestätigt. Aus den Mössbauer-Spektren ergeben sich Signale für zwei zweiwertige und eine vierwertige Zinn-Spezies. Ob es sich bei Sn_3O_4 um eine statisch gemischtvalente oder eine inhomogen zwischenvaleante Verbindung handelt (S. 23), war bisher noch nicht Gegenstand von Untersuchungen. In der vorliegenden Literatur [GAUZ1985] wurden nur Raumtemperatur-Mössbauer-Messungen an getemperten Proben vorgenommen.

Die Bandstruktur-Rechnungen an $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ dienten dazu, die aus experimentellen Daten gewonnene Vorstellung über die Ladungsverteilung in dieser Verbindung zu verifizieren (Kap. 6.3.1, S. 124).

Die Kristallstruktur von Sr_5Sn_3 wurde 1977 [DOER1977] gelöst. Die vermutete Valenzverteilung ist bisher allerdings noch nicht durch physikalische Messmethoden wie Mössbauer-Spektroskopie oder XPS bestätigt worden. Des Weiteren wurden die Verbindungen Ti_2Sn_3 (Kap. 6.3.3, S. 131) und Sn_3N_4 (Kap. 6.3.4, S. 134) untersucht, die z.B. auf Grund ihrer Stöchiometrie potentielle gemischtvalente Substanzen darstellen könnten.

Kapitel 3

Experimentelles

In diesem Kapitel werden die für Bandstruktur-Rechnungen und Messungen verwendeten Methoden beschrieben. Der folgende Abschnitt 3.1 erläutert die Bandstruktur-Rechnungen im Allgemeinen und die TB-LMTO-ASA-Methode im Speziellen.

Im Hauptteil dieses Kapitels (ab Seite 33) wird auf die Mössbauer-Spektroskopie am Beispiel von ^{57}Fe und der weiteren verwendeten Kerne (^{119}Sn und ^{151}Eu) eingegangen. Die restlichen Abschnitte widmen sich weiteren Messmethoden, die in Zusammenarbeit mit Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Gütlich und Kooperationspartnern aus dem DFG-Schwerpunktprogramm „Reaktivität in Festkörpern“ angewendet wurden.

3.1 TB-LMTO-ASA-Rechnungen

3.1.1 Bandstruktur-Rechnungen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen erfolgten mit der TB-LMTO-ASA-Methode Version 4.7 [KRIE1996] auf einer SGI Power Challenge des Zentrums für Datenverarbeitung (ZDV) der Universität Mainz. Der Name der Methode ergibt sich aus den Abkürzungen für *Tight Binding*, *Linear Muffin Tin Orbitals* und *Atomic Sphere Approximation*.

Die Berechnungen der Bandstruktur eines Kristalls in einer Ein-Elektron-Näherung [ZIMA1992] verlangt die Lösung der Schrödinger-Gleichung. Die Austauschwechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen kann nach Kohn, der 1998 für seine Arbeiten den Nobelpreis in Chemie erhielt, und Sham in Form eines Korrelationspotentials $v_{xc}(\vec{r})$ als zusätzlicher Korrekturterm in die Potentialfunktion $V(\vec{r})$ einbezogen werden. Die Atomkerne werden nach der Born-Oppenheimer-Näherung als

statisch angenommen und erzeugen ein unendliches periodisches, dreidimensionales Gitterpotential. So kann das unlösbare Vielteilchenproblem in einem Kristall durch N Einteilchenprobleme substituiert werden, bei dem die Lösungen als Bloch-Wellen beschrieben werden können. Als Lösungsansatz wird die Dichtefunktionaltheorie (DFT) verwendet, nach der alle Observablen, wie z.B. die Energie, nur aus der lokalen Ladungsdichte $\rho(\vec{r})$ bereits eindeutig berechnet werden können.

Das Problem beschränkt sich nun auf die Berechnung des Potentials $V(\vec{r})$. In der LMTO-Methode [ANDE1975, SKRI1984] wird dieses in zwei Bereiche unterteilt: In der direkten Umgebung eines Atomkerns wird das Potential als „trichterförmiges“ Atompotential genähert, dazwischen wird es als konstant angenommen (Abb. 3.1). Auf Grund dieser Form wird es *muffin tin*-Potential genannt.

In der *Atomic Sphere Approximation* (ASA) wird das Atom als kugelsymmetrisch genähert und der Radius der muffin tin-Potentiale so gewählt, dass die Summe der Atomvolumina dem Volumen der Wigner-Seitz-Zelle entspricht. Bei verschiedenen Atomsorten entspricht das Verhältnis der Radien dem der Hartree-Radien.

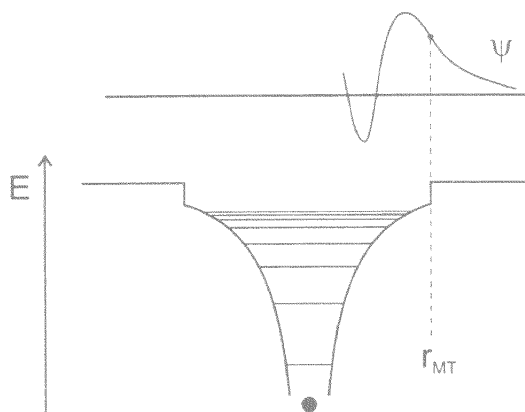


Abb. 3.1: muffin tin-Potential mit Rumpfelektronen-Zuständen und Wellenfunktionen eines Elektrons

Die zugehörigen Wellenfunktionen setzen sich entsprechend ebenfalls aus zwei Teilen zusammen. Innerhalb der muffin tin-Potentialtöpfe erfolgt die Berechnung von ψ als Kugelfunktion, dazwischen muss ψ , stetig und differenzierbar, die Wellenfunktion der einzelnen Atomrümpfe verbinden. Für diesen Schritt gibt es mehrere unterschiedliche Methoden. Die *augmented plane wave*-Methode (APW) beschreibt den Zwischenbereich mit Hilfe ebener Wellen [BLAH1988A, SING1994]. In der Kohn-Korringa-Rostocker-Methode (KKR) wird nach Kugelfunktionen entwickelt, wobei

die Geometrie des Gitters um jeden Punkt als kanonische Strukturkonstante separiert werden kann. Neben dem LMTO-Programm basiert darauf die ASW-Methode, *augmented spherical waves*, die z.B. von Kübler [PENI1992, SAND1996] und Matar [MATA1988, MATA1992A, MATA1992B], verwendet wird. In einem dritten Ansatz wird die Wellenfunktion im ganzen Raum als Summe ebener Wellen (*orthogonal plane wave*, OPW) beschrieben.

3.1.2 Das TB-LMTO-ASA-Programm

Das verwendete LMTO-Programm [KRIE1996] arbeitet nach der KKR-Methode. In dieser, wie in allen Pseudopotentialmethoden, spielt nur das Potential und der Potentialgradient an der Oberfläche des Atomrumpfes eine Rolle.

Nach der Zahl der Knotenflächen kann die berechnete Welle als s-, p-, d- oder f-Funktion charakterisiert werden, wobei ein Basissatz von 16 Wellenfunktionen (1 s, 3 p, 5 d und 7 f) zur Beschreibung ausreicht. Die Zahl der Knoten im Radialanteil, entsprechend der Hauptquantenzahl, geht dagegen nicht explizit ein.

In der *tight binding*-Methode (TB) wird ein transformierter Basissatz an Orbitalfunktionen mit sehr kurzer Reichweite verwendet. Dieser lässt eine genauere Berechnung der Ladungsdichte [ANDE1986] zu.

Fehler können besonders dann auftreten, wenn große Zwischenbereiche angepasst werden müssen. Als Kunstgriff werden diese mit Pseudoatomen, sogenannten *empties*, gefüllt, die als Atome mit Kernladung $Z = 0$ berechnet werden [KRIE1996].

Mit dem hier geschilderten Algorithmus muss das Potential $V(\vec{r})$ bis zur Selbstkonsistenz iteriert werden. Als Startwert dienen Atompotentiale aus Hartree-Berechnungen. Aus diesen werden als Ergebnis Wellenfunktionen $\psi_i(\vec{r})$ und durch Summieren über die besetzten Zustände eine Elektronendichtefunktion $\rho(\vec{r})$ erhalten. Mit deren Hilfe wird das Potential neu berechnet und der Zyklus beginnt von Neuem. Eine Schwierigkeit besteht in der Berechnung des Austausch-Korrelationspotentials $v_{xc}(\vec{r})$. Es kann nur für den Fall von konstantem ρ exakt berechnet werden. In der *Local Density Approximation* (LDA) wird ρ über einen kleinen Bereich gemittelt und dort als konstant angenommen.

Mit selbstkonsistenten Bandstruktur-Rechnungen, wie der hier beschriebenen TB-LMTO-ASA-Methode, können Elektronenenergien im Grundzustand mit hoher numerischer Genauigkeit berechnet werden. Für die Energien unbesetzter Bänder ist die Methode nur bedingt anwendbar. So ist bekannt, dass berechnete Bandlücken von Halbleitern in der Regel kleiner sind, als der experimentelle Wert [BERG1992].

3.1.2.1 COHP

Bindungswechselwirkungen in komplexen Strukturen lassen sich am einfachsten mittels sogenannter COHP's (Crystal Overlap Hamilton Population), den mit den Hamiltonian-Matrixelementen gewichteten Zustandsdichten, verstehen. Positive Werte bedeuten antibindende und negative Werte bindende Wechselwirkung.

Die maximale Anzahl A der möglichen Bindungswechselwirkungen (COHP's) in einer Verbindung kann mit folgender Formel berechnet werden:

$$A = s \sum_{i=1}^n i \quad (3.1)$$

Die Summation erfolgt über die Anzahl n der kristallographischen Positionen in der Verbindung. Der Faktor s ist für nicht magnetische Rechnungen gleich 1 und für spinpolarisierte gleich 2. Die Lösungsmenge kann mit Hilfe einer Dreiecksmatrix dargestellt werden.

In der Praxis wird die maximale Anzahl aber nur in Verbindungen mit wenigen Positionen, meist 3 bis 4, erreicht. Für größere n ist die Anzahl der tatsächlichen Wechselwirkungen geringer, da viele Positionen zu große Abstände zueinander besitzen. Dieser Abstand hängt von den Atomradien der beteiligten Elemente ab. Bei Abständen grösser 500 pm dürfte selbst bei sehr großen Elementen wie Uran keine Wechselwirkung mehr vorliegen.

3.1.2.2 Elektronenlokalisierungsfunktion

Die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) wurde von Becke und Edgecombe als ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eingeführt, ein Elektron in der Umgebung eines anderen Elektrons mit gleichem Spin anzutreffen [BECK1990]. Sie ist somit ein Maß für die Pauli-Abstoßung.

Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektronenpaar mit entgegengesetzten Spins zu finden, ist auf 1 normiert. Hohe ELF-Werte entsprechen einem Wert von 1 und einer hohen Wahrscheinlichkeit, gepaarte Elektronen zu finden, also zum Beispiel in Bindungen und freien Elektronenpaaren. Über rot und gelb erreicht die ELF für das homogene Elektronengas den Wert 0,5 und die Farbe grün. Bereiche, die von Elektronenpaaren entgegengesetzten Spins gemieden werden, sind blau dargestellt. Der Hintergrund ist schwarz. Von den berechneten Elektronendichten werden stets nur die Valenzelektronendichten dargestellt. Weitere Informationen finden sich bei Savin [SAVI1992, SAVI1996].

3.2 Mössbauer-Messungen

3.2.1 Messprinzip am Beispiel von ^{57}Fe

Im Jahr 1958 entdeckte R. L. Mössbauer die rückstoßfreie Resonanzabsorption von γ -Strahlung. Dieser Effekt tritt bei den sogenannten Mössbauer-Isotopen auf. Es gibt ca. 40 solcher Isotope, die sich über das Periodensystem der Elemente verteilen (Abb. C.1, S. 148). Eine Gesetzmässigkeit für das Auftreten dieser Isotope existiert nicht. Das bedeutendste Mössbauer-Isotop ist ^{57}Fe . Es besitzt eine natürliche Häufigkeit von 2,2 % in Eisen. Eisen ist als vierthäufigstes Element in zahlreichen anorganischen und organischen Verbindungen enthalten. Die für die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie interessante γ -Strahlung besitzt eine Energie von 14,4 keV.

Das Ausgangsisotop ist ^{57}Co , das sich durch eine Elektroneneinfangreaktion mit einer Halbwertszeit von 270 Tagen in ^{57}Fe umwandelt (Abb. 3.2). Dabei wird nahezu vollständig (99,8 %) der $I = 5/2$ - Zustand des ^{57}Fe besetzt. Von diesem Energieniveau erfolgt ein Mössbauer-Übergang zu 88 % zunächst in den $I = 3/2$ - Zustand. Dabei wird γ -Strahlung mit einer Energie von 121,9 keV emittiert. Von dort aus wird unter Emission eines 14,4 keV- γ -Quants der $I = 1/2$ - Zustand erreicht.

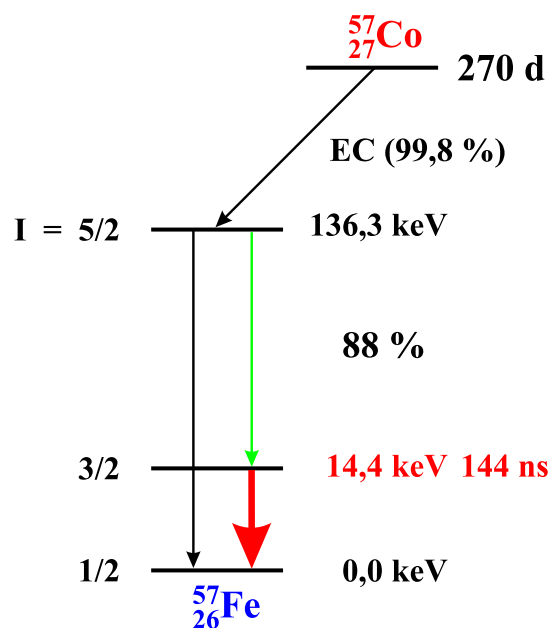


Abb. 3.2: Kernzerfallsschema von ^{57}Co

Aus der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta E \Delta \tau \geq \hbar \quad (3.2)$$

ergibt sich nach Weisskopf und Wiegner aus der Lebensdauer τ als Energieunschärfe des Übergangs die Halbwertsbreite Γ der Spektrallinie zu:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad (3.3)$$

Die Emissionslinie hat dann Lorentz-Form:

$$I(E) = \frac{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (3.4)$$

Bei der in diesem Fall benutzten Transmissionsgeometrie verlässt die γ -Strahlung die Quelle und durchstrahlt die zu untersuchende Probe. Die Quelle besteht aus ^{57}Co , das in ein Edelmetall, z.B. Rhodium, eingelagert ist. $^{57}\text{Co/Rh}$ ist eine Ein-Linien-Quelle mit einer natürlichen Halbwertsbreite von $\Gamma = 0,089$.

3.2.2 Debye-Waller-Faktor

Nur ein geringer Anteil der γ -Photonen wird rückstoßfrei emittiert bzw. absorbiert. Der rückstoßfreie Anteil f wird Debye-Waller-Faktor genannt. Aus dem Debye-Modell für den Festkörper kann dieser Faktor hergeleitet werden [GUET1978] und ergibt sich zu:

$$f = \exp \left[\frac{-6E_R}{k_B \Theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right\} \right] \quad (3.5)$$

E_R ist die Rückstoßenergie und Θ_D die Debye-Temperatur. Der Debye-Waller-Faktor steigt mit sinkender Rückstoßenergie, sinkender Temperatur und steigender Debye-Temperatur. Die Debye-Temperatur ist ein Maß für die Festigkeit von Bindungen im Gitter. Für freie Atome geht sie gegen Null und der Debye-Waller-Faktor verschwindet. Aus der Gleichung folgt, dass bei höherer Temperatur der Anteil f abnimmt. Das gleiche gilt auch für eine Erhöhung der Übergangsenergie. Im nicht rückstoßfreien Fall würde die Rückstoßenergie vom einzelnen Atom und nicht dem Gitter als Ganzem aufgenommen. Dadurch stiege die Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsenergie um das millionenfache der natürlichen Linienbreite Γ (bei Eisen beträgt sie $4,55 \cdot 10^{-8}$ eV).

Um die Energie der γ -Strahlung variieren zu können, wird die Quelle an einem Vibrator befestigt. Dieser funktioniert analog zu einem Lautsprecher. Durch den

Doppler-Effekt ändert sich die Energie der γ -Strahlung. Definitionsgemäß wird die Doppler-Geschwindigkeit v in Richtung zur Probe positiv und entgegengesetzt negativ gerechnet.

Für die Energie gilt:

$$E = \frac{\hbar\omega}{1 - \frac{v}{c}} \quad (3.6)$$

Nach der Probe trifft die γ -Strahlung auf einen Detektor, in unserem Fall ein Proportionalzählrohr. Dort induzieren die γ -Quanten eine Auslösung von Auger-Elektronen im Zählgas. An einen Draht in der Mitte des Zählrohres und dessen Hülle ist eine Hochspannung angelegt, die die Elektronen beschleunigt. Durch Stoßionisation kommt es zu einer Vervielfachung der Elektronenzahl. Es entsteht ein messbarer Stromfluss. Die Amplitude des so erzeugten Impulses ist proportional zur Energie des γ -Quants. Deshalb wird dieser Detektortyp als Proportionalzählrohr bezeichnet. In Abhängigkeit von der Geschwindigkeit werden die Impulse der 14,4 keV- γ -Quanten in Kanälen gezählt. Es werden meist 1024 Kanäle benutzt.

Ein Mössbauer-Spektrum ist die Darstellung der Anzahl der detektierten Impulse als Funktion der Doppler-Geschwindigkeit. Da bei Resonanz die Zählraten vermindert sind, treten im Verhältnis zur Basislinie Minima auf.

3.2.3 Hyperfeinwechselwirkungen

Die Hyperfeinwechselwirkung beschreibt die physikalischen und chemischen Einflüsse auf die Lage und Anzahl der Resonanzen im Mössbauer-Spektrum. Es wird zwischen *elektrischer Monopolwechselwirkung*, *elektrischer Quadrupolwechselwirkung* und *magnetischer Dipolwechselwirkung* unterschieden.

3.2.3.1 Elektrische Monopolwechselwirkung

Die elektrische Monopolwechselwirkung zwischen einem Atomkern und den ihn umgebenden Elektronen lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$E_{el} = \int \varrho_n(r) V(r) d\tau \quad (3.7)$$

ϱ_n bezeichnet die Kernladungsdichte, V das Coulomb-Potential jeweils am Punkt $r = x_1, x_2, x_3$ und $d\tau$ das Volumenelement ($dx_1 dx_2 dx_3$). Hierbei spielen, auf Grund

der von Null verschiedenen Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort, die s-Elektronen die wesentliche Rolle. Die Monopolwechselwirkung führt zu einer unterschiedlichen Veränderung des angeregten und des Grundzustandes und somit zu einer veränderten Übergangsenergie. Die Differenz zwischen den veränderten Übergangsenergien in Quelle und Absorber wird Isomerieverschiebung genannt und lautet:

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_Q = \frac{2}{3}\pi z e^2 [|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_Q^2] [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g] \quad (3.8)$$

Die Isomerieverschiebung δ wird im wesentlichen von der Differenz der Ladungsdichte der s-Elektronen im Kern von Quelle (ρ_Q) und Absorber (ρ_A) bestimmt. Weiterhin spielt der Kernradius eine Rolle, er differiert zwischen angeregtem und Grundzustand. Werden verschiedene Substanzen mit einer Quelle gemessen, so ist die Isomerieverschiebung im wesentlichen proportional zur s-Elektronendichte am Kern des jeweiligen Absorbers. Die s-Elektronendichte am Kern und die Isomerieverschiebung korrelieren über den Kernfaktor, der die relative Änderung des Kernradius beim Übergang beschreibt.

Eine Verringerung der s-Elektronendichte im Kern bewirkt im Falle von ^{57}Fe , wofür die relative Kernradialänderung $\Delta R/R$ beim Übergang vom angeregten in den Grundzustand negativ ist, eine positive Isomerieverschiebung.

Die Isomerieverschiebung kann durch Bindungsverhältnisse auf zwei Arten beeinflusst werden. Zum einen direkt durch die Änderung der Dichte der s-Valenzelektronen und zum anderen indirekt durch den Einfluss der p, d und f-Valenzelektronen, die die s-Elektronen vom Kern abschirmen. Da die Isomerieverschiebung vom Material der Quelle abhängig ist, wird sie meist auf einen Standard bezogen; in dieser Arbeit ist dies bei den ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen α -Fe.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Temperatur von Quelle und Absorber. Gemäß der Relativitätstheorie vergeht die Zeit auf einem bewegten Atomkern langsamer. Wird ein Mössbauer-Atomkern als eine Uhr mit einer Umlaufperiode von $2\pi/\omega$ betrachtet, so sieht ein ruhender Beobachter nur einen zeitlichen Mittelwert, denn $\tau = \hbar/\Gamma$ ist länger als die Periode der Gitterschwingung.

Die Resonanzenergie steigt mit steigender Temperatur der Quelle und sinkender Temperatur des Absorbers. Dies muss durch eine erhöhte Doppler-Geschwindigkeit kompensiert werden, die Isomerieverschiebung der Substanz wird positiver mit sinkender Temperatur des Absorbers. Bei allen Experimenten hatte die Quelle in dieser Arbeit Raumtemperatur. Aus der Isomerieverschiebung δ können Informationen über Oxidationszahl, Koordination und Elektronegativität der Liganden erhalten werden.

3.2.3.2 Elektrische Quadrupolwechselwirkung

Die elektrische Quadrupolwechselwirkung wird von einem inhomogenen elektrischen Feld am Kern und dem elektrischen Quadrupolmoment des Kerns hervorgerufen. Sie führt zu einer Quadrupolaufspaltung Δ der Absorptionslinie.

Die Quadrupolaufspaltung entsteht durch Wechselwirkung eines elektrischen Feldgradienten EFG mit dem durch eine anisotrope Ladungsverteilung im Kern bedingten Kernquadrupolmoment. Dieses ist im Falle von ^{57}Fe im angeregten Zustand ($I = 3/2$) vorhanden, aber nicht im Grundzustand ($I = 1/2$).

Das Quadrupolmoment wird mit Q bezeichnet und ist abhängig von der Geometrie der Kerne. Quadrupolmomente werden nur bei Kernen mit einem Kernspin $I > 1/2$ beobachtet. Da Q für ein Mössbauer-Nuklid im angeregten bzw. Grundzustand immer gleich ist, lässt sich an der Quadrupolaufspaltung der EFG am Kern ablesen. Der Gradient des elektrischen Feldes, das seinerseits der Gradient des Coulomb-Potentials $V(r) = q/r$ einer Ladung q im Abstand $r = \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}$ ist, lässt sich wie folgt beschreiben:

$$EFG = \vec{\nabla} \vec{E} = -\vec{\nabla} \vec{\nabla} V = - \begin{vmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{vmatrix} \quad (3.9)$$

In einem Hauptachsensystem, in dem

$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}| \quad (3.10)$$

gilt, hängt der EFG nur noch von zwei Parametern ab, V_{zz} und dem Asymmetrieparameter η , der folgendermaßen definiert ist:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (3.11)$$

Bei axialer Symmetrie wird $\eta = 0$, bei kubischer Symmetrie wird der $EFG = 0$. Zum elektrischen Feldgradienten können zwei Anisotropien beitragen:

Zum einen die nichtkubische Anordnung von nächsten Nachbarn um ein Zentralatom, der sogenannte Gitterbeitrag, zum anderen die anisotrope Elektronenverteilung in der Valenzschale des Mössbauer-Atoms, der Valenzbeitrag.

Die Wechselwirkung zwischen Q und EFG kann durch einen Hamilton-Operator beschrieben werden. Mit Hilfe der Eigenwerte kann gezeigt werden, dass die elektrische Quadrupolwechselwirkung die $(2I + 1)$ -fach entarteten Energieniveaus in $|I, \pm m_I\rangle$ -Zustände aufspaltet. Es gilt $m_I = I, I - 1, \dots, -I$, hierbei wird m_I als

magnetische Kernspinquantenzahl bezeichnet. Es erfolgt nur eine Unterscheidung nach dem Betrag von m_I . Bei ^{57}Fe spaltet deshalb der $I = 3/2$ - Zustand in zwei Niveaus, der $I = 1/2$ nicht auf. Der Schwerpunkt bleibt dabei unverändert.

Die Quadrupolaufspaltung gibt unter anderem Informationen über Ligandenfeldaufspaltung, Molekülsymmetrie und Oxidationszustand.

3.2.3.3 Magnetische Dipolwechselwirkung

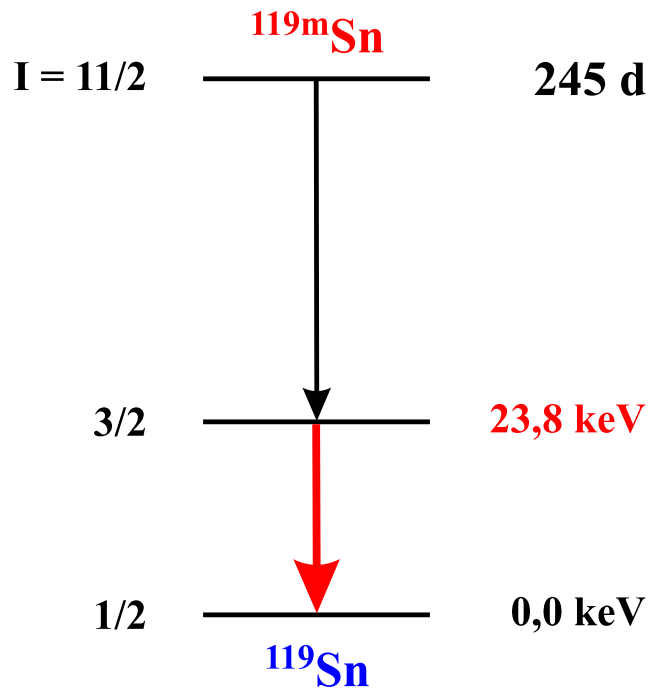
Wirkt ein äußeres Magnetfeld auf eine Probe ein, so wird auch nach den Vorzeichen von m_I unterschieden. Es erfolgt eine völlige Aufhebung der Entartung der Energieniveaus. Da ein Atomkern mit $I > 0$ ein magnetisches Dipolmoment μ besitzt, kann es mit einem Magnetfeld wechselwirken. Dies wird als Kern-Zeeman-Effekt bezeichnet. Bei ^{57}Fe spaltet der $I = 3/2$ - Zustand vierfach und der $I = 1/2$ - Zustand zweifach auf. Im Gegensatz zur Quadrupolwechselwirkung sind hier acht statt zwei Übergänge denkbar. Auf Grund der Auswahlregeln für magnetische Dipolübergänge, $\Delta I = \pm 1$ und $\Delta m_I = 0, \pm 1$, werden aber nur sechs beobachtet. Die magnetische Dipolwechselwirkung liefert Informationen über den magnetischen Zustand und die Stärke innerer Magnetfelder.

3.2.4 ^{119}Sn -Mössbauer-Spektroskopie

Die ^{119}Sn -Mössbauer-Spektroskopie steht hinsichtlich der Anwendungshäufigkeit an zweiter Stelle hinter der ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie. Auch das ^{119}Sn -Nuklid liefert wegen der geringen Energie der γ -Quanten einen relativ großen Messeffekt bei Raumtemperatur. In Abb. 3.3 ist das Zerfallsschema von ^{119}Sn dargestellt.

Die Mössbauer-Emission eines γ -Quants mit der Energie 23.8 keV wird, analog zu ^{57}Fe , durch den Übergang aus dem angeregten Zustand ($I = 3/2$) in den Grundzustand ($I = 1/2$) hervorgerufen. Das metastabile ^{119m}Sn -Isotop wird durch Bestrahlung eines Targets aus angereichertem ^{118}Sn mit thermischen Neutronen hergestellt. Die Verwendung von angereichertem ^{118}Sn ist notwendig, da ^{118}Sn nur zu 23,9 % in natürlichem Zinn vorkommt und weitere Isotope wie ^{123}Sn auf Grund ihres großen Wirkungsquerschnittes für den Einfang thermischer Neutronen aktiviert werden [BARB1980].

Da die charakteristische Röntgen-Strahlung des Zinns ($\text{Sn-}K_\alpha$) energetisch sehr nahe dem Mössbauer-Übergang liegt, kann dessen Absorptionskante (bei 24,35 keV), durch einen Palladium-Filter unterdrückt werden. Hierzu werden Pd-Folien mit einer Dicke von 50 bis 100 μm verwendet.

Abb. 3.3: Kernzerfallsschema von ^{119}Sn

Als ^{119}Sn -Mössbauer-Quellen werden verschiedene Verbindungen des Zinns, wie SnO_2 und Mg_2Sn , verwendet. Auch ^{119}Sn -Mössbauer-Quellen auf der Basis von CaSnO_3 und BaSnO_3 werden häufig benutzt. Die von mir benutzte Mössbauer-Quelle bestand ebenfalls aus CaSnO_3 .

Die Herstellung einer SnO_2 -Quelle ist relativ unproblematisch. Das mit ^{118}Sn angereicherte Target wird mit thermischen Neutronen bestrahlt, bis die gewünschte Aktivität erreicht ist. Dann folgt eine thermische Behandlung in einem Zeitbereich von 100 bis 150 Stunden und einem Temperaturintervall von 770 bis 870 K. Das auf diese Weise erhaltene radioaktive Oxid wird pulverisiert und mit Hilfe eines Bindemittels auf einem Träger fixiert.

Zinn zeigt auch bei der Temperatur des flüssigen Heliums nur Singulett- und Dublett-Signale. Eine magnetische Dipolwechselwirkung, wie z.B. bei Eisen und Europium, kann aber durch Einbau in magnetische Substanzen erzwungen werden [GREE1971]. Die Anpassung der Mössbauer-Spektren erfolgt auf Grund der Analogie zum $I = 3/2$ $I = 1/2$ - Übergang des ^{57}Fe mit der gleichen Theorie, die für ^{57}Fe verwendet wird.

3.2.5 ^{151}Eu -Mössbauer-Spektroskopie

Europium besitzt zwei Mössbauer-aktive Isotope, ^{151}Eu und ^{153}Eu . ^{151}Eu ist der häufiger verwendete Mössbauer-Kern, da nur ein Mössbauer-Übergang vorhanden ist. Daher wurde auch bei meinen Messungen die ^{151}Eu -Mössbauer-Spektroskopie angewendet.

Für ^{151}Eu stehen zwei Ausgangsisotope als Quelle für die γ -Strahlung zur Verfügung, zum einen ^{151}Sm und zum anderen ^{151}Gd . Auf Grund der Lebensdauer von 87 Jahren wird ^{151}Sm gegenüber ^{151}Gd , mit einer Lebensdauer von nur 120 Tagen, bevorzugt. Allerdings ist damit ein Nachteil verbunden. Während bei ^{151}Gd ein Anteil von 73 % der Zerfallsereignisse das Mössbauer-Niveau populieren, ist bei ^{151}Sm nur 1,7 % für den Mössbauer-Übergang ausnutzbar. Da also über 98 % der Quellaktivität durch β^- -Zerfall verloren gehen, müssen ^{151}Sm -Quellen im allgemeinen hohe Radioaktivität, wie z.B. $11,1 \cdot 10^{12}$ Bq (300 mCi), besitzen.

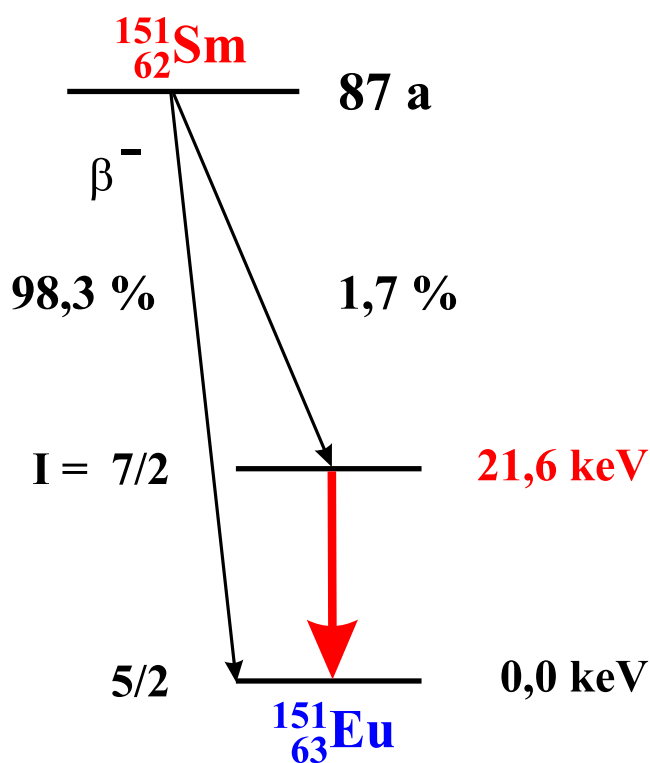


Abb. 3.4: Kernzerfallsschema von ^{151}Sm

3.2.6 Modifizierungen des Mössbauer-Messtandes

Der benutzte Messtand wurde in [WALD1998] ausführlich beschrieben (Abb. 3.5). Nachträglich wurden verschiedene Veränderungen durchgeführt. Das Labornetzteil VOLT CRAFT DIGI 35, das 2 A und 30 V lieferte, wurde gegen ein neues Netzteil, DC POWER SUPPLY ISOTECH IPS 1603D, ausgetauscht. Dadurch stehen 3 A und 60 V zur Verfügung. Mit dieser Veränderung wurden Hochtemperatur-Mössbauer-Messungen an Eisennitriden, ausgehend von ϵ -Fe₃N, durchgeführt.

Als weiteres Bauteil wurde ein Temperaturregler vom Typ MICROMEGA eingebaut. Dadurch verminderte sich die Temperaturtoleranz bei den Messungen ohne Temperaturregelung von ± 5 K auf ± 1 K.

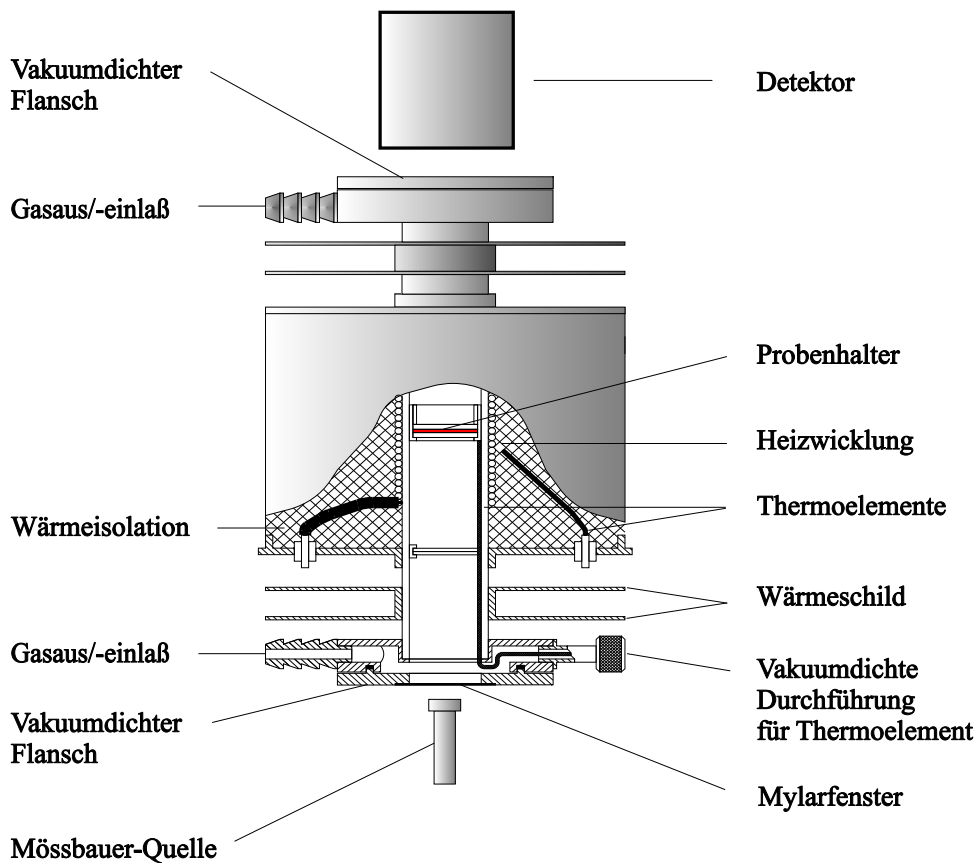


Abb. 3.5: Schematischer Aufbau der Hochtemperatur-Mössbauer-Messzelle

Während der ersten Hochtemperatur-Mössbauer-Messungen an Eisennitriden kam es zu einem Defekt am oberen Mylarfenster. Dabei wurde die Verklebung der Mylarfolie brüchig und dadurch undicht. Mylarfolie ist geeignet, weil das Material einerseits

durchlässig für γ -Strahlen und zum anderen beim Evakuieren ausreichend belastbar ist. Die Klebung wurde mit den gleichen Materialien wiederholt. Zur Verstärkung wurde auf die Außenseite ein Ring aus Edelstahl aufgeklebt. Dadurch sollte die mechanische Belastung, die auf Grund der Temperatur und des Vakuums auf die Folie wirkt, besser kompensiert werden. Die so gefertigte Messzelle war jedoch nicht zufriedenstellend vakuumdicht.

Da die Hauptursache für die Undichtigkeit der Messzelle die Klebung mit dem Epoxidharz war, wurden im nächsten Versuch die vakuumdichten Flansche aus Edelstahl (V2A) neu angefertigt und dabei der in Abb. 3.6 gezeigte Aufbau gewählt. Als Dichtungen wurden O-Ringe aus *Viton* verwendet. Dieses Material bewährte sich bei allen Versuchen.

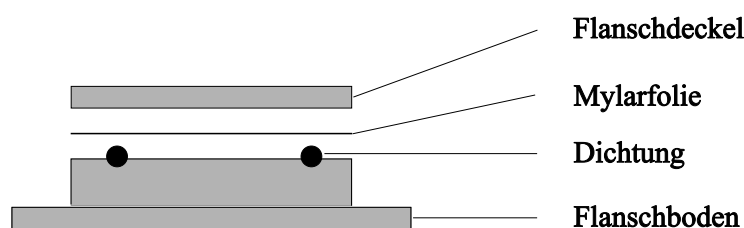


Abb. 3.6: Modifizierter Flansch

3.3 Suszeptibilitätsmessungen

3.3.1 Messprinzip des Foner-Magnetometers

Befindet sich Materie in einem äußeren Magnetfeld, so wird in dieser eine Magnetisierung induziert. Die Suszeptibilität wird über das Verhältnis aus makroskopischer Magnetisierung und der magnetischen Flussdichte definiert:

$$\chi_{mol} = \frac{M_z Mol_{mol}}{B_z m} \quad [m^3/mol] \quad (3.12)$$

Befindet sich ein freies Ion im Russell-Saunders-Zustand $^{2S+1}L_J$, so können die z-Komponenten des Spins bzw. Bahndrehimpulses der Elektronen nur die Werte $M_S = \{S, S - 1, \dots, -S\}\hbar$ bzw. $M_L = \{L, L - 1, \dots, -L\}\hbar$ annehmen.

| | | |
|--------------|---|---------------------------------------|
| χ_{mol} | = | Molsuszeptibilität |
| M_z | = | Magnetisierung in z-Richtung |
| M_{mol} | = | Molmasse |
| B_z | = | magnetische Flussdichte in z-Richtung |
| m | = | Einwaage |

Das effektive magnetische Moment, ein ^{2S+1}L -Zustand, lässt sich unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung quantenmechanisch berechnen:

$$\mu_{eff} = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \quad (3.13)$$

Aus dem effektiven magnetischen Moment kann die Molsuszeptibilität berechnet werden:

$$\chi_{mol} = \frac{N_A \mu_B^2}{3kT} \mu_{eff}^2 \quad (3.14)$$

| | | |
|---------|---|---------------------|
| N_A | = | Avogadro-Konstante |
| μ_B | = | Bohrsches Magneton |
| k | = | Boltzmann-Konstante |
| T | = | Temperatur [K] |

Nach Einsetzen der Konstanten in obige Gleichung und Umstellen nach dem effektiven magnetischen Moment wird folgende Gleichung erhalten:

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{\chi_{mol} T} \quad (3.15)$$

Das Prinzip des Vibrationsmagnetometers wurde 1959 von S. Foner [FONE1959] entwickelt. Die Messmethode dient dazu, die magnetische Suszeptibilität zu messen. Der Vorteil liegt in der Einfachheit und Schnelligkeit, mit der die Messergebnisse erhalten werden können.

Die zu untersuchende Probe befindet sich in einem homogenen Magnetfeld, das in der Probe ein magnetisches Moment induziert. Dieses ist proportional zu dem äußeren Feld, der Suszeptibilität der Probe und der Probenmenge.

Durch Bewegung der Probe senkrecht zum äußeren Feld wird in den die Probe umgebenden Empfängerspulen eine Spannung induziert. Diese ist proportional zum magnetischen Moment der Probe und zur Frequenz und Amplitude des Vibrators. In dem verwendeten Foner-Magnetometer beträgt die Frequenz des Vibrators ca. 80 Hz.

Durch Verwendung eines Referenzsignals gleicher Frequenz und Amplitude werden Schwankungen des Messsignals ausgeglichen. Das Referenzsignal wird durch einen Plattenkondensator erzeugt, dessen eine Platte synchron zur Probe bewegt wird.

Die Spannung am Plattenkondensator wird nun so eingestellt, dass die Differenz aus Probensignal und Referenzsignal minimiert wird. Diese Spannung ist proportional zum magnetischen Moment der Probe, aber unabhängig von Frequenz und Amplitude des Vibrators.

3.3.2 Aufbau der Messapparatur

Die Apparatur besteht aus einem Foner-Magnetometer Modell 155 der Firma Princeton Applied Research, einem He-Kryostaten und einem Temperaturkontroller Tic 303-M der Firma Cryovac (Troisdorf), einem Elektromagneten B-E 33 hf mit Netzgerät B-MN 100/120 der Firma Bruker Physik (Karlsruhe). Einzelheiten zum Aufbau und der Optimierung der Apparatur finden sich in der Dissertation von E. W. Müller [MUEL1981].

3.3.3 Auswertung der Messergebnisse

Die durchgeführten temperaturabhängigen Foner-Magnetometer-Messungen liefern das magnetische Moment der Probe in Abhängigkeit von der Messtemperatur. Dieser Wert enthält die diamagnetischen Anteile der Probe und des Probenröhrchens.

Um die Anteile des Probenröhrchens zu eliminieren, wird das leere Probenröhrchen bei Raumtemperatur und einer Feldstärke von 10 kG gemessen. Der Korrekturwert liegt in der Größenordnung von $100 \cdot 10^{-6}$ emu. Die Grammsuszeptibilität wird aus dem gemessenen magnetischen Moment nach folgender Formel erhalten:

$$\chi = \frac{1}{m} \left(\frac{M}{H} - \frac{M_R}{10000 \text{ G}} \right) \quad (3.16)$$

M = gemessenes magnetisches Moment der Probe [emu]

M_R = Korrektur für das Probenröhrchen bei 10 kG [emu]

H = Magnetfeld bei Messung der Probe [G]

m = Probeneinwaage [g]

Aus der Grammsuszeptibilität lässt sich die Molsuszeptibilität gemäß

$$\chi_{mol} = M_{mol}\chi_g + C_{dia} \quad (3.17)$$

berechnen, wobei M_{mol} für die Molmasse [g/mol] und C_{dia} für die diamagnetische Korrektur der Probe [cm³/mol] steht.

Die Auswertung der Messkurven und die Berechnungen von χ_g , χ_{mol} , und μ_{eff} wurden mittels des Auswerteprogramms *MODEL* durchgeführt.

3.4 Leitfähigkeitsmessungen

3.4.1 Messprinzip

Die in dieser Arbeit durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen beruhen auf dem Prinzip einer Strom-Spannungs-Messung. Durch die Probe wird ein vorgegebener Gleichstrom geleitet, und die an der Probe abfallende Spannung wird gemessen.

Eine entscheidende Fehlerquelle bei der Leitfähigkeitsmessung sind schlecht leitende Verbindungen zwischen der Probe und den Messleitungen. Um diese Fehler zu minimieren, werden getrennte Kontakte für Strom und Spannung am Kristall angebracht (Vierpunkt-Methode). Da das Anbringen der Kontakte die zentrale Schwierigkeit bei den Leitfähigkeitsmessungen war, wird in einem späteren Abschnitt auf die verwendeten Techniken gesondert eingegangen. Die Spannungsmessung erfolgt quasi stromlos. Dadurch hat der Kontaktwiderstand keinen Einfluss auf den Messwert, solange er klein im Verhältnis zum Innenwiderstand des Voltmeters (ca. 1 GΩ) ist.

Als zweite Fehlerquelle können Störspannungen, z.B. Thermospannungen, oder eine Drift des Nullpunktes des Messgeräts das Ergebnis verfälschen. Um diese Fehler auszugleichen, werden nacheinander die Spannungswerte mit den zwei entgegengesetzten Stromrichtungen gemessen und die Beträge gemittelt. Zur Verminderung höherfrequenter Störsignale werden paarig verdrehte, doppelt abgeschirmte Messkabel verwendet.

3.4.2 Aufbau der Messapparatur

Der benutzte Messstand wurde von Dr. E. W. Finckh in seiner Promotionsarbeit aufgebaut und optimiert [FINC1998]. Da in diesem Messstand verschiedene Messme-

thoden, wie Leitfähigkeit, Thermospannung und AC-Shielding durchgeführt werden können, wurde ein modulares System gewählt:

Der Probenstab verfügt über einen auswechselbaren Probenkopf. Die jeweilige von der Messmethode abhängige Verschaltung der Probe mit den dazugehörigen Messgeräten ist in einem Verteilerkasten fest konfiguriert. Da in einem Messzyklus in der Regel mehrere Anordnungen nacheinander gemessen werden, ist der Verteilerkasten mit einem Messstellenumschalter verbunden. Alle Messgeräte sind über einen IEEE-Bus an einen Steuerrechner angeschlossen; die Steuerung erfolgt automatisch mit Hilfe selbstentwickelter Software.

Zur Erzeugung der tiefen Temperaturen (4 bis 300 K) wird ein Helium-Gaskryostat verwendet, dessen äußerer Mantel zur thermischen Isolation auf ca. 10^{-6} mbar evakuiert ist. Das Helium wird mit konstantem Unterdruck durch den inneren Mantel gesaugt, der die eigentliche Probenkammer umgibt. Die Temperaturregelung erfolgt über eine Heizung im mittleren Mantel. Für einen möglichst sparsamen Verbrauch an Helium wird der Saugdruck aber möglichst niedrig eingestellt (ca. 975 mbar) und muss während der Abkühldauer (ca. 10 h) mehrmals manuell nachgeregelt werden. In der Probenkammer selbst wird vor jeder Messung die Luft durch Helium (1 bar) ersetzt.

In allen Probenköpfen ist jeweils als Temperaturfühler eine Si-Diode integriert. Die verwendeten Si-Dioden haben eine absolute Genauigkeit von $\pm 0,5$ K (bei 4 K) bis ± 2 K (bei Raumtemperatur). Die Reproduzierbarkeit ist wesentlich besser, laut Hersteller im Bereich von 1 mK.

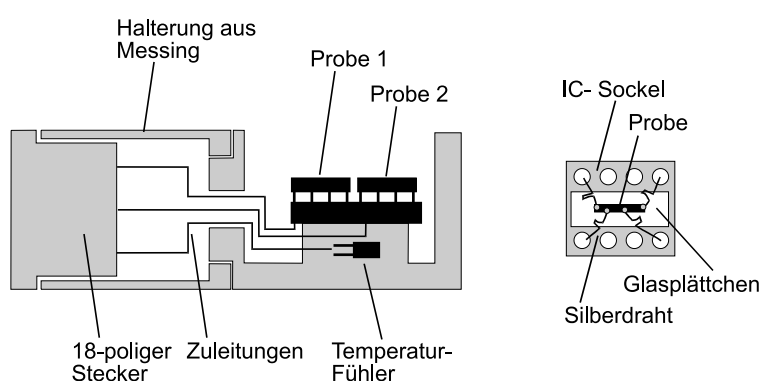


Abb. 3.7: Schematischer Aufbau der Probenköpfe für Leitfähigkeitsmessungen

Der schematische Aufbau der Probenköpfe der Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen und Pulverpresslingen ist in Abb. 3.7 dargestellt. Die Einkristalle werden auf einem IC-Sockel als Probenträger befestigt, der einfach in den Probenkopf gesteckt

werden kann. Auf zwei Steckplätzen können zwei Proben parallel gemessen werden. Direkt unter der Probe befindet sich ein Messingsteg, in den der Temperaturfühler eingelassen ist. Der Probenträger umschließt die Proben von drei Seiten. So sollen die Temperaturgradienten um die Probe minimiert werden. Probenträger und Steckplätze tragen vergoldete Kontakte für möglichst geringe Leitungsverluste.

Der verwendete Messstrom wird jeweils an die Probe angepasst und liegt zwischen 50 mA für Metalle und 0,0001 mA für Halbleiter. Die resultierenden Messspannungen liegen etwa zwischen 5 V und 0,1 μ V. Je nach Messsignal ist es daher sinnvoller, ein Digital-Multimeter oder ein Nanovolt-Meter einzusetzen. Messstrom und Voltmeter-Typ sind über das Steuerprogramm wählbar.

In die Berechnungen des Widerstandes ρ gehen die Kristalldimensionen zwischen den Kontakten mit ein, die im folgenden als Länge l , Breite b und Dicke d bezeichnet werden. Im einfachsten Fall wird davon ausgegangen, dass die elektrischen Feldlinien in der Probe homogen parallel verlaufen. Dies gilt in guter Näherung für nadel- bzw. stäbchenförmige Kristalle, auf denen die Kontakte linear angebracht sind. Wird ein rechteckiger Querschnitt angenommen, so gilt für ρ :

$$\rho_{Nadel} = \frac{bd}{l} \frac{U}{I} \quad (3.18)$$

Plättchenförmige Kristalle werden zweckmäßigerweise nicht linear, sondern an den Ecken kontaktiert. Die Feldlinien laufen dann nicht mehr parallel. Im Idealfall einer quadratischen Platte gilt:

$$\rho_{Quadrat} = \frac{\pi}{\ln 2} d \frac{U}{I} \quad (3.19)$$

Bemerkenswert ist, dass nur die Dicke, nicht die Grundfläche, in die Berechnungen eingeht, weil der zunehmende Abstand zwischen den Spannungskontakten genau die zunehmende Entfernung zu den Ausgangspunkten des elektrischen Feldes kompensiert.

In der Regel sind die zu messenden Kristalle nicht quadratisch, sondern unregelmäßig geformt. Van der Pauw hat gezeigt, dass in diesem Fall in zwei Geometrien gemessen werden muss, um ρ zu berechnen. Es gilt eine ähnliche Formel:

$$\rho_{van\ der\ Pauw} = \frac{\pi}{\ln 2} d \frac{U_1 + U_2}{2I} f\left(\frac{U_1}{U_2}\right) \quad (3.20)$$

Die van der Pauw-Funktion $f(U_1/U_2)$ ist ein nur numerisch lösbarer Korrekturterm. In der Praxis wird versucht, den Abstand der Kontakte etwa gleich und U_1/U_2 dadurch klein zu halten. Dann gilt $f(U_1/U_2) \approx 1$ und der Term kann vernachlässigt

werden. Im Grenzfall $U_1 = U_2$ geht die van der Pauw-Funktion in die Formel für ϱ_{Quadrat} über. Diese Formel gilt nur für den Grenzfall, dass $d \ll l$. Wird umgekehrt der Grenzfall $d \gg l$ angenommen, also eine Bulk-Probe, an deren Oberfläche quadratisch kontaktiert wird, so wird folgende Formel erhalten:

$$\varrho_{\text{Bulk}} = \frac{2\pi}{2 - \sqrt{2}} l \frac{U}{I} \quad (3.21)$$

Nun gehen nicht mehr die Dicke, sondern der Abstand der Kontakte und ein anderer Vorfaktor ein. Es wurden verschiedene Versuche gemacht, für reale Geometrien mit $d \approx l$ Korrekturfunktionen zu beschreiben, die alle Kristalldimensionen einbeziehen. Da in dieser Arbeit aber vor allem die Temperaturabhängigkeit und weniger der Absolutwert von ϱ untersucht wurde, konnten die Näherungsformeln angewendet werden. Der Wert von ϱ wurde also unter Annahme der folgenden Näherungen berechnet:

- ideale Geometrie (sehr dünne Nadel oder Platte)
- punktförmige Kontakte
- isotrope Widerstände

3.4.3 Kontaktierung

Als Probenträger für Kristalle dienen 8-polige IC-Sockel mit vergoldeten Kontakten, auf denen zwischen den Kontaktreihen ein kleines Glasplättchen klebt. Die Glasplättchen werden aus Mikroskopieobjektträgern geschnitten. Das Kleben erfolgt mit einem beliebigen Epoxid-Harz. Der Anschluss zum Kristall erfolgt mit dünnem Draht aus Silber, der an den Trägerkontakten festgelötet wird. Um ein Abreißen der Kontakte bei tiefen Temperaturen zu vermeiden, wird als Zugentlastung eine Schlaufe in den Draht gebogen.

Bei den Messungen wurde ausschließlich Silberdraht mit einem Durchmesser von $50 \mu\text{m}$ verwendet. In allen Fällen wurde unter der Stereolupe gearbeitet. Die Messdrähte wurden durch Kleben mit Leitsilber kontaktiert. Das verwendete Leitsilber D200 ist chemisch die schonendste Art der Kontaktierung.

Die Präparation geschieht in folgender Reihenfolge:

- Der Kristall wird auf einen Träger gelegt.
- Die vorbereiteten Drähte mit Schlaufe werden am Träger so festgelötet, dass die Spitze ungefähr über dem späteren Kontaktpunkt liegt.

- Die Drähte werden an dem Kristall gebogen, so dass sie idealerweise mit leichtem Druck anliegen.
- Eine Akupunktur-Nadel wird in das Leitsilber getaucht und damit ein Tropfen auf die Kontaktstelle übertragen.
- Der Kleber wird ausgehärtet und die Widerstände werden überprüft.

3.5 Raman-Messungen

3.5.1 Klassische Beschreibung

Mit Raman-Streuung wird die inelastische Lichtstreuung eines kleinen Teilchens bezeichnet. Für ein einzelnes lichtstreuendes Molekül gilt:

die einfallende elektromagnetische Strahlung induziert im Molekül schwingende Dipole, die wiederum EM-Strahlung aussenden. Das induzierte Dipolmoment \underline{P} kann mit Hilfe des Polarisierbarkeitstensors α mit dem elektromagnetischen Feld verknüpft werden [KUZM1990, LONG1977].

$$\underline{P} = \alpha \underline{E} \quad (3.22)$$

Für Schwingungen um eine Gleichgewichtslage kann α komponentenweise in der Auslenkung Q_k in einer Taylor-Reihe entwickelt werden:

$$a_{ij} = a_{ij}^0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l \quad (3.23)$$

Wird die Reihenentwicklung nach dem ersten Glied abgebrochen, so ergibt sich in Tensorschreibweise:

$$\alpha = \alpha^0 + \sum_k \alpha'_k Q_k \quad (3.24)$$

Eine betrachtete Normalschwingung ist gegeben durch

$$Q_k = Q_k^0 \cos(\omega_k t) \quad (3.25)$$

Das periodische elektromagnetische Feld wird durch

$$\underline{E} = \underline{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (3.26)$$

beschrieben. Werden die Gleichungen (3.24), (3.25) und (3.26) in (3.22) eingesetzt, so gilt nach Zusammenfassung und trigonometrischer Umformung:

$$\underline{P} = \alpha^0 \underline{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \sum_k \frac{1}{2} Q_k^0 \alpha'_k \underline{E}_0 (\cos[(\omega_0 + \omega_k) t] + \cos[(\omega_0 - \omega_k) t]) \quad (3.27)$$

Der erste Summand beschreibt die elastische Rayleigh-Streuung, die übrige Summe die inelastische Raman-Streuung. Diese besteht aus Anti-Stokes- (erster Teil der Summe) und Stokes-Anteil (zweiter Teil der Summe). Aus Gleichung (3.27) wird ersichtlich, dass im Verlauf des Streuprozesses Normalschwingungen Q_k angeregt (Stokes) und desaktiviert (Anti-Stokes) werden. Der Raman-Mechanismus ist abhängig von der Anregungswellenlänge ω_0 .

Damit überhaupt Raman-Streuung auftritt, muss für die Komponenten der Ableitung des Polarisierbarkeitstensors folgendes gelten:

$$(\alpha_{ij})' = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (3.28)$$

3.5.2 Quantenmechanische Beschreibung

Aus einer quantenmechanischen Beschreibung [KUZM1990, LONG1977] ergibt sich die spezielle Auswahlregel der Raman-Spektroskopie (analog zur IR-Spektroskopie) für die Änderung der Schwingungsquantenzahl v

$$\Delta v = \pm 1, \quad (3.29)$$

bei Betrachtung eines harmonischen Oszillators. Anschaulich lässt sich der Raman-Prozess damit wie folgt verstehen:

Ein Photon mit der Anregungswellenlänge $\hbar\omega_0$ wird von einem Molekül im Schwingungszustand i (Stokes) bzw. f (Anti-Stokes) an einem Zwischenzustand z gestreut. Dabei wird ein Phonon der Energie $\hbar\omega_0$ erzeugt (Stokes) bzw. desaktiviert (Anti-Stokes). Somit wird zur Bestimmung der Energie des eigentlichen Schwingungsübergangs immer die Differenz zur Anregungswellenlänge betrachtet.

Mit Hilfe der Gruppentheorie können die Symmetrien der Raman-aktiven Moden bestimmt werden [TURE1972]. Hierzu werden die Symmetrieeigenschaften des zu untersuchenden Moleküls analysiert. Durch Anwendung der Reduktionsformel auf die so gewonnene reduzible totale Darstellung des Moleküls, wird nach Abzug der Translations- und Rotationssymmetrien die Symmetrien der vorhandenen Normalschwingungen erhalten. Diese können dann auf IR- oder Raman-Aktivität geprüft werden:

Der Polarisierbarkeitstensor transformiert wie die quadratischen Formen x^2, xy, \dots . Damit eine Normalschwingung Raman-aktiv ist, muss

$$\Gamma_f \otimes \Gamma_\alpha \otimes \Gamma_i \supseteq A_1 \quad (3.30)$$

gelten. Das Raman-Spektrum eines Moleküls ist abhängig von der Orientierung des Moleküls bezüglich der Richtung und der Polarisation von einfallender und gestreuter Strahlung [GARV1989]. Der differentielle Streuquerschnitt ist gegeben durch [LONG1977]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim v_s^4 \left| \hat{e}_p \alpha \hat{e}_s \right| \quad (3.31)$$

Der Index s beschreibt die gestreute und p die einfallende Strahlung. Je nach Richtung und Polarisation können so einzelne Komponenten des α -Tensors selektiert werden. Des weiteren ist die v^4 -Abhängigkeit der Streustrahlung von Bedeutung, da diese entscheidend die Intensitäten bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen beeinflusst.

Um Spektren, die bei verschiedenen Anregungswellenlängen oder auch Temperaturen gemessen werden, besser miteinander vergleichen zu können, wird der folgende Faktor zur Intensitätskorrektur verwendet [WOOD1949, LONG1977]:

$$f = \frac{\tilde{\nu}}{(\tilde{\nu}_0 \tilde{\nu})^2} \left[1 - \exp \left\{ -\frac{h\tilde{c}\tilde{\nu}}{kT} \right\} \right] \tilde{\nu}_0^3 \quad (3.32)$$

Dieser berücksichtigt sowohl die v^4 -Abhängigkeit der Streustrahlung als auch die Temperaturabhängigkeit, die in der unterschiedlichen thermischen Besetzung der Schwingungsniveaus und den dazugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten zum Ausdruck kommt.

3.5.3 Aufbau der Messapparatur

Temperaturabhängige Raman-Messungen wurden unter Verwendung folgender Bauteile durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein Argon-Ionen-LASER des Typs Spectra Physics 2020 mit einer maximalen Leistung von 5 W. Die Messungen erfolgten in einem Badkryostaten der Firma Cryovac. In diesen kann, durch Kühlung mit flüssigem Helium, in einem Temperaturbereich von 4,2 bis 300 K gemessen werden. Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgt durch einen SPEX 1404 0,85 m Doppelmochromator mit einer CCD-Kamera (PI Instruments mit 1024 x 256 Bildpunkten und einem EEV chip) und einem Peltier-gekühlten Detektor (RCA 31034), der mit einem Photonen-zähler des Typs Stanford Research SR 400 arbeitet. Die spektrale Auflösung betrug normalerweise ca. $3,5 \text{ cm}^{-1}$.

Je nach den Streuintensitäten und Temperaturempfindlichkeiten der Proben wurden LASER-Leistungen in einem Bereich von 20 bis 100 mW der Proben gewählt. Für

Messungen an Pulvern wurden die Proben in die Nut eines kupfernen Halters gepresst. Der Halter wurde direkt in den Helium-Gasstrom des Badkryostaten positioniert. Weitere Einzelheiten zum Aufbau und der Optimierung der Apparatur finden sich in der Dissertation von A. Hoefler [HOEF2000].

3.6 Elektronenmikroskopische Methoden

In der Elektronenmikroskopie wird zwischen zwei Methoden unterschieden, zum einen die Durchstrahlungsmikroskopie, wie die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM), und zum anderen die Oberflächenmikroskopie. Hierfür ist die weiter unten angeführte Photo-Elektronen-Emissions-Mikroskopie (PEEM) ein Beispiel.

3.6.1 Transmissions-Elektronenmikroskopie

Die TEM-Messungen wurden an einem Gerät der Fa. Phillips EM 420 mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV durchgeführt. Der Elektronenstrahl wird durch eine LaB₆-Kathode erzeugt. Der Vorteil dieser Kathode gegenüber einer Wolfram-Haarnadelkathode liegt in einer besseren Strahlkohärenz und -intensität. Die Steuerung der Intensität und der Auffächerung des Elektronenstrahls erfolgt durch zwei Kondensoren, die das Umschalten von einem divergenten zu einem parallelen Strahl, mit einem Durchmesser von wenigen μm ermöglichen.

Der Elektronenstrahl hat mit Materie auf Grund seiner Coulomb-Wechselwirkung einen sehr hohen Wechselwirkungsquerschnitt. Dies ermöglicht die Untersuchung auch monokristalliner Partikel. Die im TEM wichtigste Linse ist die Objektivlinse. Sie bündelt die aus der Probe austretenden Strahlen in ihrer hinteren Brennebene. Zur Auswahl verschiedener Strahlenbündel steht eine Objektivblende (Abbildungsmodus) und eine Selektorblende (Beugungsmodus) zur Verfügung.

Mit Hilfe einer Zwischenlinse kann wahlweise die Brennebene der Objektivlinse (Beugungsmodus) oder ihre hintere Bildebene (Abbildungsmodus) in das folgende Vergrößerungssystem eingekoppelt werden. Dieses Vergrößerungssystem aus weiteren elektromagnetischen Linsen bringt die Elektronen auf einen phosphoreszierenden Leuchtschirm. Die permanente Aufnahme der Daten erfolgt durch Filmkameras, so dass wie in der vorliegenden Arbeit, ein Einscannen der erhaltenen Beugungsbilder zwecks digitaler Weiterverarbeitung notwendig ist. Moderne TEM-Geräte verwenden digitale CCD-Kameras (CCD = Charge Coupled Device). Auf die Behandlung der Linsenfehler soll in diesem Rahmen nicht eingegangen werden [WILL1996].

3.6.2 Photo-Elektronen-Emissions-Mikroskopie

Die Photo-Elektronen-Emissions-Mikroskopie (PEEM) ist im Gegensatz zur TEM eine Oberflächenmethode. Bei der Messung wird ebenfalls eine optische Abbildung der Probe erhalten. Hierzu wird eine abbildende Elektronenoptik aus elektrostatischen Linsen benötigt. Die Anregung der bilderzeugenden Elektronen erfolgt mit ultraviolettem Licht oder weicher Röntgen-Strahlung. Die aus der Probe emittierten Elektronen werden durch das Linsensystem gebündelt, durch eine Vielkanalplatte vervielfacht und schließlich auf einem Leuchtschirm in sichtbares Licht umgewandelt. Dieses wird durch ein UHV-Fenster mit einer Videokamera aufgenommen. Die Digitalisierung des analogen Videosignals geschieht mit Hilfe einer Videokarte, an die die Videokamera angeschlossen ist. Dadurch können die erhaltenen Bildinformationen direkt am Computer ausgewertet werden.

Der Vorteil der PEEM gegenüber der TEM ist die benötigte Zeit. Die Photo-Elektronen-Emissions-Mikroskopie liefert eine Echtzeit-Abbildung der Probenoberfläche. Die verwendete PEEM-Apparatur ist in [SWIE1997] beschrieben. Weitergehende Informationen zu dieser Thematik finden sich in [SOLI1996] und [SCHM2000].

3.7 Thermowaage

Neben konventionellen TG/DTA-Apparaturen, die auf dem gravimetrischen Messprinzip beruhen, gibt es einen neuen Typ von TG-Messgeräten. Dieser soll im folgenden beschrieben werden.

3.7.1 Messprinzip

Die Massenänderung des Probenmaterials wird als Funktion der Frequenzänderung des Oszillators detektiert. Eine Massenzunahme bewirkt eine Verringerung der normalen Schwingungsfrequenz, während eine Massenabnahme eine Erhöhung bewirkt. Aus dem Pendelgesetz

$$f^2 = \frac{k}{m} \quad (3.33)$$

ergibt sich eine Formel für die direkte Beziehung zwischen der Änderung der Massen- und der Schwingungsdifferenz.

$$\Delta m = 2m \frac{\Delta f}{f_0} \quad (3.34)$$

Der *Pulse Mass Analyzer*, wie er im Englischen bezeichnet wird, ist daher universeller als Geräte, die auf dem Prinzip gravimetrischer Messung beruhen.

3.7.2 Aufbau der Messapparatur

Die Thermowaage TEOM1500 wurde von der Firma Rupprecht & Patashnick (Albany, USA) geliefert. Die Entwicklung des oben geschilderten Messprinzips erfolgte für die Weltraumforschung, die ein gravitationsunabhängiges Wiegeverfahren benötigt. TEOM steht für *Tapered Element Oscillating Microbalance*.

Die Thermowaage misst die Masse der Probe, indem sie die Frequenzänderungen des schwingenden Probenhalters (*tapered element*) detektiert. Der Gasstrom erfolgt von oben herab über den Probenhalter. Dort findet die Reaktion mit dem Probenmaterial statt. Anschließend verlässt das Gas die Apparatur durch den im unteren Teil installierten Gasauslass.

Die Präparation der Proben erfolgt folgendermaßen:

Der Probenhalter wird mit mechanisch verdichteter Quarzwolle bis zu einer definierten Höhe gefüllt. Anschließend wird das pulverförmige Probenmaterial in den Probenhalter eingefüllt. Darauf folgt eine abschließende Lage Quarzwolle, die mit einer Metallkappe fixiert wird. Die Metallkappe ist aus Edelstahl bzw. Platin für Reaktionen mit Ammoniak gefertigt. Es muss darauf geachtet werden, dass keine Quarzwolle übersteht, da dies die Optik negativ beeinflussen kann.

Die Kalibrierung der Apparatur erfolgt durch ein spezielles Oszillator-Programm, das auf dem Auswerterechner installiert wurde. Die Optik kann durch mechanisches Justieren optimiert werden.

3.7.3 Auswertung der Messergebnisse

Die Thermowaage liefert keine absoluten, sondern nur relative Messwerte. Dies bedeutet, dass für jede Messprozedur immer eine Kalibrierungsmessung erforderlich ist. Dieser sogenannte *blank run* (ohne Probenmaterial) wird analog zur normalen Messung durchgeführt.

Die Notwendigkeit hierfür ergibt sich aus der Erfahrung, dass bei einer Messung Massenänderungen auftreten können, die nicht auf Massenänderungen der Probe zurückzuführen sind. Verursacht wird dieses Verhalten z.B. durch Umschalten der Gase während der Messung. So tritt durch das Umschalten von Ammoniak auf Stickstoff eine konstante Massenzunahme in der Probenmessung auf. Diese ist auf den ersten Blick verwunderlich, denn der Austausch von Ammoniak gegen Stickstoff

sollte eigentlich die Nitridierungsreaktion beenden. Da sich in der Kalibrierungsmessung aber ebenfalls eine Massenzunahme beim Umschalten ergibt, zeigt das effektive Messergebnis eine konstante Masse. Das effektive Messergebnis ergibt sich damit aus der Differenz zwischen der Probemessung und der Leermessung.

Kapitel 4

Messungen an Eisennitriden

4.1 Hochtemperatur-Mössbauer-Messungen

Untersuchungen der thermischen Zersetzung von Eisennitriden erfolgten bereits 1923 durch Fry [FRY1923]. Wie bei meinen Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen wurden die Versuche ebenfalls im dynamischen Vakuum durchgeführt. Diese Vorgehensweise wurde von Fry mit der Aussage „Vorversuche hatten gezeigt, dass die Zusammensetzung des Eisennitrids durch Luftleere nicht merklich beeinflusst wird“, begründet. Der Verlauf der Zersetzungsreaktion wurden von Fry durch Messung der Volumenänderung verfolgt. Ausgehend von einem Eisennitrid mit einem Stickstoff-Massenanteil von $w(\text{N}) = 11,1 \%$ (ζ - Fe_2N) wurden durch kontinuierliche Zersetzung im wesentlichen die beiden Zersetzungsprodukte mit einem Massenanteil von $w(\text{N}) = 5,9 \%$ (γ' - Fe_4N) und $w(\text{N}) = 0,0 \%$ (Eisen, je nach Temperatur α oder γ -Phase) gefunden.

Da ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen an Eisennitriden bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen nur bis zu einem Stickstoff-Massenanteil von ca. $w(\text{N}) = 10,1 \%$ (d.h. ε - $\text{Fe}_3\text{N}_{1,35}$) eine Aussage über den Stickstoff-Gehalt erlauben (Abb. 2.7, S. 15), konzentrierten sich die Messungen auf die γ' - und die ε -Phase sowie deren Grenzbereich. Die untersuchten Proben wurden von Dr. A. Leineweber zur Verfügung gestellt und durch Röntgen-Diffraktion und Neutronenstreuung charakterisiert [LEIN1999A]. Um die in meiner Diplomarbeit [WALD1998] geschilderte Oxidationsproblematik zu vermeiden, wurde immer dynamisches Vakuum angewandt. Die Verwendung eines Schutzgases erwies sich bei allen Versuchen als ungeeignet. Selbst Gase mit einer hohen Reinheit, wie Stickstoff 99,999 % u.a., führen bei Messzeiten von Tagen und Wochen, wie sie für sukzessive Untersuchungen mit der Mössbauer-Spektroskopie notwendig sind, zu starken Oxidationen des Probenmaterials.

4.1.1 Eisen

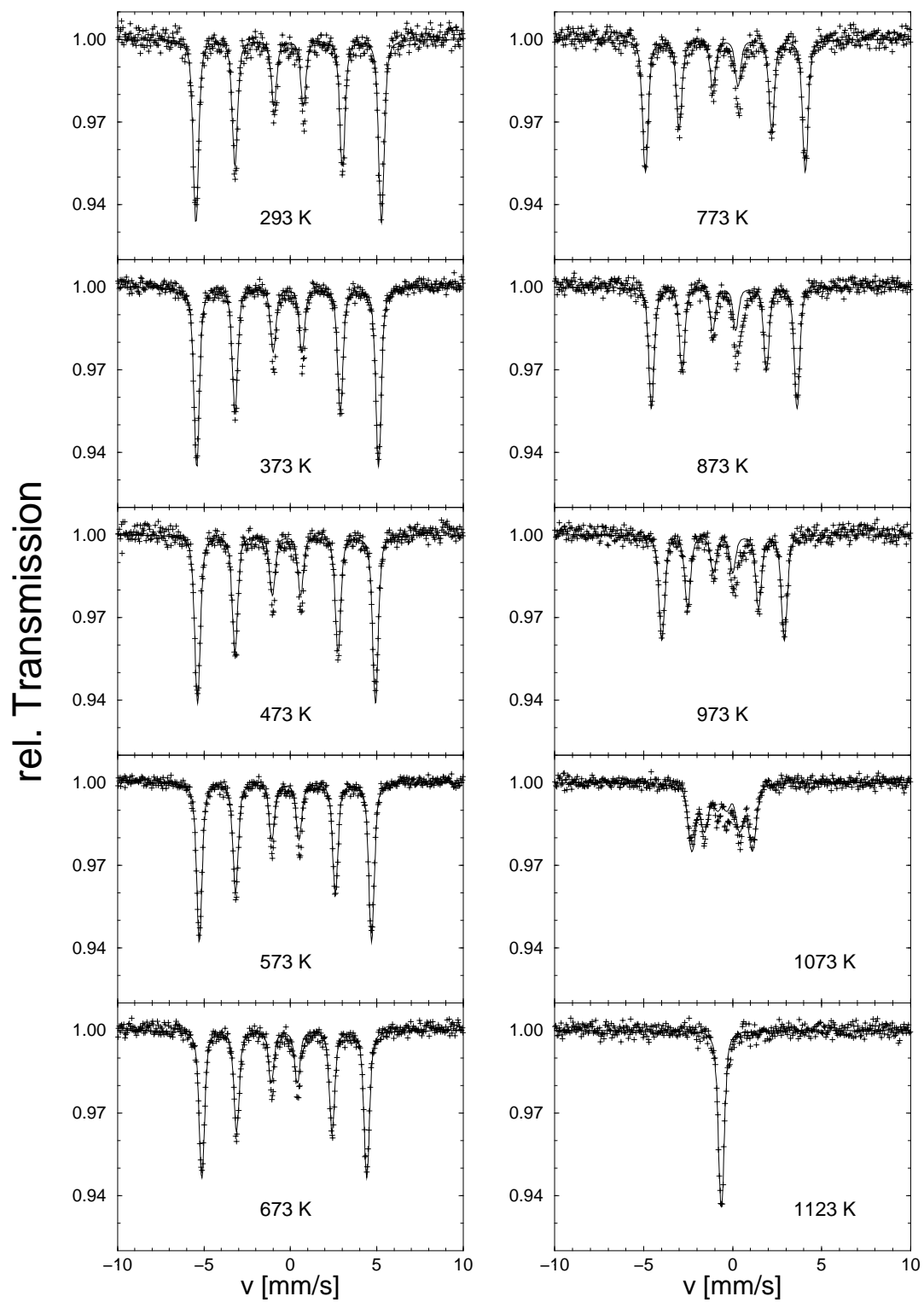
Zuerst wurde die in Kap. 3.2.6 (S. 41) beschriebene Hochtemperatur-Mössbauer-Messzelle getestet.

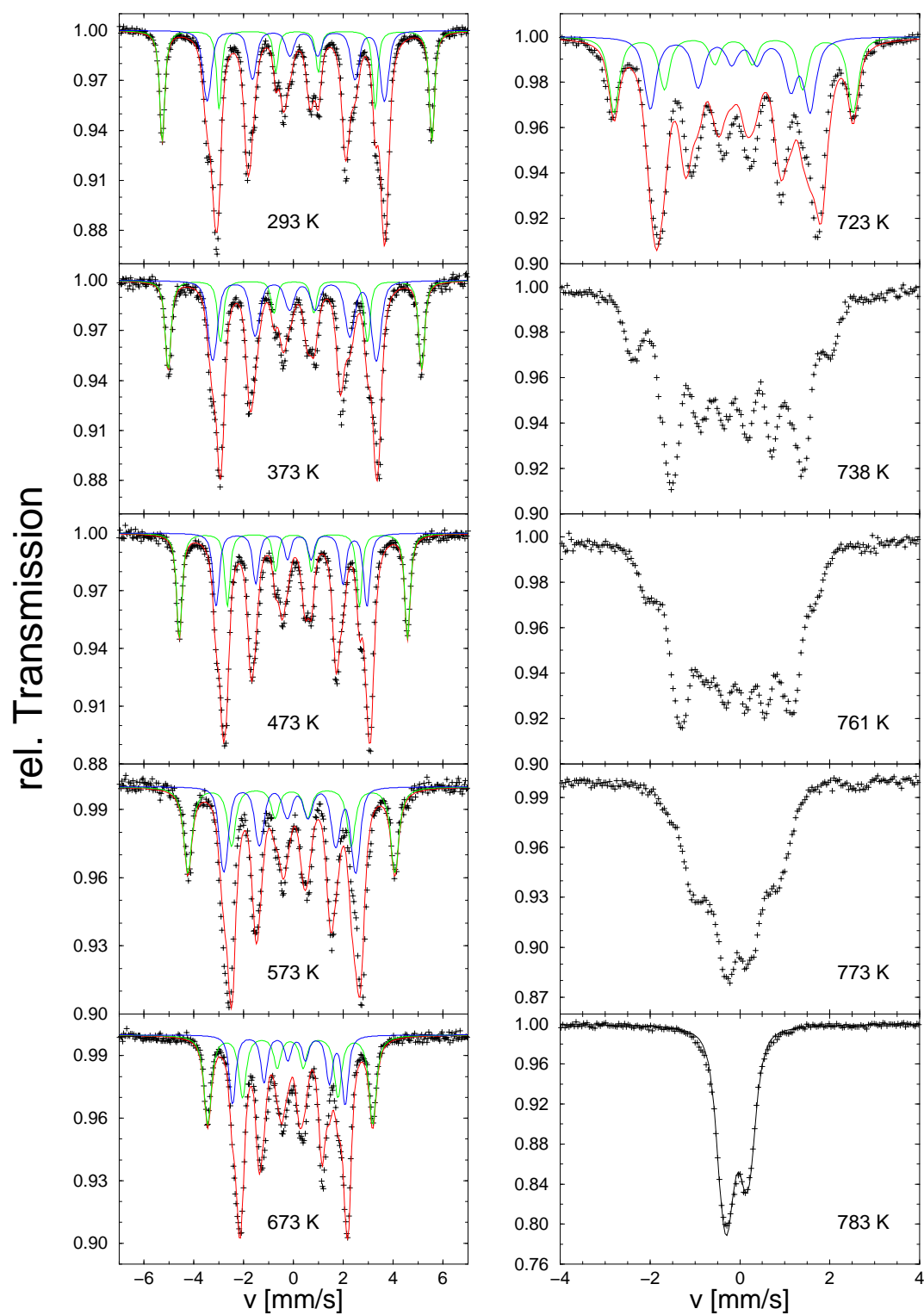
In Abb. 4.1 sind die Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von α -Eisen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Da in α -Eisen nur ein kristallographischer Eisen-Platz vorhanden ist, sind nur zwei Mössbauer-Parameter anzupassen. Zum einen verändert sich die Isomerieverschiebung δ zu negativen Werten. Diese Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung ist mit dem quadratischen Dopplereffekt erklärbar. Zum anderen wird das Magnetfeld H mit zunehmender Temperatur kleiner, bis es schließlich bei $T = 1123 \text{ K}$ völlig verschwunden ist, wobei gleichzeitig eine Phasenumwandlung von α - zu γ -Eisen stattfindet [HOLL1985].

4.1.2 γ' - Fe_4N

Das Eisennitrid γ' - Fe_4N ist die temperaturstabilste binäre Eisen-Stickstoff-Verbindung [FRY1923]. Mit Hilfe von *in situ*-Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen wurde die Temperaturstabilität der Verbindungen und die Temperaturabhängigkeit der Mössbauer-Parameter untersucht. Die Versuchsbedingungen entsprachen denen der Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen an Eisen.

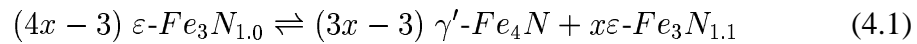
In Abb. 4.2 sind die Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von γ' - Fe_4N gezeigt. Da in diesem Eisennitrid drei Mössbauer-spektroskopisch unterscheidbare Eisen-Positionen (Kap. 2.1.3, S. 8) vorliegen, ist die Anpassung aufwendiger als bei den Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von α/γ -Eisen. Bis $T = 723 \text{ K}$ ist, analog zu α -Fe, eine gleichmäßig für alle Fe-Positionen auftretende Isomerieverschiebung und Magnetfeldabnahme zu beobachten. Im Temperaturbereich von 723 bis 783 K ist Relaxation zu beobachten. Oberhalb von $T = 783 \text{ K}$ liegt ein Quadrupoldublett mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = -0,0758(3) \text{ mm/s}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 0,475(4) \text{ mm/s}$ vor. Dass es sich hierbei immer noch um γ' - Fe_4N handelt, kann durch Raumtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen nachgewiesen werden. Da die Mössbauer-Messungen unter dynamischem Vakuum erfolgten, kann ausgeschlossen werden, dass bereits zersetztes Probenmaterial mit Stickstoff aus der Umgebung zurückreagieren kann. Bei Messungen oberhalb von $T = 973 \text{ K}$ (nicht dargestellt) tritt eine irreversible Zersetzung von γ' - Fe_4N zu γ -Fe auf.

Abb. 4.1: Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von α -Eisen

Abb. 4.2: Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von γ' -Fe₄N

4.1.3 ε -Fe₃N

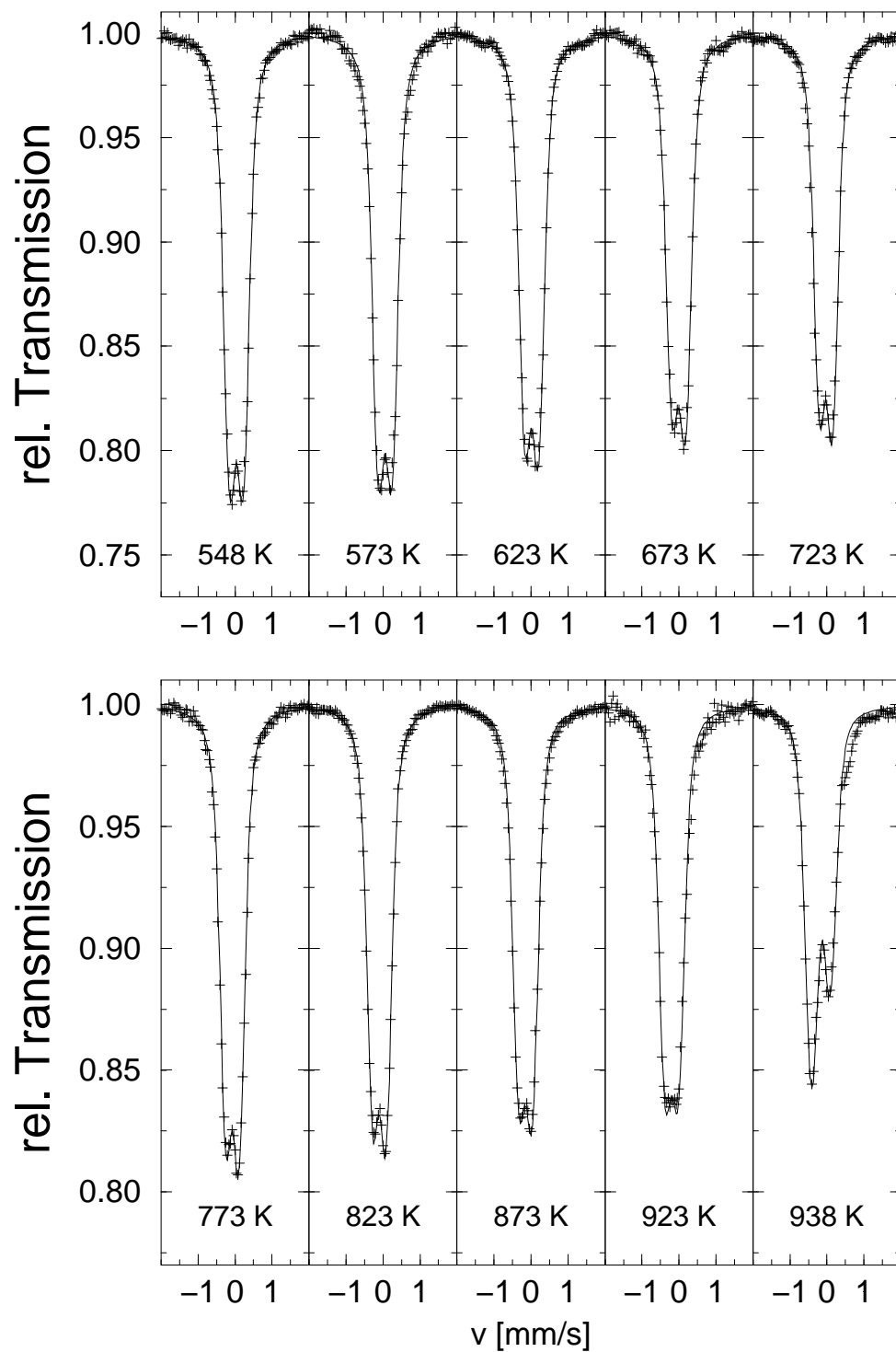
Durch die Untersuchungen von Dr. A. Leineweber [LEIN1999B] ist bekannt, dass bei Hochtemperatur-Messungen von ε -Fe₃N folgende Disproportionierung auftritt:



Da bei den Messungen die Curie-Temperatur der Verbindungen überschritten wurde, war es sinnvoll, neben den Hochtemperatur-⁵⁷Fe-Mössbauer-Messungen die jeweils korrespondierenden Raumtemperatur-Spektren zu messen. Die magnetisch aufgespaltenen Raumtemperatur-⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektren liefern mehr Informationen als die Hochtemperatur-⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektren, die nur noch Signale mit Quadrupolaufspaltung aufweisen. Die gezeigten Messungen erfolgten im Temperaturbereich von T = 293 K bis T = 938 K. Die obere Temperatur wurde durch das Netzteil, das eine maximale Leistung von 2 A bei 30 V lieferte, begrenzt. Nach dieser Messung wurde die maximale Temperaturobergrenze durch ein neues Netzteil (Kap. 3.2.6, S. 41) auf über 1100 K erhöht (S. 58).

Die Probe wurde, wie in meiner Diplomarbeit [WALD1998] beschrieben, präpariert. Zur Überprüfung der Reinheit der Probe erfolgte zuerst eine Mössbauer-Messung bei T = 293 K. Diese stimmte mit der in Abb. 2.7 (S. 15) gezeigten Raumtemperatur-⁵⁷Fe-Mössbauer-Messung überein. Danach wurde, beginnend bei T = 323 K, in Schritten von $\Delta T = 50$ K gemessen. Bis 523 K behielt das Mössbauer-Spektrum die der Raumtemperatur-Messung äquivalente Form. Allerdings ist bei dieser Temperatur bereits eine ca. 50 %ige Abnahme des ursprünglichen Magnetfeldes zu erkennen. Bei der Messtemperatur T = 573 K wurde die Ordnungstemperatur überschritten, und die Mössbauer-Spektren wiesen nur noch Quadrupoldoublets auf. Um die Curie-Temperatur genauer zu bestimmen, wurde die Messtemperatur wieder erniedrigt, und es erfolgten Messungen bei T = 548 K und T = 536 K. Die Messung bei T = 548 K erbrachte das analoge Resultat zu der Messung bei T = 573 K. Bei T = 536 K ist dagegen der Übergang von magnetischer Aufspaltung zu Quadrupolaufspaltung, wenn auch bereits weit fortgeschritten, zu erkennen. Die Curie-Temperatur vom ε -Fe₃N wurde bereits von Leineweber et al. [LEIN1999A] durch magnetische Messungen zu T = 537 K bestimmt.

Um die Zusammensetzung der Probe zu überprüfen, wurde eine Messung bei Raumtemperatur durchgeführt. In diesem Spektrum sind verschiedene Spektren zu erkennen: Die erwartete Disproportionierung von ε -Fe₃N zu γ' -Fe₄N und ε -Fe₃N_x mit x größer 1 ist feststellbar. Daneben ist aber bereits eine Oxidation des Eisens zu verzeichnen. Die Oxidationsproblematik ist bereits in [WALD1998] beschrieben. Aller-

Abb. 4.3: Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$

dings ist es auf Grund der kleinen Debye-Waller-Faktoren schwierig, Eisenoxide bei Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen nachzuweisen.

Da die Interpretation der Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren wegen der ab $T = 548\text{ K}$ nur noch vorhandenen Quadrupolaufspaltung schwierig ist, wurden zusätzlich zu den Hochtemperatur-Messungen Raumtemperatur-Messungen durchgeführt. Bis $T = 923\text{ K}$ verändern sich die Hochtemperatur-Mössbauer-Spektren kaum. Allerdings ist die Veränderung von $T = 923\text{ K}$ zu $T = 938\text{ K}$ signifikant. Der große Sprung des Wertes kann nur mit einer Phasenumwandlung erklärt werden, was auch durch die nachfolgende Raumtemperatur-Messung bestätigt wird. Damit konnte gezeigt werden, dass die Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Messung eine sinnvolle Untersuchungsmethode für Eisennitride dieser Zusammensetzung ist.

Die Auswertung der Spektren erfolgte unter verschiedenen Gesichtspunkten. Ein Ziel war festzustellen, ob sich in den Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren Phasenübergänge nachweisen lassen. Auf Grund der Tatsache, dass nur Quadrupoldubletts vorliegen, gestaltete sich die Auswertung aber schwierig. Deshalb werden die zu den Hochtemperatur-Messungen korrespondierenden Raumtemperatur-Spektren zuerst besprochen. Es wurde nicht zu jeder Hochtemperatur-Messung eine Raumtemperatur-Messung durchgeführt.

Zuerst wurden die in Abb. 2.7 (S. 15) dargestellten ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ und $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ bezüglich der Lage der einzelnen Linien untersucht. Für die Lagebestimmung der Linien von Fe_3O_4 wurden Literaturdaten verwendet [GREE1971]. Bei $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ besteht das ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum aus einem dominierenden Sextett und zwei kleinen „Schultern“ an den Außenseiten der ersten und sechsten Linie. Das $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ -Spektrum ist durch eine größere Anzahl signifikanter Linien gekennzeichnet. Die aufgetretenen Oxidationen konnten auf Grund des großen Feldes von $H = 510\text{ kG}$ sehr leicht festgestellt werden.

In Tabelle 4.1 sind die Lagen der erhaltenen Linien aufgeführt. Mit Ausnahme zweier Intensitäten konnten die erhaltenen Signale den Eisen-Verbindungen, $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ und Fe_3O_4 zugeordnet werden. Die Signale, mit den Werten $v = -2,5\text{ mm/s}$ und $v = 1,6\text{ mm/s}$, entstammen wahrscheinlich intermediären Eisen-Verbindungen, deren Zusammensetzung nicht bestimmt werden konnte.

Mit den Erkenntnissen, die durch die Anpassung der Raumtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren gewonnen wurden, erfolgte die Untersuchung der Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren. Zu diesem Zweck wurden die Spektren, entgegen der sonst üblichen Art und Weise, in horizontaler Anordnung (Abb. 4.3) aufgetragen. Aus den

| T [K] | v[mm/s] | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | -7,7 | -6,6 | -5,4 | -4,2 | -3,3 | -2,5 | -1,8 | -0,4 | 0,8 | 1,6 | 2,2 | 3,8 | 4,8 | 5,7 | 7,9 |
| 293 (I) | | | | * | | | | | | | | | * | | |
| 293 (II) | | | + | | + | | + | + | + | | + | + | | + | |
| 293 (573) | * | * | | * | | | | | | + | | | * | + | + |
| 293 (673) | + | + | | * | | | | | | + | | | * | + | + |
| 293 (773) | + | + | | * | | | | | | + | | | + | | + |
| 293 (823) | + | + | | * | | | | | | | | | + | | + |
| 293 (873) | + | + | | + | | + | | | | | | | + | | + |
| 293 (923) | + | | + | + | | + | | | | | | | + | + | + |
| 293 (938) | + | + | + | | + | | + | + | + | | + | + | | + | + |
| | III | III | I | II | I | ? | I | I | I | ? | I | I | II | I | III |

Tabelle 4.1: Signale der Eisennitride im ε/γ' -Phasengrenzbereich

- I : γ' -Fe₄N (rein)
 II : ε -Fe₃N (rein)
 III : Fe₃O₄

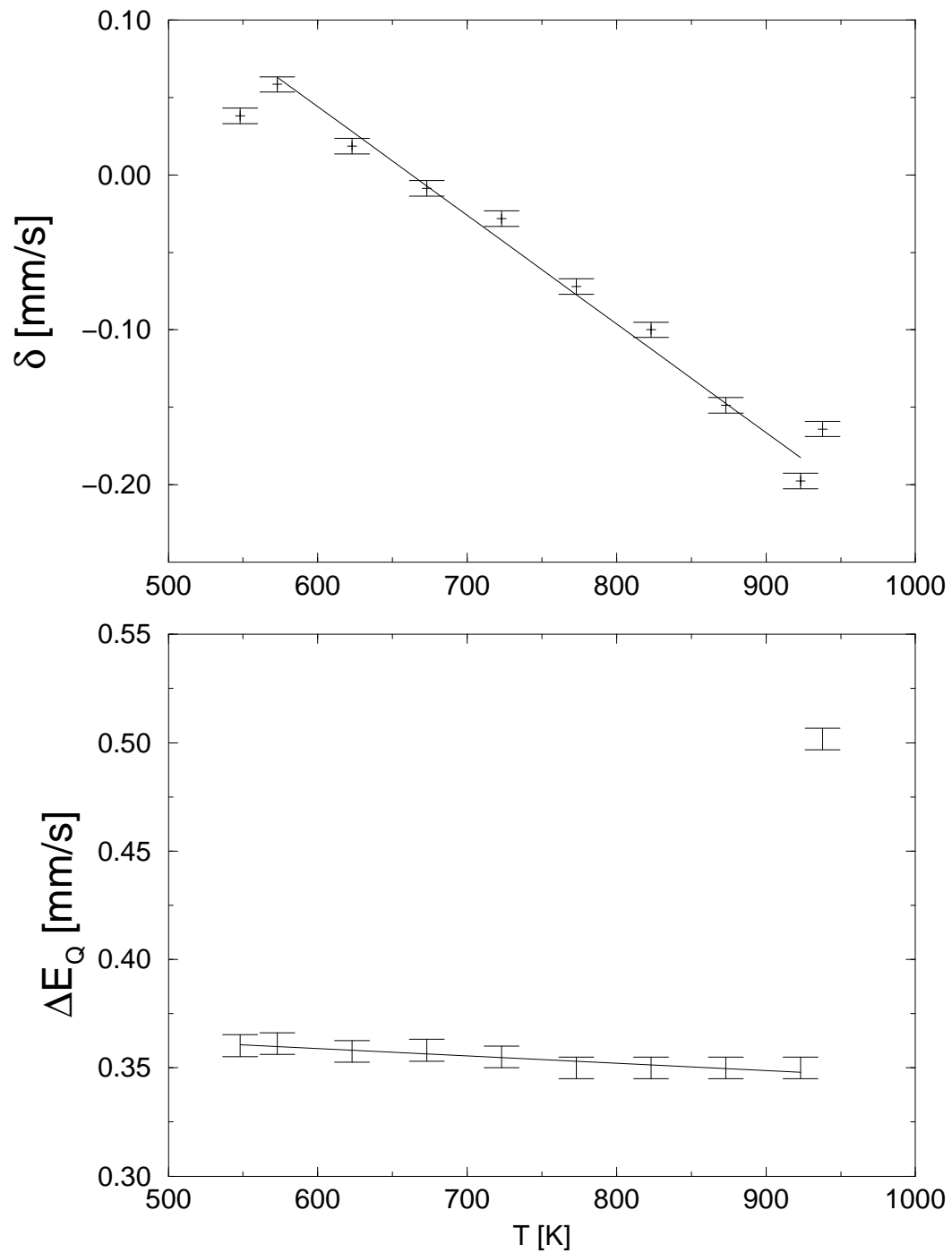
Spektren können dann folgende Informationen gewonnen werden:

- Isomerieverschiebung
- Quadrupolaufspaltung
- Intensitätsverhältnisse der beiden Spitzen des Dubletts
- Form des Quadrupoldubletts an dessen Basis

In Abb. 4.4 ist zu erkennen, dass die Isomerieverschiebung δ mit zunehmender Temperatur kleiner wird. Dieses Verhalten lässt sich durch den quadratischen Doppler-Effekt erklären. Mit Ausnahme der Messwerte bei T = 548 K, 923 K und 938 K zeigt dabei die Isomerieverschiebung eine lineare Abhängigkeit. Bei der Quadrupolaufspaltung ist ebenfalls ein lineares, nahezu konstantes Verhalten zu beobachten. Zwischen T = 923 K und T = 938 K ist ein Sprung festzustellen, bei dem der Wert für ΔE_Q um den Faktor 1,5 ansteigt. Dies ist ein eindeutiger Hinweis für den Übergang von der hexagonalen ε - zur kubischen γ' -Phase.

Der Vergleich der Intensitätsverhältnisse der beiden Spitzen des Dubletts ergibt für die Temperaturen, bei denen die Proben im wesentlichen aus Nitriden der ε -Phase bestehen, dass die rechte Spitze geringfügig stärker ausgeprägt ist. Die einsetzende Umwandlung der ε - zur γ' -Phase, bei T = 923 K, ist dadurch zu erkennen, dass praktisch keine Spitzen mehr ausgebildet werden.

Die reine γ' -Phase (T = 938 K) ist durch eine wesentlich stärker ausgeprägte, linke Spitze gekennzeichnet. Die temporäre Entstehung von γ' -Fe₄N, z.B. bei T = 673 K, ist durch „Unebenheiten“ an der Basis des Quadrupoldubletts erkennbar. Durch die Messungen konnte gezeigt werden, dass die temperaturabhängige Phasengrenze γ'/ε

Abb. 4.4: δ und ΔE_Q von ε -Fe₃N

nicht geradlinig verläuft, sondern dass die Isoplethe mit der Zusammensetzung ε -Fe₃N temperaturabhängig Ein- und Zweiphasengebiete durchläuft.

4.2 Eisennitridierung

4.2.1 Thermowaage

Die Thermowaage TEOM1500 wurde im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Reaktivität in Festkörpern“ vom Arbeitskreis Prof. Dr. B. O. Kolbesen in Frankfurt/Main installiert. Die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Dissertation erfolgten in Kooperation mit Dipl. Chem. A. Berendes.

Die Idee, Eisennitride mit Hilfe dieser Thermowaage zu synthetisieren, wurde durch die Möglichkeit motiviert, die Massenzunahme der α -Eisen-Proben *in situ* zu messen. Auf Grund der interessanten Eigenschaften (Kap. 2.1.2, S. 7) wurde α'' -Fe₁₆N₂ als Syntheseziel ins Auge gefasst.

Bei der Verwendung von α -Fe und Ammoniak als Stickstoff-Lieferant berechnet sich der gravimetrische Faktor wie folgt:

$$M(\text{Fe}) = 55,845 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{N}) = 14,0067 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Fe}_{16}\text{N}_2) = 921,534 \text{ g/mol}$$

$$f = \frac{M(\text{Fe}_{16}\text{N}_2)}{16 \cdot M(\text{Fe})} = \frac{921,534}{16 \cdot 55,845} = 1,03014 \quad (4.2)$$

Zur optimalen Befüllung des „tapered elements“ (Kap. 3.7.2, S. 54) wurde eine Einwaage von 57,2973 mg α -Fe-Pulver gewählt. Unter Berücksichtigung des obigen gravimetrischen Faktors ergab sich daher eine gewünschte Massenaufnahme von 1,7196 mg.

Als Temperaturen wurden für die Vorheizung 473 K und für die Reaktorheizung 623 K gewählt. Aus apparativen Gründen war neben der Verwendung von Ammoniak als Reaktionsgas die Benutzung eines Spülgases notwendig. Hierfür wurde Argon mit einer Reinheit von 99,999 % verwendet. Das Spülgas umfließt den Probenhalter und kommt nicht mit der Probe in Berührung. Als Flussraten wurden für Argon 22 ml/min und für Ammoniak 11 ml/min gewählt. Diese Werte ergaben sich aus dem Umstand, dass die eingebauten Flussregler („Massflow-Controller“) keine geringeren Flussraten regeln konnten.

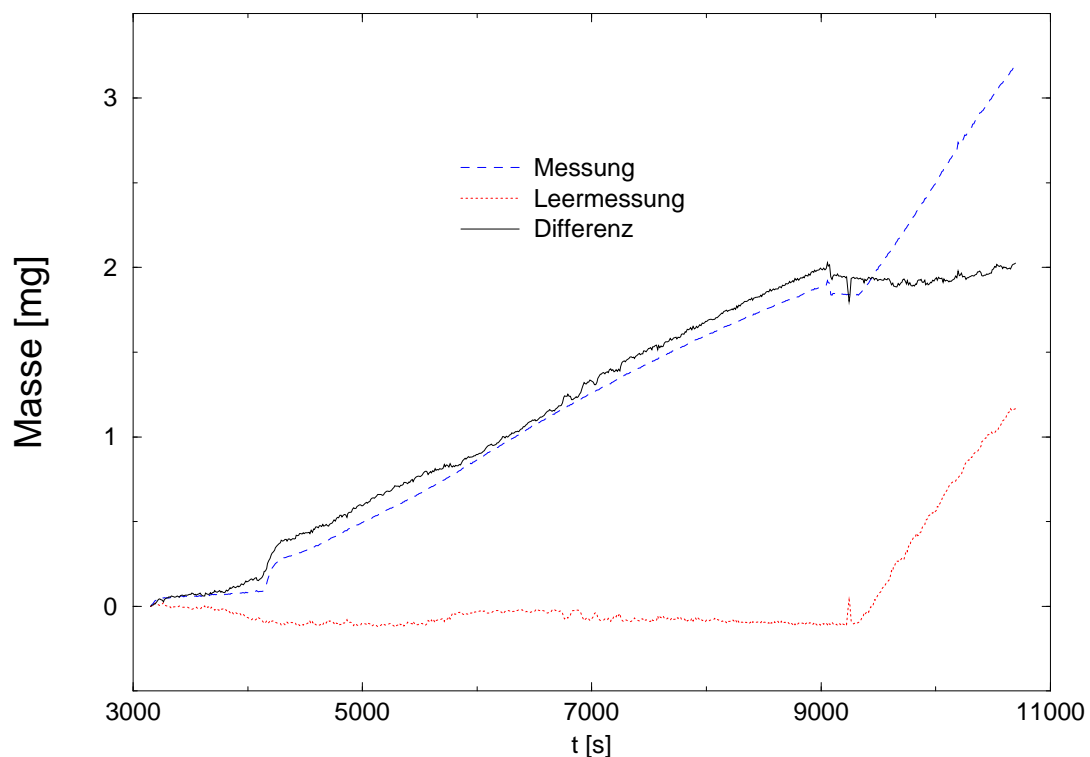


Abb. 4.5: Massenzunahme bei α -Fe bei der Nitridierung in der Thermowaage

In Abb. 4.5 ist die Massenzunahme von α -Eisen in Abhängigkeit von der Zeit t dargestellt. Bis ca. $t = 3000$ s erfolgte die Vorheizphase. Diese dient zur Equilibrierung der Apparatur bei der gewünschten Reaktionstemperatur. Danach setzte die Reaktion ein, zuerst langsam, dann etwas stärker und ab $t = 4200$ s mit einem Gradienten von ca. $0,333 \mu\text{g/s}$. Mit Hilfe dieses Gradienten wurde das Reaktionsende auf $t = 9000$ s gesetzt. Zu diesem Zeitpunkt wurde der Ammoniak-Fluss durch einen Argon-Fluss, mit einer Flussrate von ebenfalls 11 ml/min , ersetzt. Durch Verwendung von Argon mit einer Reinheit von $99,999 \%$ sollte eine Weiterreaktion des Probenmaterials unterbunden werden. In Abb. 4.5 ist aber ersichtlich, dass auch nach $t = 9000$ s im Mittel eine Massenzunahme stattfand.

Um das gemessene Raumtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum auswerten zu können, wurden als Vergleichswerte die von Coey (I) und Ortiz (II) für $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ bestimmten Mössbauer-Parameter in Tabelle 4.2 angegeben. Wie bereits in Abb. 2.2 (Kap. 2.1.2, S. 8) gezeigt, sind in der Struktur von $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ drei verschiedene Eisen-Plätze vorhanden. Hierbei ist die Position Fe3 mit einem Magnetfeld von etwa

| Eisen-Platz | δ [mm/s] | | ΔE_Q [mm/s] | | H_i [kG] | |
|-------------|-----------------|------|---------------------|-------|------------|-----|
| | I | II | I | II | I | II |
| Fe1 | 0,05 | 0,02 | -0,49 | -0,28 | 307 | 289 |
| Fe2 | 0,21 | 0,12 | +0,21 | +0,11 | 316 | 313 |
| Fe3 | 0,25 | 0,11 | -0,18 | -0,13 | 406 | 397 |

I: [COEY1994B]

II: [ORTI1994]

Tabelle 4.2: ^{57}Fe -Mössbauer-Parameter von $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ bei Raumtemperatur

$H = 400$ kG am signifikantesten. Dieser Wert ist wesentlich größer als das Magnetfeld von $\alpha\text{-Fe}$ von $H = 333$ kG [GREE1971] und größer als das stärkste Feld in $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ von $H_{Fe1} = 345$ kG (Kap. 2.1.3, ab S. 8). Daher ist eine Unterscheidung dieser Substanzen leicht möglich.

Abb. 4.6 zeigt das ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum der nitridierten α -Eisen-Probe. Da das Spektrum *keine* Spezies mit einem Magnetfeld von $H = 400$ kG enthält, konnte mit dieser Synthesemethode kein $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ isoliert werden. Im wesentlichen sind in der Probe nicht umgesetztes $\alpha\text{-Fe}$ und $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ enthalten. Die Intensitäten in der Mitte des Spektrums konnte nicht eindeutig weiteren Eisennitriden zugeordnet werden. Wahrscheinlich dürfte es sich aber um Nitride der ε -Phase handeln. Des weiteren ist die Bildung von Oxiden nachweisbar, was auch bereits aus der Messkurve (Abb. 4.5) ab t größer 9000 s vermutet wurde. Da es sich bei diesem Oxid um $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ handelt, entstand dieses wahrscheinlich durch die Oxidation von $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, was in Einklang mit den Resultaten von Somers et al. (Kap. 2.1.7, S. 17) steht.

Da Ammoniak reduzierend wirkt, erfolgte die Oxidation mit hoher Wahrscheinlichkeit durch den Restsauerstoffgehalt in Argon. Dieser Effekt wurde bereits während meiner Diplomarbeit [WALD1998] beobachtet. Allerdings waren dort die Zeiträume, in denen die Eisennitrid-Proben einem Gasstrom ausgesetzt waren, wesentlich größer.

In einem zweiten Versuch konnten die erhaltenen Resultate reproduziert werden. Wiederum fand eine Oxidation des Probenmaterials statt.

Weitere Messungen konnten nicht erfolgen, da eklatante Probleme mit der Thermo- waage im Arbeitskreis Prof. Kolbesen auftraten. Dipl. Chem. A. Berendes beschäftigt sich mit Nitriden der Gruppe 5 [BERE1999]. Bei einer Synthese mit höherem

Ammoniak-Druck musste sie eine Korrosion der Thermowaage feststellen. Trotz zweier Garantireparaturen in den USA konnte der Hersteller die aufgetretenen Probleme nicht beheben.

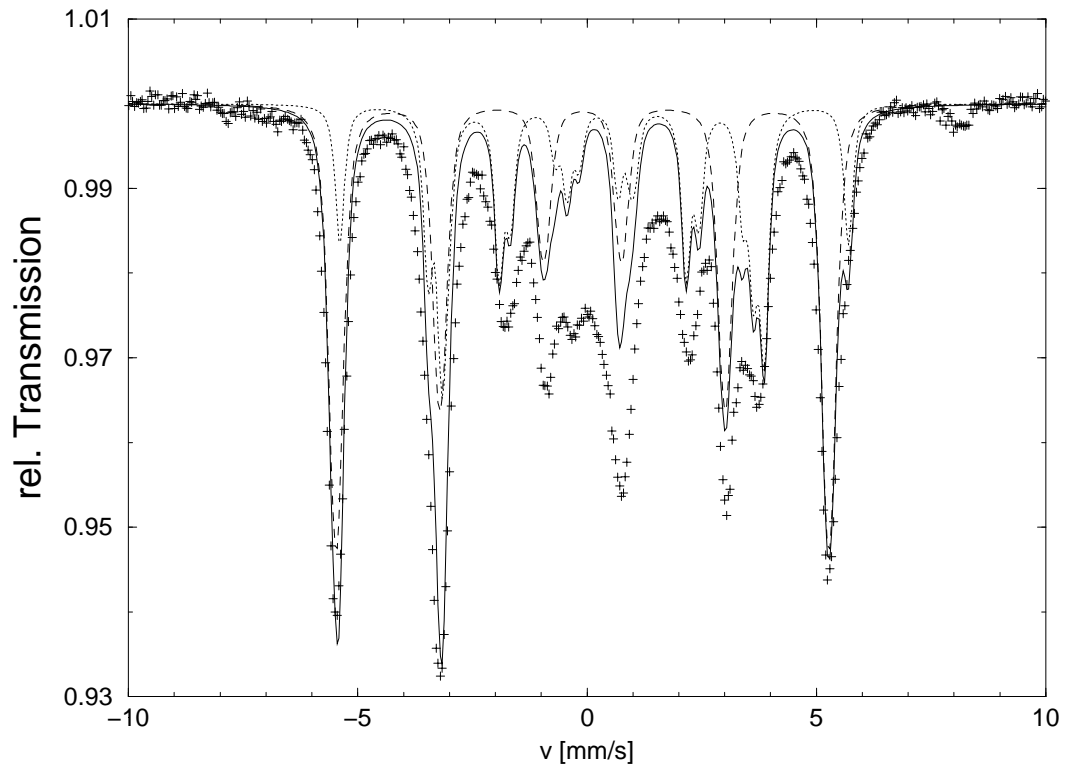
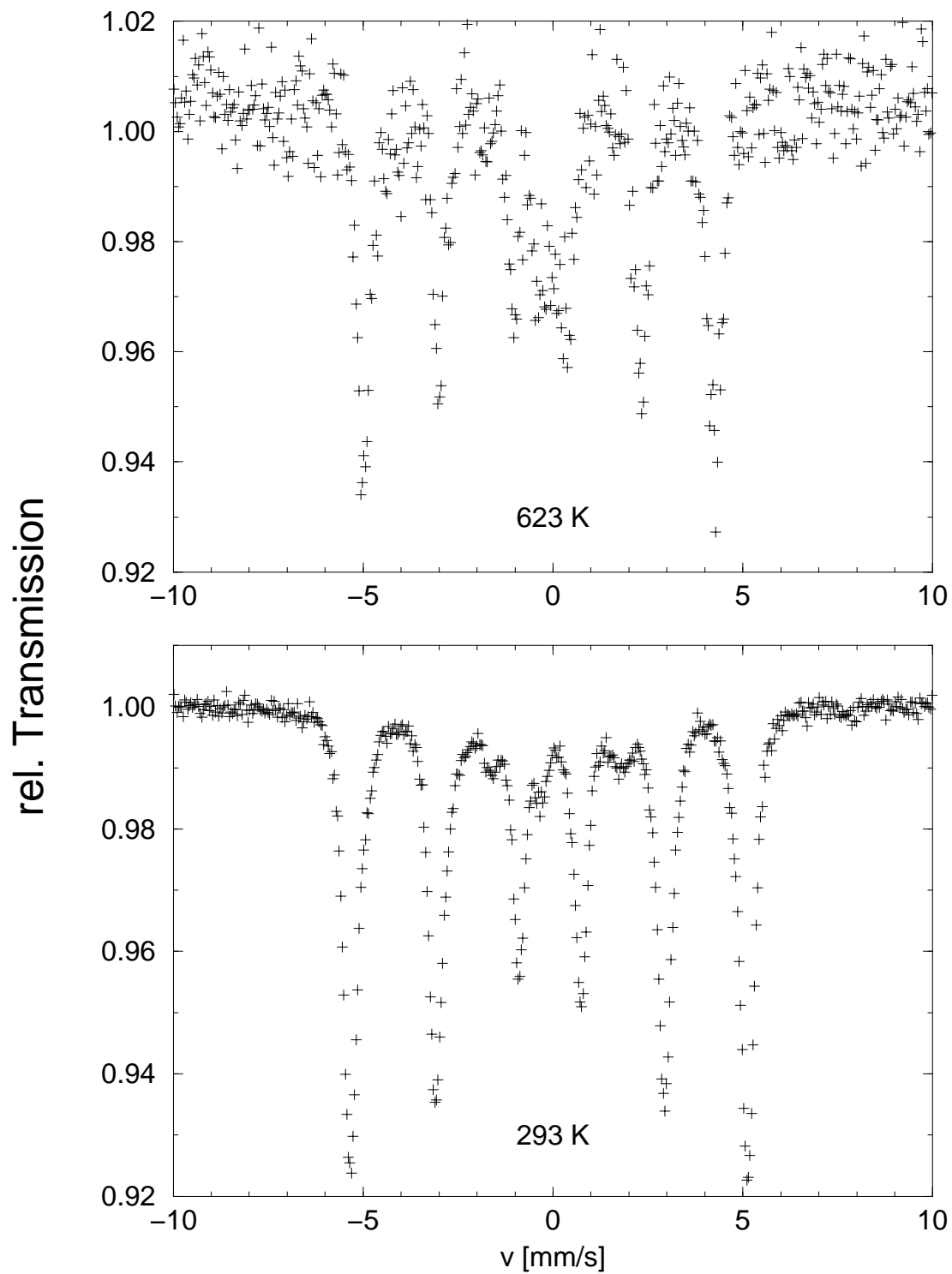


Abb. 4.6: Raumtemperatur-Mössbauer-Spektrum der Nitridierungsprodukte

4.2.2 Hochtemperatur-Mössbauer-Messzelle

Die *in situ*-Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen der Nitridierung von $\alpha\text{-Fe}$ wurden analog zur Nitridierung in der Thermowaage bei $T = 623\text{ K}$ durchgeführt. Da der Massenanteil des Mössbauer-sensitiven Isotops ^{57}Fe nur $w(\text{Fe}) = 2,2\%$ in natürlich vorkommendem Eisen beträgt, wurden die Messungen an einer mit ^{57}Fe bedampften $\alpha\text{-Fe}$ -Folie durchgeführt [WALD1998].

Da die Qualität von Mössbauer-Spektren von der Messzeit abhängt, wurde versucht, bei der Nitridierung eine Reaktionsgeschwindigkeit zu finden, die mit Mössbauer-Messungen verfolgt werden kann. Aus diesem Grund wurde eine Ammoniak-Atmosphäre unter Normaldruck gewählt, da bekannt ist, dass dann die Nitridierung langsamer vonstatten geht als in einem Ammoniak-Gasstrom. Nach einer 30-minütigen

Abb. 4.7: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren der nitridierten α -Fe-Folie

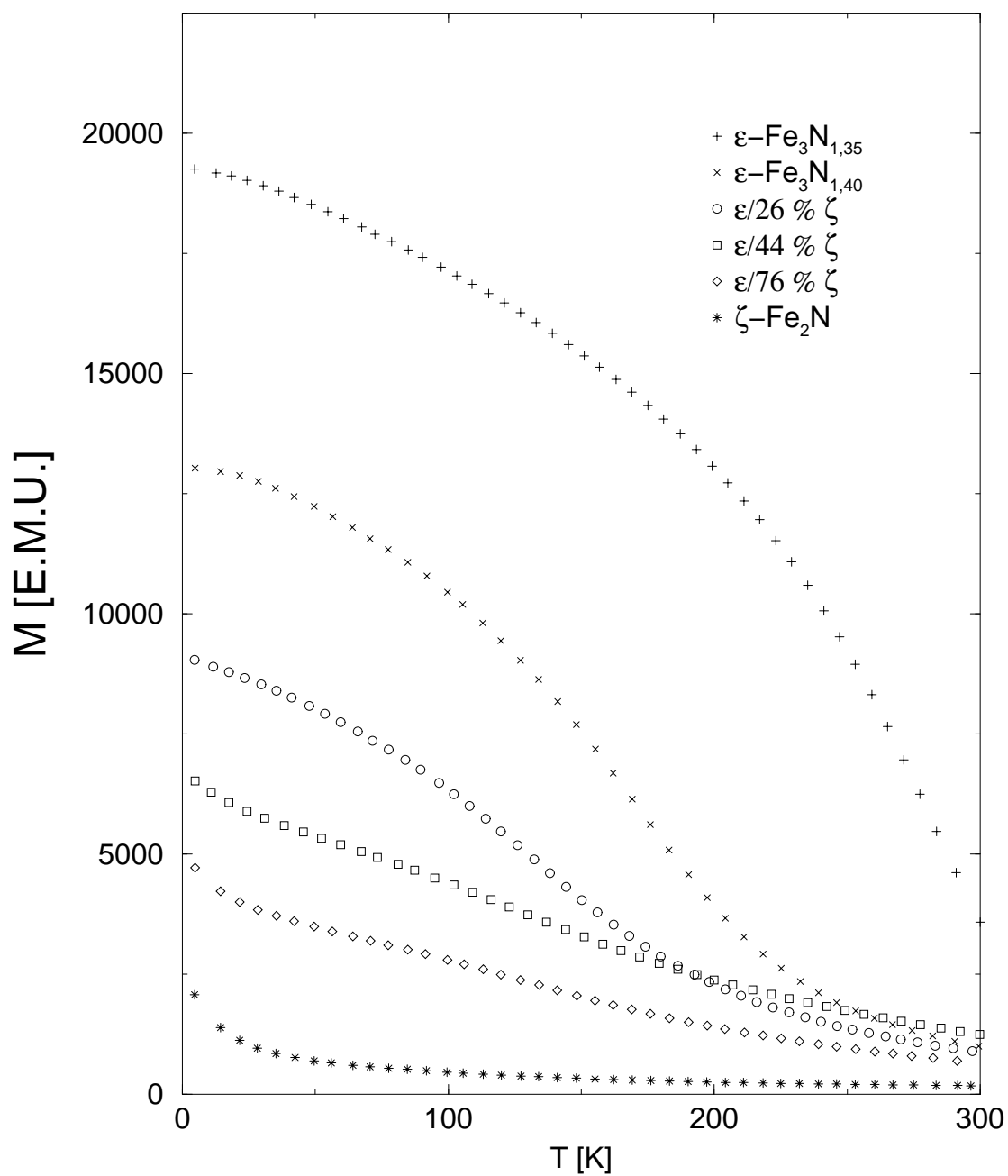
Aufheizphase von Raumtemperatur auf $T = 623$ K wurden in Intervallen von 15 Minuten Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen aufgenommen. Obwohl die Probe mit ^{57}Fe angereicht war und eine relativ neue Mössbauer-Quelle verwendet wurde, konnten auf Grund der apparativen Anordnung der Hochtemperatur-Mössbauer-Messzelle nur geringe Zählraten erreicht werden. In Abb. 4.7 ist das Hochtemperatur-Mössbauer-Spektrum gezeigt, das durch Aufsummieren einzelner bei 673 K im Abstand von 15 Minuten gemessenen Mössbauer-Spektren erhalten wurde. Die Einzelspektren besitzen im Verhältnis dazu noch eine schlechtere Statistik. Das darunter abgebildete Raumtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum zeigt deutlich die Stickstoff-Aufnahme der α -Fe-Folie. Ähnlich geartete Raumtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen an mit Ammoniak nitridierten α -Fe-Proben von Foct ergaben vergleichbare Resultate [FOCT1986B].

Werden *in situ*-Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen durchgeführt, bei denen an Stelle der statischen Ammoniak-Atmosphäre ein Gasfluss angewendet wird, so erfolgt pro Zeiteinheit eine stärkere Stickstoff-Aufnahme, so dass Eisennitride wie γ' - Fe_4N erhalten werden. Das Hauptproblem besteht darin, dass wenig vergleichbare Daten vorliegen. Daher kann mit der Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie hier, im Gegensatz zu den Messungen an definierten Eisennitriden, keine Aussage über den Reaktionsverlauf gemacht werden.

4.3 Magnetische Messungen

Da die Mössbauer-Spektroskopie für Eisennitride mit einem Stickstoff-Massenanteil von größer $w(\text{N}) = 10,1$ % nicht mehr geeignet ist, bei Raumtemperatur Aussagen über den Stickstoff-Gehalt zu machen (Abb. 2.7), wurde die im Arbeitskreis verfügbare Methode der magnetischen Suszeptibilitätsmessung nach dem Foner-Prinzip eingesetzt. Die untersuchten Proben wurden von Dr. A. Leineweber zur Verfügung gestellt, der auch die Stöchiometrien der Substanzen mittels Röntgen-Diffraktometrie und Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt hat.

Ziel der magnetischen Messungen war festzustellen, ob eine Korrelation zwischen dem Stickstoff-Gehalt und den magnetischen Eigenschaften der Eisennitrid-Proben festgestellt werden kann. Neben den phasenreinen Proben ε - $\text{Fe}_3\text{N}_{1,35}$, ε - $\text{Fe}_3\text{N}_{1,40}$ und ζ - Fe_2N wurden drei zweiphasige Proben untersucht. Diese besaßen einen Massenanteil von 26, 44 und 76 % ζ -Phase. Die restlichen Prozent entfallen dabei auf ein Nitrid der ε -Phase mit einer wahrscheinlichen Zusammensetzung von „ ε - $\text{Fe}_3\text{N}_{1,50}$ “. Die Messungen erfolgten in einem externen Magnetfeld von $H_{ext} = 10$ kG. In Abb. 4.8

Abb. 4.8: Foner-Magnetometer-Messungen an Eisennitriden ($H_{ext} = 10$ kG)

ist die Magnetisierung als Funktion der Temperatur für verschiedene rein- und gemischtphasige Proben aufgetragen. Im Anhang (F) sind die Auftragungen von $\chi(T)$ (S. 155), $\chi T(T)$ (S. 156), $(1/\chi)(T)$ (S. 157) und $\mu_{eff}(T)$ (S. 158) dargestellt.

Hierbei zeigen die Proben der reinen ε -Phase ferromagnetisches Verhalten, während ζ -Fe₂N in erster Näherung antiferromagnetisch ist [LEIN1999A]. Das magnetische Verhalten der Proben mit einem dazwischen liegenden Massenanteil von 26, 44 und 76 % ζ -Phase ist, zumindest unterhalb der Ordnungstemperatur, durch eine Superposition des anteilmäßigen Verhaltens der reinen Phasen beschreibbar.

In den untersuchten zweiphasigen Proben betrug das Verhältnis von Eisen zu Stickstoff immer nahezu 2 : 1. Bei der Berechnung der Massenanteile für die ζ -Phase aus den Foner-magnetischen Messungen bestand nun das Problem, dass für die diamagnetische Korrektur (Formel 3.17, S. 45) explizit eine Molmasse verwendet werden muss. Aus diesem Grund wurden die Rechnungen sowohl mit der Molmasse $M(\text{Fe}_3\text{N}_{1,50})$ als auch mit $M(\text{Fe}_2\text{N})$ durchgeführt. Hierbei lieferten die Rechnungen mit $M(\text{Fe}_3\text{N}_{1,50})$ Werte, die mit den von Dr. A. Leineweber gewonnenen Resultaten besser übereinstimmten als die für $M(\text{Fe}_2\text{N})$ berechneten.

4.4 Hochtemperatur-Leitfähigkeitsmessungen

Der Kontakt mit dem Arbeitskreis Prof. K.-D. Becker (TU Braunschweig) kam 1998 auf dem Mitarbeiterseminar des DFG-Schwerpunktprogramms „Reaktivität in Festkörpern“ zustande. Die Durchführung der Arbeiten erfolgten in Zusammenarbeit mit Dipl. Phys. D. E. Mack [MACK1999].

Im Gegensatz zu den ausgereiften Techniken der Tieftemperatur-Leitfähigkeitsmessungen (Kap. 3.4, S. 45) wurde mit den Hochtemperatur-Leitfähigkeitsmessungen an α -Eisen und Eisennitriden Neuland betreten. Daher war es vorrangiges Ziel herauszufinden, ob es möglich ist, praktikable Präparations- und Messmethoden zu entwickeln, die zu reproduzierbaren und aussagekräftigen Resultaten führen. Alle Versuche wurden unter Argon/H₂-Schutzgasatmosphäre durchgeführt, da die Proben bei höheren Temperaturen stark oxidationsempfindlich sind (Kap.2.1.7, S. 17).

Da zu Beginn der Messung noch nicht klar war, auf welche Weise die Apparatur aufgebaut werden muss, um zuverlässige und reproduzierbare Messwerte zu erhalten, wurden verschiedene Möglichkeiten erwogen und ausprobiert. Geplant waren Vierpunktmessungen mit niederfrequentem Wechselstrom (AC) an einem stäbchenförmigen Pressling. Dabei werden die stromführenden Leitungen an den Enden des Presslings befestigt, während die Messsonden an etwa einem Viertel der Län-

ge mit Leitplatin befestigt werden. Der Abstand zwischen stromführender Leitung und Messsonde wird eingehalten, da der erste Bereich noch stark mit inhomogenen Feldlinien durchsetzt sein kann. Durch den Einsatz des AC-Signals sollten Störeinflüsse von Polarisationsspannungen und thermoelektrischen Effekten, die sich nur relativ langsam ändern und damit als Gleichstrom-Signal aufgefasst werden können, minimiert werden.

Dieses Verfahren scheiterte aber bei pulverförmigen Feststoffen. Nach Presszeiten von 15 Stunden mit 50 MPa wurde immer noch ein poröses Material erhalten, das bei kleinsten mechanischen Beanspruchungen auseinanderfiel. Um auszuschließen, dass dieser Pressdruck eine Phasenumwandlung bewirkt, wurde gepresstes Eisennitrid röntgenographisch von Dr. A. Leineweber untersucht. Nach unseren Erkenntnissen ist eine Phasenumwandlung in obigem Druckbereich auszuschließen. Dies deckt sich mit Ergebnissen der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Micklitz (Universität zu Köln) [LI1995, YANG1995].

Als nächste Methode wurde nach Juza und Rabenau [JUZA1956] versucht, die Form des Probenmaterials mit Hilfe eines Aluminiumoxid-Röhrchens vorzugeben. Hierbei werden die Messsonden durch zwei durchbohrte Stempel in die offenen Enden des Röhrchens eingeführt. Zur Evaluierung des Probenaufbaus wurden anstelle des Probenmaterials definierte Ohmsche Widerstände vermessen. Im Rahmen der Genauigkeit der Widerstände wurden befriedigende Resultate erzielt.

Allerdings ergeben sich auch hierbei mechanische Probleme, die zu Widerstandswerten in Abhängigkeit vom Einspanndruck der Messsonden führten. Trotz großer Fehlerbehaftung konnte gezeigt werden, dass die Methode prinzipiell anwendbar ist. Hauptfehlerquellen sind hierbei die Kontaktwiderstände.

Eine weitere Optimierung wurde durch die Veränderung der Messsonden erzielt. Die Lösung war eine rundgeschmolzene Kugel am Ende des Platindrahtes. Zum einen wird dadurch verhindert, dass im Gegensatz zu spitzen Drahtenden die Struktur der Probe beschädigt wird. Zum anderen wird durch entsprechende Dimensionierung die mechanische Belastbarkeit erhöht.

Die Messungen wurden bei Temperaturen von 293 bis 873 K durchgeführt. Wie bereits von Juza und Rabenau [JUZA1956] beschrieben, besteht eine zeitliche Abhängigkeit der Leitfähigkeit bei Pulvermessungen unter Druck, was auf das Zusammensintern des Pulvers zu einem Feststoff zurückzuführen ist. Nach einer Temperzeit von ca. 24 h bei obigen Temperaturwerten hatten sich die Messwerte stabilisiert.

Die Messungen wurden mit einem Impedanzmessgerät der Firma Hewlett Packard durchgeführt. Nach einstündigem Equilibrieren wurde bei 773, 823 und 873 K 10 Mi-

nuten lang alle 10 Sekunden ein Messwert aufgezeichnet. In Abb. 4.9 ist die Widerstandsmessung von α -Fe bei $T = 873$ K dargestellt.

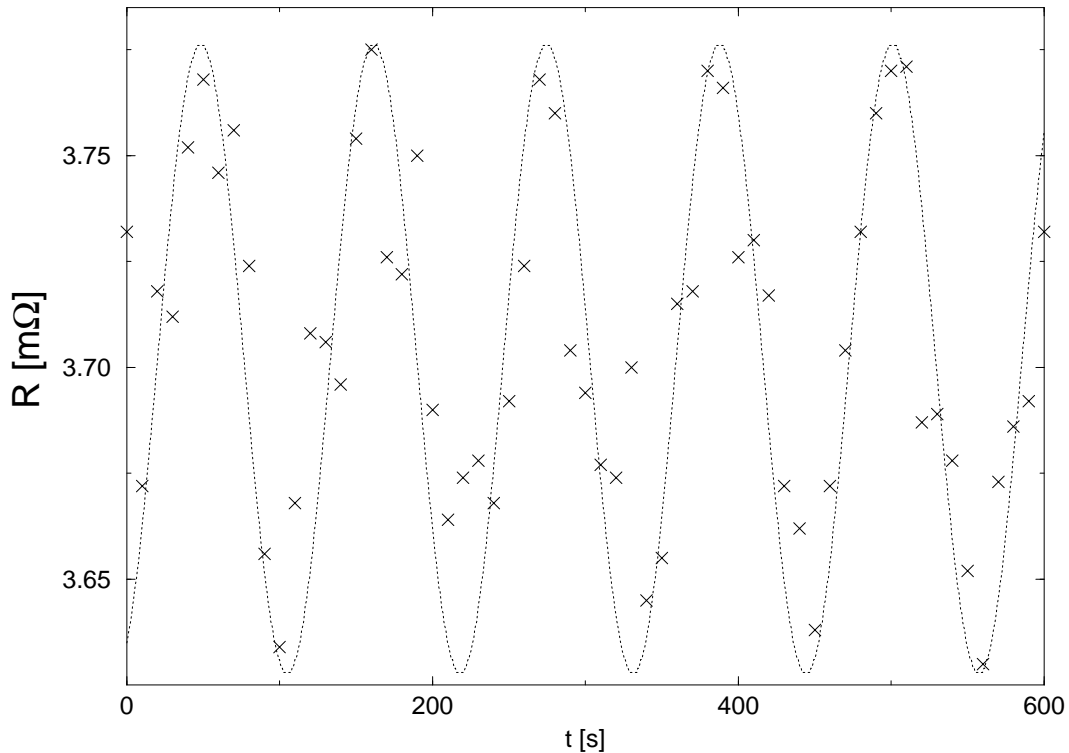


Abb. 4.9: Widerstandsmessung von α -Fe bei 873 K

Die aufgenommenen Messreihen wurden gemittelt und mit der Geometrie der Proben in den spezifischen Widerstand ϱ mit folgender Formel umgerechnet

$$\varrho = \frac{RA}{l} = \frac{Rr^2\pi}{l} \quad (4.3)$$

Der Abstand zwischen den Messsonden bei der Messung von α -Fe betrug 7,3 mm. Die Probendurchmesser variierten zwischen 2,9 mm an den Enden und 2,6 mm in der Mitte. Deshalb wurde für die Berechnung der Mittelwert verwendet.

Die Werte liegen für alle Temperaturen weit über den Literaturwerten [LAND1959]. Dies dürfte im wesentlichen darauf zurückzuführen sein, dass es sich bei dem gemessenen α -Fe, im Gegensatz zur Literatur, um ein polykristallines Pulver handelte. Dadurch kommt es zu zusätzlichen Widerständen an den Partikel- und Korngrenzen. Der Einfluss dieser Grenzflächenwiderstände spiegelt sich auch deutlich an den Impedanzspektren wider, in denen klar die charakteristischen Bögen zu erkennen sind. Die Pulver sind deshalb nicht als einfache Ohmsche Widerstände zu betrachten.

| T [K] | R [$m\Omega$] | $\rho_{Mess.}$ [$\mu\Omega\text{cm}$] | $\rho_{Lit.}$ [$\mu\Omega\text{cm}$] |
|-------|-----------------|---|--|
| 298 | 0,9127 | 297,0 | 10,0 |
| 773 | 3.1474 | 1024,3 | 36,6 |
| 823 | 3,3843 | 1101,4 | 39,4 |
| 873 | 3,7074 | 1206,6 | 42,2 |

Tabelle 4.3: Spezifischer Widerstand von α -Fe in Abhängigkeit von der Temperatur

| T [K] | R [$m\Omega$] | $\rho_{Mess.}$ [$\mu\Omega\text{cm}$] |
|-------|-----------------|---|
| 298 | 0,0382 | 12,3 |
| 773 | 0,1479 | 47,6 |
| 823 | 0,1630 | 52,5 |
| 873 | 0,1772 | 57,0 |

Tabelle 4.4: Spezifischer Widerstand von γ' -Fe₄N in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei der γ' -Fe₄N-Messung betrug der Messsondenabstand 6,6 mm, und die Probe war 2,6 mm dick. Wiederum ist metallisches Leitungsverhalten zu erkennen. Die Werte für die Widerstände liegen unterhalb der Messwerte für α -Fe, besitzen aber die gleiche Größenordnung wie die Literaturwerte für α -Fe.

Als Fazit der Messungen ergibt sich, dass auf Grund der geschilderten Probleme Hochtemperatur-Leitfähigkeitsmessungen an pulverförmigen Proben, in diesem Fall an Eisennitriden, durch eine große Anzahl von Fehlerquellen beeinflusst werden. Da die Einflüsse von Partikelgrößen, Temperzeit und Temperatur, Anpressdruck, Rohr-/Formbeschaffenheit (Flächen-Längenverhältnis, Oberfläche, Kontaktgröße, -form, usw.) auf die labile Gefügebeschaffenheit des Pulverpresslings sehr komplex sind, ist die Reproduzier- bzw. Vergleichbarkeit der Messungen äußerst vorsichtig zu bewerten. Die lineare Abhängigkeit von der Temperatur innerhalb einer Messreihe spricht für ein stabiles Gefüge nach dem Tempern, wodurch diese Einflüsse auf die absoluten Messwerte als konstant oder mindestens systematisch gewertet werden können. Die Messergebnisse können ohne ausgiebige Untersuchungen oben genannter Einflüsse nur qualitativ diskutiert werden.

Nach den Hochtemperatur-Leitfähigkeits-Messungen wurden erneut Mössbauer-Messungen an den Probesubstanzen gemacht, dabei wurden keine Veränderungen, weder an den α -Fe- noch an den γ' -Fe₄N-Proben, festgestellt.

4.5 Elektronenmikroskopische Messungen

4.5.1 Transmissions-Elektronenmikroskopie

In Zusammenarbeit mit Dr. U. Kolb (Universität Mainz) waren elektronenmikroskopische Untersuchungen in den Phasengrenzbereichen γ'/ε und ε/ζ geplant.

Wie in Kap. 4.1.3 (S. 61) geschildert, verläuft die Phasengrenze zwischen der γ'/ε -Phase nicht geradlinig, sondern Ein- und Zweiphasengebiete wechseln sich auf der Isolethe mit einem Stickstoff-Massenanteil von $w(\text{N}) = 5,9\%$ ab.

Da das Fe/N-Phasendiagramm ein Festkörpergleichgewicht beschreibt, wird stets unter Vakuum gearbeitet, so dass der äußere Stickstoff-Druck als Parameter entfällt. Daher kann die beobachtete Disproportionierung von $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,0}$ in $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ und $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,1}$ und die anschließende Synproportionierung zurück zu $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1,0}$ bei höherer Temperatur nur durch eine Stickstoff-Wanderung innerhalb der Partikel des pulverförmigen Probenmaterials erklärt werden.

Es sollen die Phasengrenzen an einzelnen Eisennitrid-Partikeln detektiert werden. Da der Übergang zwischen den hexagonalen Phasen ε/ζ schwer detektierbar sein wird, soll zunächst der Übergang zwischen der kubischen γ' - und der hexagonalen ε -Phase untersucht werden.

Das zu diesen Untersuchungen benötigte und von der DFG geförderte STEM-Gerät sollte September 1999 in Mainz installiert werden. Mit Hilfe dieses Gerätes (Philips TECNAI 300 kV mit FEG, GIF und EELS) sollte es möglich sein, die geplanten Untersuchungen an einzelnen Eisennitrid-Partikeln durchzuführen. Einzelne Vorarbeiten zur Bestimmung der Partikelgröße wurden an dem in der Elektronenmikroskopie-Abteilung der Universität Mainz vorhandenen TEM Phillips 420 mit 100 kV durchgeführt.

Auf Grund einer neunmonatigen Verspätung der Installation des neuen Messgerätes konnten die geplanten Untersuchungen nicht im Zeitrahmen dieser Arbeit durchgeführt werden. Allerdings wurde in den Vorversuchen festgestellt, dass die Präparation des Probenmaterials von entscheidender Bedeutung für die Messung ist.

Die Aufbringung der zu untersuchenden Substanzen auf das Probennetzchen wurde wahlweise mit Aceton und destilliertem Wasser bei $\alpha\text{-Fe}$ und $\gamma'\text{-Fe}_4$ durchgeführt. Bei der Verwendung von destilliertem Wasser wurde sowohl beim Eisen, als auch beim Nitrid eine Aggregation des Probenmaterials beobachtet. Dieses Verhalten steht in Einklang mit anderen, z.Z. noch nicht publizierten Befunden [KOLB2000].

4.5.2 Photo-Elektronen-Emissions-Mikroskopie

Die Kooperation mit Dipl. Phys. O. Schmidt (WA Prof. Dr. G. Schönhense, Institut für Physik, Universität Mainz) nahm 1998 ihren Anfang auf dem Mitarbeiterseminar des DFG-Schwerpunktprogramms „Reaktivität in Festkörpern“.

Auf Grund ihrer dynamischen Abbildung (Kap. 3.6.2, S. 53), ermöglicht die Photo-Elektronen-Emissions-Messung (PEEM) im Gegensatz zur Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM), *in situ*-Untersuchungen. Ausserdem erlaubt der Aufbau der Apparatur auch Messungen bei höheren Temperaturen, wie z.B. 573 K. Ziel der Messungen war deshalb, die bereits Mössbauer-spektroskopisch untersuchten Umwandlungen an der γ'/ε -Phasengrenze zu studieren.

Der limitierende Faktor bei diesen Messungen war der Umstand, dass sich die verwendete Apparatur nicht in Mainz befindet, sondern dass Dipl. Phys. O. Schmidt diese Messungen an einem Institut in Taiwan durchführte. Bei einer ersten Messzeit musste die Oxidation der Proben festgestellt werden. Von diesen Messungen erhielt ich eine digitalisierte Videoaufnahme. Da eine gedruckte Arbeit wie die vorliegende nicht eine adäquate Möglichkeit bietet, einen Film sinnvoll abzubilden, sei hier eine kurze Beschreibung gegeben. Der Fokus der Aufnahme befindet sich auf einem Eisennitrid-Partikel. Während die Umgebung des Partikels schwarz dargestellt ist, wird die Oberfläche mit einer Farbe, in unserem Fall grün, abgebildet. Die Veränderungen an der Oberfläche sind mit Intensitätsänderungen der Farbe korreliert. Während des 30 Sekunden dauernden Films sind starke Veränderungen an der Oberfläche zu beobachten. Dies würde dafür sprechen, dass die Probe in der Apparatur oxidierte.

Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass PEEM eine Oberflächenmethode ist. Dies bedeutet, es werden nur die äußeren 5 nm der Probe erreicht. Da mit keiner anderen Messmethode Eisenoxide bei meinen Proben festgestellt wurden, muss die Oxidation der Proben während der Messung geschehen sein. Da dies nicht mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden konnte, sollten die Messungen in einer zweiten Messzeit wiederholt werden. Unglücklicherweise fand kurz vor dieser geplanten Messzeit ein Erdbeben in Taiwan statt. Daher konnte Dipl. Phys. O. Schmidt nur eingeschränktes Messprogramm durchführen, bei dem aus Zeitgründen keine Messung an den Eisennitriden absolviert werden konnten. Weitere Messzeiten standen im Rahmen der Dissertation von Dipl. Phys. O. Schmidt nicht mehr zur Verfügung.

4.6 Raman-Messungen

Raman-Messungen können im Arbeitskreis Prof. Gütlich durchgeführt werden, mit einer selbst gebauten speziellen Hochtemperatur-Zelle sogar bis über $T = 1300$ K. Allerdings wurden noch keine Messungen an metallischen Festkörpern durchgeführt. Untersuchungsobjekte waren bisher Spincrossover-Verbindungen [HOEF1995] und Gläser [SPRE1998].

Da bei Vorversuchen festgestellt wurde, dass die Intensitäten der Eisennitride sehr gering sind, wurden bei allen Messungen Eichstandards in Form von K_2SO_4 verwendet. Zuerst wurden Messungen an ε - Fe_3N vorgenommen. Um die Reproduzierbarkeit festzustellen, erfolgten Raumtemperatur-Messungen in verschiedenen Zeitintervallen (5 und 50 s). Wie in Abb. 4.10 ersichtlich, konnten äquivalente Ergebnisse erzielt werden.

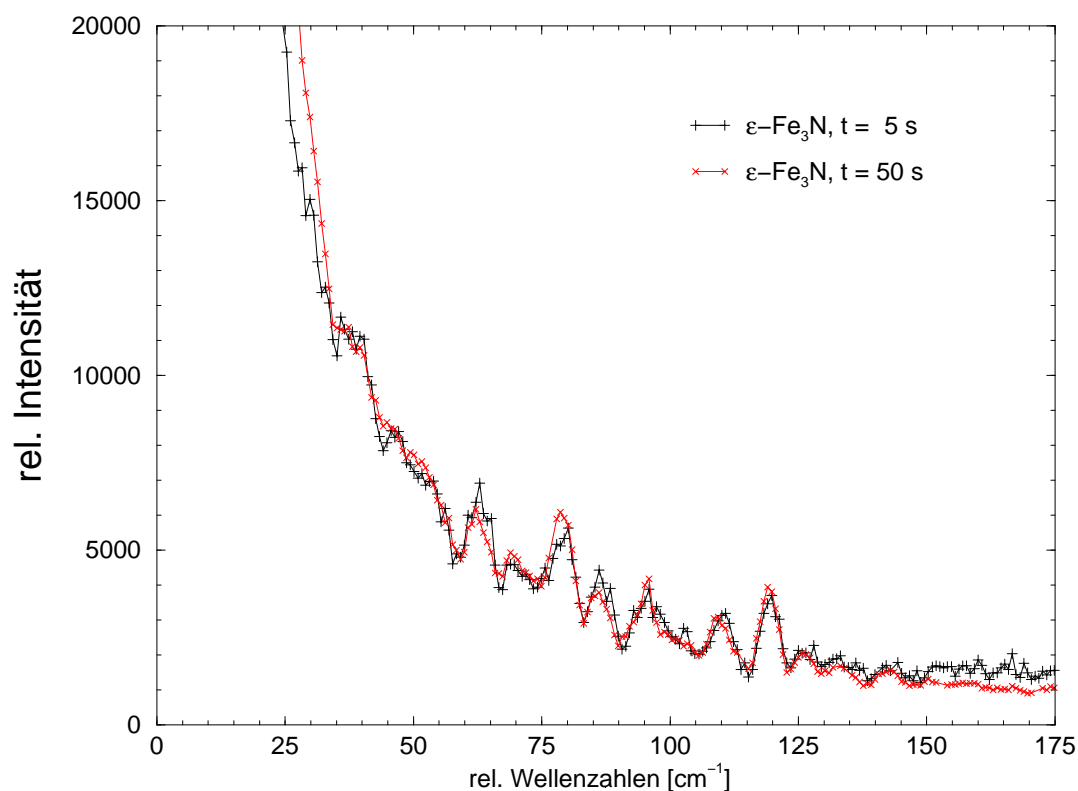


Abb. 4.10: Raman-Messungen an ε - Fe_3N

Im nächsten Schritt erfolgte eine Messung an γ' - Fe_4N . Interessanterweise stimmen die erhaltenen Modenfrequenzen mit denen von ε - Fe_3N überein (Abb. 4.11). Nach den bisherigen Erkenntnissen sind zwei Schlussfolgerungen möglich: Zum einen

ist es möglich, dass die Messmethode für die Eisennitride nicht sensitiv genug ist. Auf der anderen Seite besteht die Möglichkeit, dass sich die Eisennitride unter der Einwirkung des Lasers in das gleiche Zersetzungsprodukt umwandeln. Da bei den Raman-Messungen die Mengen an verwendeten Proben sehr gering sind, konnten daran keine weiterführenden Untersuchungen erfolgen.

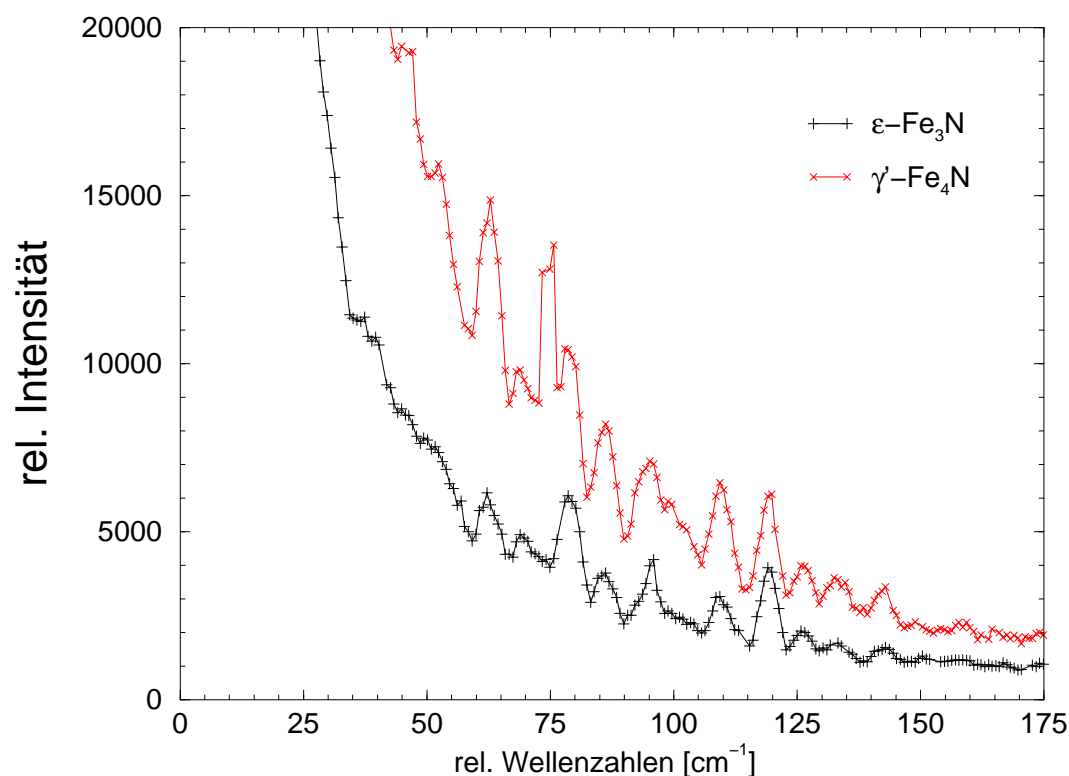


Abb. 4.11: Raman-Messungen an ϵ -Fe₃N und γ' -Fe₄N

Die Wellenzahlen der gemessenen Eisennitride besitzen sehr niedrige Werte. Deshalb wurde als alternative Methode die Brillouin-Spektroskopie in Betracht gezogen. Zugang zu dieser Methode besteht bei Prof. Dr. R. Feile (TU Darmstadt). Vorgespräche ergaben, dass Prof. R. Feile bis jetzt nur Erfahrungen mit dieser Methode an Gläsern gesammelt hat. Er bot an, die Raman-Messungen mit seinen Geräten an unseren Proben zu wiederholen. Aus Zeitgründen konnten diese Messungen *nicht* bis zum Abschluss meiner Arbeit durchgeführt werden.

4.7 Hochtemperatur-Röntgen-Diffraktometrie

Da das von Jack [JACK1951A] bestimmte Eisen/Stickstoff-Phasendiagramm vor allem bei höheren Temperaturen Unsicherheiten aufweist, war das Ziel dieser Messungen, in Kooperation mit Dipl. Ing. U. Koops (AK Prof. Dr. M. Martin, TU Darmstadt), ein verbessertes Phasendiagramm zu gewinnen.

Eine erste Messreihe scheiterte an der oben geschilderten Oxidationsproblematik (2.1.7, S. 17). Da der Arbeitskreis Martin an dieser Röntgen-Apparatur keine Messungen durchführt, die die benötigte Sauerstoff-Freiheit erfordern, war kein entsprechender Sauerstoff-Absorber in die Apparatur integriert. Um die Messung dennoch durchführen zu können, wurde uns von Dr. J. Klatyk (MPI Chemische Physik fester Stoffe, Dresden) ein auf einem BTS-Katalysator basierender Sauerstoff-Absorber zur Verfügung gestellt.

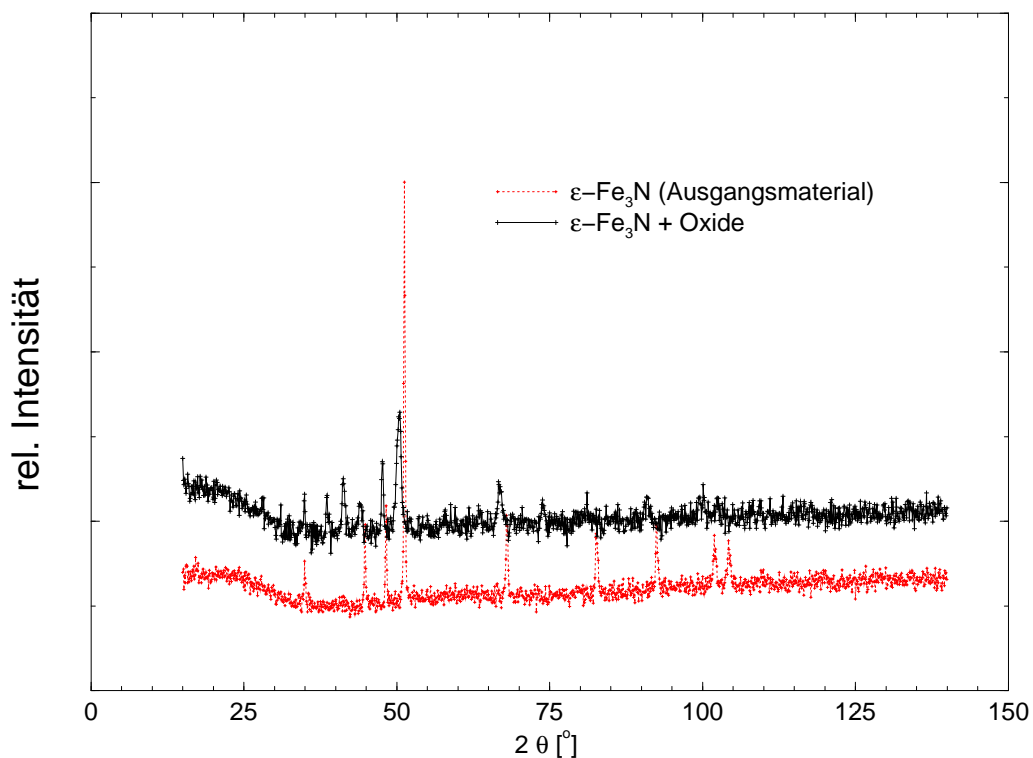


Abb. 4.12: Röntgen-diffraktometrische Untersuchungen an ε -Fe₃N bei 573 K

Trotz dieser Bemühungen war nach wenigen Minuten eine Oxidation des Probenmaterials feststellbar. In Abb. 4.12 ist das Hochtemperatur-Röntgen-Diffraktogramm von ε -Fe₃N zum Beginn der Messung und nach einer Messzeit von 10 Minuten dargestellt. Die hinzugekommenen Signale stammen von Fe₃O₄ und γ -Fe₂O₃, das durch die Oxidation des Eisennitrids entstanden ist.

4.8 TB-LMTO-ASA-Rechnungen an M_3N , $M = Mn$ bis Cu

In Zusammenarbeit mit Dr. A. Leineweber (AK Prof. Dr. H. Jacobs, Universität Dortmund) wurden TB-LMTO-ASA-Rechnungen an 3d-Metallnitriden durchgeführt. Ziel dieser Arbeit waren systematische Bandstruktur-Rechnungen an der Nitrid-Reihe der Zusammensetzung M_3N , mit M gleich Mn , Fe , Co , Ni und Cu , unter Betrachtung der Eigenschaftsänderungen der Nitride in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Metall-Atome.

Zuerst soll ein Überblick über die Kristallstruktur, die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Nitride M_3N ($M = Mn$ bis Cu), beginnend bei Cu_3N , erfolgen. Mit Ausnahme von Cu_3N kristallisieren alle betrachteten Verbindungen als hexagonale interstitielle Nitride, d.h. die Kristallstrukturen basieren auf der hexagonal dicht gepackten Kugelpackung (hcp). Cu_3N kristallisiert in der anti- ReO_3 -Struktur [JUZA1938, ZACH1990] (Abb. 4.13), mit einem Bindungswinkel $M-N-M$ von 180° . Die Verbindung Cu_3N besitzt einen metallisch-grünen Glanz und ist ein Halbleiter [JUZA1956].

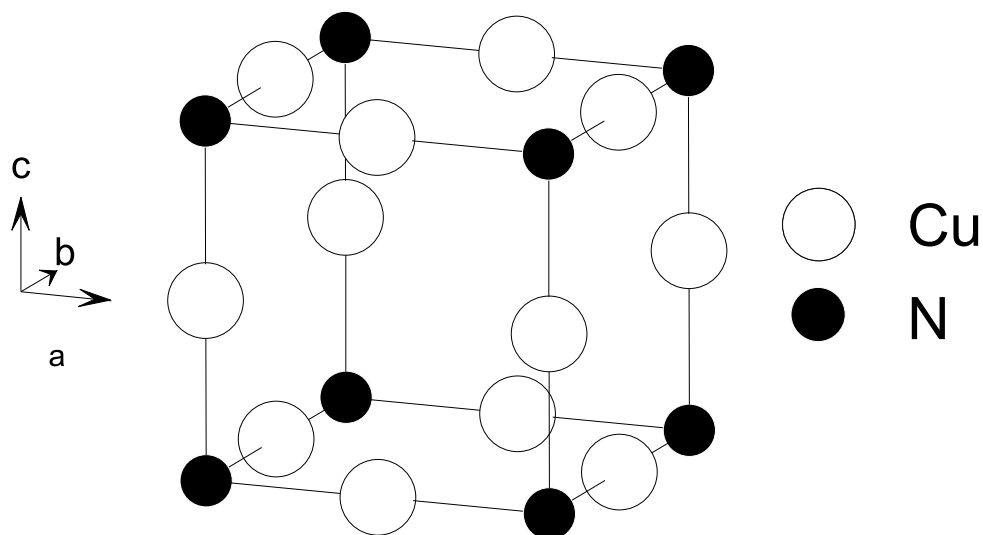


Abb. 4.13: Kristallstruktur von Cu_3N

Bewegen wir uns in der Reihe M_3N von Cu_3N zu Ni_3N , so tritt eine beträchtliche Strukturveränderung auf. Während die Struktur von Cu_3N ziemlich offen ist, sie kann als eine Perowskit-Struktur, $CaTiO_3$, angesehen werden, in der die Ca -Atome

nicht vorhanden sind, bilden die Nickel-Atome in Ni_3N eine hcp-Anordnung, wobei der Stickstoff die oktaedrischen Lücken besetzt. Dies verursacht eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 1$ -Überstruktur hinsichtlich der einfachen hcp-Anordnung. Der Winkel N-M-N ändert sich dabei auf 130° (Abb. 2.4, S. 12).

Diese Struktur wird allgemein als ϵ - Fe_3N -Typ bezeichnet und wird in den meisten M/N-Systemen der 3d-Metalle gefunden. Dabei treten mehr oder weniger starke Abweichungen von der Idealzusammensetzung auf [JUZA1967, NASR1977A]. Ni_3N ist ein Metall [JUZA1956] und zeigt keine magnetische Ordnung oberhalb von 4,5 K [HUEN1999]. Während Ni_3N eine stöchiometrische Verbindung ist, besitzen die analogen Nitride in den Systemen Co/N, Fe/N und Mn/N variable Homogenitätsbereiche.

Co_3N wurde weniger intensiv erforscht [JUZA1945]. Die Proben, die in der Literatur beschrieben werden, enthalten etwas mehr Stickstoff als durch die Formel Co_3N angegeben wird. Jedoch zeigen sie eine Struktur, die dem ϵ - Fe_3N -Typ ähnlich ist. Die Interpretation von Daten aus magnetischen Messungen ergibt eine antiferromagnetische Ordnung unterhalb von 11 K. Es sind jedoch keine Momente für die geordnete Phase angegeben [MADE1969].

Die Verbindung ϵ - Fe_3N , der Prototyp der „ ϵ -Typ“-Phasen, ist ferromagnetisch unterhalb von $T = 575$ K und besitzt ein magnetisches Moment von $2 \mu_B$ [LEIN1999A]. Die Kristallstruktur ist bei Raumtemperatur wohl geordnet. Sie zeigt jedoch bei erhöhten Temperaturen verstärkte Unordnung in der N-Teilstruktur. Hexagonales Mn_3N ist bei Raumtemperatur instabil, aber bei $Mn_3N_{1,29}$ wurde eine „ ϵ -artige“ Struktur nachgewiesen [NASR1977A]. Die Verbindung ist unterhalb der Néel-Temperatur, die bei $T = 308$ K liegt, antiferromagnetisch und besitzt ein magnetisches Moment von $1,7 \mu_b$ bei 4,2 K [NASR1977B].

Den hier relevanten Kristallstrukturen, der anti- ReO_3 -Struktur von Cu_3N und der ϵ - Fe_3N -Struktur der anderen Nitride, ist eine oktaedrische Koordination von N durch M und eine zweifache Koordination von M durch N gemein. Jedoch unterscheiden sich beide Strukturen durch unterschiedliche Bindungswinkel M-N-M. Die topologische Beziehung zwischen beiden Strukturen ist ziemlich einfach. Indem die N-Cu-N-Winkel verbogen und die Oktaeder von Cu_3N verkippt werden, kann eine RhF_3 -Struktur mit hexagonal dicht gepacktem Fluor erreicht werden. Die Verteilung von Rhodium in den oktaedrischen Lücken von Fluor und – im Vergleich dazu – die Anordnung von Stickstoff in den oktaedrischen Lücken von Nickel, unterscheiden sich nur durch ihre Stapelfolge, die ABCABC beziehungsweise ABA-BAB [MUEL1992B, HYDE1989] ist. Beide Kristallstrukturen sind damit Polyty-

pe. Von den hier relevanten Verbindungen der Reihe M_3N wurden Bandstruktur-Rechnungen an Cu_3N und Fe_3N mit Hilfe der LCAO- und der FLAPW-Methode durchgeführt [HAHN1996]. Die Art der chemischen Bindung von Kupfer und die 180° -Bindungswinkel wurden analysiert. Es wurden einige theoretische Arbeiten an Fe_3N mit verschiedenen Methoden [MATA1992A, SAKU1991A, SIFK1999A, SIFK1999B, ECK1999] durchgeführt, die durch das Interesse an den ferromagnetischen Eigenschaften motiviert waren. Die verwendeten Methoden führten zu Werten für das magnetische Moment, die gut mit experimentellen Werten übereinstimmten.

Die Hauptmotivation für die systematische Berechnung der Bandstrukturen von M_3N ($M = Mn$ bis Cu) besteht darin, die Änderung der Struktur und der elektronischen Eigenschaften beim Übergang von Cu_3N zu Ni_3N zu verstehen. Hierbei werden Verbindungen in beiden Strukturarten betrachtet. Ausserdem wird versucht, ein Verständnis für die Entwicklung der magnetischen Momente in der Reihe der isotypen ϵ - Fe_3N -Nitride durch das Vermindern der Ordnungszahl von Ni_3N auf Mn_3N zu entwickeln.

4.8.1 Verwendete kristallographische Daten

Die Werte der Elementarzellparameter wurden bevorzugt aus experimentellen Zimmertemperaturdaten übernommen oder abgeschätzt.

Für die hexagonalen ϵ - Fe_3N -Strukturen sind experimentelle Daten für Fe_3N und von Ni_3N vorhanden [LEIN1999A, LEIN1999B]. Beide Verbindungen haben ein $\sqrt{3} c/a$ -Verhältnis von 1,614 und einen Lageparameter für das Metall von ungefähr 0,327. Diese Werte wurden auch verwendet, um Strukturmodelle für „ ϵ - Fe_3N -artiges“ M_3N zu konstruieren.

Für Mn_3N und Co_3N wurden die Zellparameter aus den Molvolumina anderer Nitride entsprechender Systeme errechnet. Die Zellparameter für Cu_3N vom ϵ - Fe_3N -Typ wurden errechnet, indem der $\sqrt{3} c/a$ -Wert übernommen und auf den Cu-N-Abstand von kubischem Cu_3N [ZACH1990] angepasst wurde.

Die Daten für kubisches Cu_3N [ZACH1990] konnten experimentell bestimmt werden. Für hypothetisches, kubisches Ni_3N wird der Wert des Ni-N-Abstands von der ϵ - Fe_3N -Struktur übernommen und verwendet, um die Gitterkonstante der kubischen Phase $a = 2d(Ni-N)$ zu errechnen. Die strukturellen Daten, die für alle betrachteten Nitride verwendet wurden, sind in den Tabellen 4.5 und 4.6 zusammengefasst.

| Strukturtyp | Raumgruppe (Nr.) | Atom | x | y | z |
|----------------------------------|--------------------------|------|-------|-----|-----|
| ε -Fe ₃ N | P6 ₃ 22 (182) | M | 0,327 | 0 | 0 |
| | | N | 1/3 | 2/3 | 1/4 |
| anti-ReO ₃ | Pm $\bar{3}$ m (221) | M | 1/2 | 0 | 0 |
| | | N | 0 | 0 | 0 |

Tabelle 4.5: Kristallographische Daten der M_3N -Nitride, Teil 1

| Verbindung | $a[\text{\AA}]$ | $c[\text{\AA}]$ |
|---------------------|-----------------|-----------------|
| Mn ^a (h) | 4,785 | 4,459 |
| Fe ^b (h) | 4,694 | 4,375 |
| Co ^a (h) | 4,635 | 4,319 |
| Ni ^b (h) | 4,622 | 4,306 |
| Cu ^a (h) | 4,663 | 4,344 |
| Ni ^a (c) | 3,783 | |
| Cu ^b (c) | 3,817 | |

^a hypothetische Struktur, Zell- und Strukturellparameter interpoliert

^b experimentelle Daten

Tabelle 4.6: Kristallographische Daten der M_3N -Nitride, Teil 2

4.8.2 Durchführung der Bandstruktur-Rechnungen

Die selbstkonsistenten *ab initio*-Bandstruktur-Rechnungen wurden mit der in Kapitel 3.1, ab Seite 29 beschriebenen TB-LMTO-ASA-Methode durchgeführt. Die Berechnung erfolgte mit 1200 irreduziblen k -Punkten für den ε -Fe₃N- und 1330 für den anti-ReO₃-Strukturtyp.

Als Maß für die Stärke der chemischen Bindung wurden die mit den Hamiltonian-Matrixelementen gewichteten Zustandsdichten (COHP's, S. 32) verwendet. Negative Werte in der COHP deuten an, dass die Zustände bindend sind und positive Werte, dass die Zustände antibindend sind. Dabei ist zu beachten, dass die Vorzeichen des COHP und COOP (Crystal Orbital Overlap Population) invers sind. Aus diesem Grund wurden die $-COHP$ dargestellt.

Die totalen und element-projizierten Zustandsdichten (DOS) wurden auf eine Formeleinheit für alle Verbindungen normiert. So können die DOS-Kurven mit ihren Beiträgen von N und von M direkt verglichen werden. In Abbildungen der Zustands-

dichten bedeuten die durchgezogenen Linien die Gesamtzustandsdichte. Die gepunkteten Linien bezeichnen die Metall- und die gestrichelten Linien die Stickstoff-Zustände. Bei den COHP kennzeichnen die durchgezogenen Linien die Metall-Stickstoff- und die gepunkteten Linien die Metall-Metall-Wechselwirkungen. Die Bezeichnung S1 steht für die Majoritäts- und S2 für Minoritätskomponente des Spins.

4.8.3 Resultate

Die erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den Literaturdaten für ε -Fe₃N und Cu₃N [SIFK1999A, SIFK1999B, ECK1999, HAHN1996] berichteten überein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Abbildungen für Mn₃N (S. 159) und Co₃N (S. 160) im Anhang gezeigt.

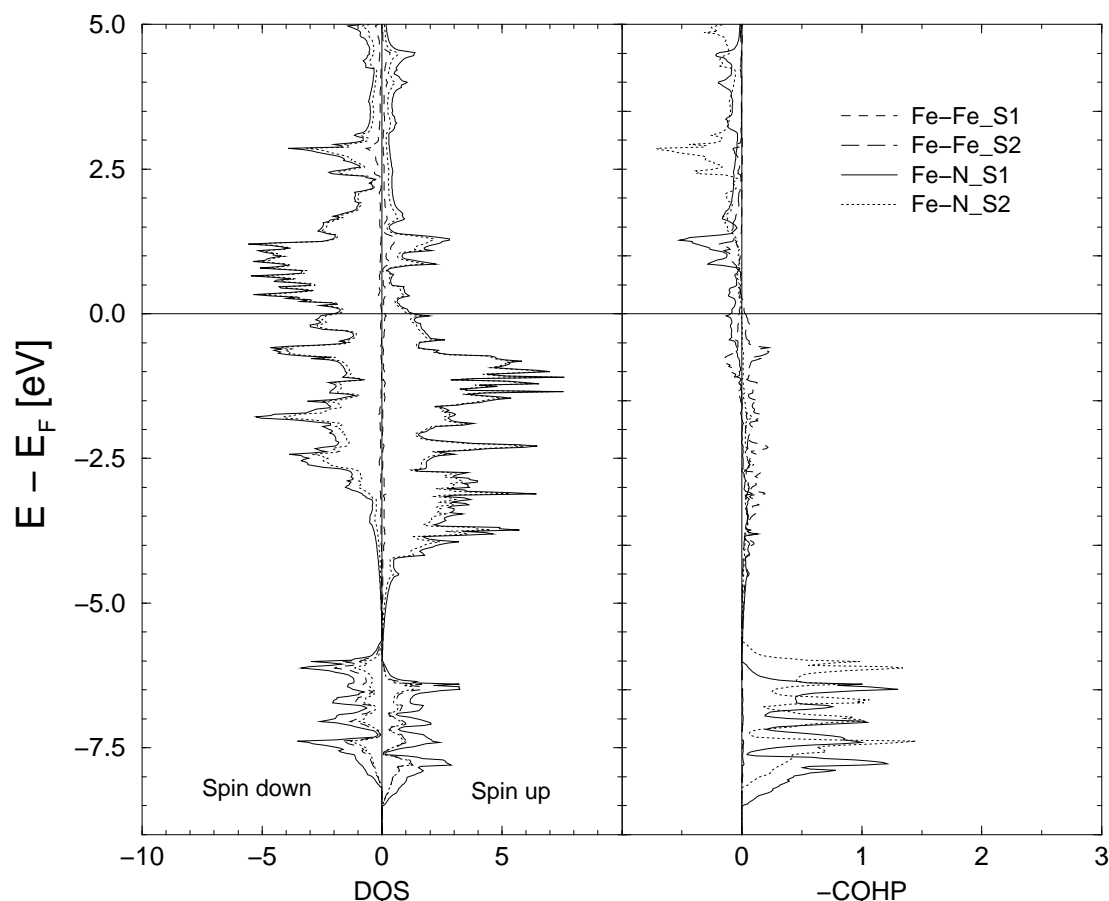
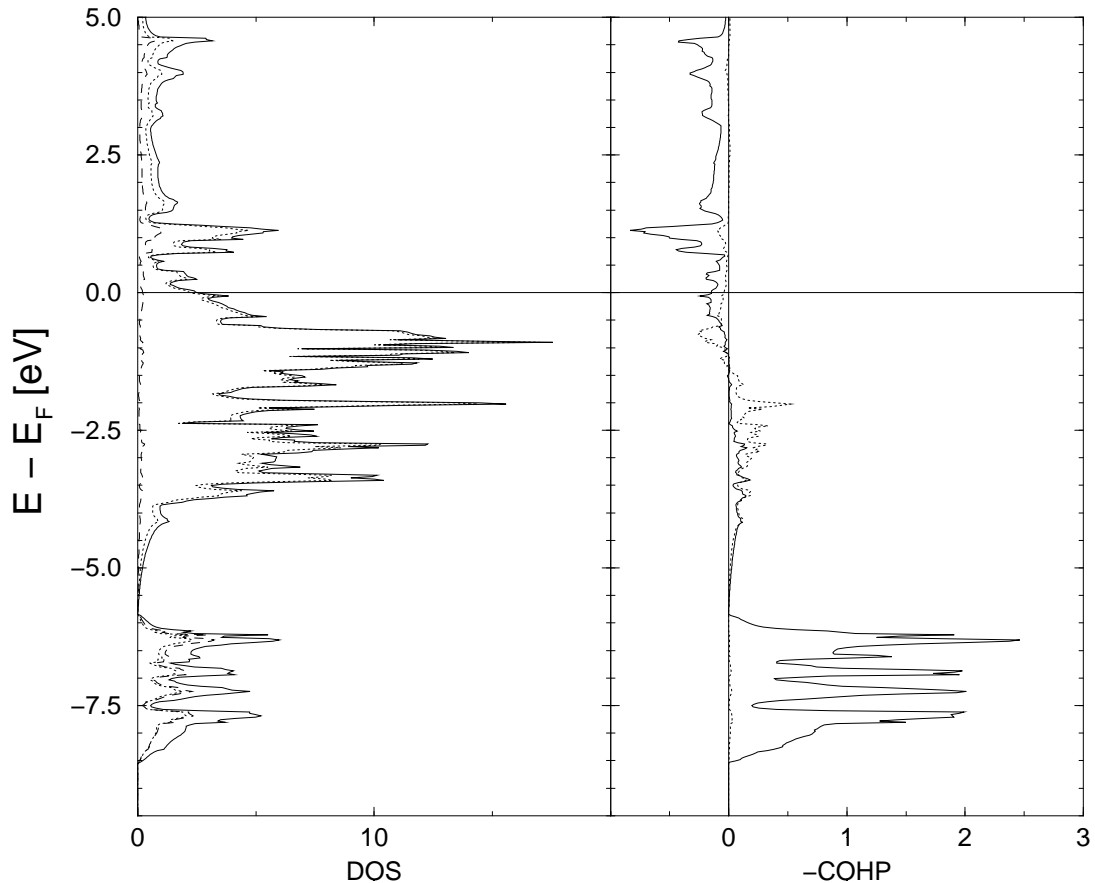


Abb. 4.14: Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von ε -Fe₃N

Für alle überprüften Strukturen können die teilweise besetzten Teile der gesamten Zustandsdichte in drei Bereiche unterteilt werden. Beginnend bei den niedrigsten

Abb. 4.15: Zustandsdichte und $-COHP$ von hexagonalem Ni_3N

Energien gibt es ein scharfes und wenig hybridisiertes Band bei einer Energie von $-17,0$ eV mit Hauptbeitrag von N-2s. Dieses entspricht zwei Elektronen. Das entsprechende Intervall ist in den Abbildungen nicht dargestellt.

Im Intervall von $-9,0$ bis $-5,0$ eV zeigt die Zustandsdichte ein stärker dispergiertes Band, dessen Anteile fast gleichmäßig von N-2p und M-3d stammen und das sechs Elektronen entspricht. Oberhalb $-5,0$ eV folgt ein ausgedehntes Band, das im wesentlichen durch M-3d und Beimischungen von M-4s und M-4p geprägt ist. Innerhalb dieses Bereichs ist die Fermi-Energie lokalisiert. Es gibt nur wenige Beiträge von Orbitalen des Stickstoffs zu diesem Band.

Für Cu_3N und Ni_3N , sowohl in der hexagonalen ϵ - Fe_3N - als auch in der kubischen anti- ReO_3 -Struktur, resultierten nicht magnetische Grundzustände (Abb. 4.15, 4.16, 4.17, 4.18). Dies stimmt mit den Ergebnissen von Magnetismusmessungen überein [JUZA1939, HUEN1999]. Der Unterschied in der Gesamtenergie zwischen den he-

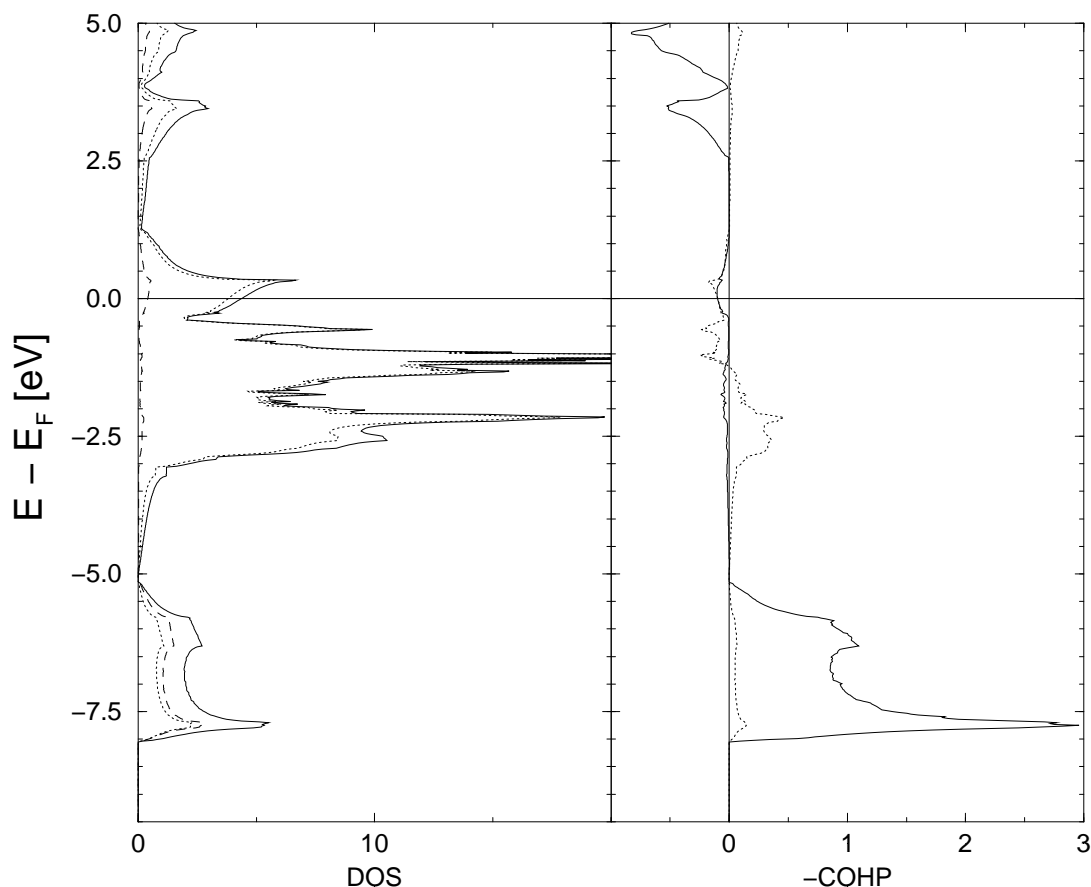


Abb. 4.16: Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von kubischem Ni_3N

xagonalen und kubischen Strukturtypen weist einen Betrag von 0,7 eV zu Gunsten der hexagonalen Ni_3N - und 1,36 eV für die kubische Cu_3N -Struktur auf, was in Einklang zu den experimentell gefundenen Strukturen steht.

Die Zustandsdichten von Cu_3N und Ni_3N zeigen auch die Änderung von einem Halbleiter zu einem Metall, was auch der experimentellen Situation entspricht [JUZA1956]. Ein Cu_3N mit $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ -Strukturtyp sollte jedoch ein Metall sein. Für kubisches Cu_3N wird eine Bandlücke von 1 eV gefunden. Dies stimmt gut mit einem Wert von 0,9 eV überein, der aus LCAO-Rechnungen gewonnen wurde, unterscheidet sich aber von den Ergebnissen der FLAPW-Rechnungen [HAHN1996] dagegen stark, bei denen ein Wert von 0,23 eV resultierte. Ein ähnliches Verhältnis zwischen dem Ergebnis einer LMTO- und einer FLAPW-Rechnung wurde bei den Rechnungen an einem Hauptgruppen-Nitrid (Kap. 6.3.4, S. 134) beobachtet. Die Größe des Bandabstandes aus experimentellen Messungen wird jedoch auf 1,75 eV geschätzt.

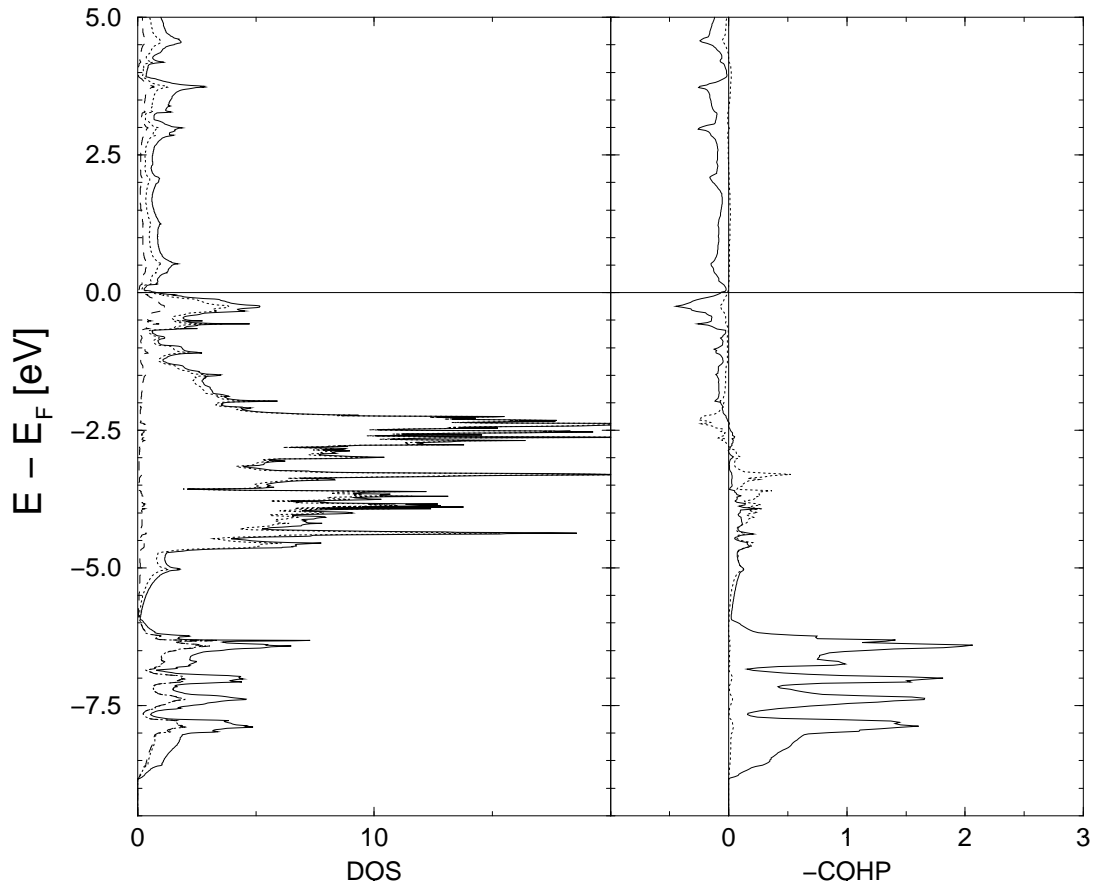


Abb. 4.17: Zustandsdichte und $-COHP$ von hexagonalem Cu_3N

Die anti- ReO_3 -Struktur von Cu_3N zeigt schmalere Metall d-Bänder als die hcp-Struktur von Ni_3N . Die Bänder von Cu_3N sind stärker lokalisiert als in Ni_3N . Ausserdem wird die Präferenz von Cu(I) für eine lineare Koordination der Liganden besser durch die anti- ReO_3 -Struktur zum Ausdruck gebracht.

Mit einer Verminderung der Ordnungszahl, ausgehend von Ni_3N , bewegt sich die Fermi-Energie in Richtung zu den unterem Niveau innerhalb des M-3d-Bandes. Während die Zustandsdichte, in Übereinstimmung mit dem Stoner-Wohlfahrt-Modell für Ferromagnetismus [JAEG1996], stark zunimmt, wird ebenfalls die Spinpolarisation bevorzugt. Daher resultieren für Mn_3N , Fe_3N und Co_3N magnetische Grundzustände. Die Polarisation beeinflusst hauptsächlich die M-3d-Zustände, während das Band, das aus den N-2p und M-3d-Zuständen besteht, kaum aufgespalten ist (Abb. 4.14). Die errechneten magnetischen Momente für die magnetischen Verbindungen sind in Tabelle 4.7 (S. 91) angegeben.

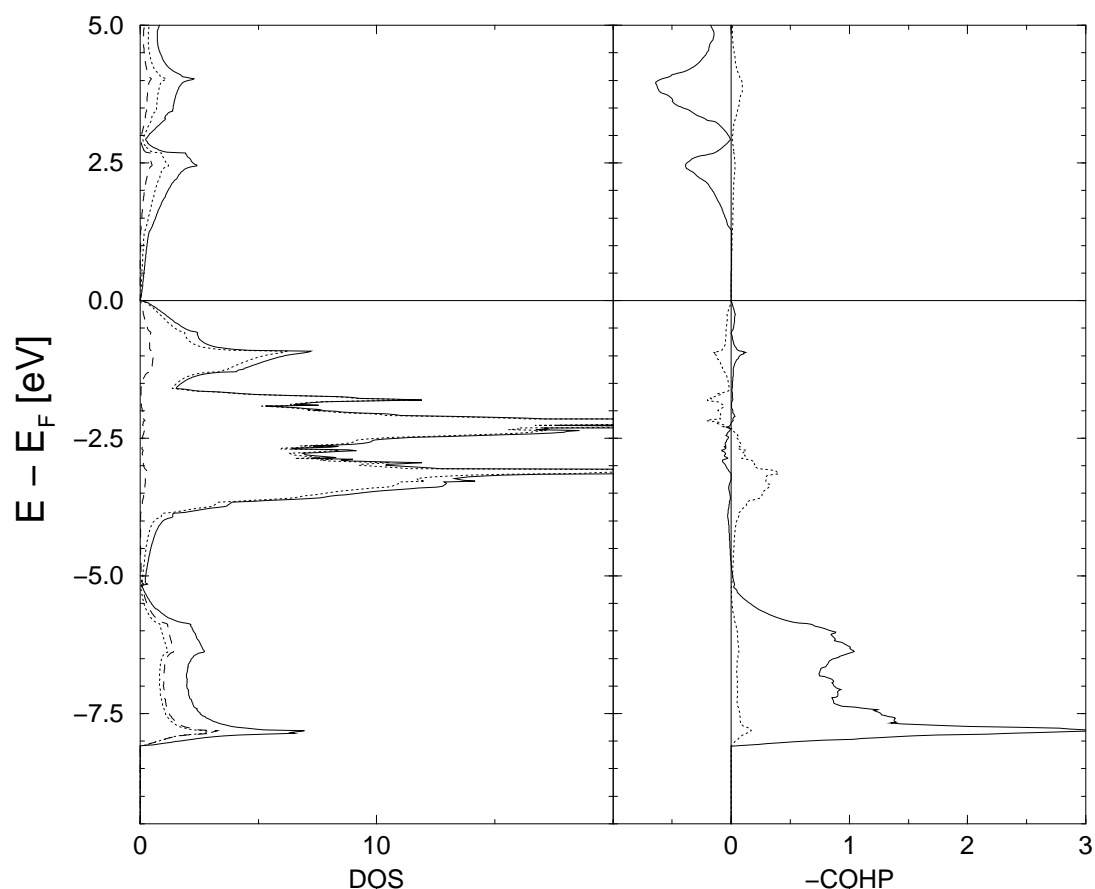


Abb. 4.18: Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von kubischem Cu_3N

Für $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ sind experimentelle Daten vorhanden und stimmen mit dem berechneten Wert von $1,97 \mu_B$ überein [LEIN1999A, WRIE1987]. Ausserdem ergeben andere Bandstruktur-Rechnungen ähnliche Werte [SAKU1991A, MATA1992A, SIFK1999A, SIFK1999B]. Die magnetischen Momente, die bei niedrigen Temperaturen für das antiferromagnetische „ ε -Typ“ $\text{Mn}_3\text{N}_{1,29}$ gefunden werden ($1,7 \mu_B$ [NASR1977B]), sind ein wenig größer als die für Mn_3N berechneten. Für „ ε -artiges“ Kobaltnitrid liegen keine gemessenen Momente vor. Das Maximum des magnetischen Moments wird für $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ gefunden, in dem das Band der Majoritätskomponente des Spins vollständig und das Band der Minoritätskomponente zur Hälfte gefüllt ist.

Während in Mn_3N das Majoritätsband unbesetzt ist, ist in Co_3N das Minoritätsband mehr als in $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ aufgefüllt. Eine ähnliche Situation ist von den reinen 3d-Metallen und von ihren Legierungen bekannt, für die die Momente in der sogenannten Slater-Pauling-Friedel-Kurve [JAEG1996] mit einem Maximum zwischen Fe und Co auf-

| Verbindung | Berechnetes magn. Moment [μ_B] |
|-------------------|--------------------------------------|
| Mn ₃ N | 1,50 |
| Fe ₃ N | 1,97 |
| Co ₃ N | 0,91 |
| Ni ₃ N | 0,00 |

Tabelle 4.7: Berechnete magnetische Momente für M₃N

getragen werden können. Ein weiterer Einblick in die Strukturveränderungen der Nitride können durch Analyse der COHP erhalten werden. Diese werden separat für M-M und M-N-Wechselwirkungen berechnet. Die N-N-Wechselwirkungen besitzen die jeweils schwächsten Beiträge und sollen hier nicht diskutiert werden. Das Intervall mit den M-3d- und N-2p-Anteilen ist für die M-N-Bindung verantwortlich. Der M-3d-Bereich zeigt Metall-Metall-Bindungen und antibindende Beiträge bei niedrigeren und höheren Energien. Dieses Verhalten zeigt, dass sowohl M-M- als auch M-N-Wechselwirkungen für die chemische Bindung dieser Verbindungen wichtig sind.

In den COHP-Kurven ergeben sich keine drastischen Änderungen des Charakters der einzelnen Bänder, wenn der Strukturtyp für Cu₃N und Ni₃N geändert wird. Die Metall-Metall-Bindungen für Cu₃N sind in Übereinstimmung mit besetzten antibindenden Zuständen des Bandes M-3d am schwächsten. Dieses bestärkt wieder die Präferenz der anti-ReO₃-Struktur für Cu₃N. Eine höhere Anzahl von kurzen Cu-Cu-Bindungen im ϵ -Fe₃N-Strukturtyp führt nicht zu einem Gewinn.

Wenn die Ordnungszahl beim Übergang von Cu₃N zu Ni₃N verringert wird, wird die Besetzung der stark antibindende Zustände des M-3d-Bandes vermindert, und die gesamte Metall-Metall-Bindung wird stärker. Dieses macht sich in der Strukturänderung zur hcp-Packung der Metall-Atome in Ni₃N bemerkbar. Geht man dann von Ni über Co und Fe zu Mn, so werden die antibindenden M-M-Beiträge verringert und die M-M-Wechselwirkung sogar verstärkt.

4.9 TB-LMTO-ASA-Rechnungen an Eisenoxiden

Die Eisenoxide Hämatit (α -Fe₂O₃) und Magnetit (Fe₃O₄) waren bereits Gegenstand einiger Bandstruktur-Rechnungen. Allerdings gibt es noch keine vergleichenden Arbeiten, die auch Maghämīt (γ -Fe₂O₃) mit einbeziehen. Aus diesem Grunde wurden folgende Rechnungen durchgeführt.

4.9.1 Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Über Hämatit existieren Arbeiten von Armelao [ARME1995], Catti [CATT1995], Sandratskii [SAND1996] und Punkkinen [PUNK1999].

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Rechnung mit den von Sawada [SAWA1994B] röntgenographisch bestimmten Daten (INIT-Datei S. 149). Es wurden 4 Leerkugeln benötigt, um eine vollständige Raumerfüllung der Elementarzelle zu erhalten. Die Anzahl der irreduziblen k -Punkte betrug 1313 für die Zustandsdichte und 868 für die COHP's.

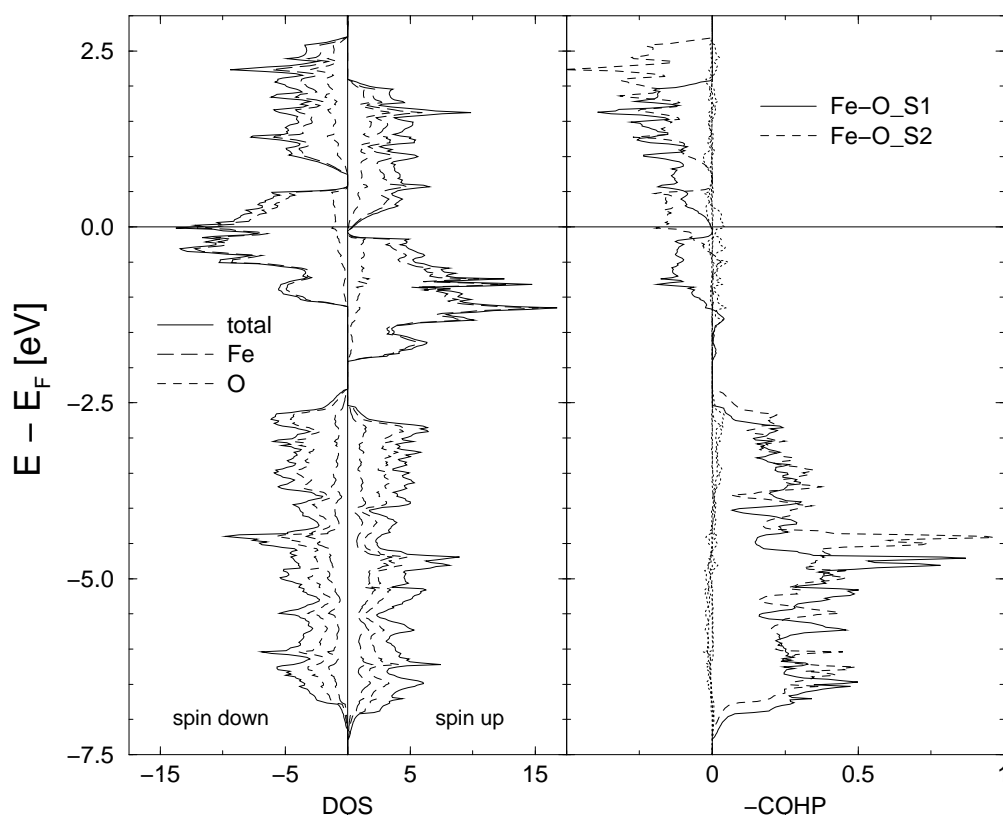


Abb. 4.19: Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

In Abb. 4.19 sind die Zustandsdichten (DOS) und COHP's gezeigt. Der Wert für die Bandlücke fällt gegenüber dem experimentell bestimmten Wert zu niedrig aus [SAND1996]. Dieses Verhalten ist für Methoden, die auf *lokaler Spindichtenäherung* (LSDA) basieren, normal.

Die Zustandsdichte ist durch eine Hybridisierung der Fe-3d- und O-2p-Zustände gekennzeichnet. Hierbei überwiegt für die Majoritätskomponente des Spins im Bereich von $-7,3$ bis $-2,5$ eV der O-2p-Anteil, während im Intervall von $-1,9$ eV bis zur Fermi-Energie der wesentliche Beitrag vom Fe-3d-Zustand herrührt. Verantwortlich für die Magnetisierung der Verbindung ergeben sich die Werte $-7,2$ bis $-2,3$ eV für die Minoritätskomponente (überwiegend O-2p) und $-1,1$ eV bis zur Fermi-Kante (überwiegend Fe-3d).

Diese Hybridisierung lässt sich auch aus den COHP's ablesen. Die stärksten Bindungswechselwirkungen in α -Fe₂O₃ bestehen zwischen Eisen und Sauerstoff. Die restlichen Bindungswechselwirkungen sind untergeordneter Natur und wurden deshalb gepunktet dargestellt und nicht beschriftet.

Dieses Resultat stimmt mit den Ergebnissen von Sandratskii und Punkkinen überein und widerspricht dem Resultat von Catti. Dieser Unterschied dürfte darauf zurückzuführen sein, dass Catti die *ab initio periodic unrestricted Hartree-Fock*-Methode (UHF) verwendete.

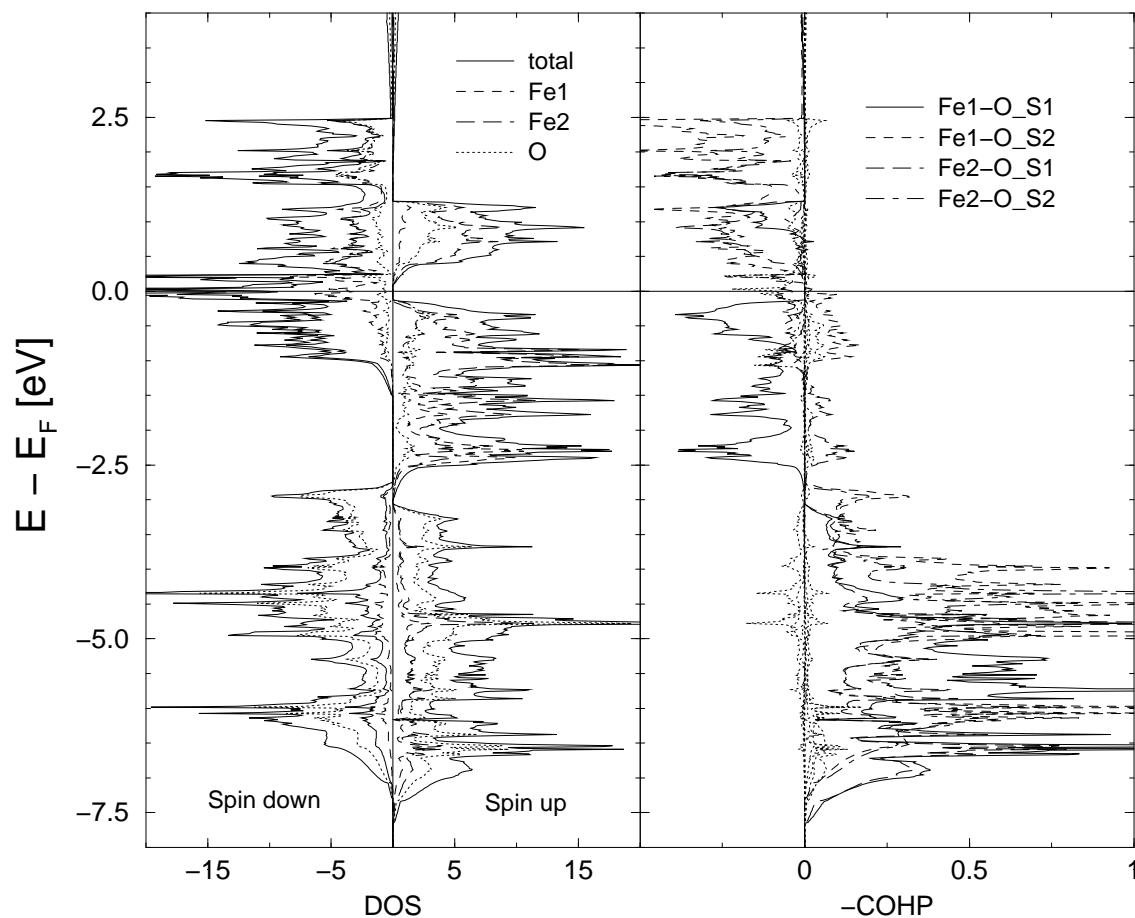
4.9.2 Magnetit (Fe₃O₄)

Erste Bandstruktur-Rechnungen an Magnetit wurden bereits 1984 von Yanase durchgeführt [YANA1984]. Des Weiteren sind die Arbeiten von Zhang [ZHAN1991] und Penicaud [PENI1992] zu erwähnen, die beide Ende 1991 bzw. Anfang 1992 veröffentlicht wurden.

Unter Verwendung der kristallographischen Daten von Neill [NEIL1994], (INIT-Datei S. 149), wurde durch 3 Leerkugeln eine vollständige Raumerfüllung der Elementarzelle erzielt. Hierbei muss beachtet werden, dass bei den in der Literatur beschriebenen Proben oft ein geringer Eisen-Unterschuss, selten ein -überschuss, vorliegt, so dass die Daten für Magnetit geringfügig differieren. Dies trifft vor allem auf Proben natürlichen Ursprungs zu, die meist noch geringfügige Verunreinigungen aufweisen [OKUD1996].

Die Rechnung erfolgte mit 1240 irreduziblen k -Punkten für die Zustandsdichte und 2052 für die COHP's. Die Zustandsdichten (DOS) und COHP's sind in Abb. 4.20 dargestellt. Die bereits bei Hämatit erwähnte Bandlücken-Problematik tritt auch hier wieder zu Tage.

Die Bänder des O-2s-Zustands, in der Abbildung nicht dargestellt, befinden sich im Bereich von $-16,0$ bis $-14,5$ eV. Die Hybridisierung der Fe-3d- und O-2p-Zustände ist stark ausgeprägt, so dass die signifikantesten COHP's aus den Fe1-O- und Fe2-

Abb. 4.20: Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von Fe_3O_4

O-Bindungen herrühren. Der interessante Aspekt der gesamten Bandstruktur besteht in dem unterschiedlichen Aussehen der Zustandsdichten für die Majoritäts- (Spin up) und Minoritätskomponente (Spin down) des Spins. Während für Spin up eine Bandlücke von einem halben Elektronenvolt an der Fermi-Kante gefunden wird, ist bei den Spin down-Zuständen keine vorhanden. Mit anderen Worten, die Rechnung liefert zum einen das Ergebnis Halbleiter (Spin up), zum anderen Metall (Spin down).

4.9.3 Maghämīt ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Interessanterweise erwies sich als schwierig, Einträge über $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in gängigen kristallographischen Datenbanken zu finden. Auch mit den schließlich lokalisierten Daten von Greaves [GREA1983] gelang es nicht, Ergebnisse zu erhalten. Da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ eine Defekt-Struktur besitzt, muss eine große Zahl von Leerkugeln (20

Stück) eingefügt werden. Dies führte im Verlauf der Rechnung zu Problemen im LMTO-Programm, die eine Berechnung der Bandstruktur unmöglich machten. Da die kristallographischen Daten die einzigen Startparameter sind, die bei einer TB-LMTO-ASA-Rechnung vorgegeben werden, dürfte hier die Fehlerursache liegen. Dass mit falschen Werten keine vernünftigen Resultate erzielt werden können, konnte bei Fe₂P (Kap. 6.2.1.2, S. 121) beobachtet werden.

4.10 Diskussion

Die *in situ*-Hochtemperatur-⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie ist bei der Untersuchung von Eisennitriden am effizientesten, wenn es sich bei den Proben um Eisennitride bekannter Zusammensetzung handelt. Bei solchen Verbindungen ist es möglich, Phasenumwandlungen zu studieren, wie dies bei den Untersuchungen im γ'/ε -Phasen-Grenzbereich gezeigt worden ist (Kap. 4.1.3).

Im Gegensatz hierzu ist die Interpretation der durch Nitridierung von α -Eisen mit Ammoniak gewonnenen *in situ*-Mössbauer-Spektren schwierig. Dies liegt daran, dass die Mössbauer-Spektroskopie eine langsame Methode ist, d.h. für aussagekräftige Mössbauer-Spektren werden Messzeiten von mindestens einem halben Tag benötigt. Dadurch ergeben sich die Spektren durch Superposition vieler Momentaufnahmen, die letztendlich nur zu der Aussage führen, dass z.B. α -Fe neben nicht näher bestimmbar Eisennitriden vorliegt.

Mit Hilfe von Foner-magnetometrischen Messungen wurde der ε/ζ -Grenzbereich untersucht. Hierbei handelt es sich um einen Bereich im Fe/N-Phasendiagramm, bei dem Raumtemperatur-⁵⁷Fe-Mössbauer-Messungen keine aussagekräftigen Resultate liefern können. Die Foner-Magnetometrie stellt sich als eine sehr gute Ergänzung heraus. Mit dieser Methode war es möglich, zweiphasige Proben in einer Qualität zu charakterisieren, die der Röntgen-Diffraktometrie äquivalent ist.

Messmethoden wie Elektronenmikroskopie (TEM und PEEM) und Hochtemperatur-Leitfähigkeitsmessungen sind in der Lage, weitere Informationen über die Eisennitride zu liefern. Da diese Methode im eigenen Arbeitskreis nicht verfügbar sind, konnten wegen mangelnden Zugangs zu Geräten in zum Teil weit entfernten Labors keine systematischen Untersuchungen durchgeführt werden. Testexperimente verliefen aber vielversprechend.

TB-LMTO-ASA-Rechnungen wurden angewendet, um die elektronische Struktur der Nitride M_3N ($M = Mn$ bis Cu) zu berechnen. Die Resultate erklären die Strukturveränderung von dem anti- ReO_3 -Strukturtyp für den Halbleiter Cu_3N zu dem ε - Fe_3N -Strukturtyp für metallisches Ni_3N . Beim Übergang von Cu_3N zu Ni_3N wird die Struktur dichter gepackt. Dieses Verhalten kann auf eine stärkere metallische Bindung in Ni_3N zurückgeführt werden. Die Struktur von Ni_3N ist isotyp zu allen Nitriden mit sinkender Ordnungszahl bis Mn_3N . Der paramagnetische Zustand von Ni_3N konnte in der Rechnung bestätigt werden. Die aus spinpolarisierten Rechnungen für Co_3N , Fe_3N und Mn_3N erhaltenen Werte für das magnetische Moment weisen bei Fe_3N ein Maximum auf, wobei der Wert von $1,97 \mu_B$ gut mit experimentellen Daten übereinstimmt.

Die Resultate der Bandstruktur-Rechnungen an Hämatit und Magnetit stehen in Einklang mit bisherigen Ergebnissen. TB-LMTO-ASA-Rechnungen an Maghämüt konnten nicht mit Erfolg durchgeführt werden.

Kapitel 5

Messungen an Lithium-Nitridoferraten

5.1 ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen

Nach dem es mit der in der Kap. 2.2.1 beschriebenen Methode gelungen war, 20 mg Lithium-Nitridoferrat $\text{Li}[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$, $x = 0,21(7)$ zu synthetisieren, wurden ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen durchgeführt. Um eine Hydrolyse der Probe zu verhindern, wurden die Mössbauer-Absorber mit einer Teflonfolie abgedichtet. Damit war es möglich, die Probe zersetzungsfrei zu messen.

Die Auswertung der Mössbauer-Spektren von $\text{Li}[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$, $x = 0,21(7)$, im Temperaturbereich von 4,2 bis 300 K (Abb. 5.1), zeigt eine magnetische Ordnung unterhalb von $T = 65$ K. Oberhalb dieser Temperatur ist eine Asymmetrie des Quadrupoldubletts zu beobachten, die auch noch bei Raumtemperatur vorhanden ist. Die Anpassung ergibt für das Quadrupoldublett die Werte $\delta = -0,133$ mm/s, bezogen auf α -Eisen und $\Delta E_Q = 2,61$ mm/s.

Für die Messung bei $T = 4,2$ K (Abb. 5.2) werden durch Anpassung die in Tabelle 5.1 aufgelisteten Parameter erhalten.

| Spezies | H_i [kG] | δ [mm/s] | ΔE_Q [mm/s] | Anteil [%] |
|---------|------------|-----------------|---------------------|------------|
| A | 694(3) | -0,119(3) | -2,61(1) | 0,198(6) |
| B | 660(4) | -0,107(4) | -2,56(1) | 0,378(11) |
| C | 575(15) | -0,07(2) | -2,60(1) | 0,150(5) |

Tabelle 5.1: Mössbauer-Parameter von $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$, $x = 0,21(7)$

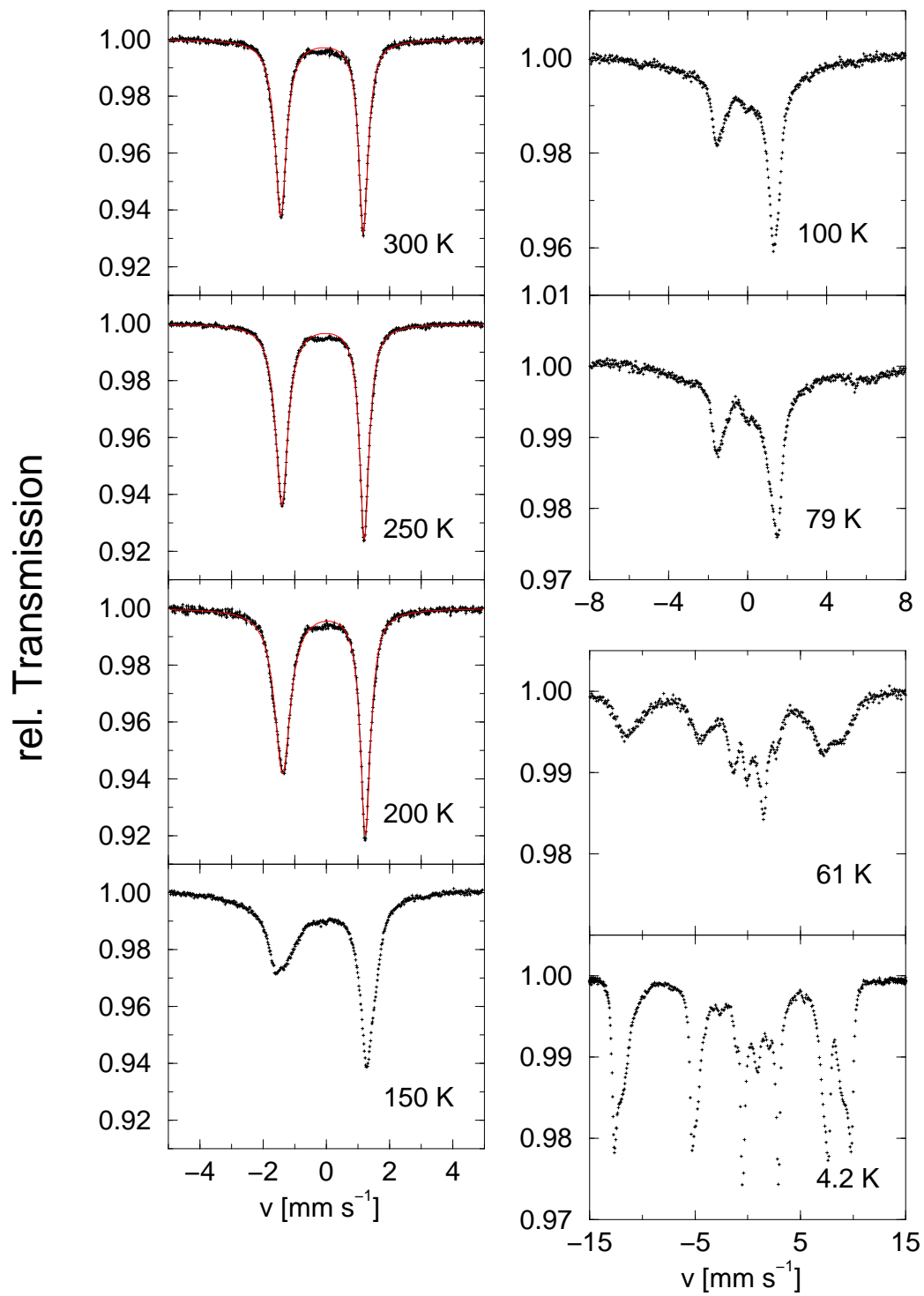


Abb. 5.1: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$, $x = 0,21(7)$,

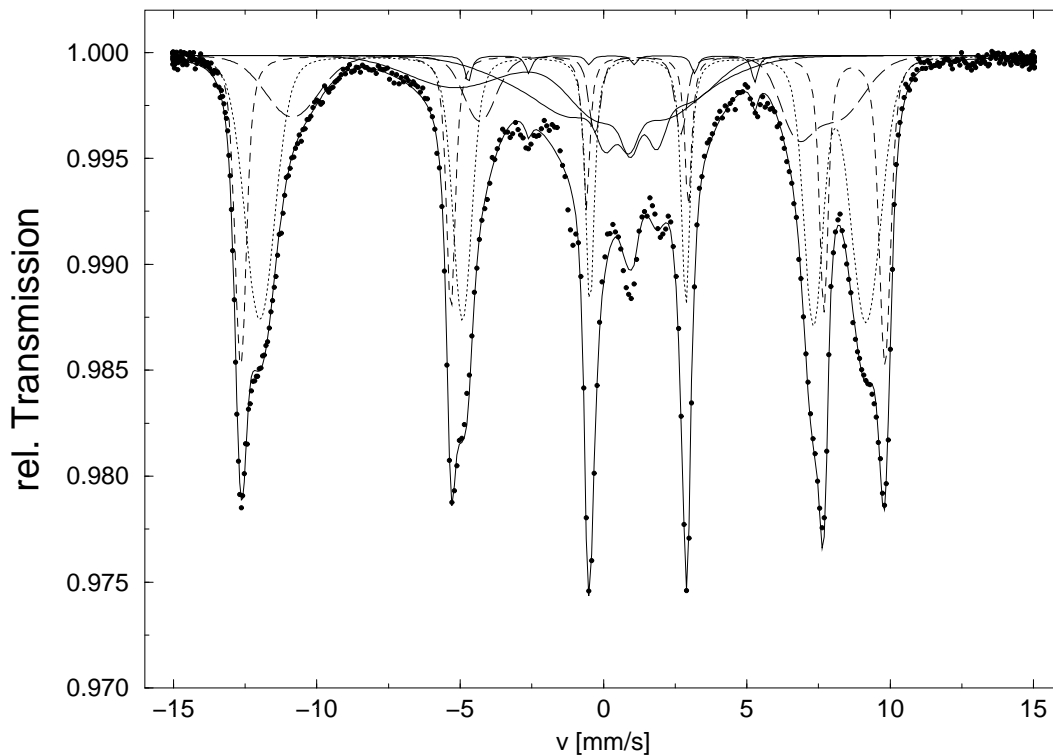


Abb. 5.2: Mössbauer-Spektrum von $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$, $x = 0,21(7)$, $T = 4,2\text{ K}$

Hierbei stehen die Indizes A, B und C für die 3 Spezies mit den größten Magnetfeldern. Die verbleibenden Beiträge im mittleren Teil des Spektrums, mit einem Anteil von ca. 25 % der Resonanzfläche, stammen von Spezies, deren Linien auf Grund von Relaxation stark verbreitert sind. Wegen dieses hohen Anteils kann dieser Effekt nicht aus einer Verunreinigung der Probe resultieren, die ansonsten bereits im Raumtemperatur-Mössbauer-Spektrum erkennbar sein müsste, was aber nicht der Fall ist. Da es in der Verbindung $\text{Li}[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$, $x = 0,21(7)$, nur eine einzige kristallographische Position für das Eisen gibt, kann das Auftreten mehrerer Spezies nur mit Hilfe statistischer Überlegungen begründet werden. Ein Eisen-Atom ist von sechs weiteren Positionen umgeben, auf denen sich entweder Lithium- oder Eisen-Kationen befinden. Die Magnetfelder H_A , H_B und H_C können den Eisen-Atomen, die von keinem (H_A), einem (H_B) und zwei Eisen-Kationen (H_C) umgeben sind, zugeordnet werden. Eisen-Plätze, die von einer größeren Anzahl von Eisen-Kationen umgeben sind, tragen zu den Intensitäten bei, die sich in der Mitte des Spektrums befinden. Zur Bestätigung dieser Überlegungen wurde eine mathematische Herleitung mit Hilfe der

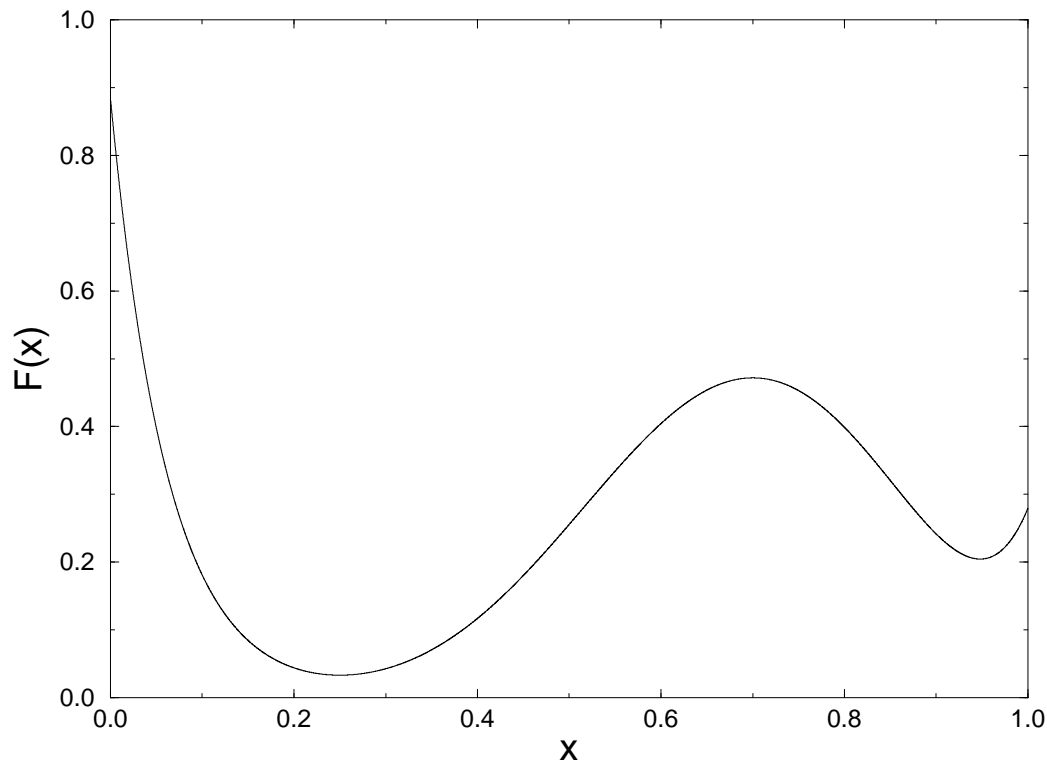


Abb. 5.3: Verlauf der berechneten Verteilungsfunktion (Formel 5.2) als Funktion der Eisen-Konzentration x in $\text{Li}[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$

Wahrscheinlichkeitsrechnung durchgeführt. Für die Wahrscheinlichkeit, n Lithium-Atome in den sechs Nachbarpositionen der (001)-Ebene zu finden, gilt:

$$W_n = 6! [n!(6-n)!]^{-1} (1-x)^n x^{6-n} \quad (5.1)$$

Um konkrete Werte mit dieser Formel berechnen zu können, werden die Massenanteile w der unterschiedlichen Möglichkeiten benötigt. Diese Anteile wurden unter Annahme gleicher Debye-Waller-Faktoren (S. 34) aus Tab. 5.1 entnommen. In Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Abb. 5.2) wurde als weitere Vereinfachung nur zwischen den Spezies A, B, C und dem „Rest“ unterschieden. Daraus ergab sich folgende Formel:

$$F(x) = [(1-x)^6 - 0,198]^2 + [6x(1-x)^5 - 0,378]^2 + [15x^2(1-x)^4 - 0,150]^2 + [20x^3(1-x)^3 + 15x^4(1-x)^2 + 6x^5(1-x) - 0,274]^2 \quad (5.2)$$

Das Minimum der Funktion $F(x)$ entspricht dem Substitutionsparameter x der Verbindung $\text{Li}[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$. Da dieser Wert nicht mehr analytisch bestimmbar ist, wurde er mit Hilfe eines Näherungsverfahrens gelöst. Als Minimum wurde der Wert $x = 0,25$ erhalten (Abb. 5.3). Dieser Wert stimmt gut mit dem aus Röntgen-diffraktometrischen Messungen gewonnenen Substitutionsparameter von $x = 0,21(7)$ überein.

5.2 Magnetische Messungen

Diese Messungen wurden von Dr. W. Schnelle (MPI Chemische Physik fester Stoffe, Dresden) mit einem SQUID-Magnetometer des Typs MPMS-XL-7, Quantum Design, durchgeführt. Das Messgerät ermöglicht externe Felder im Bereich von 100 G bis 70 kG.

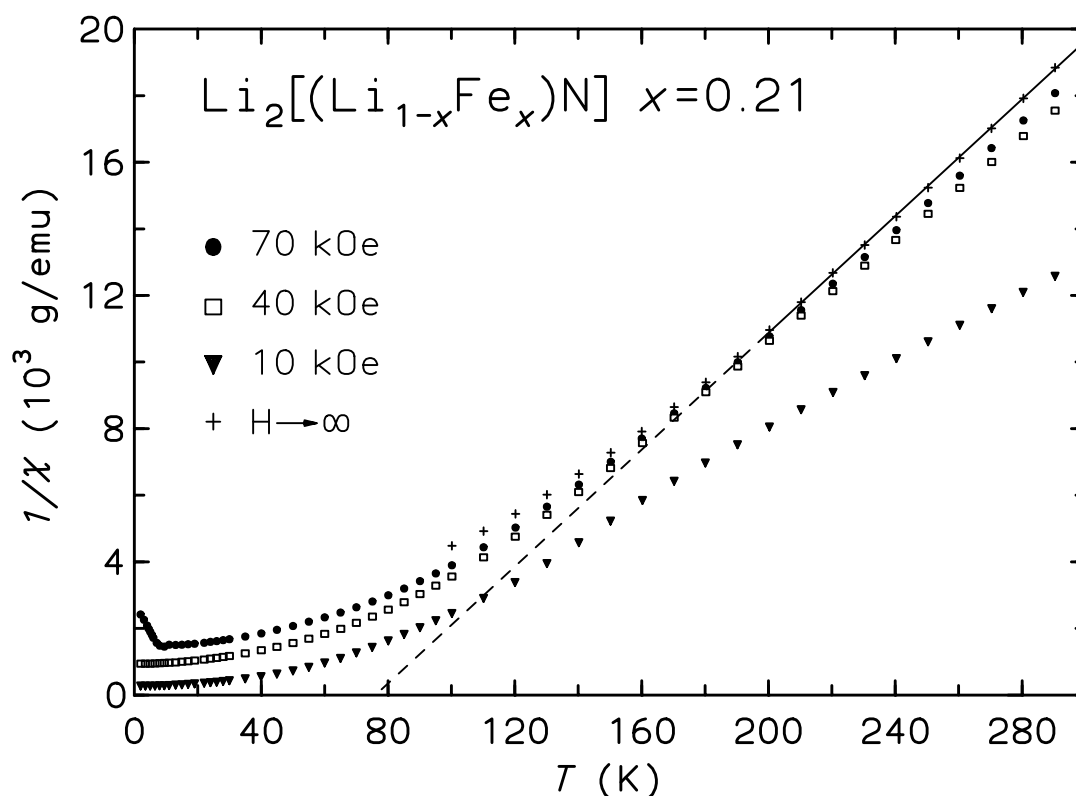


Abb. 5.4: $1/\chi$ in Abhängigkeit von T bei verschiedenen Feldern

Abb. 5.4 zeigt die inverse Suszeptibilität $1/\chi$ in Abhängigkeit von der Temperatur T bei verschiedenen Feldern. Hierbei ist zu beachten, dass eine Eisen-Verunreinigung

mit einem Massenanteil von ca. $w(\text{Fe}) = 0,07\%$ vorliegt. Dies ist an den großen Unterschieden bei der Suszeptibilität für verschiedene Felder bei höheren Temperaturen festzustellen.

Werden die Daten der $H = 70\text{ kG}$ -Messung mit Hilfe der Honda-Owen-Extrapolation [HOND1910, OWEN1912] korrigiert, so können die Werte oberhalb von $T = 200\text{ K}$ mit dem Curie-Weiss-Gesetz, $\chi(T) = \frac{C}{T-\Theta}$, angepasst werden. Die so bestimmte Curie-Weiss-Temperatur beträgt $\Theta = 76\text{ K}$, aus C folgt $\mu_B = 4,2\ \mu_B/\text{Fe-Atom}$. Dieser Wert ist kleiner als die Werte für high-spin Fe(II) in O_h -Symmetrie, von $\mu_B = 5,10$ bis $5,70\ \mu_B/\text{Fe-Atom}$ [LAND1984], aber nahe dem Wertebereich, der für das high-spin d^7 -Fe(I)-Ion erwartet wird ($3,87\ \mu_B/\text{Fe-Atom}$). Für die Fe(I)-Verbindung $\text{K}_3[\text{FeO}_2]$ wurde ein magnetisches Moment von ($3,60\ \mu_B/\text{Fe-Atom}$) gefunden [BERN1983].

Die positive Curie-Weiss-Temperatur zeigt, dass die stärkste magnetische Wechselwirkung ferromagnetischer Natur ist. Die Suszeptibilität ist kleiner als der Wert, der sich aus der Anwendung des Curie-Weiss-Gesetzes ergibt, was ein Anzeichen für die Frustration des Eisen-Spins ist.

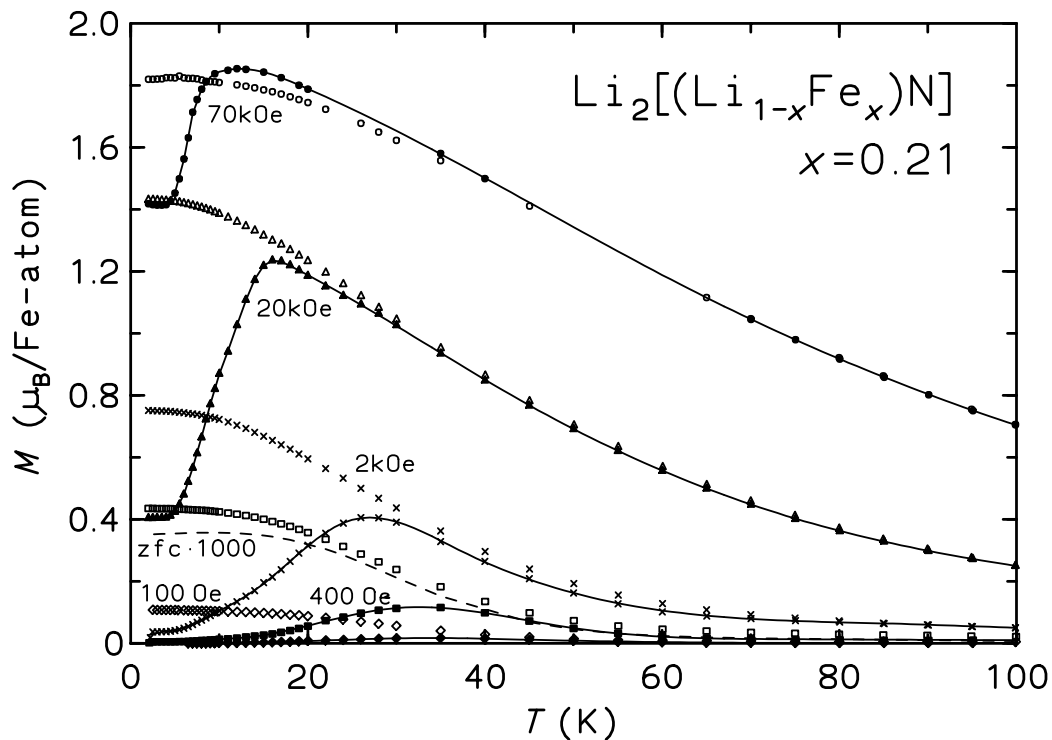


Abb. 5.5: Magnetisierung in Abhängigkeit von T bei verschiedenen Feldern

Aus der in Abb. 5.5 gezeigten Magnetisierung in Abhängigkeit von T bei verschiedenen Feldern, ist die Tendenz zur Erreichung der Sättigungsmagnetisierung zu erkennen. Der maximale Wert, der für die $H = 70$ kG-Messung erhalten wird, beträgt $1,85 \mu_B/\text{Fe-Atom}$ und ist damit beträchtlich kleiner als die $M_{sat} = 3 \mu_B$, die für ein $S = 3/2$ -Ion erwartet wird. Dieser Befund lässt vermuten, dass keine langreichweitigen ferromagnetischen Ordnungszustände in $\text{Li}[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$ vorliegen.

5.3 Berechnung des elektrischen Feldgradienten

Der elektrische Feldgradient (EFG) wird aus den experimentellen Daten berechnet und mit dem Ergebnis verglichen, das auch durch Bandstruktur-Rechnungen zugänglich ist, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird.

Für die Quadrupolaufspaltung gilt in erster Näherung:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} eQV_{zz} \quad (5.3)$$

Die Energie eines γ -Quants beträgt

$$\Delta E_Q = E_\gamma \frac{v}{c} \quad (5.4)$$

Durch Gleichsetzen von Gl. 5.3 und Gl. 5.4 wird Gleichung 5.5 erhalten

$$\frac{1}{2} eQV_{zz} = E_\gamma \frac{v}{c} \quad (5.5)$$

Die Relation zwischen V_{zz} und v wird durch Gleichung 5.6 ausgedrückt:

$$V_{zz} = \frac{2E_\gamma}{eQc} v \quad (5.6)$$

V_{zz} wird mit den nachfolgenden Werten berechnet, wobei eine Mössbauer-Geschwindigkeit von 1 mm/s einem Wert von $6 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ entspricht. Für die gemessene Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2,61 \text{ mm/s}$ wird ein Wert von $V_{zz} = 15,6 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ erhalten.

5.4 Bandstruktur-Rechnungen

5.4.1 FLAPW-Rechnungen

Da das verwendete TB-LMTO-ASA-Programm nicht die Möglichkeit bietet, elektrische Feldgradienten zu berechnen, wurden Rechnungen mit dem FLAPW-Programm

$$\begin{aligned}
 E_\gamma &= 14400 \cdot 1.6 \cdot 10^{19} \text{ J} \\
 e &= 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ As} \\
 Q_{Fe} &= 1.6 \cdot 10^{-29} \text{ m}^{-2} \quad [\text{DUFE1995}] \\
 c &= 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}
 \end{aligned}$$

Tabelle 5.2: Für die Berechnung von V_{zz} verwendete Konstanten

WIEN97 [BLAH1990] durchgeführt. Für die Rechnungen wurden die Austausch-Korrelations-Potentiale nach Perdew [PERD1996] am MPI Chemische Physik fester Stoffe in Dresden verwendet. Es wurden verschiedene Modelle mit verschiedenen Werten für den Substitutionsparameter x ausprobiert, um die Abhängigkeit der aus den Bandstruktur-Rechnungen resultierenden Ergebnisse von diesen Parametern zu studieren. Alle Rechnungen erfolgten mit den kristallographischen Daten, die für den Substitutionsparameter $x = 0,63$ bestimmt wurden.

In allen Modellen wurden spinpolarisierte lineare $\infty[-\text{Fe}-\text{N}-\text{Li}-\text{N}-]$ -Ketten betrachtet. Unter Annahme konstanter Vorzeichen und Werte für den EFG und einem konstanten Wert für den Spinüberschuss am Eisen lieferten alle Modelle das gleiche Ergebnis. Die Besetzung des Fe-4s-Zustandes ist sehr gering und alle Valenzelektronen des Eisens befinden sich im 3d-Zustand. Die Anzahl der ungepaarten Eisen-Elektronen beträgt 2,6. Im interstitiellen Bereich sind 0,2 polarisierte Elektronen anzutreffen. Der Beitrag des Stickstoffs ist mit 0,1 Elektronen marginal. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den magnetischen Daten, die drei ungepaarte Elektronen ergaben.

Bei der Berechnung des EFG, genauer gesagt von V_{zz} , wurde ein äußerst interessantes Ergebnis erzielt. Der berechnete Wert von $15,5 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ stimmt sehr gut mit dem Mössbauer-spektroskopisch gewonnenen Wert von $15,6 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ überein (S. 103). Hervorzuheben ist, dass neben dem Betrag auch das Vorzeichen richtig bestimmt wurde.

Die Berechnung der Hyperfeinfelder ergab bis jetzt noch nicht so gute Übereinstimmungen wie beim EFG. Es zeigte sich jedoch, dass die lokale Umgebung stark in die Werte für die Hyperfeinfelder eingeht.

5.4.2 TB-LMTO-ASA-Rechnungen

Mit Hilfe von TB-LMTO-ASA-Rechnungen wurden zwei stöchiometrische Li-Fe-N-Verbindungen untersucht, die im Phasendiagramm nicht weit von den obigen Ver-

bindungen liegen. Die betrachteten Verbindungen $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ und $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$ wurden von Gudat beschrieben [GUDA1990] und von Stahl [STAH1994] mit Hilfe der ASW-Methode (Kap. 3.1.1, S. 31) berechnet. Da ASW ebenso wie LMTO auf der KKR-Methode beruht, sollten gleiche Ergebnisse zu erwarten sein. Allerdings erwiesen sich nach eigenen Erfahrungen gerade spinpolarisierte Rechnungen als abhängig von der verwendeten Anzahl von irreduziblen k -Punkten, so dass eine Überprüfung der Ergebnisse sinnvoll erschien.

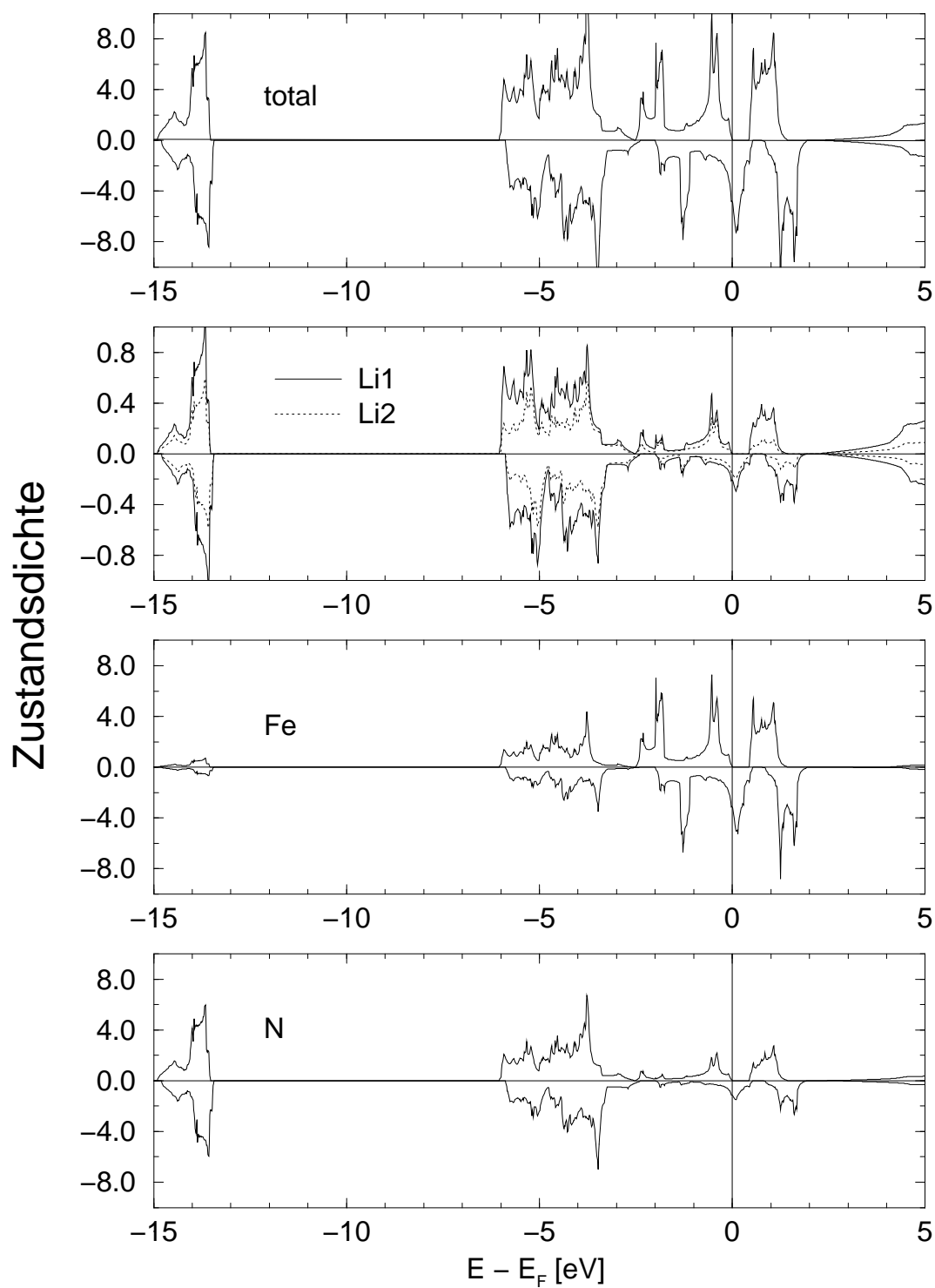
Bei den Rechnungen an $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ und $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$ muss berücksichtigt werden, dass Eisen nur eine teilweise besetzte 3d-Schale besitzt. Deshalb wurden im Rahmen der TB-LMTO-ASA-Methode spinpolarisierte Bandstruktur-Rechnungen durchgeführt. Die Zustandsdichten der Majoritäts- (Spin-up) und der Minoritätskomponente (Spin-down) sind im allgemeinen energetisch gegeneinander verschoben. Darüber hinaus tritt bei spinpolarisierten Rechnungen das Problem auf, dass experimentell bestimmte Bandlücken oft nur für eine Spinrichtung rechnerisch bestätigt werden können, während die zweite Spinrichtung metallisches Verhalten für die Verbindung zeigt (siehe Kap. 4.9, S. 91).

5.4.2.1 $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$

Die Rechnungen erfolgten mit den von Gudat beschriebenen kristallographischen Daten [GUDA1990] (INIT-Datei S. 149), einer Leerkugel zwecks vollständiger Raumerfüllung und 1166 irreduziblen k -Punkten für die Zustandsdichte.

In Abb. 5.6 ist die Zustandsdichte von $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ dargestellt. Entgegen der üblichen Vorgehensweise wurde zwecks besserer Vergleichbarkeit auch der Bereich zwischen $-15,0$ und $-10,0$ eV abgebildet. Im ersten Diagramm ist zu erkennen, dass für die Majoritätskomponente des Spins die vollständig besetzten Valenzzustände durch eine Bandlücke von etwa einem halben Elektronenvolt von den unbesetzten Leitungsbändern getrennt sind. Daraus folgt, dass $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ ein Halbleiter ist. Im zweiten Diagramm sind die Zustandsdichten der beiden kristallographisch nicht äquivalenten Lithium-Atome gezeigt. Hierbei ist zu beachten, dass die Skalierung der Zustandsdichten um den Faktor 10 vergrößert wurde. Es liegen keine grundlegenden Unterschiede in den partiellen Zustandsdichten der Lithium-Atome vor.

Die beiden verbleibenden Teile der Abb. 5.6 zeigen deutlich eine kovalente Bindung zwischen den Fe- und N-Atomen. Im Intervall von $-6,0$ eV bis zur Fermi-Kante besitzen beide Elemente gemeinsame Maxima. Dieses starke Mischen ist charakteristisch für kovalente Bindungen. Die wesentlichen Beiträge zu diesen Bindungen stammen von N-2p- und Fe-3d-Zuständen. Die 2s-Zustände des Stickstoffs, bei

Abb. 5.6: Zustandsdichte von Li_3FeN_2

–15,0 bis –13,5 eV, zeigen nur geringe Dispersion und liegen energetisch zu tief, um zu der Fe-N-Bindung erheblich beitragen zu können. Des weiteren sind nur geringe Beiträge der 4s- und 4p-Zustände von Eisen zur Gesamtzustandsdichte feststellbar.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die chemische Bindung in $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ durch kovalente Wechselwirkungen zwischen Fe und N gekennzeichnet ist. Ein Ladungstransfer vom Lithium zur Fe-N-Teilstruktur führt zu einer kationischen Teilstruktur aus $\text{Li}^{\delta+}$ -Ionen und einer anionischen Teilstruktur aus $[\text{FeN}]^{\delta-}$. Diese kann als $(\text{Li}_3)^{\delta+}[\text{Fe}_2\text{N}]^{\delta-}$ formuliert werden, wobei δ nahe bei 1 liegt.

5.4.2.2 $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$

Wie bei der Verbindung $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$, wurde auch die von Gudat bestimmte Kristallstruktur [GUDA1990] als Startwert herangezogen (INIT-Datei S. 150). Die spinpolarisierten Rechnungen erfolgten mit 5 Leerkugeln und 1684 irreduziblen k -Punkten für die Zustandsdichte. Das Ergebnis steht in Einklang mit dem nichtmagnetischen Verhalten von $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$ (Abb. 5.7).

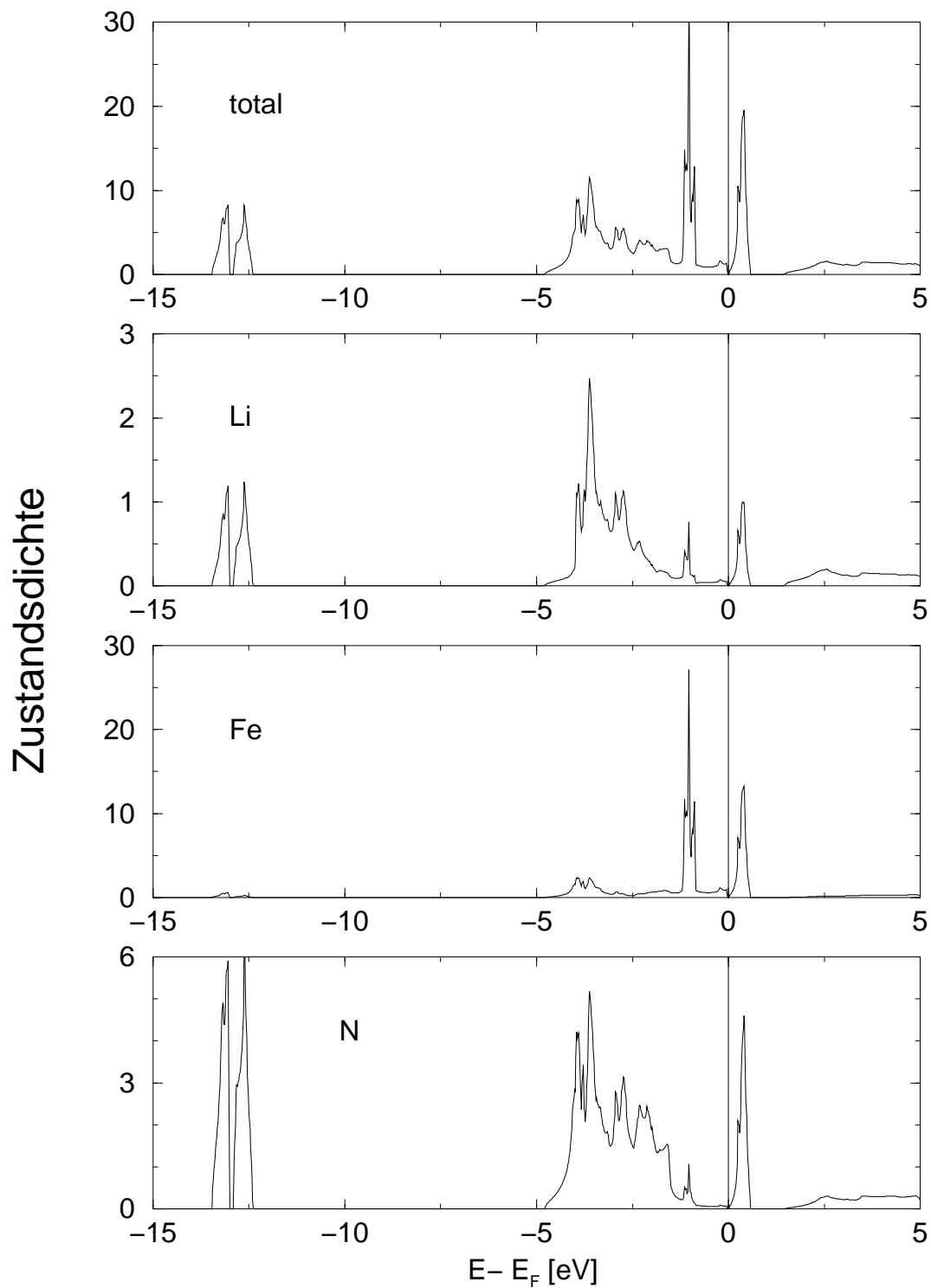
Das Aussehen der $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$ -Zustandsdichte ähnelt dem von $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$. Allerdings liegen die Zustände von $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$ um ca. ein Elektronenvolt zu höheren Energien verschoben. So befinden sich die sehr wenig dispergierten N-2p-Zustände im Intervall von –13,5 bis –13,0 eV, während die analogen Zustände von $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$ bei –15,0 bis –13,5 eV liegen.

Zwischen Eisen und Stickstoff liegen kovalente Bindungen vor, die zwischen –5,0 eV und der Fermi-Energie (E_F) lokalisiert sind. An der Fermi-Kante befindet sich ein Minimum in der Zustandsdichte. Es liegt jedoch keine Bandlücke vor.

Mit Lithium wird ebenfalls eine ionische Teilstruktur ausgebildet: $(\text{Li}_4)^{\delta+}[\text{FeN}_2]^{\delta-}$. Experimentelle Daten über die physikalischen Eigenschaften von Li_4FeN_2 konnten bis jetzt noch nicht bestimmt werden, da die Verbindung metastabil ist. Es konnte aber von Klatyk [KLAT2000] bei der Abbaureaktion von $\text{Li}[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$ nachgewiesen werden.

5.5 Diskussion

Mit Hilfe der Gleichungen 5.1 und 5.2 konnte gezeigt werden, dass die Substitution der Lithium-Atome durch Eisen statistisch geschieht. Das Mössbauer-Subspektrum mit dem höchsten zur Zeit bekannten Wert von 694 kG für eine Eisen-Spezies,

Abb. 5.7: Zustandsdichte von Li_4FeN_2

stammt von einem Eisen-Atom, das ausschließlich von Lithium-Atomen umgeben ist (Position A).

An Hand von *ab initio*-Bandstruktur-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass das Modell der linearen Ketten sehr gut die Realität beschreibt, was beispielsweise an der guten Übereinstimmung des berechneten Wertes für den elektrischen Feldgradienten von $15,5 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ gegenüber dem gemessenen Wert von $15,6 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ zu erkennen ist.

Ein Anteil von ca. 25 % der Eisen-Atome befindet sich in eisenreichen Clustern. Diese zeigen selbst bei der Temperatur von flüssigem Helium noch Relaxation. Daraus folgt, dass das große Hyperfeinfeld im wesentlichen ein lokaler Effekt ist, während für die Gesamtverbindung moderate magnetische Eigenschaften gefunden werden. Ein qualitativer Versuch, den Ursprung der ungewöhnlich großen Magnetfelder zu verstehen, basiert auf Ergebnissen der theoretischen Arbeiten von R. E. Watson und A. J. Freeman [WATS1961].

Diese Autoren haben die Magnetfelder am Kernort von Eisen mit Hilfe von Hartree-Fock-Rechnungen an Ionen und ungeladenen Atomen in magnetischen Materialien berechnet. Die Ergebnisse deuten daraufhin, dass in fast allen Fällen der dominierende Beitrag zum effektiven Magnetfeld die Folge der ins Kernfeld eintauchenden Elektronen Austauschpolarisation der Kernelektronen durch die Spindichte der ungepaarten äußeren Elektronen ist. Dieser Beitrag wird als Fermi-Kontaktbeitrag bezeichnet.

In Materialien, z.B. Übergangsmetall-Verbindungen, mit einem effektiven Spin ist die Austauschwechselwirkung für die beiden Spinrichtungen der s-Elektronen verschieden. Dies führt zu nicht vernachlässigbaren Spindichten der verschiedenen abgeschlossenen s-Schalen. Die Differenz $|\Psi^\uparrow(0)|^2 - |\Psi^\downarrow(0)|^2$ ist das Resultat der unterschiedlichen Fermi-Kontaktwechselwirkung für „spin up“ (\uparrow) und „spin down“ (\downarrow)-Elektronen. Für alle zur Gesamtspindichte χ beitragenden s-Schalen erhält man pro Elektron [ABRA1955]:

$$\chi = \frac{4\pi}{2S} \sum_{s\text{-Schalen}} |\Psi^\uparrow(0)|^2 - |\Psi^\downarrow(0)|^2 \quad (5.7)$$

Hierbei steht S für die Spinquantenzahl, und $2S$ bezeichnet die Anzahl der ungepaarten Elektronen. Die Spin-polarisierten χ -Werte werden in atomaren Einheiten (a.u.) angegeben. Das Fermi-Kontaktfeld $H_c = 2S \mu_0 \chi$ wird in der Einheit kG, unter Berücksichtigung des Umrechnungsfaktors $1 \text{ a.u.} = 42,1 \text{ kG}$, erhalten. Abragam et al. bestimmten dabei einen ungefähr konstanten χ -Wert von ca. -3 a.u. . Dies entspricht einem Magnetfeld von ca. $H_c = 125 \text{ kG}$ pro ungepaartem Elektron in zweiwertigen

3d-Ionen. Das negative Vorzeichen zeigt an, dass H_c antiparallel zum 3d-Spin ist. Watson und Freeman errechneten die einzelnen Beiträge ($1s\uparrow$, $1s\downarrow$, $2s\uparrow$, $2s\downarrow$, usw.) für χ und fanden heraus, dass das resultierende H_c aus einer Konkurrenz von Termen mit entgegengesetzten Spins entsteht.

Die berechneten Beiträge der Kontaktwechselwirkungen für χ bei Eisen(0) sind für 1s und 2s negativ, aber positiv für 3s und 4s. Der Grund hierfür ist, dass 1s- und 2s-Schalen innerhalb der 3d-Schale liegen. Die Majoritätskomponente der 1s- und 2s-Spins erzeugen einen Bereich mit negativer Spindichte in der Nähe des Kerns und ergeben einen negativen Beitrag zu H_c . Auf Grund der Überlappung der 3s- und 4s-Wellenfunktionen liegen diese weder exakt innerhalb noch außerhalb der 3d-Orbitale. Der innerhalb liegende Teil bewirkt einen negativen Beitrag zu χ und H_c , während der außerhalb liegende Teil einen positiven Beitrag bewirkt. Diese Effekte hängen stark von kleinen Änderungen in der Lage des 3d-Spins, relativ zu 3s und 4s, ab. Deshalb ist H_c sehr empfindlich gegenüber der Umgebung der Eisen-Atome. Im vorliegenden Fall, wo das ungewöhnlich große Hyperfeinfeld von 694 kG den Eisen-Atomen mit 6 Li-Atomen in der nächsten Umgebung zuzuordnen ist, bewirken die stark elektropositiven Li-Atome, dass nahezu alle Valenzelektronen am Eisen bleiben, was auch durch die Bandstruktur-Rechnungen bestätigt wird. Daher ist zu erwarten, dass der 3d-Spin sich weiter vom Kern entfernt, so dass die 3s-Elektronen innerhalb der 3d-Elektronen liegen und somit einen negativen Beitrag zu H_c bewirken dürften. Diese Überlegung steht in Einklang mit den Berechnungen von Watson und Freeman an den individuellen Beiträgen der 2s- und 3s-Zustände zu H_c als Funktion der Position der 3d-Zustände von Fe $3d^8$. Sie fanden, dass der normale positive Beitrag von 3s zu H_c das Vorzeichen wechseln kann, wenn ein gewisser Abstand des 3d-Maximums vom Kern überschritten wird. Mit diesem Formalismus ist es möglich, das gefundene Magnetfeld von 694 kG zu erklären.

Kapitel 6

Messungen und Rechnungen an gemischtvalenten Verbindungen

6.1 Europium-Verbindungen

Die Untersuchungen an Europium-Verbindungen des Typs EuMP fanden in Zusammenarbeit mit Dr. C. Felser und Dr. O. Lang (AK Prof. Dr. W. Tremel, Universität Mainz) statt.

Gemischtvalente Europium-Verbindungen des Typs EuMP ($M = \text{Ni}, \text{Pd}$) kristallisieren in Varianten des Ni_2In -Typs. In diesen hexagonalen Verbindungen bilden die Übergangsmetallatome mit dem Phosphor graphitartige Schichten, die in den γ - und β -Phasen der valenzinstabilen Verbindungen leicht gewellt sind.

Die Europium-Atome befinden sich zwischen den Schichten, die elektronischen Eigenschaften sind erwartungsgemäß anisotrop. In den Verbindungen mit $M = \text{Cu}, \text{Ag}$ oder Au ist Europium im gesamten untersuchten Temperaturbereich divalent, während in den Verbindungen mit Ni, Pd und Pt Phasenübergänge mit Valenzwechsel gefunden wurden. Zur Untersuchung der Europium-Valenz eignet sich die ^{151}Eu -Mössbauer-Spektroskopie besonders gut, da sie eine Unterscheidung zwischen statischen und dynamisch fluktuierenden Valenzzuständen ermöglicht, wie an einer Vielzahl von diversen Publikationen zu erkennen ist:

[MOER1988, COEY1990, REEH1990, RAFF1991, RAFF1993, FELS1995]

[MICH1995, UCHI1995A, UCHI1995B, FELS1997A, FELS1997B].

6.1.1 Eichung der $^{151}\text{Sm}_2\text{O}_3$ -Quelle

Eine seit 1977 im Arbeitskreis Prof. Gütlich verfügbare $^{151}\text{Sm}_2\text{O}_3$ -Quelle mit einer Aktivität von 300 mCi wurde hinsichtlich der Linienbreite überprüft. Als Eichsubstanz wurde Eu_2O_3 (99,999 %, Aldrich) verwendet. Die Oxide Eu_2O_3 und Sm_2O_3 besitzen neben mehreren Hochtemperatur-Modifikationen zwei stabile Raumtemperatur-Modifikationen. Die *B-Form* ist monoklin (Raumgruppe C2/m, Nr. 12), die *C-Form* dagegen kubisch (Raumgruppe I213, Nr. 199) [GMEL1974]. Durch die Wahl der Synthesebedingungen können sowohl die B- und als auch die C-Form phasenrein erhalten werden [GMEL1974].

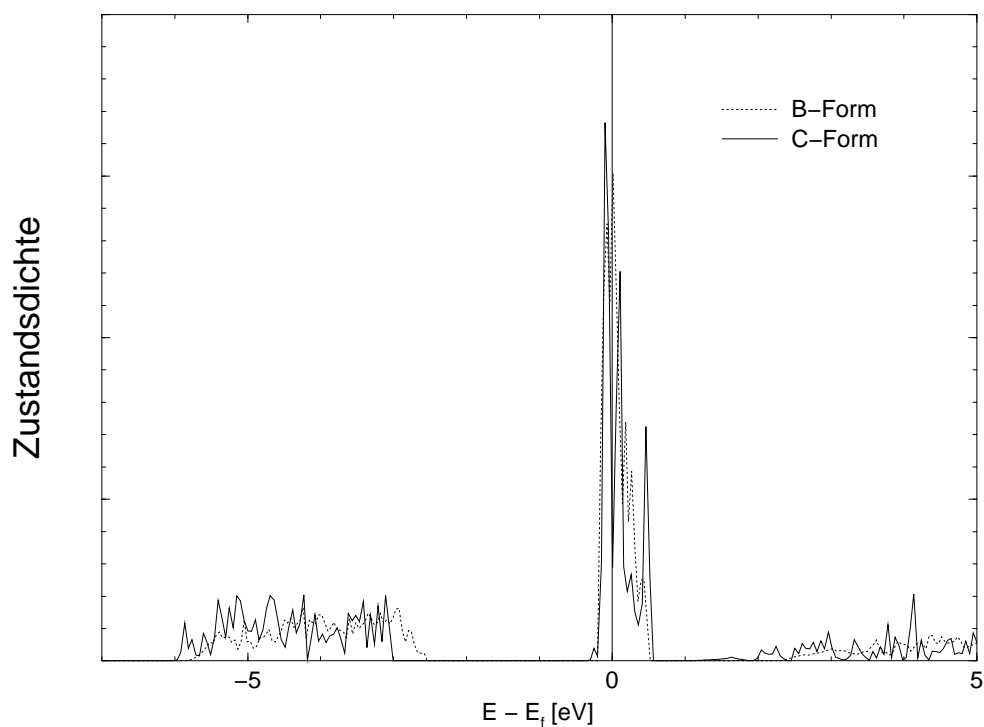


Abb. 6.1: Zustandsdichte von Sm_2O_3

Ein Vergleich der Bindungsenthalpien zeigt, dass beide Formen nahezu gleiche Werte besitzen, kubische Form: $\Delta H_{298}^\circ = -436,76$ kcal/mol gegenüber der monoklinen mit $\Delta H_{298}^\circ = -435,88$ kcal/mol. Dies wird qualitativ auch aus dem Vergleich der Zustandsdichten der beiden Formen ersichtlich (Abb. 6.1). Die Rechnungen erfolgten mit den Daten von Schleid [SCHL1989] (B-Form) und [ZAVY1976] (C-Form). Die INIT-Dateien sind im Anhang (S. 150) angegeben. Die hohe Zustandsdichte an der Fermi-Kante kommt durch kerngebundene f-Elektronen zustände, was auf den ersten Blick den Eindruck einer „halbierten Bandlücke“ hinterlässt.

Durch die freundliche Unterstützung von Dr. J. Neuhausen (AK Prof. Dr. W. Tremel, Universität Mainz) konnte die Eichsubstanz als röntgenographisch phasenreine C-Form identifiziert werden (Abb. 6.2). In der C-Form ist nur eine einzige Metallspezies vorhanden.

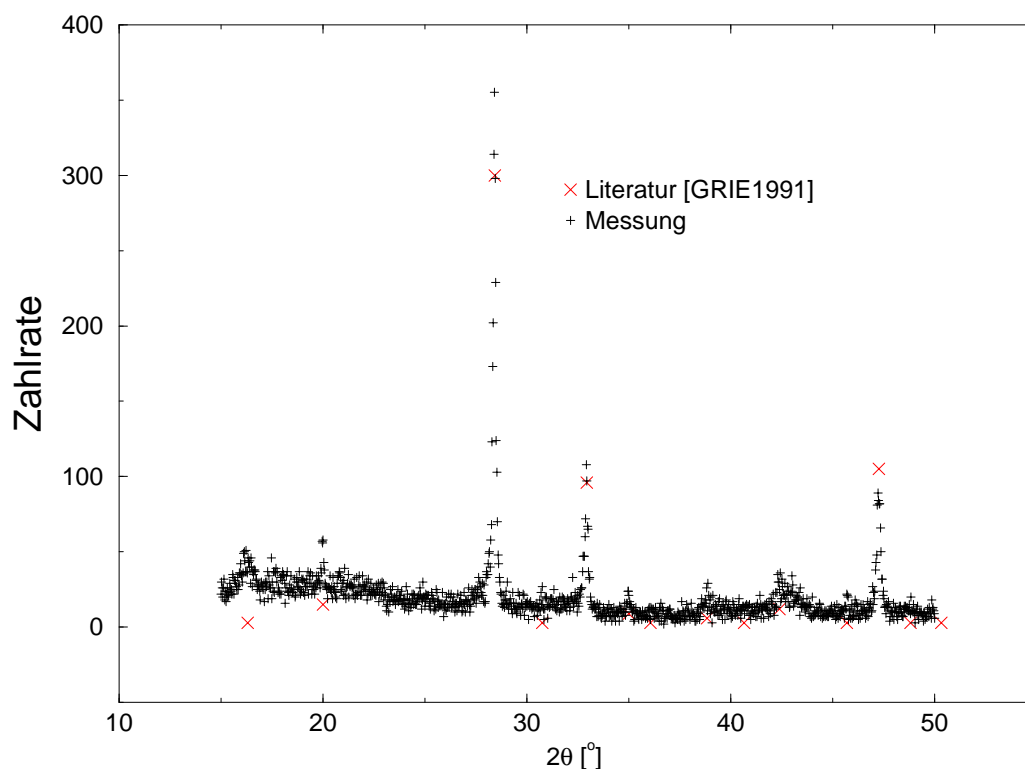


Abb. 6.2: Röntgen-Diffraktogramm von kubischem Eu_2O_3

Das ^{151}Eu -Mössbauer-Spektrum der Eu_2O_3 -Eichsubstanz wies eine Isomerieverschiebung von $\delta = -0,72$ mm/s (bezogen auf Eu_2O_3) und eine starke Linienverbreiterung auf. Die Isomerieverschiebung ist durch das Vorhandensein der monoklinen B-Form im Sm_2O_3 -Quellenmaterial erklärbar. In der monoklinen Form sind drei Metallspezies vorhanden. Durch Superposition von drei Einzellinien könnte die Linienverbreiterung erklärt werden. Bei der Anpassung des Eichspektrums führte dieser Ansatz aber nicht zu einem befriedigenden Ergebnis.

Auf der Mössbauer-Konferenz ICAME 1999 in Garmisch-Partenkirchen wurden mir von Prof. Dr. I. Nowik (Hebrew University of Jerusalem) Eichsubstanzen vorgeschlagen. Verschiedene Laves-Phasen wie EuRh_2 und EuAl_2 zeichnen sich dadurch aus, dass sie Europium in einer kubischen Umgebung enthalten und demnach als Eichsubstanz geeignet wären [NOWI1999]. Keine dieser Verbindungen ist jedoch kommer-

ziell erhältlich. Versuche von Dr. C. Felser, EuAl_2 zu synthetisieren, führten nicht zu phasenreinen Produkten, so dass keine weiteren Eichmessungen durchgeführt werden konnten.

6.1.2 ^{151}Eu -Mössbauer-Spektroskopie an EuNiP und EuPdP

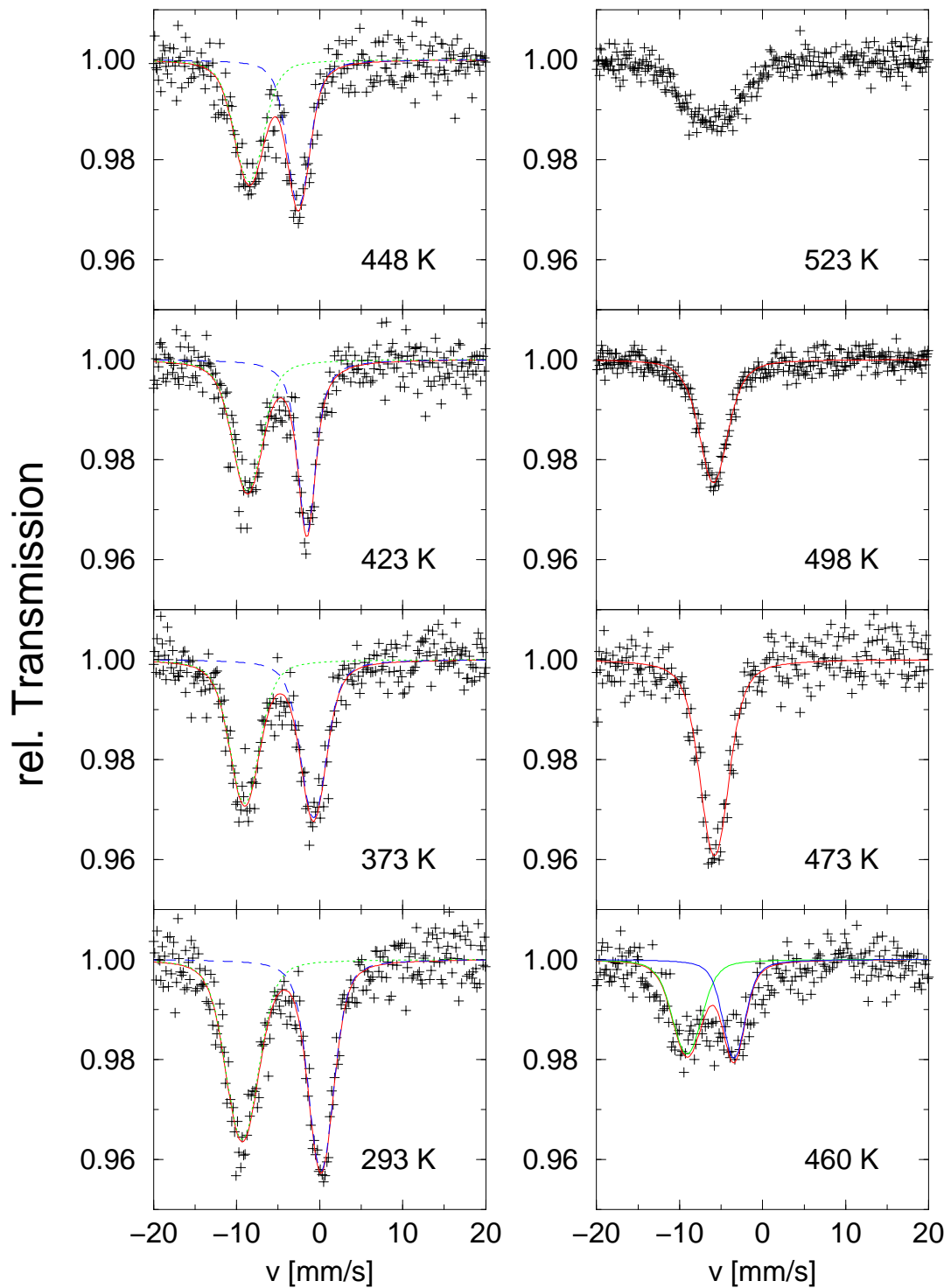
EuNiP hat nach [FELS1995] eine mittlere Valenz von 2,5 bei Raumtemperatur und zeigt bei $T = 499 \text{ K}$ einen Phasenübergang von der γ - in die β -Phase. Hier stellte sich die Frage, ob die isostrukturellen Verbindungen mit gleicher Valenzelektronenkonfiguration, nämlich EuNiP und EuPtP , gleiche physikalische Eigenschaften aufweisen, nur in einem anderen Temperaturbereich. Da die gemischten Valenzen in EuPtP sich auf verschiedene Anteile von zwei- und dreiwertigem Europium in EuPtP zurückführen lassen, könnte hier eine statisch gemischte Valenz vermutet werden.

Temperaturabhängige Valenzwechsel und nur eine geringfügig unterschiedliche kristallographische Umgebung der beiden Europium-Lagen unterscheiden diese metallischen Verbindungen jedoch erheblich von anderen statisch gemischtvalenten Verbindungen.

Nach der Klassifizierung gemischtvalenter Verbindungen von Batlogg, Kladis, Schlegel, Schultheis und Wachter (Kap. 2.3, S. 24) käme noch inhomogene Zwischenvalenz als Möglichkeit in Frage. Inhomogen zwischenvalente Verbindungen zeigen in den Tieftemperatur-Mössbauer-Spektren zwei Linien für zwei verschiedene Valenzen einer Atomsorte auf. Anders als bei statisch gemischtvalenten Verbindungen ist die Struktur nur leicht verzerrt, so dass sich zwei wenig unterschiedliche kristallographische Lagen für die beiden verschiedenen Valenzen ergeben. Bei einer bestimmten Temperatur, der Verwey-Temperatur, kollabieren diese beiden Linien zu einer Linie mittlerer Valenz im Schwerpunkt der Valenzen unterhalb des Phasenübergangs.

Phasenübergänge werden auch in EuPtP , EuPdP und EuNiP beobachtet, jedoch ist die mittlere Valenz temperaturabhängig. In allen bekannten inhomogen zwischenvalenten Verbindungen, wie z. B. in halbleitendem Eu_3S_4 und metallischem EuPd_3B , ist dies nicht der Fall. Während in der β -Phase des EuPtP zwei Linien für zwei- und dreiwertiges Europium gemessen werden, zeigt die α -Phase nur eine Mössbauer-Linie. Diese Linie entspricht einer mittleren Valenz von etwa 2 und resultiert aus einem Phasenübergang, der mit einem sprunghaften Valenzwechsel verbunden ist.

Ein nicht zu vermeidendes Problem bei der Durchführung von ^{151}Eu -Mössbauer-Messungen ergibt sich direkt aus dem Kernzerfallsschema von ^{151}Sm (Abb. 3.4, S.40). Der für die Messung ausgenutzte Kernübergang erfolgt von einem $I = 7/2$

Abb. 6.3: ^{151}Eu -Mössbauer-Spektren von EuNiP

- in einen $I = 5/2$ - Zustand. Allerdings wird dieser Übergang nur zu 1.7 % von der ^{151}Sm -Quelle geliefert, da der Rest der Quellenintensität direkt über einen β^- -Zerfall verloren geht. Daraus resultieren hohe Messzeiten, die bei Verwendung unserer Hochtemperatur-Mössbauer-Messzelle im Bereich von einer halben bis ganzen Woche liegen. Erschwerend kommt hinzu, dass Nickel eine Absorptionskante im Energiebereich von 22 keV besitzt, also nahe bei der Energie des γ -Quants der zu messenden Strahlung.

Die in Abb. 6.3 dargestellten ^{151}Eu -Mössbauer-Spektren von EuNiP zeigen den Übergang von lokalisierten Zuständen Eu(II) und Eu(III) in einen delokalisierten Mischvalenzzustand mit steigender Temperatur an [POET2000]. Bei Raumtemperatur sind zwei Spezies erkennbar. Die Isomerieverschiebung beträgt $\delta = 0,17$ mm/s für Eu(III) und $\delta = -9,33$ mm/s für Eu(II) , d.h. beide Signale liegen 9,50 mm/s auseinander. Die Differenz nimmt bei steigender Temperatur ab, wobei sich das Signal für Eu(III) stärker als das Eu(II) -Signal bewegt. Dieses Verhalten ist mit dem quadratischen Doppler-Effekt zu erklären.

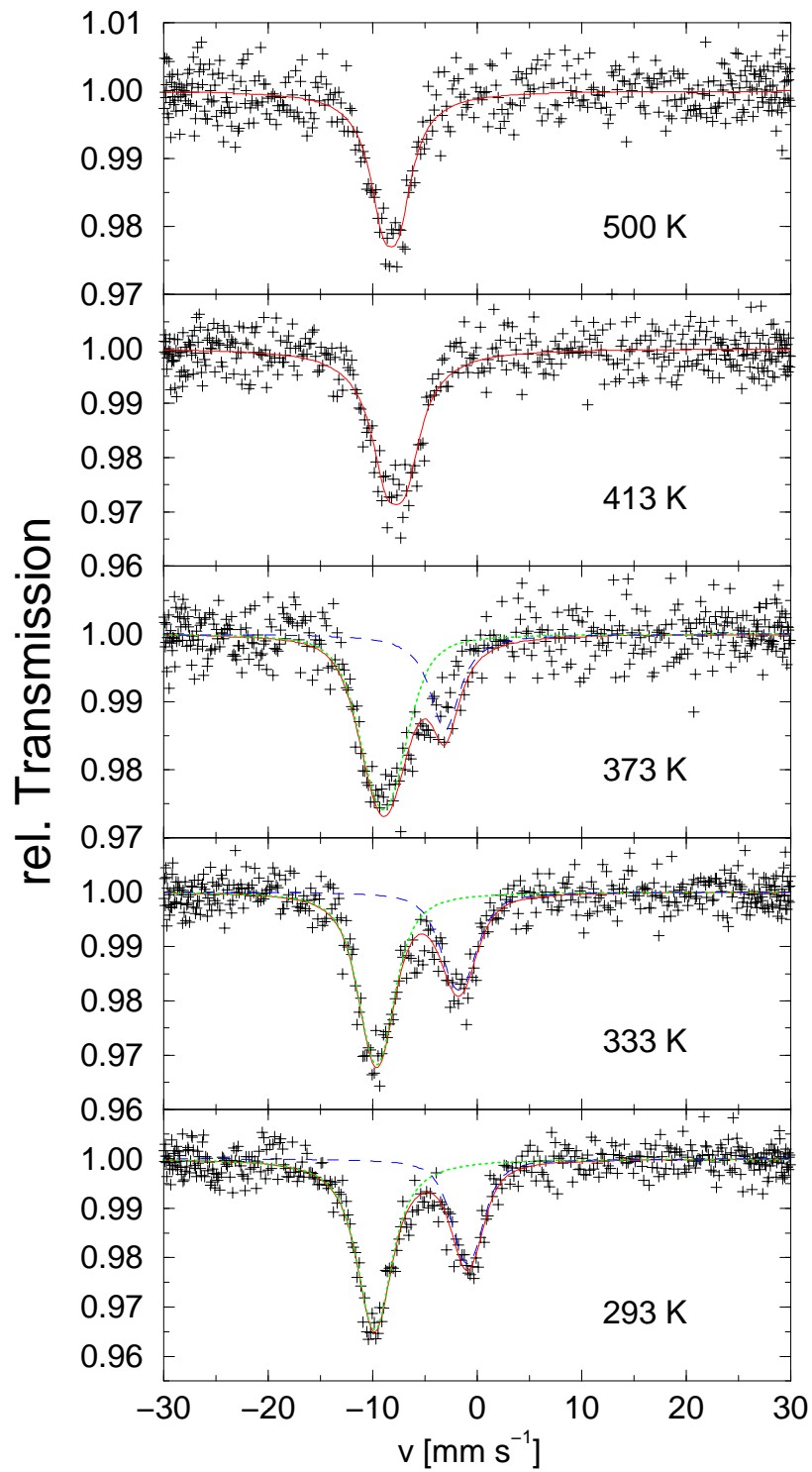
Die für $T = 510$ K bekannte Phasenumwandlung lässt sich im 523 K-Spektrum durch eine starke Verbreiterung des Signals erkennen. Alle beschriebenen Umwandlungen sind vollkommen reversibel. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird wieder das 293 K-Spektrum erhalten.

EuPdP zeigt ein ähnliches Verhalten, wobei allerdings das Verhältnis von der zwei- zur dreiwertigen Spezies nicht konstant bleibt wie im Fall von EuNiP , sondern eine Abnahme der dreiwertigen Spezies mit zunehmender Temperatur zu beobachten ist (Abb. 6.4). Analog zu EuNiP ist die Valenz-Synproportionierung reversibel.

Die Tieftemperatur- ^{151}Eu -Mössbauer-Messungen zeigen ebenfalls, dass es sich bei EuNiP um eine ungewöhnliche Verbindung handelt. Während eine magnetische Hyperfein-Aufspaltung für zweiwertiges Europium erwartet wird, ist dies im Fall des dreiwertigen Europiums sehr selten zu beobachten. An diesen Verbindungen wurden ebenfalls Foner-magnetometrische Messungen (Kap. 3.3, S. 42) durchgeführt. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit den Tieftemperatur-Mössbauer-Messungen.

6.1.3 TB-LMTO-ASA-Rechnungen an EuNiP

Die Bandstruktur-Rechnungen erfolgten mit den im Anhang angegebenen Daten (S. 150). Bei der Durchführung konnte komplett auf die Verwendung von Leerkugeln verzichtet werden. Die Anzahl der irreduziblen k -Punkte betrug 1386 für die Zustandsdichte und 2308 für die COHP's. Abb. 6.5 zeigt die Zustandsdichte und die

Abb. 6.4: ^{151}Eu -Mössbauer-Spektren von EuPdP

mit den Hamiltonian-Matrixelementen gewichteten Zustandsdichten ($-\text{COHP}$). Die Ni-d-Zustände in EuNiP sind relativ zum Nickel-Metall zu höherer Bindungsenergie verschoben. Dies gilt auch für EuPdP [FELS1995].

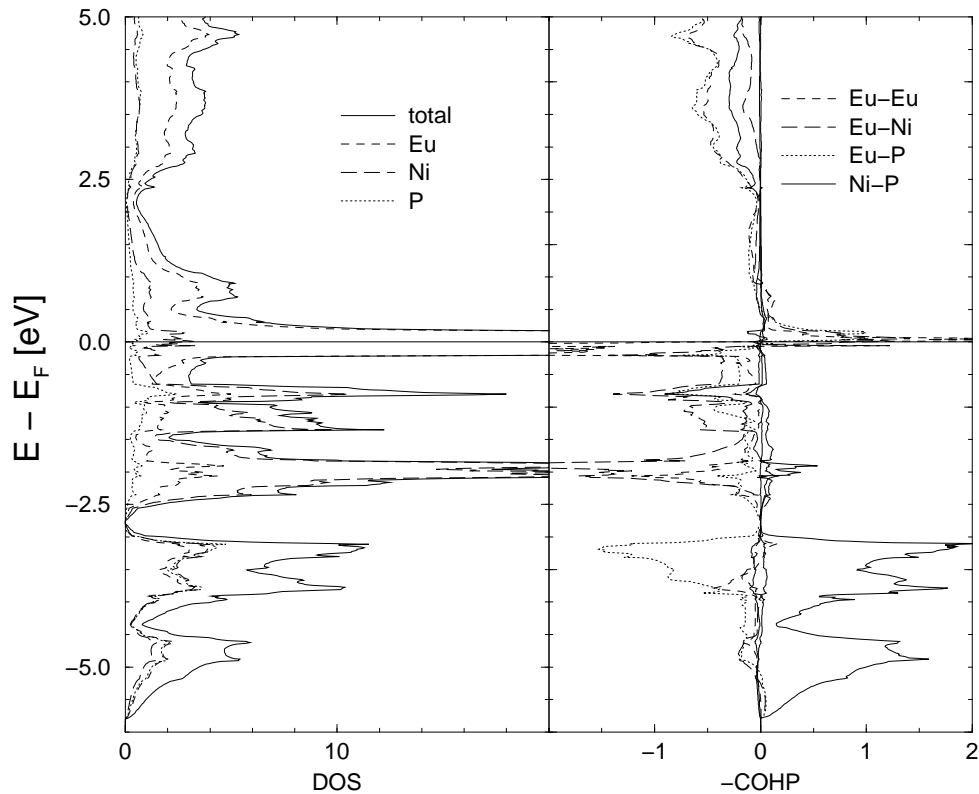


Abb. 6.5: Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von EuNiP

6.1.4 ^{151}Eu -Mössbauer-Spektroskopie an EuFeP

Zusammen mit Dr. O. Lang (AK Prof. Tremel, Universität Mainz) wurde versucht, eine ternäre Verbindung zu finden, die die Brücke zwischen den binären Eisennitriden auf der einen und den ternären Europiumpniktiden auf der anderen Seite darstellt. In der Literatur sind zahlreiche ternäre Verbindungen des Typs $M_x\text{Fe}_y\text{X}_z$ bekannt, wobei M für ein Seltenerdmetall und X für Bor, Kohlenstoff oder Stickstoff steht [GUBB1990, UCHI1995A, UCHI1995B]. Bei derartigen Verbindungen werden große Felder für die Seltenerdmetalle, wie z.B. $H = 7550 \text{ kG}$ für Tm in $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$, beobachtet [GUBB1989]. Die Werte für das inkorporierte Eisen liegen dagegen meist zwischen 200 und 350 kG, selten über 350 kG.

Allerdings scheint Europium das einzige Lanthanid zu sein, das solche Verbindungen nicht bildet [COEY1990, ASAN1997]. Auch uns gelang es nicht, eine solche Verbin-

dung zu synthetisieren. Aus diesem Grund wurde versucht, anstelle der Stickstoff-eine Phosphorverbindung herzustellen. Die Edukte Europium, α -Eisen und roter Phosphor wurden äquimolar eingewogen und 3 Wochen bei 1273 K in einer Quarzampulle umgesetzt. Das erhaltene Produkt war ein graues feinkristallines Pulver, das keine Einkristalle aufwies. An der Luft war nach kurzer Zeit ein signifikanter Geruch bemerkbar, der auf Phosphan schließen ließ, das durch Hydrolyse der synthetisierten Verbindung mit Luftfeuchtigkeit entstanden sein dürfte. Nach ersten kristallographischen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Verbindung zwar reinphasig ist, aber nicht mit den Kristallstrukturen von EuNiP und EuFeP übereinstimmte. Es gelang nicht, Einkristalle zu züchten, so dass keine Kristallstruktur bestimmt und auch keine Bandstruktur-Rechnungen durchgeführt werden konnten.

Die ^{151}Eu -Mössbauer-Messungen ergaben, dass Eu(II) - und Eu(III) -Spezies vorliegen, wie an den Werten für die Isomerieverschiebung mit $\delta_{\text{Eu(II)}} = -10,68(2)$ mm/s und $\delta_{\text{Eu(III)}} = 0,05(2)$ mm/s zu erkennen ist. Allerdings wiesen die Signale eine sehr starke Verbreiterung und eine niedrige Intensität im Verhältnis zu EuNiP und EuPdP auf, was auf eine Verteilung unterschiedlicher Europium-Positionen in der Kristallstruktur schließen lässt. Die Isomerieverschiebungen der beiden Signale zeigen, abgesehen von der Doppler-Isomerieverschiebung, zumindest bis $T = 773$ K ein temperaturunabhängiges Verhalten, d.h. bei EuFeP handelt es sich um eine statisch gemischtvalente Verbindung. Eine ^{57}Fe -Mössbauer-Messung an der unzersetzten Substanz ergab für Eisen Parameterwerte, die denen für α -Eisen sehr nahe kommen. Das Vorliegen von α -Eisen in der Probe oberhalb der Nachweisgrenze kann aber durch röntgenographische Untersuchungen ausgeschlossen werden.

Bei Zersetzung der Verbindung durch Luftfeuchtigkeit entstehen Fe(III) -haltige Produkte, wie mit Hilfe von ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen festgestellt wurde. Die ^{151}Eu -Mössbauer-Spektroskopie zeigt ein sehr interessantes Valenzverhalten für Europium in Abhängigkeit von der Zersetzungszeit (Abb. 6.6). Zunächst liegen bei der unzersetzten Substanz zwei vorbereitete Singulets vor, jeweils eins für Eu(II) und Eu(III) . Nach einem Zeitraum von 70 Stunden wurde neben den beiden ganzzahligen Valenzen ein Signal mit einer mittleren Valenz von ca. 2,5 gefunden. Dessen Intensität nahm jedoch nicht nach weiterer Reaktionsdauer (z.B. $t = 270$ h) zu, sondern war im Verhältnis zu den Eu(II) - und Eu(III) -Signalen wieder geschwunden. In weiteren, hier nicht dargestellten Messungen blieb das Intensitätsverhältnis gleich. Allerdings wurden die Isomerieverschiebungen für das Eu(II) - und das Eu(III) -Singulett als Funktion der Zeit negativer bzw. positiver. Die röntgenographische Untersuchung der Abbauprodukte erbrachte keine neuen Erkenntnisse.

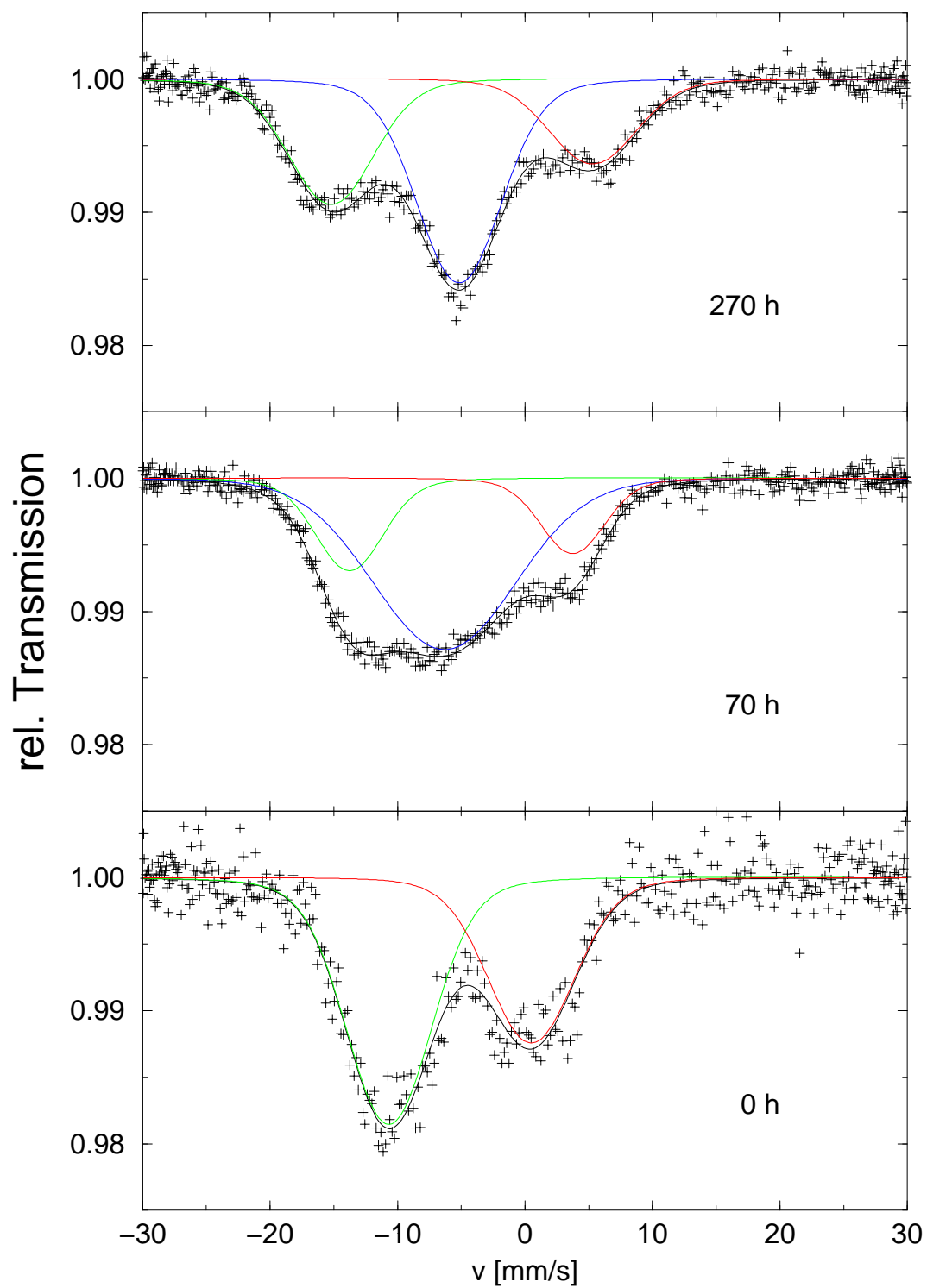


Abb. 6.6: ^{151}Eu -Mössbauer-Spektren von EuFeP, gemessen bei 293 K

6.2 Eisen-Verbindungen

6.2.1 Untersuchungen an Fe₂P

Das Eisen-Pniktid Fe₂P stellt in dieser Arbeit das Bindeglied zwischen den binären Eisennitriden auf der einen und den ternären EuMP-Verbindungen (M = Fe, Ni, Pd) auf der anderen Seite dar. Die Synthese von Fe₂P erfolgte im AK Prof. W. Tremel (Universität Mainz) [LANG2000].

6.2.1.1 ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie an Fe₂P

Die ältesten ⁵⁷Fe-Mössbauer-Messungen an Fe₂P wurden 1966 von Bailey durchgeführt [BAIL1966]. In Fe₂P sind zwei Eisen-Positionen vorhanden. Fe1 ist tetraedrisch von 4, Fe2 quadratisch-pyramidal von 5 Phosphor-Atomen umgeben. Damit sind in den Mössbauer-Spektren unterschiedliche Signale für Fe1 und Fe2 zu erwarten (Abb. 6.7). Bei T = 75 K sind beide Eisen-Spezies magnetisch aufgespalten. Die Mössbauer-Parameter betragen:

| Eisen Platz | H_i [kG] | δ [mm/s] | ΔE_Q [mm/s] |
|-------------|------------|-----------------|---------------------|
| Fe1 | 171,0(5) | 0,54(1) | 0,25(1) |
| Fe2 | 108,0(5) | 0,30(1) | 0,15(1) |

Tabelle 6.1: Mössbauer-Parameter von Fe₂P bei 75 K

Oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur von T = 240 K wird ein Singulett und ein Quadrupoldublett beobachtet. Es wurden folgende Mössbauer-Parameter bestimmt, $\delta = 0,07$ mm/s für Fe1 und $\delta = 0,69$ mm/s und $\Delta E_Q = 0,63$ mm/s für Fe2. Beide Signale weisen eine starke Verbreiterung auf. Dies spricht für eine Fehlordnung der beiden Eisen-Positionen.

6.2.1.2 Bandstruktur-Rechnungen an Fe₂P

Um die gewonnenen experimentellen Erkenntnisse zu untermauern, erfolgten TB-LMTO-ASA-Rechnungen. Die ersten Bandstruktur-Rechnungen an Fe₂P wurden von Erikson [ERIK1988, ERIK1989, ERIK1990] und Ishida [ISHI1987] Ende der achtziger Jahre durchgeführt. Mit den in [ERIK1988] angegebenen Werten war es nicht möglich, die Rechnungen durchzuführen. Die Fehlerursache konnte festgestellt werden; die Werte für die kristallographischen Parameter waren vertauscht. Auf Grund

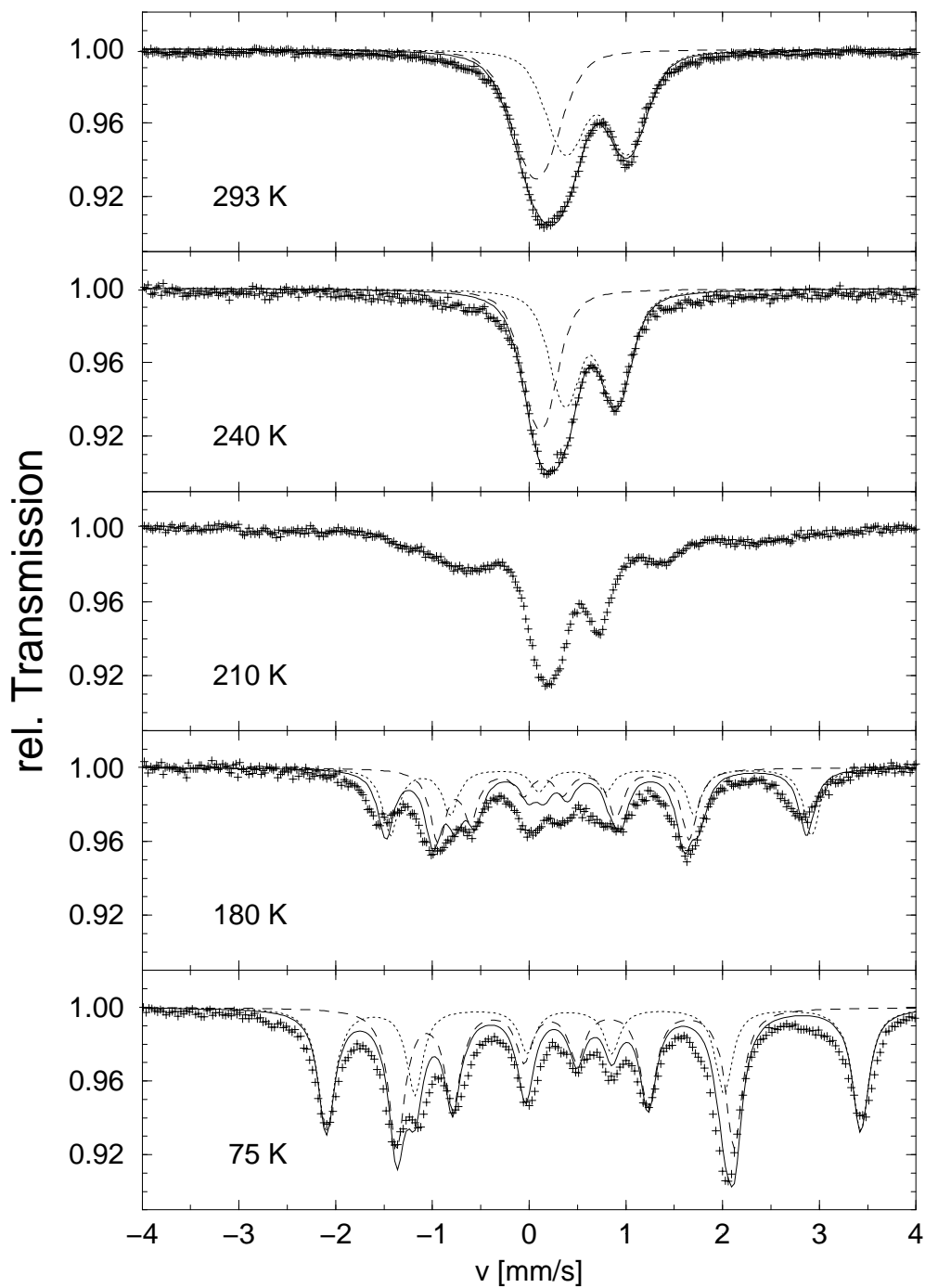


Abb. 6.7: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von Fe_2P

dieser Problematik wurden die Rechnungen mit den kristallographischen Daten von Carlson [CARL1975] (INIT-Datei S. 151) durchgeführt.

Die spinpolarisierten Rechnungen wurden unter Einbeziehung einer Leerkugel zur vollständigen Raumerfüllung durchgeführt. Die Anzahl der irreduziblen k -Punkte betrug jeweils 1417 für die Zustandsdichte und für die COHP's. In Abb. 6.8 sind die Zustandsdichten und die mit den Hamiltonian-Matrixelementen gewichteten Zustandsdichten ($-\text{COHP}$) gezeigt. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden bei den Zustandsdichten nur die Gesamt- und die Zustandsdichten für die dominierenden Eisen-Spezies (Fe1 und Fe2) dargestellt.

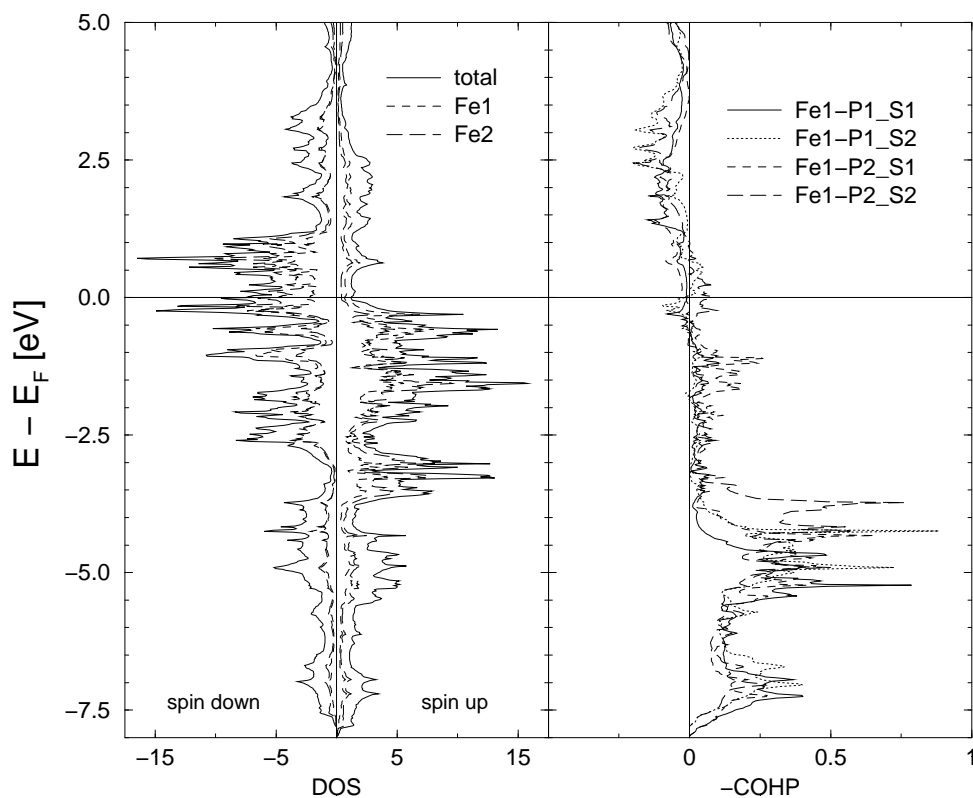


Abb. 6.8: Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von Fe_2P

Die Verbindung ist wie erwartet metallisch. Die stärksten Beiträge der P-p-Zustände liegen im Bereich zwischen $-13,0$ und $-10,8$ eV (nicht gezeigt), dort betragen sie ca. 50 %. Ansonsten spielen sie eine untergeordnete Rolle, ausserdem werden sie nur geringfügig von der Spinpolarisierung beeinflusst.

Die hohe Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie stammt von Fe-d-Zuständen. Werden die Zustandsdichten der beiden Eisen-Plätze getrennt betrachtet, so wird für die quadratisch-pyramidale Fe2-Position ein größeres magnetisches Moment festge-

stellt. Die berechneten Werte betragen $0,91 \mu_B$ für Fe1 und $2,11 \mu_B$ für Fe2, was in Einklang mit den Ergebnissen polarisierter Neutronenstreuungs- und Mössbauer-Messungen steht [WAEP1975].

Die Stabilität der Verbindung resultiert aus den Wechselwirkungen der beiden Eisen mit den beiden Phosphor-Atomen. In Abb. 6.8 sind die COHP's für Fe1 mit den beiden Phosphor-Spezies dargestellt. Während die Fe2–P(1/2) COHP's geringfügig schwächer ausfallen, sind die homoatomaren Wechselwirkungen vernachlässigbar. „spin up“ und „spin down“ bezeichnen die Majoritäts- bzw. Minoritätskomponente des Spins.

6.3 Zinn-Verbindungen

6.3.1 TB-LMTO-ASA-Rechnungen an $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$

$\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ist ein ternäres Chalkogenid mit Shandit-Struktur. Diese Strukturvariante wird von den Übergangsmetallen M (M = Co, Ni, Rh, Pd), Hauptgruppenelementen M' aus der III, und IV. Hauptgruppe (M' = In, Tl, Sn, Pb) sowie Schwefel und/oder Selen gebildet. Die Zusammensetzung ist $\text{M}_3\text{M}'_2\text{X}_2$. Dabei tritt keinerlei Phasenbreite auf, die Verbindungen sind also streng definiert zusammengesetzt.

Ziel von Bandstruktur-Rechnungen an diesem System war, die durch Mössbauer- und Photoemissionsspektroskopie gewonnenen Aussagen über die Oxidationsstufen der in dieser Verbindung vorhandenen Elemente zu bestätigen [GUET1999]. Der Valenzzustand der beteiligten Elemente wurde bislang kontrovers diskutiert. Die Annahme von S^{2-} ergibt, dass die beiden Metalle insgesamt 4 positive Ladungen besitzen müssen. Resultate aus orientierenden XPS-Messungen an $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ deuten auf drei gleichwertige Nickel-Atome neben Sn(0) hin. Dies würde die Formulierung $\text{Ni}_2^{1,33+}\text{Sn}_2^0\text{S}_2^{2-}$ nahe legen, zumal nur eine einzige kristallographische Position für Nickel vorhanden ist.

Der Valenzzustand von Schwefel in $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ konnte mit einer XPS-Messung eindeutig als S^{2-} bestimmt werden. Eine entsprechende XPS-Messung am beteiligten Element Zinn erwies sich als nicht aussagekräftig, da die Lage des Sn-3d-Signals für die Zustände Sn(0), Sn(II) und Sn(IV) nahezu gleich ist (Unterschied nur ca. 0,3 eV). Dagegen erlaubte eine ^{119}Sn -Mössbauer-Messung eine zweifelsfreie Bestimmung des Zinns im zweiwertigen Zustand. Die kristallographisch unterschiedlichen Positionen der Sn1- und Sn2-Atome drücken sich im Mössbauer-Spektrum nicht aus. Die Valenz des Nickels wurde durch eine ^{61}Ni -Mössbauer-Messung bestimmt. Die

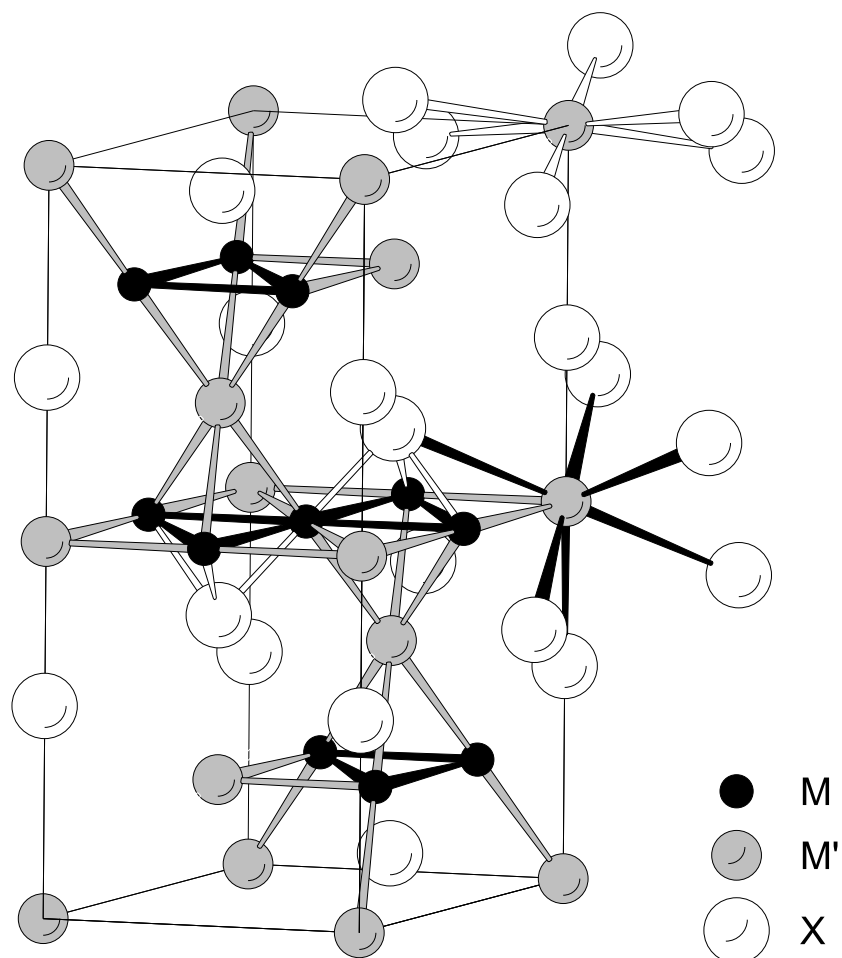


Abb. 6.9: Shandit-Struktur

gemessene Isomerieverschiebung von $\delta = 0,04(2)$ mm/s ist verträglich mit dem Valenzzustand Ni(0). Um auszuschließen, dass ein magnetischer Grundzustand energetisch bevorzugt ist, wurden die Rechnungen auch spinpolarisiert in der lokalen Spindichte-Näherung durchgeführt. Die Zustandsdichte wurde unter Verwendung der Tetraeder-Methode [JEPS1971] für 1033 k -Punkte im irreduziblen Teil der betrachteten Brillouin-Zone berechnet.

Als Basissatz wurden s-, p- und d-muffin tin-Orbitale von Ni, S und Sn gewählt. Die d-muffin tin-Orbitale von S und Sn wurden zur Vermeidung von Geisterbändern nicht vollständig in die Rechnungen einbezogen. Die inneren Elektronen wurden als „soft core“ behandelt. Zur Vermeidung einer zu großen Überlappung zwischen den Atomkugeln im Rahmen der ASA wurden 15 Leerkugeln pro Elementarzelle eingeführt und deren optimale Position mittels einer automatischen Prozedur aus den

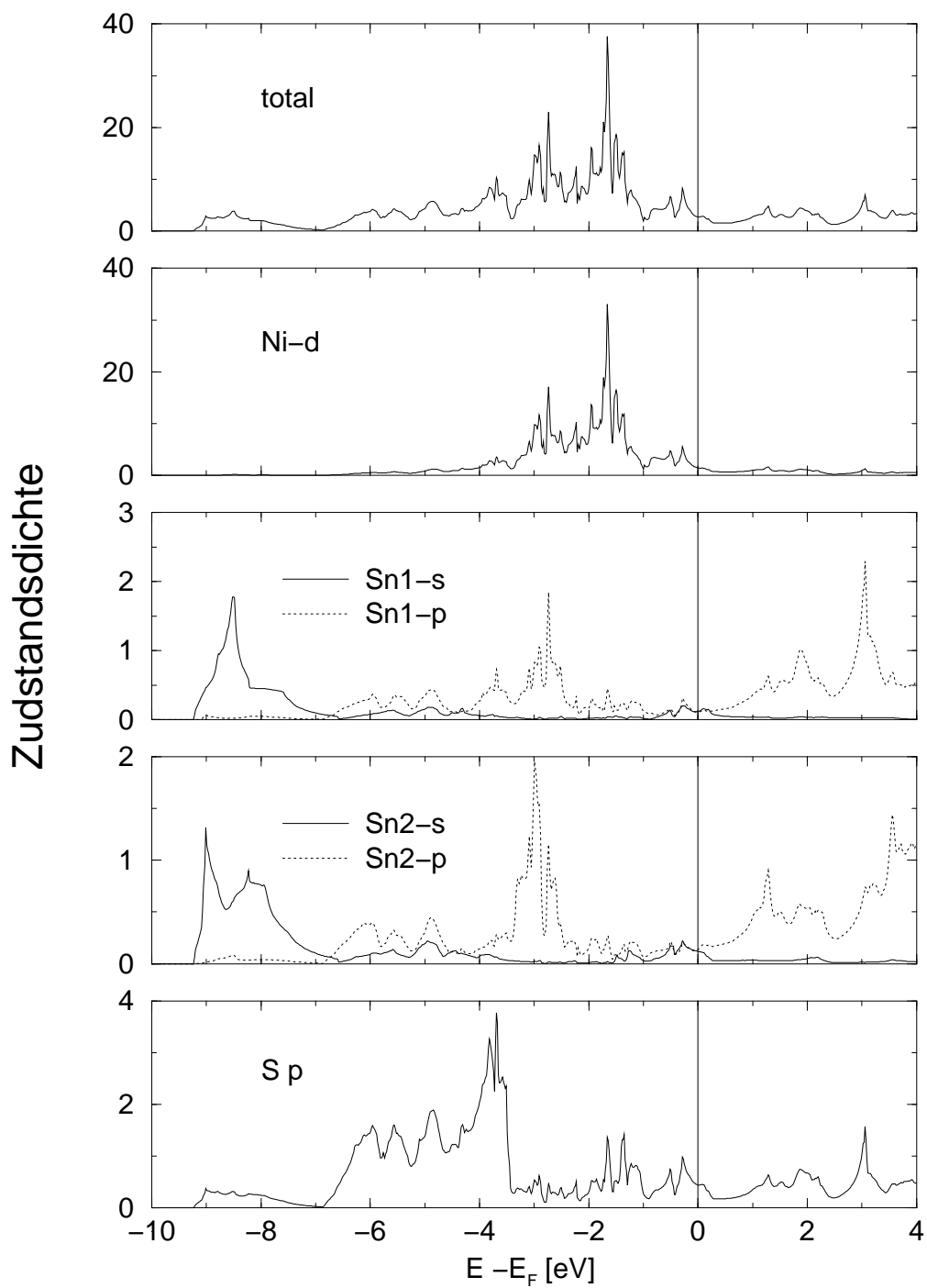


Abb. 6.10: Zustandsdichte von $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$

Hartree-Potentialen der Atome berechnet. Zur Untersuchung der Bindungswechselwirkung wurden die sogenannten COHP's (Crystal Orbital Hamilton Population) [DRON1993] und zum Auffinden lokalisierter Orbitale wurde die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) [SAVI1992] herangezogen (Kap. 3.1.2.2, S. 32).

In Abb. 6.12.a) ist die Elektronenlokalisierungsfunktion in der (010)-Ebene gezeigt, in Abb. 6.12.b) die entsprechende ELF der (001)-Ebene. Es wurde die (010)-Ebene gewählt, da sich in dieser Ebene sowohl Sn1 als auch Sn2, Ni und S befinden.

Hohe Maxima um die Schwefel-Atome zeigen, dass trotz der „Kovalenz“ der Bindung zwischen Ni und S (s. COHP) die Elektronenpaare auf Grund der Elektronegativitätsdifferenz am Schwefel lokalisiert sind. Die freien Elektronenpaare der beiden kristallographisch unterschiedlichen Zinn-Atome haben unterschiedliche Form. Das Elektronenpaar des Sn2 ist kugelsymmetrisch um das Atom lokalisiert. Das Elektronenpaar des Sn1 in der Ni-Sn-Ebene ist der Symmetrie der umgebenden Atome angepasst. Es bildet ein Sechseck (Abb. 6.11) in der a,b-Ebene. Die Nickel-Atome in der Ni-Sn1-Ebene sind in Form eines Dreiecks zueinander angeordnet. Auch wenn die Absolutwerte der ELF an und zwischen den Ni-Atomen wegen des d-Charakters der Valenzelektronen nicht hoch sind, so ist zu erkennen, dass auch in dieser Verbindung zwischen 3 Nickel-Atomen 2e-3c-Bindungen von Bedeutung sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ein Metall mit einer näherungsweise Valenzelektronenverteilung wie $\text{Ni}_3^0\text{Sn}1^{2+}\text{Sn}2^{2+}\text{S}_2$ ist.

6.3.2 TB-LMTO-ASA-Rechnungen an Sr_5Sn_3

Motivation dieser Untersuchung in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. H. Kleinke, University of Waterloo (Kanada), ist die gemischte Valenz dieser Verbindung, die 1977 von Doerrscheidt synthetisiert wurde [DOER1977], mit Mössbauer-Messungen zu charakterisieren.

In Sr_5Sn_3 tragen die Sn-Atome wegen der höheren Elektronegativität wie auch in Ti_2Sn_3 (S. 131) eine negative Partialladung. Da hier Sn-Paare wie auch Sn-Atome ohne direkt benachbarte Sn-Atome vorliegen, resultiert eine Zuordnung von Formalladungen unter Annahme vollständiger Oxidation der Sr-Atome ($\text{Sr}_5^{+2}\text{Sn}^{-4}\text{Sn}_2^{-3}$). In Abb. 6.13 ist die Kristallstruktur von Sr_5Sn_3 dargestellt.

Die ersten Präparationsversuche, ausgehend von den Elementen, wurden an der Universität Marburg (AK Prof. Dr. B. Harbrecht) durchgeführt. Auf Grund der apparativen Ausstattung war es nicht möglich, absolut sauerstofffrei zu arbeiten. Daher wurden neben der gewünschten Verbindung stets oxidische Nebenprodukte erhal-

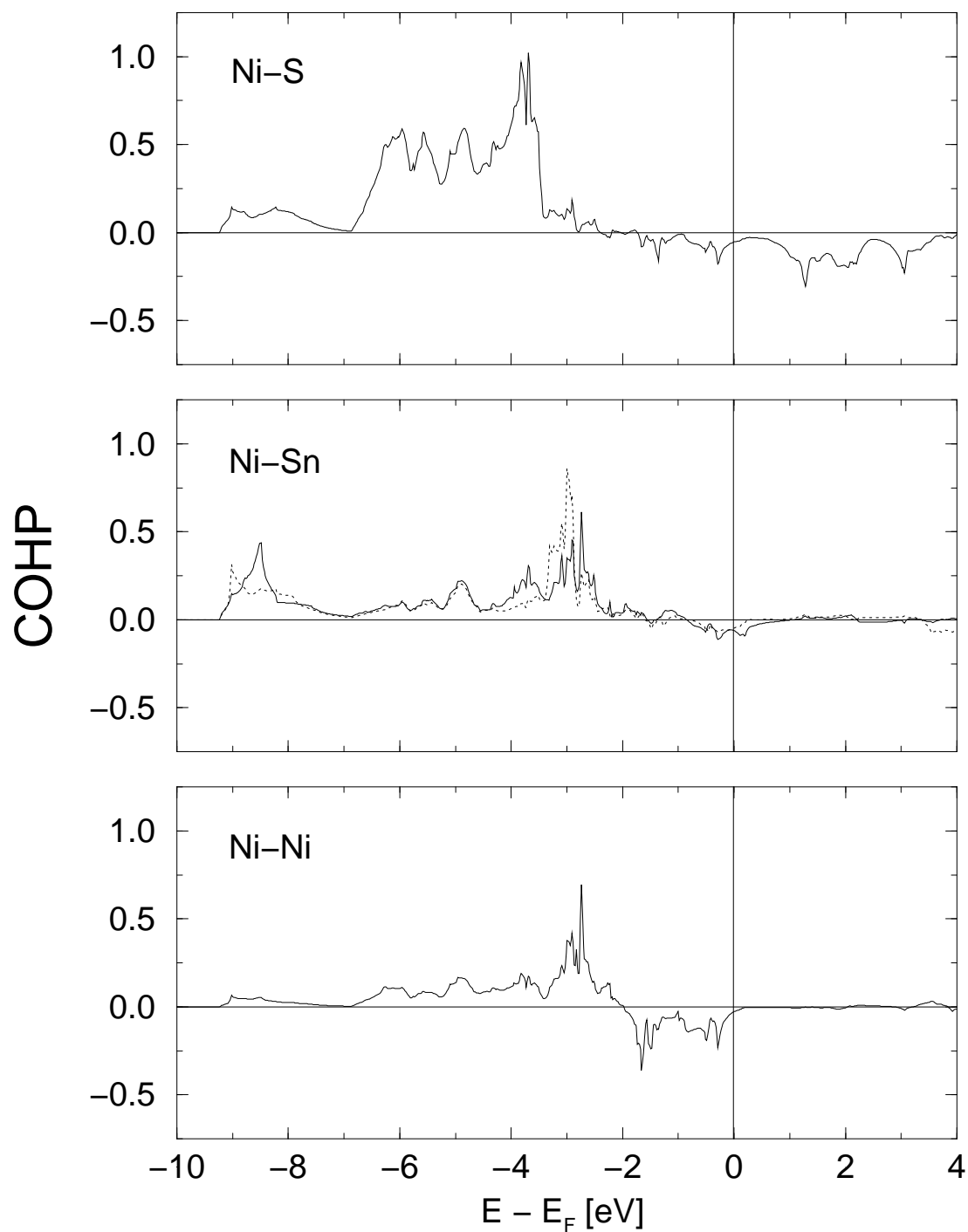
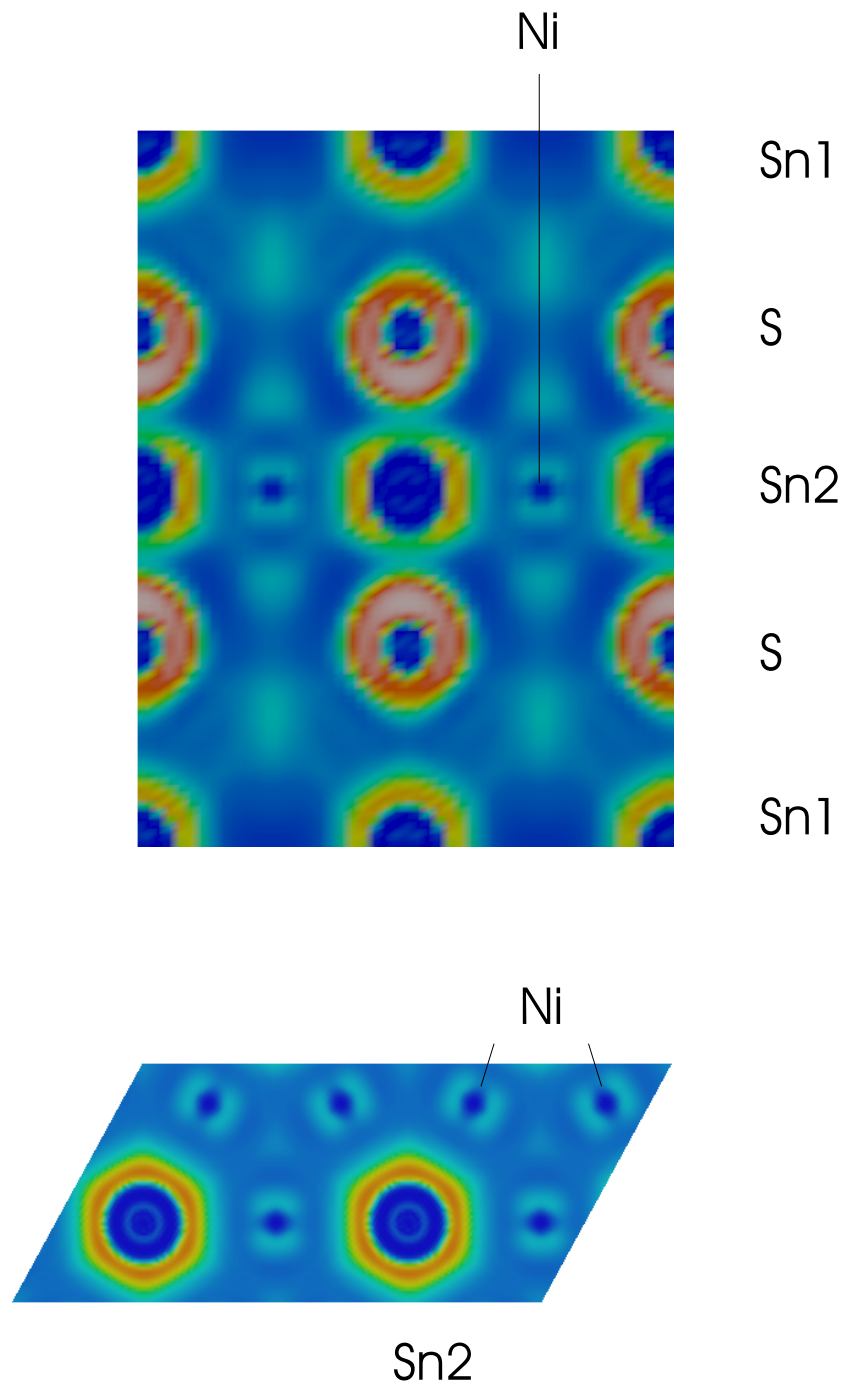
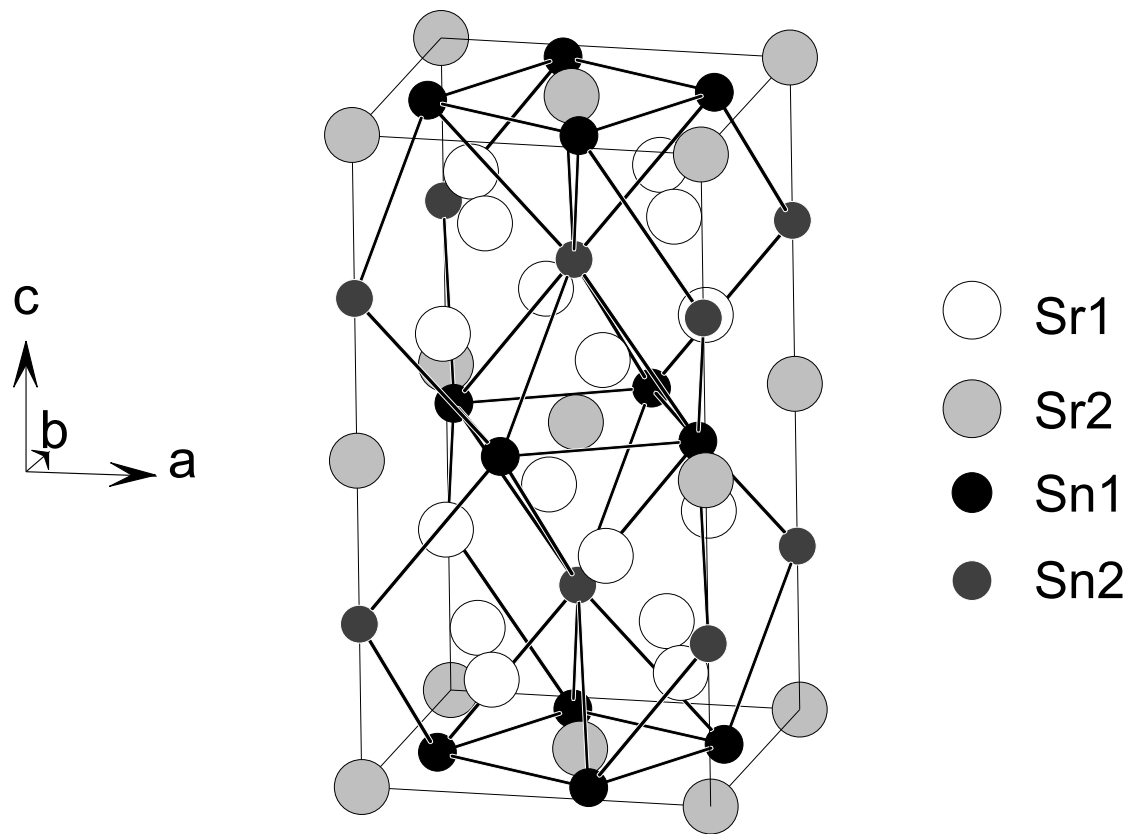


Abb. 6.11: $-\text{COHP}$ von $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$

Abb. 6.12: Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) von $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$

Abb. 6.13: Kristallstruktur von Sr_5Sn_3

ten. In Ermangelung reiner Substanz konnten keine Mössbauer-Messungen durchgeführt werden. Daher wurden TB-LMTO-ASA-Bandstruktur-Rechnungen mit den von Doerrscheidt bestimmten kristallographischen Daten (INIT-Datei S. 151) durchgeführt.

Es wurden 2 Leerkugeln benötigt, um eine vollständige Raumerfüllung zu erzielen. Die Anzahl der irreduziblen k -Punkte betrug 1063 für die Zustandsdichte und 868 für die COHP's. In Abb. 6.14 sind die berechneten Zustandsdichten (DOS) und die mit den Hamiltonian-Matrixelementen gewichteten Zustandsdichten ($-\text{COHP}$) gezeigt. Die Zustandsdichte weist auf eine starke Hybridisierung der Strontium- und Zinn-Zustände hin. Im Intervall von $-8,1$ und $-7,6$ eV befinden sich mit Ausnahme von Sn1-p- im wesentlichen Sn1-5s-Zustände. Der Bereich von $-6,3$ und $-5,6$ eV wird von Sn1-5s- und Sn2-5s-Zuständen geprägt. Es fehlen wiederum Sn1-p-Zustände. Oberhalb von $-2,9$ eV dominieren p-Zustände, wobei die Beiträge von Zinn stärker

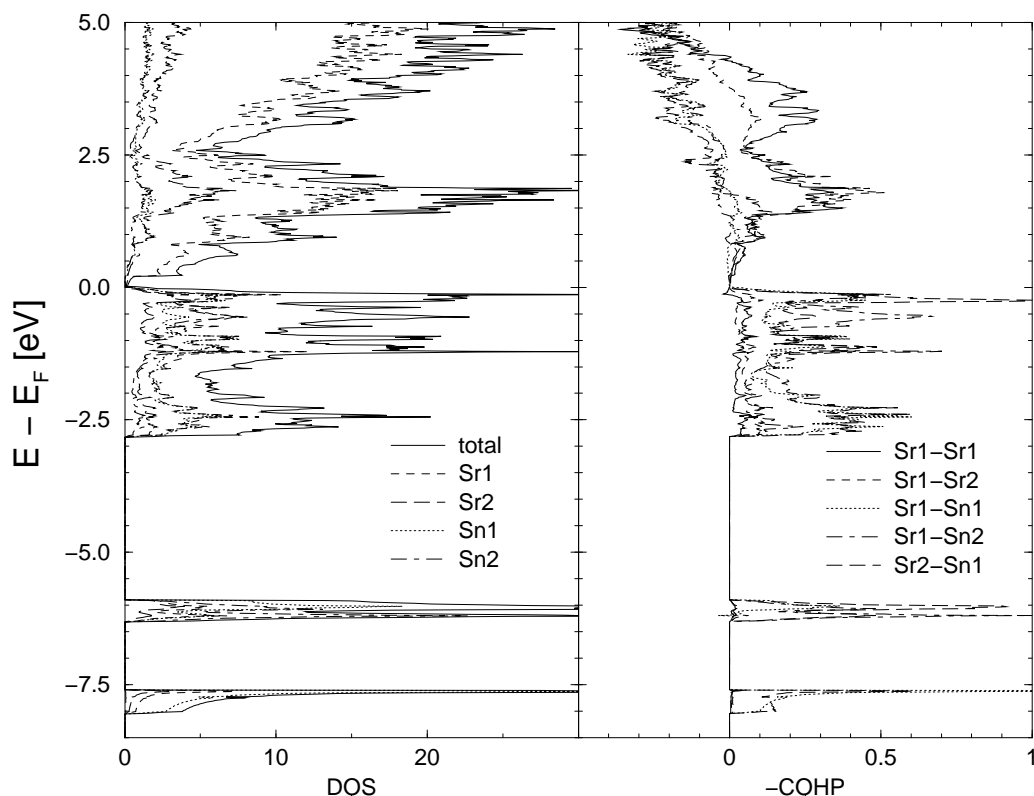


Abb. 6.14: Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von Sr_5Sn_3

als die von Strontium sind. An der Fermi-Energie (0,0 bis 0,2 eV) ist eine Absenkung der Zustandsdichte festzustellen, es liegt jedoch keine Bandlücke vor. Allerdings ist die Zustandsdichte an der Fermi-Energie wesentlich geringer als in der supraleitenden Verbindung SrSn_3 [FAES2000].

6.3.3 ^{119}Sn -Mössbauer-Spektroskopie an Ti_2Sn_3

In Kooperation mit Prof. Dr. H. Kleinke, University of Waterloo (Kanada), wurde mit Hilfe der ^{119}Sn -Mössbauer-Spektroskopie das neu synthetisierte Stannid Ti_2Sn_3 charakterisiert. Die Besonderheit an dieser Verbindung ist, dass sie durch Transportreaktion aus den Elementen synthetisiert wurde. Diese Vorgehensweise hat positive Auswirkungen auf die Morphologie des Produktes.

Ohne Zusatz eines Transportmittels kann Ti_2Sn_3 nicht unterhalb von $T = 873 \text{ K}$ erhalten werden. Durch Reaktion aus den Elementen oberhalb dieser Temperatur entsteht Ti_2Sn_3 in quantitativer Ausbeute, aber in mikrokristalliner Form. Die Kristallqualität lässt sich durch einen Überschuss an Zinn, d. h. durch eine Reaktion in einer Sn-

Schmelze, geringfügig verbessern. Oberhalb von $T = 1053 \text{ K}$ zersetzt sich Ti_2Sn_3 peritektoid in die benachbarten Phasen Ti_6Sn_5 und Zinn.

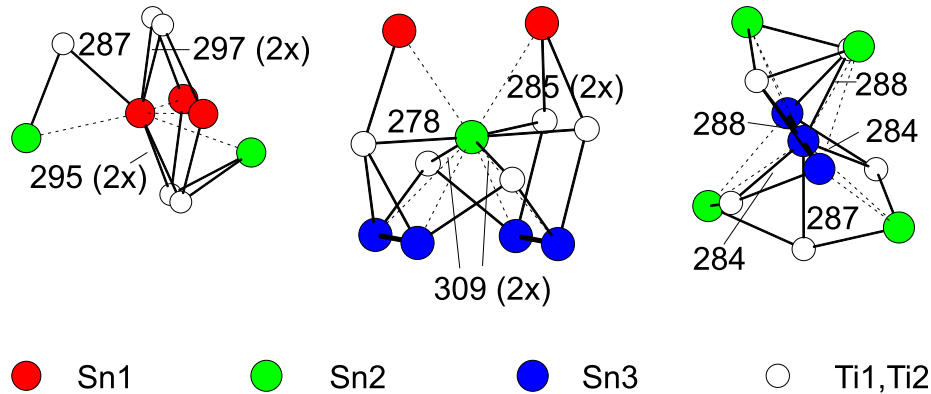


Abb. 6.15: Umgebung der Zinn-Atome in Ti_2Sn_3

Ti_2Sn_3 kristallisiert in einem neuen Strukturtyp. Da die komplexe Struktur aus einer normalen Abbildung schwer zu erfassen ist, wurden die Umgebungen der einzelnen Zinn-Atome (Abb. 6.15) dargestellt.

Der Strukturtyp lässt sich nicht im Sinne gängiger Konzepte (z.B. Zintl, Frank-Kasper [FRAN1958, FRAN1959]) erfassen, da einerseits sowohl homonukleare Kontakte (Ti-Ti und Sn-Sn) als auch Ti-Sn-Wechselwirkungen auftreten, und andererseits auf Grund der anzunehmenden Elektronendichteverteilung zwischen Titan und Zinn die Ti-Sn-Bindungen deutlich dominieren. Die kürzesten Ti-Ti- und Sn-Sn-Abstände in linearen Ti-, beziehungsweise Sn-Ketten parallel zu $[100]$ von $a/2 = 298 \text{ pm}$ sind deutlich länger als die kürzesten Ti-Sn-Bindungen von 278 pm (Einfachbindungsradien nach Pauling: $r(\text{Ti}) = 132 \text{ pm}$, $r(\text{Sn}) = 142 \text{ pm}$). Das Auftreten der Metall-Metall-Bindungen mit Bindungsordnungen kleiner eins deutet bereits auf metallische Eigenschaften hin.

Um die Einordnung der intermetallischen Phase Ti_2Sn_3 als Stannid zu unterstützen und Erkenntnisse über die Valenzzustände der kristallchemisch inäquivalenten Sn-Lagen zu gewinnen, wurden ^{119}Sn -Mössbauer-Spektren aufgenommen.

Die Messungen wurden bei Absorbertemperaturen von 100 und 293 K durchgeführt. Die $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ -Quelle befand sich dabei auf Raumtemperatur. Eine Palladium-Folie wurde verwendet, um die Sn-K-Strahlung der Quelle zu eliminieren. Die bei Raumtemperatur und $T = 100 \text{ K}$ gemessenen Spektren zeigen keine signifikanten Unterschiede. Alle Werte wurden mit einer natürlichen Linienbreite von $\Gamma = 0,89 \text{ mm/s}$ bestimmt.

Die Anpassung der Spektren erfolgte mit vier Spezies, drei für die drei kristallchemisch inäquivalenten Sn-Atome in Ti_2Sn_3 und eine weitere für eine Verunreinigung (Abb. 6.16).

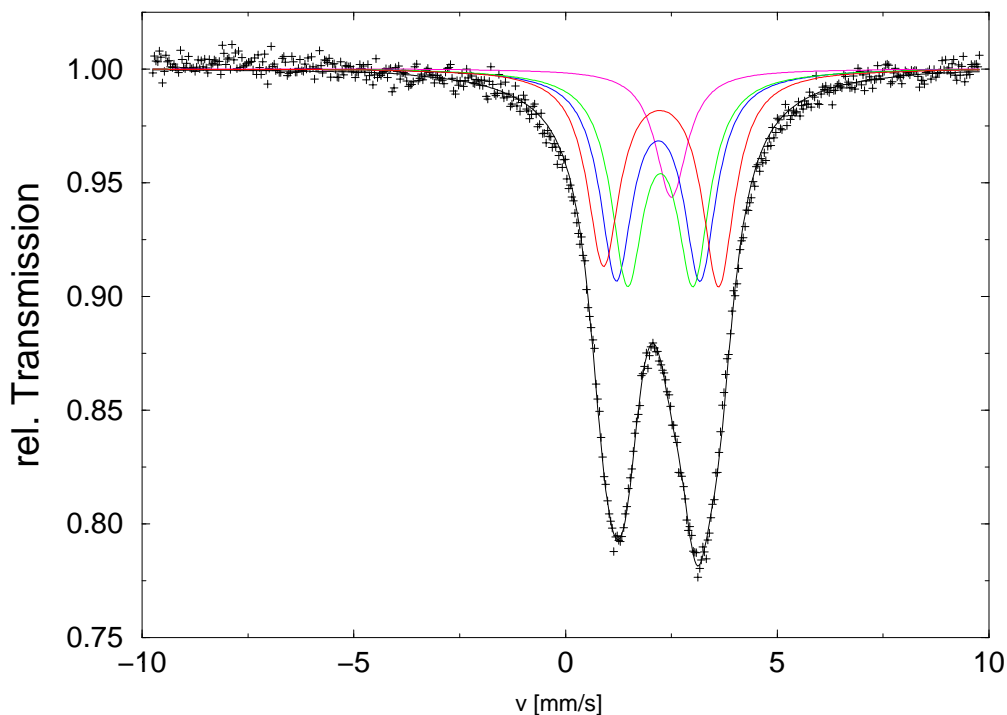


Abb. 6.16: ^{119}Sn -Mössbauer-Spektrum von Ti_2Sn_3 , gemessen bei 100 K

Eine Zuordnung der gefundenen Sn-Spezies zu den kristallographischen Positionen ist schwierig, das Auftreten dreier verschiedener Dubletts belegt chemische Unterschiede zwischen Sn1, Sn2 und Sn3.

Die Deformation des einen Dubletts ist auf einen Textureffekt zurückzuführen. Dieser resultiert aus der grobkörnigen Konsistenz des Probenmaterials, das sich nicht feiner mörsern ließ. Unter Annahme gleicher Debye-Waller-Faktoren für alle Spezies wurde die Verunreinigung auf ca. = 5 % geschätzt und auf Grund der Isomerieverschiebung von $\delta = 2,50(2)$ mm/s als β -Zinn identifiziert.

Im ^{119}Sn -Mössbauer-Spektrum des Stannids CeRu_4Sn_6 [POET1997] wurden für die beiden symmetrieunabhängigen Sn-Atome mit einem Dublett mit den Mössbauer-Parametern $\delta = 2,00$ mm/s für die Isomerieverschiebung und $\Delta E_Q = 1,98$ mm/s für die Quadrupolaufspaltung angepasst.

Die Mittelwerte der drei Sn-Atome im Titanstannid liegen mit $\delta = 2,23(2)$ mm/s und $\Delta E_Q = 2,08(2)$ mm/s in einem vergleichbaren, für metallische Stannide typischen

| Spezies | δ [mm/s] | ΔE_Q [mm/s] |
|---------|-----------------|---------------------|
| SnA | 2,19(2) | 1,98(2) |
| SnB | 2,24(2) | 1,55(2) |
| SnC | 2,26(2) | 2,72(3) |

Tabelle 6.2: Mössbauer-Parameter von Ti_2Sn_3

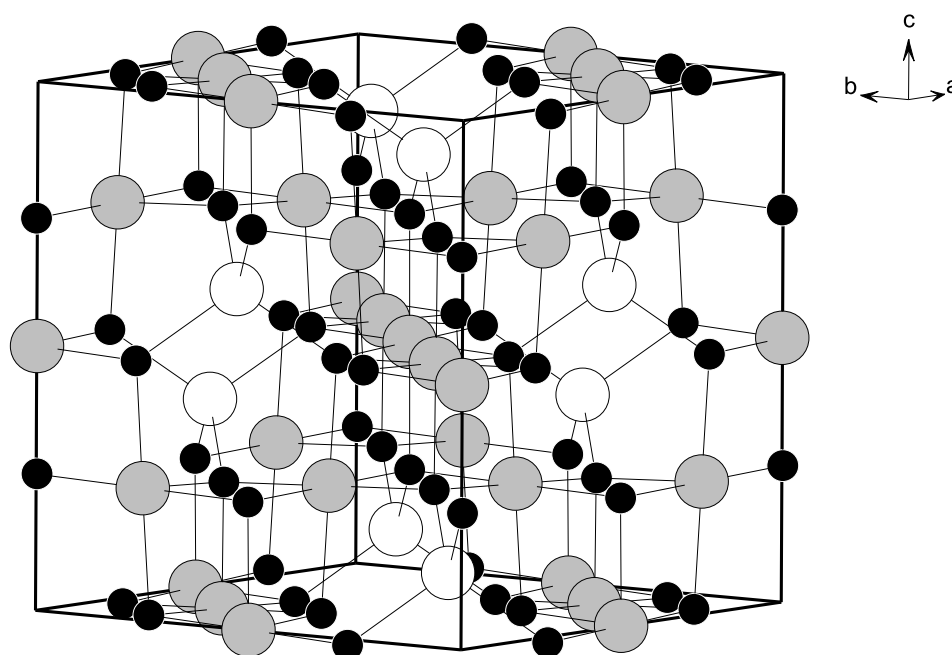
Bereich. Die Größe der Quadrupolaufspaltungen ist als Konsequenz der niedrigeren Symmetrie der Umgebung der Sn-Atome zu verstehen. Dies passt zu dem bei der Verbindungsreihe $\text{U}_2\text{M}_2\text{Sn}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$; $1,82 \text{ mm/s} \leq \delta \leq 1,99 \text{ mm/s}$) [MIRA1994] beobachteten Trend: die Quadrupolaufspaltung des Sn-Atoms nimmt mit zunehmender Symmetrie des U_8Sn -Prismas von 0,75 auf 0,37 mm/s ab.

Interessanterweise fand unabhängig von unseren Untersuchungen [KLEI2000B] eine ^{119}Sn -Mössbauer-Messung an Ti_2Sn_3 statt [KUEN2000]. Das Probenmaterial wies hierbei ebenfalls eine Verunreinigung durch β -Zinn auf, wenn auch mit geringerem Anteil. Allerdings erfolgte die Anpassung des Mössbauer-Spektrums mit nur einem Quadrupoldublett mit Linienverbreiterung. Durch diese Anpassung wurden jedoch die essentiellen Bereiche des Dubletts, nämlich die Spitzen und der Bereich zwischen diesen, nicht gut erfasst. Die erhaltenen Werte für die Isomerieverschiebung von $\delta = 2,15(2) \text{ mm/s}$ und die Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = 2,10(2) \text{ mm/s}$ stehen in Einklang mit den Mittelwerten der von mir bestimmten Parameter.

6.3.4 Messungen und Rechnungen an Sn_3N_4

Die Zusammenarbeit mit Dr. N. Scotti (AK Jacobs, Universität Dortmund) ergab sich über das DFG-Schwerpunktprogramm „Reaktivität in Festkörpern“. Ziel war hier, das neu synthetisierte Stannid Sn_3N_4 [SCOT1999A] mit der ^{119}Sn -Mössbauer-Spektroskopie zu untersuchen.

Sn_3N_4 kristallisiert im Strukturtyp des Spinells MgAl_2O_4 (Abb. 6.17) in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227). In diesem Strukturtyp sind zwei Metallpositionen vorhanden. Die umfangreichen Synthesebemühungen sind in [SCOT1999B] detailliert geschildert. Im wesentlichen beruht die Synthese auf der Disproportionierung einer nicht näher bestimmten sehr reaktiven Zinn(II)-Verbindung in elementares Zinn und Sn_3N_4 .

Abb. 6.17: Kristallstruktur von Sn₃N₄

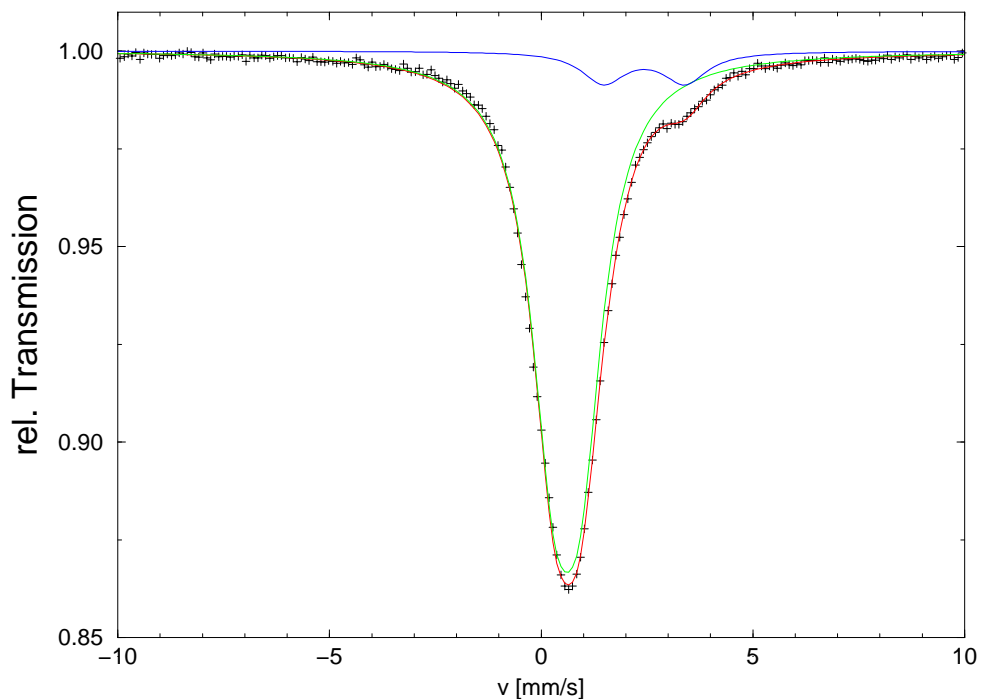
6.3.4.1 ¹¹⁹Sn-Mössbauer-Messungen

Mit Hilfe der ¹¹⁹Sn-Mössbauer-Spektroskopie konnte die Oxidationsstufen der beiden Zinnspezies bestimmt werden (Abb. 6.18). Das Spektrum zeigt ein Singulett als Hauptsignal und ein Dublett kleiner Intensität, das einer Verunreinigung in der Probensubstanz zuzuordnen ist. Diese Verunreinigung konnte röntgenographisch nicht ermittelt werden [SCOT1999A].

Das Hauptsignal mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0,70(3)$ mm/s ist charakteristisch für Sn(IV)-Verbindungen. Die Anpassung an ein Singulett verlief optimal. Damit sind unterschiedliche Positionen bzw. Valenzzustände der Zinn-Atome in Sn₃N₄ mittels der Mössbauer-Spektroskopie nicht erkennbar.

6.3.4.2 Bandstruktur-Rechnungen

Um weitere Erkenntnisse über die Verbindung zu sammeln, wurden TB-LMTO-ASA-Bandstruktur-Rechnungen mit den in [SCOT1999A] angegebenen kristallographischen Daten durchgeführt (INIT-Datei S. 151). Es wurden vier Leerkugeln benötigt, um eine vollständige Raumerfüllung der Elementarzelle zu erhalten. Die

Abb. 6.18: ^{119}Sn -Mössbauer-Spektrum von Sn_3N_4

Anzahl der irreduziblen k -Punkte betrug 1240 für die Zustandsdichte und 2052 für die COHP's.

In Abb. 6.19 sind die berechneten Zustandsdichten (DOS) und die mit den Hamiltonian-Matrixelementen gewichteten Zustandsdichten ($-\text{COHP}$), gezeigt. Der wesentliche Beitrag zur Zustandsdichte stammt von Stickstoff (N-2p) und ist durch eine Hybridisierung der Sn-5p- und N-2p-Zustände gekennzeichnet, während sich die restlichen Beiträge auf Sn1 und Sn2 im Verhältnis 1 zu 2 verteilen. Die Hybridisierung lässt sich auch aus den COHP's ablesen. Die stärksten Bindungswechselwirkungen in Sn_3N_4 bestehen zwischen jeweils den beiden Zinn- und den Stickstoff-Atomen.

Die Bandlücke liegt in der Größenordnung von einem Elektronenvolt (1,0 eV). Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Resultat einer optischen Messung für die Bandlücke überein. Diese ergab einen Wert von 1 eV.

Interessanterweise liegt eine Vergleichsrechnung vor. Dr. M. Sifkovits (Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. Werner, Universität Dortmund) rechnete mit Hilfe des WIEN97-Pakets an dieser Verbindung [SIFK1999B]. Die Form der angegebenen Zustandsdichten stimmt mit den von mir berechneten überein.

Der Wert für die Bandlücke wurde mit 0,6 eV bestimmt. Dies ist sehr interessant, denn es ist durch Rechnungen an Eisenoxiden (Kap. 4.9, S. 91) bekannt, dass bei

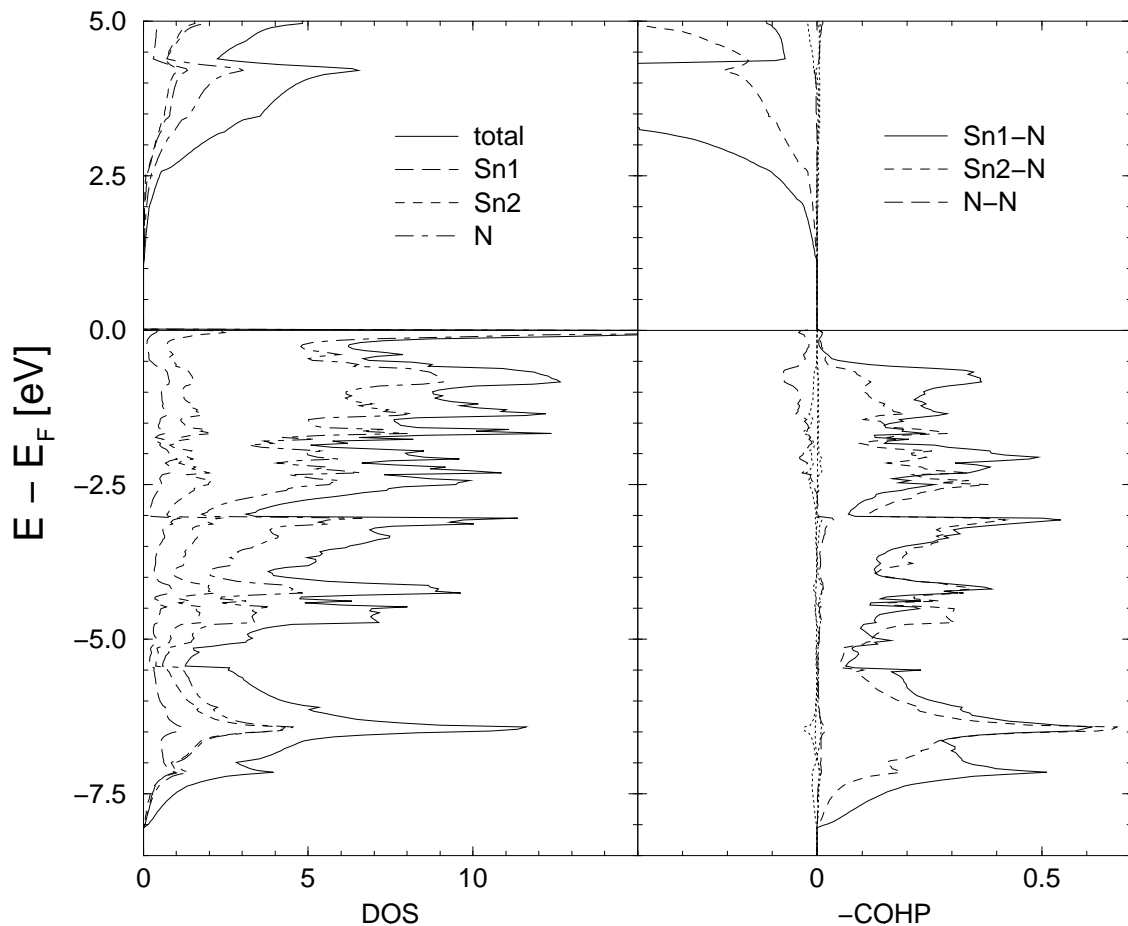


Abb. 6.19: Zustandsdichte und $-COHP$ von Sn_3N_4

TB-LMTO-ASA-Rechnungen zu geringe Werte für die Bandlücke erhalten werden. FLAPW-Rechnungen (WIEN) genießen die Anerkennung, dass sie exaktere Resultate als TB-LMTO-ASA-Rechnungen liefern.

Die Oxidationsstufe der beiden Zinn-Atome ist aus der Bandstruktur bestimmbar und liefert jeweils vierwertiges Zinn. Dieses Resultat stimmt mit dem Ergebnis der ^{119}Sn -Mössbauer-Spektroskopie überein.

6.4 Diskussion

Durch ^{151}Eu -Mössbauer-Messungen konnte an dem System $EuNiP$ eine vollständige und reversible Ladungssynproportionierung nachgewiesen werden. Unter Annahme

gleicher Debye-Waller-Faktoren bleiben dabei die Anteile für Eu(II) und Eu(III) bis 460 K konstant. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt innerhalb eines Intervalls von wenigen Kelvin eine Ladungssynproportionierung. Durch Abkühlen der Verbindung ist der inverse Effekt zu beobachten.

EuPdP zeigt ein ähnliches Verhalten. Allerdings bleibt beim Erwärmen der Substanz das Verhältnis zwischen Eu(II) und Eu(III) nicht konstant, sondern es ist eine Abnahme von Eu(III) zu beobachten. Ladungsfluktuation zwischen Eu(II) und Eu(III) in Abhängigkeit von der Temperatur wurde bereits bei Eu_3S_4 beobachtet [GREE1971], allerdings ohne jede Ladungssynproportionierung. Ausserdem handelt es sich bei Eu_3S_4 nicht um ein Metall. Der bei EuPdP beobachtete Effekt ist ebenfalls vollkommen reversibel.

Nach den gescheiterten Syntheseversuchen einer Eu-Fe-N-Verbindung wurde versucht, EuFeP herzustellen. Die erhaltene Verbindung zeigt im ^{151}Eu -Mössbauer-Spektrum ebenfalls Eu(II)- und Eu(III)-Signale. Eine temperaturabhängige Veränderung der Valenzzustände konnte jedoch nicht beobachtet werden. Damit dürfte es sich bei EuFeP um eine statisch gemischtvalente Verbindung handeln.

Alle untersuchten Zinn-Verbindungen, an denen Mössbauer-Messungen durchgeführt werden konnten, erwiesen sich als nicht gemischtvalent. An den bekannten gemischtvalenten Zinn-Verbindungen Sn_3O_4 und Sr_5Sn_3 konnten keine ^{119}Sn -Mössbauer-Messungen durchgeführt werden, da sie nicht kommerziell erhältlich sind und auch nicht phasenrein synthetisiert werden konnten.

Die Resultate der an $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, Sr_5Sn_3 und Sn_3N_4 durchgeführten TB-LMTO-ASA-Rechnungen stehen in Einklang mit experimentellen Befunden.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Kernpunkte dieser Arbeit sind die Untersuchungen an binären und ternären Eisen-Pniktiden und gemischtvalenten Verbindungen. Die Hauptuntersuchungsmethoden waren dabei die Mössbauer-Spektroskopie und TB-LMTO-ASA-Bandstruktur-Rechnungen.

In Abhängigkeit von der Problemstellung wurden weitere wie z.B. Magnetismus-, Leitfähigkeits- oder thermogravimetrische Messungen angewendet.

Durch *in situ*-Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen konnten temperaturabhängige Phasenumwandlungen im Grenzbereich der γ'/ε -Phase studiert werden. Dies war möglich, weil die Zersetzungsbedingungen so gewählt werden konnten, dass die für eine gute Auswertbarkeit benötigten Messzeiten erreicht wurden.

Die durchgeführten *in situ*-Hochtemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen der Nitrierung von α -Eisen mit Ammoniak erbrachten dagegen nicht die gewünschten Resultate, da in diesem Fall die Reaktionszeiten wesentlich geringer waren als die für aussagekräftige Spektren notwendigen Messzeiten.

Foner-magnetometrische Messungen erlaubten die Charakterisierung zweiphasiger ε/ζ -Proben, die der ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen nicht mehr zugänglich sind.

Der Strukturübergang von hexagonalem Ni_3N zu kubischem Cu_3N konnte mit Hilfe von TB-LMTO-ASA-Bandstruktur-Rechnungen begründet werden. Der dabei erhaltene Wert für das magnetische Moment für ε - Fe_3N steht in Einklang mit experimentellen Befunden.

Tiefemperatur- ^{57}Fe -Mössbauer-Messungen an $\text{Li}[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$, $x = 0,21(7)$ ergaben, dass die Substitution der Lithium-Atome durch Eisen in der Li_3N -Struktur statistisch geschieht. Die Werte für die gefundenen Magnetfelder lassen sich unter-

schiedlichen Umgebungen der Eisen-Spezies zuordnen. Unter Annahme der elektronischen Konfiguration $3d^{7-x}4s^x$ könnten die Werte für Hyperfeinfeld, Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung erklärt werden. Das Modell der linearen Ketten in $\text{Li}[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$, $x = 0,21(7)$ wurde mit Hilfe von FLAPW-Bandstruktur-Rechnungen untermauert.

An EuNiP und EuPdP konnte eine vollständige und reversible, temperaturabhängige Ladungssynproportionierung beobachtet werden. EuNiP zeigt dabei ein konstantes temperaturunabhängiges Verhältnis von Eu(II) zu Eu(III) , wobei die beiden Mössbauer-Signale oberhalb von $T = 473 \text{ K}$ zu einem Singulett zusammenfallen. Bei EuPdP erfolgt dagegen eine Abnahme des Eu(III) -Anteils mit steigender Temperatur. Hier wird die Ladungssynproportionierung oberhalb von $T = 413 \text{ K}$ beobachtet. Beim Versuch EuFeP zu synthetisieren, wurde im Gegensatz zu EuNiP und EuPdP eine statisch gemischtvalente Verbindung erhalten.

Die im Rahmen dieser Arbeit Mössbauer-spektroskopisch untersuchten Zinn-Verbindungen zeigten keine gemischte Valenz.

Kapitel 8

Danksagung

Aus datenschutzrechtlichen Gründen gestrichen.

Anhang A

Verwendete Software

Die Erstellung dieser Arbeit erfolgte mit dem Betriebssystem Linux und dem Textsatzprogramm \LaTeX_ϵ [LAMP1995, GOOS1995] unter Berücksichtigung der Hinweise in [EBEL1982].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen erfolgten mit dem TB-LMTO-ASA-Programm Version 4.7 auf einer SGI Power Challenge des Zentrums für Datenverarbeitung (ZDV) der Universität Mainz.

Die Abbildungen der Zustandsdichten und der mit den Hamiltonian-Matrixelementen gewichteten Zustandsdichten ($-\text{COHP}$) wurden mit dem Programm XMGR, Version v4.1.2, erstellt. Als Ausgabeformat wurde Encapsulated Postscript (EPS) verwendet.

Die Anpassungen der Mössbauer-Spektren erfolgten mit *effi* [GERD2000], Version 3.1999 und Version 1.2000. Die hierzu nötigen Konvertierungen der Eingabedaten wurden mit *d2a* (Kap. B, S. 143) durchgeführt. Die angepassten Mössbauer-Spektren wurden mit Hilfe von XMGR dargestellt.

Die gezeigten Kristallstrukturen wurden in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Prof. Dr. W. Tremel (Universität Mainz) mit Hilfe des Programms DIAMOND, Version 2, erstellt. Die Nachbearbeitung erfolgte mit Corel Draw, Version 7 und 8, zwecks Erzeugung von EPS-Dateien.

Anhang B

Das Mössbauer-Daten- Konvertierungsprogramm

d2a

Im Rahmen meiner Dissertation musste eine Vielzahl von Mössbauer-Spektren an Theriefunktionen angepasst werden. Da es keine international standardisierten Normen für die Struktur von speziellen Dateien gibt, ist es oft notwendig, Daten in verschiedene Formate umzuwandeln. Zu diesem Zweck wurde in Zusammenarbeit mit Dr. J. Ensling (AK Prof. Gülich) das Mössbauer-Daten-Konvertierungsprogramm *d2a* in der objektorientierten Programmiersprache C++ entwickelt.

Das Programm *d2a* besitzt folgende Funktionalität:

```
Mosfun data to other formats
```

```
Version 20000118 1330 - M. Waldeck, J. Ensling
```

```
usage: d2a para file.ext
```

```
para:  p = triangle/sine dat to pun  
       r = triangle/sine dat to raw  
       f = triangle/sine dat to fld  
       x = triangle/sine dat to xy  
       c = triangle/sine pun to fld
```

```

y = fitted triangle/sine pun to nxy
e = mosfun data to effi (1.2000) data
o = mosfun data to effi (3.1999) data
m = mosfun data for pankhurst (unfold)
n = mosfun data for pankhurst (fold)
a = add file_A file_B (header: B)
b = subtract file_A file_B (header: B)

```

Neben Standardaufgaben wie Addition und Subtraktion von Spektren (Parameter a bzw. b), dient das Programm dazu, Daten, die an einem Messstand abgespeichert werden, für verschiedene Auswerteprogramme aufzubereiten, was im Folgenden geschildert werden soll.

Für die Anpassung und Auswertung der Mössbauer-Spektren wird seit 1980 von vielen Arbeitsgruppen das Programm MOSFUN [MUEL1981] verwendet. Das Programm wurde ursprünglich auf VAX/VMS entwickelt und 1996 auf Linux übertragen. Beide Programme verwenden trotz gewisser Unterschiede in der Funktionalität das gleiche Format bei den Eingabedateien. Dieses ist durch die Dateierweiterung DAT gekennzeichnet und besitzt folgenden Aufbau:

1. Zeile: Kommentarzeile
2. Zeile: FORTRAN-Format, z.B. (8f8)
3. Zeile: 1. Parameter: vmax
 2. Parameter: Anzahl der Überläufe im Zähler
 3. Parameter: letzter Kanal
 4. Parameter: Periode
 5. Parameter: Antriebsmodus (1 = Dreieck, 2 = Sinus)

Die folgenden Zeilen enthalten die Zählraten. Die Zählraten sind immer ganzzahlig. In Abhängigkeit vom Messstand erfolgt die Umwandlung der Messwerte in Fließkommazahlen durch Anhängen eines Dezimalpunktes, wobei Messstände vorhanden sind, bei denen das ausgegebene FORTRAN-Format nicht mit dem Format der enthaltenen Messwerte übereinstimmt.

Das von Dr. habil. H. Spiering (AK Prof. Gütlich) auf dem Betriebssystem Linux entwickelte Auswerteprogramm *effi* hat mit dieser Tradition gebrochen. Trotz nur minimaler Veränderungen des Formates ist *effi* nicht in der Lage, DAT-Dateien einzulesen. Die erste Zeile bleibt gleich, da der Titel ohnehin nur deskriptiven Charakter besitzt. Die zweite Zeile wird neben dem FORTRAN-Format um den Parameter y erweitert.

Dies bedeutet, dass nur y-Werte in der Datei vorhanden sind. Die einzige inkompatible Veränderung vollzieht sich in der dritten Zeile. Der zweite Parameter, die Anzahl der Überläufe im Zähler, ist historisch bedingt. Auf Grund der Preisentwicklung für Massenspeicher ist dieser Parameter nun von untergeordneter Bedeutung. Die übrigen Parameter wurden nun mit einer Zeichenkette assoziiert, verteilen sich über 2 Zeilen und sind durch Leerzeichen getrennt. Dies führt zu folgendem Aussehen:

```
v_max=-10.390000 nu_channels=1024 channel_v0=256 channels_vmax=256
drive_mode=1
```

Die Geschwindigkeit des Mössbauer-Antriebes wird als Parameter in der entsprechenden Parameterdatei abgespeichert. Die restlichen Zeilen sind mit den Datenzeilen aus DAT-Dateien völlig identisch. Die Konvertierung von DAT zu EDAT war daher mit geringem Aufwand verbunden. Neben der geringfügigen Erweiterung der zweiten Zeile mussten die Werte der dritten Zeile entsprechenden Zeichenketten zugeordnet werden.

Neben *effi* steht noch ein weiteres Mössbauer-Programm, *Recoil* genannt, zur Verfügung. Dieses Programm wurde von K. Langarec und D. G. Rancourt von der University of Ottawa entwickelt. *Recoil* ist im Gegensatz zu *effi* ein MS Windows-Programm und das Eingabeformat unterscheidet sich völlig vom *effi*-Programm. Hier ist ein Beispiel einer RAW-DATA-Datei mit 1024 Kanälen und einer Mössbauer-Geschwindigkeit von -6 mm/s:

Die erste Zeile enthält die Angabe über die Anzahl der Kanäle, in unserem Beispiel 1024. Die nächsten 1024 Zeilen enthalten Paare aus x und y-Werten. Dabei ist der x-Wert eine Geschwindigkeit und der y-Wert die dazugehörige Zählrate, z.B.:

```
1024
-6.00000    209688.0
-5.98827    209688.0
-5.97654    210274.0
...
```

In der DAT-Datei sind die Angaben für die Mössbauer-Geschwindigkeit und die Zählraten enthalten. Wird die Messung mit dreieckförmiger Antriebsspannung durchgeführt, lassen sich die einzelnen Geschwindigkeiten über eine Geradengleichung berechnen, denn die Messwerte sind äquidistant in der Geschwindigkeitsskala verteilt. Beim Erstellen der Geradengleichung ist darauf zu achten, dass die Mössbauer-Geschwindigkeit $v = 0$ mm/s nicht vergessen wird. Ausserdem müssen in einer

RAW-Datei die Geschwindigkeiten beim negativen Maximalwert beginnen. Da in einer DAT-Datei die Geschwindigkeit sowohl einen negativen als auch einen positiven Wert besitzen kann, muss gegebenenfalls ein Umsortieren beim Erstellen der Datei erfolgen.

Wird im sinusförmigen Antriebsmodus gearbeitet, muss an Stelle der Geradengleichung mit einer trigonometrischen Funktion die jeweilige Geschwindigkeit berechnet werden, da die Messwerte bei den Geschwindigkeitsmaxima eine größere Wahrscheinlichkeit aufweisen als bei $v = 0$ mm/s.

```
1024
-11.38000    611817.0
-11.37995    605472.0
-11.37979    605417.0
...
```

Den Abschluss einer RAW-Datei bildet von einer Leerzeile eingeleitet folgende Struktur:

```
Recoil raw data document v1.0
[Comment]
...
-end comment-
```

Anstelle der ‚...‘ - Punkte steht der Text, der in der Kommentarzeile der DAT-Datei stehen würde.

Neben den RAW-Dateien verwendet *Recoil* noch das Format FLD. Auf Grund der Vor- und Rückwärtsbewegung der Quelle liegen die Messwerte für jede Geschwindigkeit doppelt vor. Das Spektrum wird deshalb gefaltet. Das bedeutet in diesem Fall eine Addition, z.B. der Kanäle 1+1024, 2+1023, ... Abgesehen vom Falten und damit der verringerten Anzahl von Wertepaaren, z.B. von 1024 auf 512, unterscheiden sich FLD und RAW-Dateien nicht.

Für die Auswertung eines Spektrums, das unter Einfluss eines äußeren Magnetfeldes gemessen wurde, steht das Programm von Pankhurst (University College London) zur Verfügung. Die Kommentarzeile bleibt erhalten. In Zeile 2 ändert sich das Format auf 10 Spalten an Stelle von 8 wie beim MOSFUN-Format und die Mössbauer-Geschwindigkeit und die Antriebsart werden wie folgt angegeben:

```
vmax=-10.390000 drive_mode=triangle
```

Das Umsortieren der Messwerte erfolgt unter den oben geschilderten Aspekten, wobei noch die Möglichkeit besteht, die Werte zu „falten“.

Anhang C

Mössbauer-aktive Elemente

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 |
| H | 2 | | | | | | | | | | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | |
| | | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lw | | |

inaktiv
 aktiv
 zur Zeit im AK meßbar

Abb. C.1: Mössbauer-aktive Elemente

Anhang D

Eingabedateien der Bandstruktur-Rechnungen

D.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

```
SPCGRP=167 IORIGIN=1 ATUNITS=F A=5.034 C=13.752
ATOM=Fe    Z=26    X=0.0000 0.0000 0.3553
ATOM=O     Z=8     X=0.3059 0.0000 0.2500
```

D.2 Fe_3O_4

```
SPCGRP=227 IORIGIN=2 ATUNITS=F A=8.397
ATOM=Fe1   Z=26    X=.125 .125 .125
ATOM=Fe2   Z=26    X=.5 .5 .5
ATOM=O     Z=8     X=.2550 .2550 .2550
```

D.3 $\text{Li}_3[\text{FeN}_2]$

```
SPCGRP=Ibam IORIGIN=1 ATUNITS=F A=4.872 B=9.641 C=4.792
ATOM=Fe    Z=26    X=0.00 0.00 0.25
ATOM=N     Z=7     X=0.2237 0.8860 0.0000
ATOM=Li1   Z=3     X=0.0000 0.7411 0.2500
ATOM=Li2   Z=3     X=0.50 0.00 0.25
```

D.4 Li₄[FeN₂]

```

SPCGRP=Immm IORIGIN=1 ATUNITS=F A=3.71 B=6.413 C=7.536
ATOM=Fe      Z=26      X=0 0 0
ATOM=N       Z=7       X=0.0000 0.0000 0.2466
ATOM=Li      Z=3       X=0.0000 0.3332 0.2609

```

D.5 Monoklines Sm₂O₃

```

SPCGRP=12 IORIGIN=1 ATUNITS=F A=14.198 B=3.627 C=8.856 BETA=
100
ATOM=Sm1     Z=62     X=.1346 .5000 .4900
ATOM=Sm2     Z=62     X=.1900 .5000 .1378
ATOM=Sm3     Z=62     X=.4663 .5000 .1879
ATOM=O1      Z=8      X=0.1289 0.0000 0.2864
ATOM=O2      Z=8      X=.3250 .5000 .0265
ATOM=O3      Z=8      X=.2984 .5000 .3738
ATOM=O4      Z=8      X=0.4741 0.0000 0.3438
ATOM=O5      Z=8      X=0.0 0.5 0.0

```

D.6 Kubisches Sm₂O₃

```

SPCGRP=199 IORIGIN=1 ATUNITS=F A=10.93
ATOM=Sm1     Z=62     X=.252 .252 .252
ATOM=Sm2     Z=62     X=-.053 0.000 0.250
ATOM=Sm3     Z=62     X=0.475 0.000 0.250
ATOM=O1      Z=8      X=.400 .145 .400
ATOM=O2      Z=8      X=.609 .841 .655

```

D.7 EuNiP

```

SPCGRP=199 IORIGIN=1 ATUNITS=F A=10.93
ATOM=Sm1     Z=62     X=.252 .252 .252
ATOM=Sm2     Z=62     X=-.053 0.000 0.250
ATOM=Sm3     Z=62     X=0.475 0.000 0.250
ATOM=O1      Z=8      X=.400 .145 .400

```

ATOM=O2 Z=8 X=.609 .841 .655

D.8 Fe_2P

SPCGRP=189 IORIGIN=1 ATUNITS=F A=5.8675 C=3.4581
ATOM=Fe1 Z=26 X=0.25682 0.00000 0.00000
ATOM=Fe2 Z=26 X=0.559461 0.000000 0.500000
ATOM=P1 Z=15 X=0.0 0.0 0.5
ATOM=P2 Z=15 X=0.33333333 0.66666667 0.00000000

D.9 $Ni_3Sn_2S_2$

SPCGRP=166 IORIGIN=1 ATUNITS=F A=5.466062 C=13.1881
ATOM=Sn1 Z=50 X=0 0 0
ATOM=Sn2 Z=50 X=0.0 0.0 0.5
ATOM=Ni Z=28 X=0.5 0.0 0.5
ATOM=S Z=16 X=0.00000 0.00000 0.28202

D.10 Sr_5Sn_3

SPCGRP=139 IORIGIN=1 ATUNITS=F A=8.54 C=16.06
ATOM=Sr1 Z=38 X=.1661 .6661 .1503
ATOM=Sr2 Z=38 X=0 0 0
ATOM=Sn1 Z=50 X=0.3801 0.8801 0.0000
ATOM=Sn2 Z=50 X=0.00 0.00 0.25

D.11 Sn_3N_4

SPCGRP=227 IORIGIN=2 ATUNITS=F A=9.037
ATOM=Sn1 Z=50 X=.125 .125 .125
ATOM=Sn2 Z=50 X=.5 .5 .5
ATOM=N Z=7 X=.2595 .2595 .2595

Anhang E

Literatur zu α'' -Fe₁₆N₂

E.1 Synthesen und Messungen

[BEZD1998]

[CADO1997]

[COEY1994A]

[COEY1994B]

[COEY1999]

[CHUJ1995]

[ILLG1996]

[JACK1994]

[JACK1995]

[KOMU1990A]

[KOMU1990B]

[LEE1995]

[LERO1995]

[METZ1994]

[NAKA1990]

[OKAM1996B]

[OKAM1999]

[OKAM2000]

[PITH1995]

[SHOJ1993]

[SUGI1994]

[SUGI1996]

[SUN1995]

[SUN1996]
[TAKA1997]
[TAKA2000]
[TANA1997]
[UTSU1995]
[WALL1994]
[ZHAN1996]

E.2 Bandstruktur-Rechnungen und theoretische Arbeiten

[COEH1993]
[HE1995]
[HUAN1995]
[ISHI1992B]
[JANS1997]
[LAI1994]
[MIN1992]
[MIUR1993]
[NAKA1997]
[SAKU1991A]
[SAKU1996]
[SAWA1994A]
[TANA1998]
[UMIN1996]

Anhang F

Foner-Magnetometer-Messungen

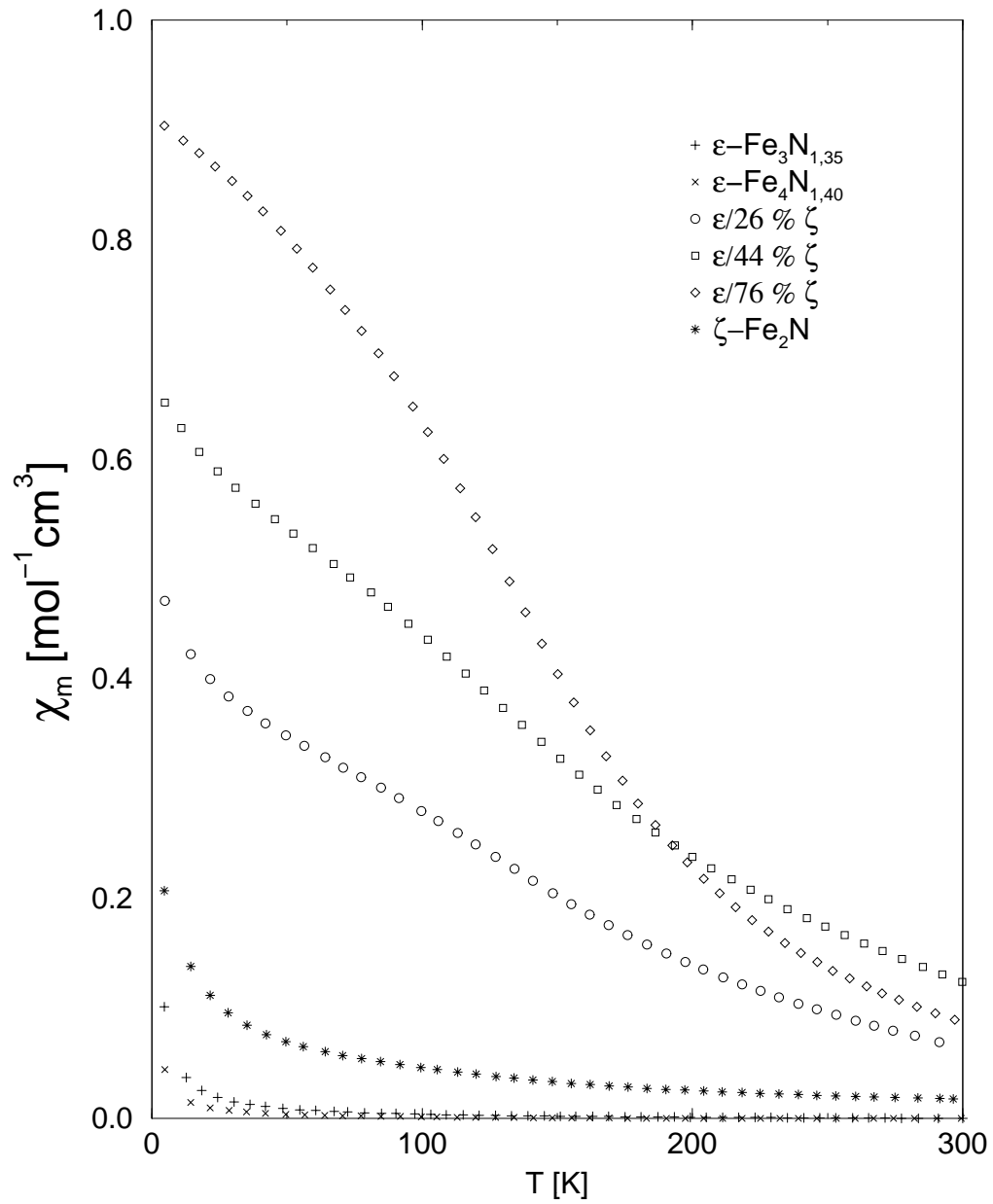
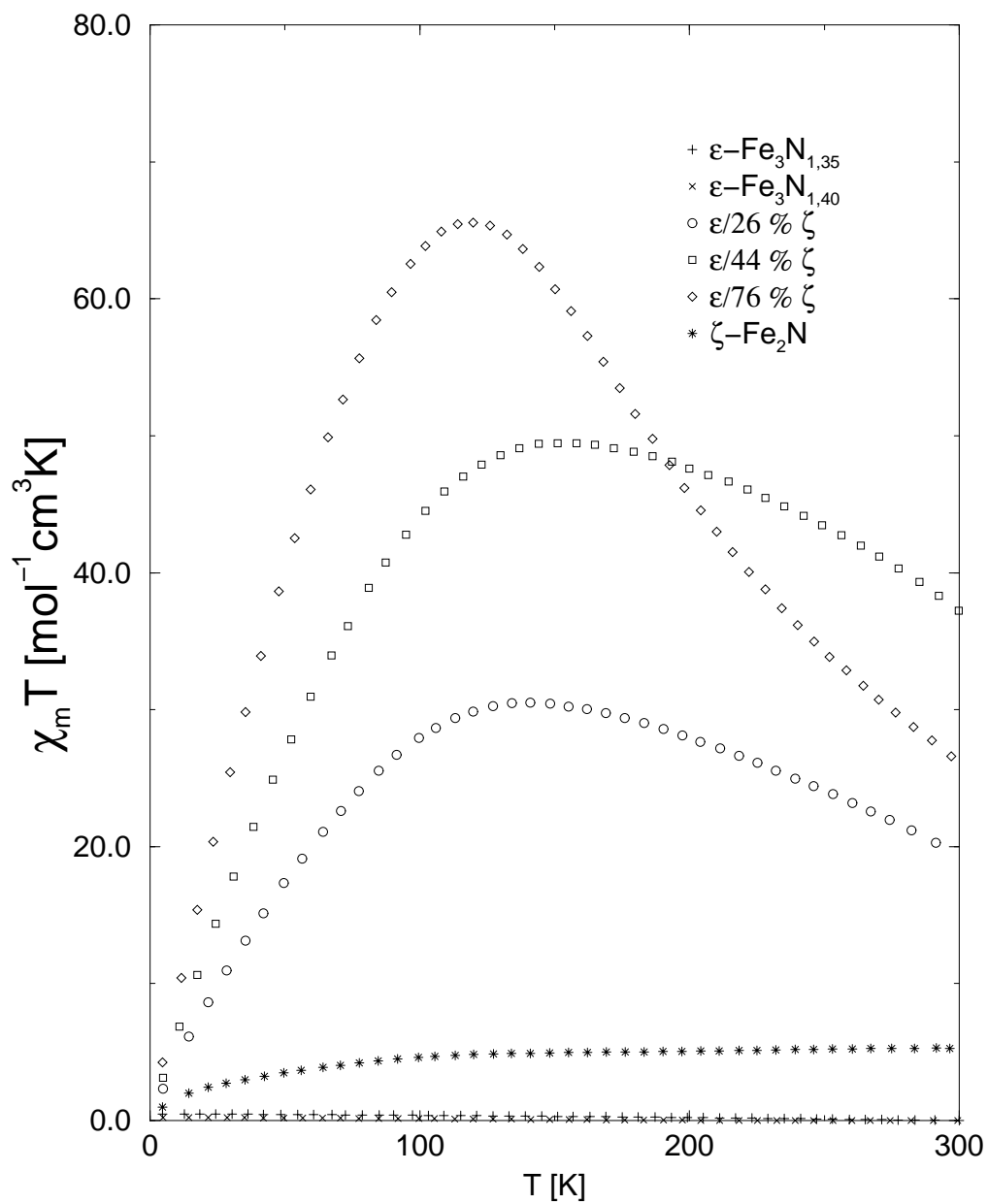


Abb. F.1: Foner-Magnetometer-Messungen an Eisennitriden, χ_m

Abb. F.2: Foner-Magnetometer-Messungen an Eisennitriden, $\chi_m T$

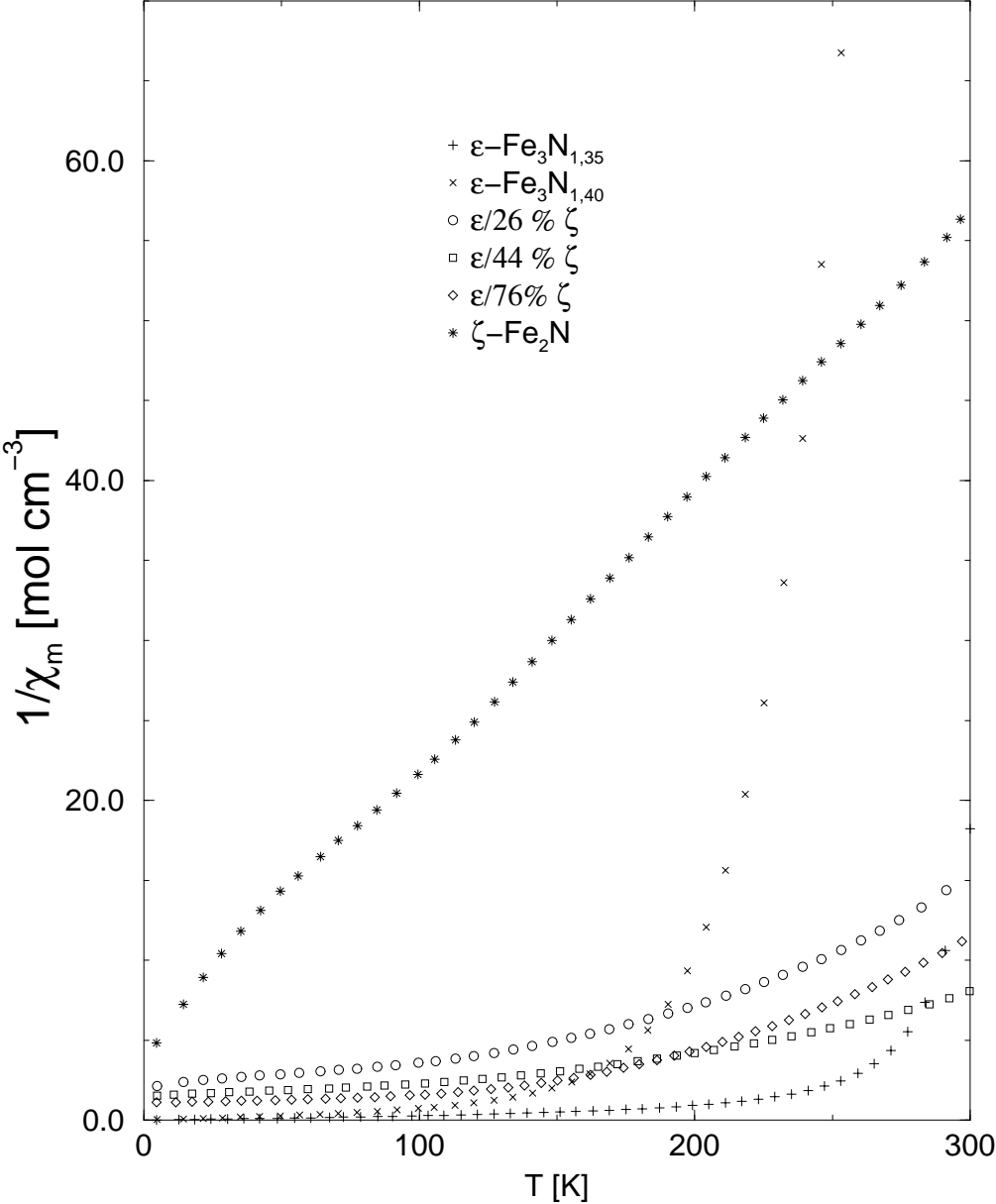
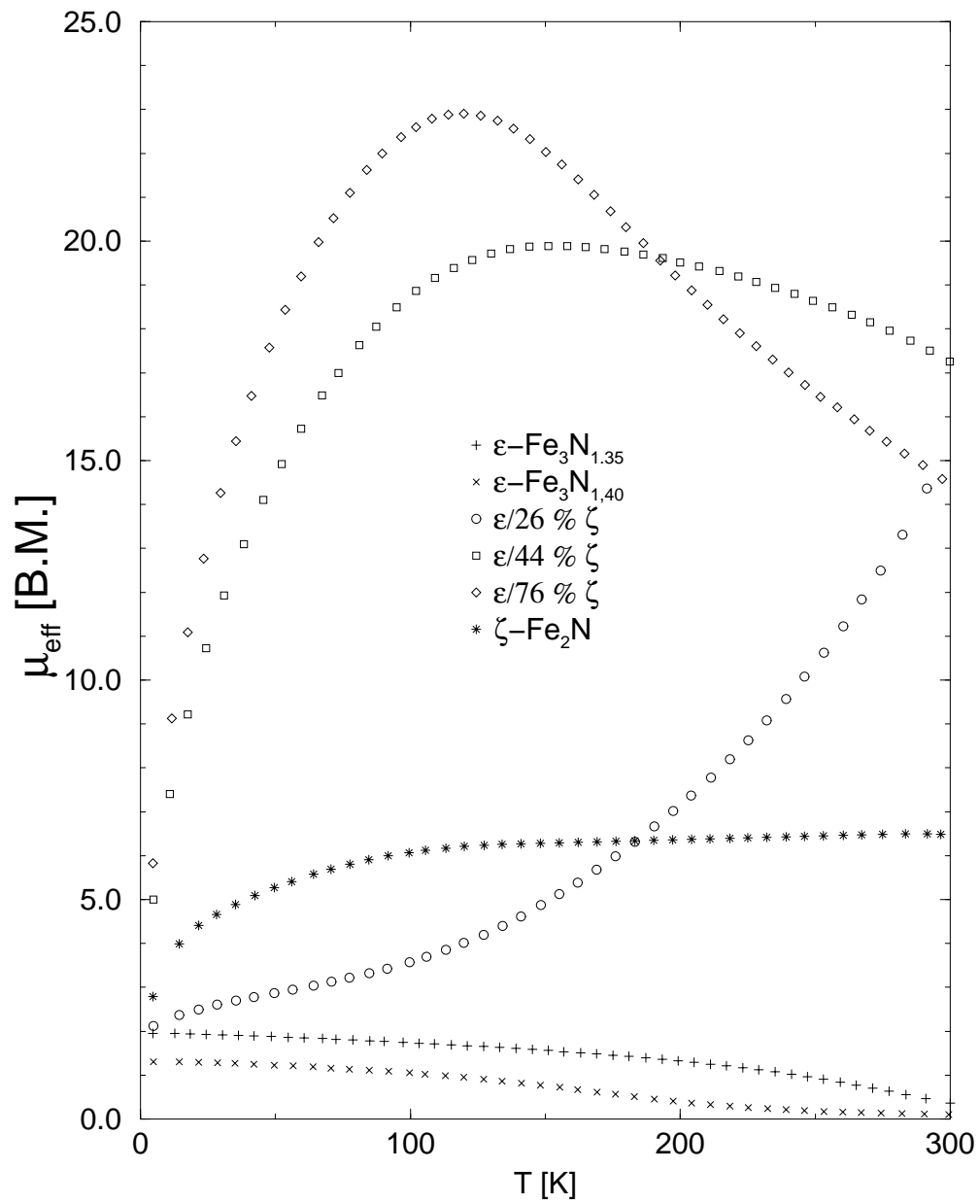


Abb. F.3: Foner-Magnetometer-Messungen an Eisennitriden, $1/\chi_m$

Abb. F.4: Foner-Magnetometer-Messungen an Eisennitriden, μ_{eff}

Anhang G

Zustandsdichten und COHP's von Mn_3N und Co_3N

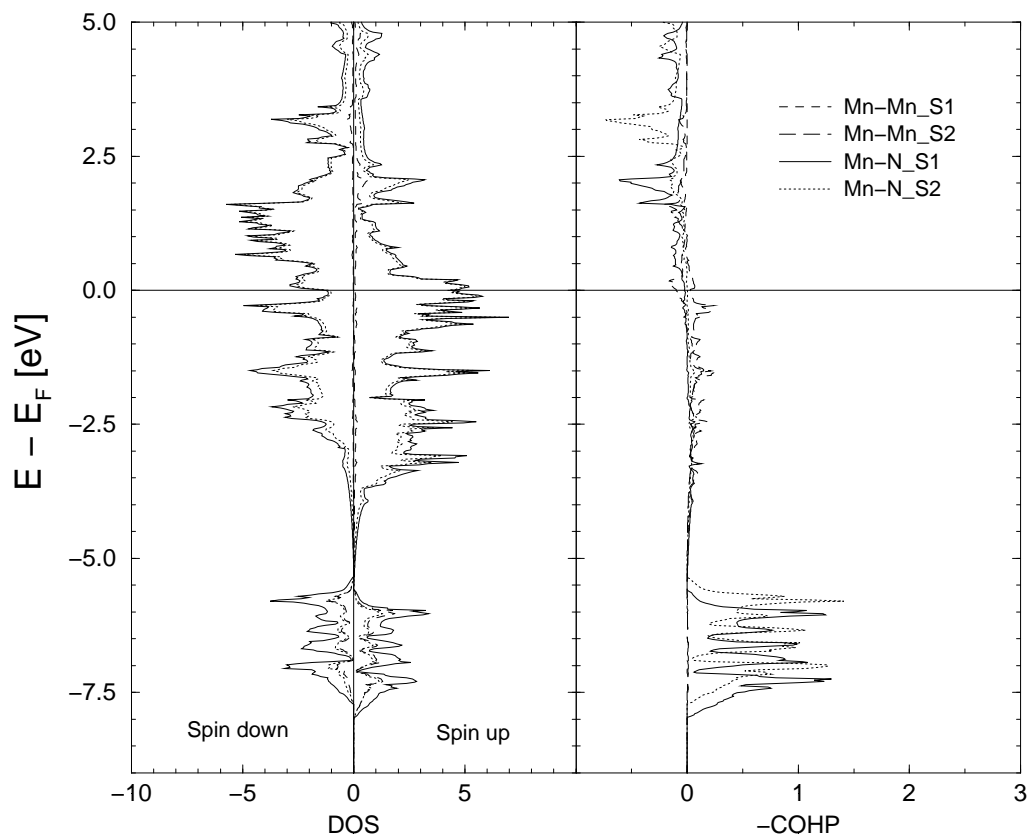
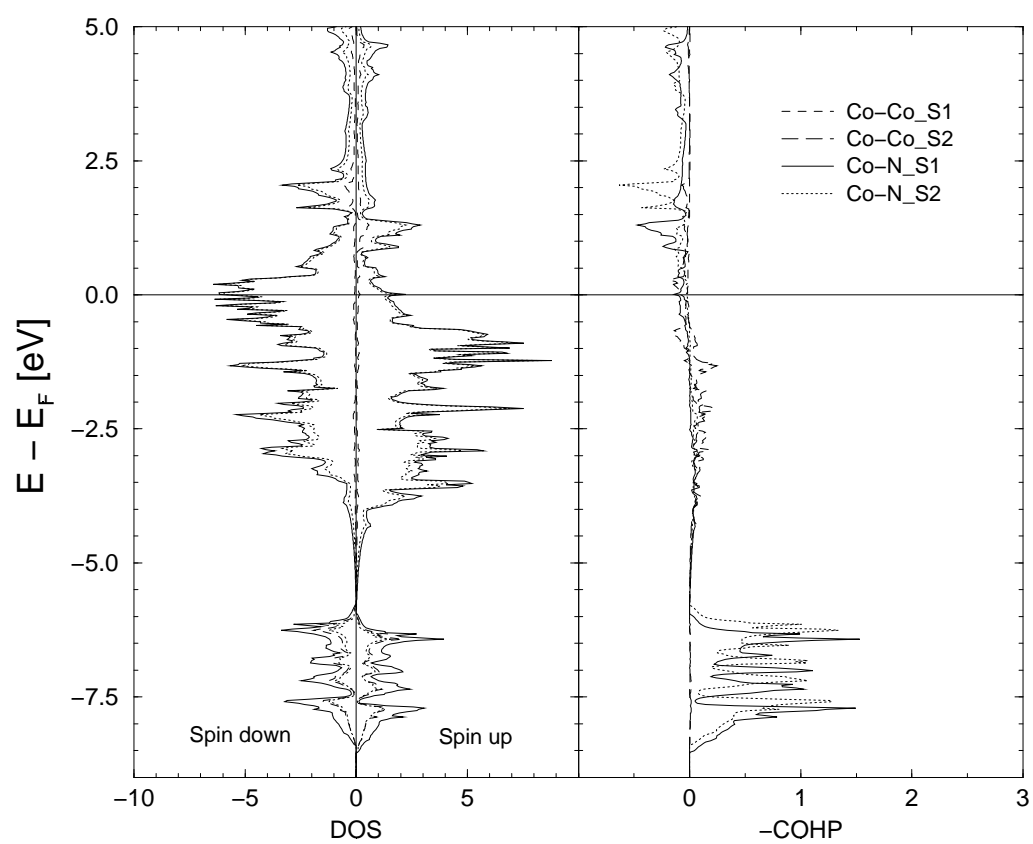


Abb. G.1: Zustandsdichte und $-\text{COHP}$ von Mn_3N

Abb. G.2: Zustandsdichte und $-COHP$ von Co_3N

Literaturverzeichnis

- [ABE1973] M. Abe, T. Nakagawa, S. Nomura, J. Phys. Soc. Jap. **35**, 1360–1365 (1973).
- [ABRA1955] A. Abragam, J. Horowitz, M. H. L. Pyrcce, Proc. Roy. Soc. A **230**, 169 (1955).
- [AGRE1974] D. G. Agresti, M. Belton, J. Webb, S. Long, *Mössbauer effect methodology Volume 9*, (Saunders College, New York, Washington, London, 1974).
- [AKAI1989] H. Akai, M. Takeda, M. Takahashi, J. Kanamori, Solid State Comm. **94**, 509–513 (1995).
- [ALOU1998] M. Alouani, J. M. Wills, J. W. Wilkins, Phys. Rev. B **57**, 9502–9506 (1998).
- [ANDE1975] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060–3083 (1975).
- [ANDE1986] O. K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen, Phys. Rev. B **34**, 5253–5269 (1986).
- [ANDR1984] D. Andriamandroso, L. Fefilatiev, G. Demazeau, L. Fournes, Mat. Res. Bull. **19**, 1187–1194 (1984).
- [ANIS1991] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943–954 (1993).
- [ARME1995] L. Armelao, M. Bettinelli, M. Casarin, G. Granozzi, E. Tondello, A. Vittadini, J. Phys.: Condens. Matter **7**, L299–L305 (1995).
- [ASAN1997] S. Asano, M. Yamaguchi, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 541–545 (1997).
- [ASHC1988] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid state physics*, (Plenum Press, Philadelphia, 1988).
- [BAIL1966] R. E. Bailey, J. F. Duncan, Inorg. Chem. **6**, 1444–1447 (1966).
- [BAIN1973] J. Bainbridge, J. Phys. Chem. Solids **34**, 1479–1586 (1973).
- [BARB1980] D. Barb, *Grundlagen und Anwendungen der Mössbauerspektroskopie*, (Akademie Verlag, Berlin, 1980).

- [BATL1976] B. Batlogg, E. Kaldis, A. Schelgel, G. Schultheiss, P. Wachter, *Solid State Comm.* **19**, 673–677 (1976).
- [BECK1990] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92**, 5397–5403 (1990).
- [BENC1994] L. Benco, *J. Solid State Chem.* **110**, 58–65 (1994).
- [BENC1997] L. Benco, *J. Solid State Chem.* **128**, 121–125 (1997).
- [BERE1999] A. Berendes, *Präparation und Charakterisierung von Nitridschichten von Übergangsmetallen*, Diplomarbeit, Universität Frankfurt, 1999.
- [BERG1992] L. Bergmann, C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6*, (Walter de Gruyter, Berlin, 1992).
- [BERI1983] A. C. Beri, T. Lee, T. P. Das, R. M. Sternheimer, *Phys. Rev. B* **28**, 2335–2351 (1983).
- [BERI1993] A. C. Beri, T. Lee, T. P. Das, R. M. Sternheimer, *Z. anorg. allg. Chem.* **619**, 969–975 (1993).
- [BERK1968] O. Berkooz, M. Malamud, S. Shitriman, *Solid State Comm.* **6**, 185–189 (1968).
- [BERN1983] F. Bernhard, R. Hoppe, *Z. anorg. allg.* **969**, 619– (1983).
- [BEZD1998] P. Bezdzicka, A. Klarikova, I. Paseka, K. Zaveta, *J. Alloys Comp.* **274**, 10–17 (1998).
- [BIRC1985] T. Birchall, V. Manivannan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **100**, 2671–2675 (1985).
- [BLAH1987] P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **36**, 1420–1424 (1987).
- [BLAH1988A] P. Blaha, K. Schwarz, P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **37**, 2792–2796 (1988).
- [BLAH1988B] P. Blaha, K. Schwarz, P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **38**, 9368–9374 (1988).
- [BLAH1990] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, *Comp. Phys. Comm.* **59**, 399–415 (1990).
- [BLAH1992] P. Blaha, D. J. Singh, P. Sorantin, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **46**, 1321–1325 (1992).
- [BLOE1994] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **49**, 16223–16233 (1994).

- [BOGN1995] J. Bogner, A. Poesinger, M. Reissner, W. Steiner, W.; P. Mohn, K. Schwarz, S. Matar, G. Demazeau, *J. Magn. Magn. Mat.* **140-144**, 117–118 (1995).
- [BOUC1974] R. J. Bouchard, C. G. Frederick, V. Johnson, *J. Appl. Phys.* **45**, 4067–4070 (1974).
- [BOUC1998] F. Boucher, R. Rousseau, *Inorg. Chem.* **37**, 2351–2357 (1998).
- [BRID1955] R. Bridelle, *Ann. de Chim* **12**, 824–870 (1955).
- [CADO1997] J. M. Cadogan, *Austral. J. Phys.* **50**, 1093 (1997).
- [CALL1985] A. Callenas, L. I. Johansson, A. H. Christensen, K. Schwarz, P. Blaha, *Phys. Rev. B* **32**, 575–580 (1985).
- [CARL1975] B. Carlson, M. Gölin, S. Rundquist, *J. Solid State Chem.* **8**, 57–67 (1975).
- [CATT1995] M. Catti, G. Valerio, R. Dovesi, *Phys. Rev. B* **51**, 7441–7450 (1995).
- [CHAT1998] R. Htada S. K. Chattapadhyay, A. K. Meikap, K. Lal, D. Biswas, S. K. Chatterjee, M. Ghosh, K. Baba, *Solid State Comm.* **102**, 977–982 (1998).
- [CHEN1983] G. M. Chen, N. K. Jaggi, J. B. Butt, E. B. Yeh, L. H. Schwartz, *J. Phys. Chem.* **87**, 5325–5332 (1983).
- [CHEN1992] S.K. Chen, S. Jin, G.W. Kammoltt, T.H. Tiefel, D.W. Johnson Jr., E. M. Gyorgy, *J. Magn. Magn. Mat.* **110**, 65–72 (1992).
- [CHEN1994] G. Chen, F. Lin, J. Ling, *J. Appl. Phys.* **75**, 6293–6295 (1994).
- [CHER1990] M. Y. Chern, F. J. Disalvo, *J. Solid State. Chem.* **88**, 359–464 (1990).
- [CHRI1977] A. N. Christensen, *Acta Chem. Scand. A* **88**, 359–464 (1990).
- [CHRI1979] A. N. Christensen, B. Lebec, *Acta cryst. B* **88**, 359–464 (1990).
- [CHUJ1995] T. Chujo, K. Hiroe, Y. Matsumaru, H. Uchida, H. H. Uchida, *J Alloys Comp.* **222**, 193–196 (1995).
- [CLAU1970] M. J. Clauser, *Sol. State Comm.* **8**, 781–782 (1970).
- [COEH1993] R. Coehoorn, G. H. O. Daalderop, H. J. F. Jansen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **48**, 3830–3834 (1993).
- [COEY1990] J. M. D. Coey, H. Sun, *J. Magn. Magn. Mat.* **87**, L251–L254 (1990).
- [COEY1994A] J. M. D. Coey, K. O'Donnell, Q. Qinian, E. Touchais, K. H. Jack, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, L23–L28 (1994).

- [COEY1994B] J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.* **76**, 6632–6636 (1994).
- [COEY1999] J. M. D. Coey, P. A. I. Smith, *J. Magn. Magn. Mat.* **200**, 405–424 (1999).
- [COHE1980] Richard. L. Cohen, *Application of Mössbauer Spectroscopy, Vol. 2*, (Academic Press, London, 1980).
- [COLL1988] A. Collins, R. C. O'Handley, K. H. Johnson, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **38**, 3665–3670 (1988).
- [CORD1992] C. Cordier-Robert, J. Foct, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29**, 39–52 (1992).
- [CORN1996] U. Schwertmann R. M. Cornell, *The Iron Oxides*, (VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1996).
- [COTT1971] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory, 2nd ed.*, (Wiley, New York, London, 1971).
- [COX1987] P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, (Oxford University Press, Oxford, New York, 1987).
- [DANE1995] M. E. Danebrock, W. Jeitschko, A. M. Witte, P. Pöttgen, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 807–811 (1995).
- [DECR1977] N. Decristofaro, R. Kaplow, *Metallurgical Transactions A* **8A**, 425–430 (1977).
- [DEMA1995] G. Demazeau, P. Fabritchnyi, L. Fournes, S. Darracq, I. A. Presniakov, K. V. Pokholok, V. P. Gorkov, J. Etourneau, *J. Mat. Chem* **5**, 553–556 (1995).
- [DHAR1984] S. K. Dhar, R. Nagarajan, S. K. Malik, R. Vijayaraghavan, M. M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, *Metallurgical Transactions A* **29**, 5953–5956 (1984).
- [DIEK1989] W. Diekmann, G. Panzner, H. J. Grabke, *Surface Science* **218**, 507–518 (1989).
- [DOER1977] W. Doerrscheidt, A. Widera, H. Schaefer, *Z. Naturforsch., Teil B, Anorg. Chem.* **32**, 1097–1099 (1977).
- [DOSS1997] A. V. dosSantos, M. I. da Costa, C. A. Kuhnen, *J. Magn. Magn. Mat.* **166**, 223–230 (1997).
- [DRON1993] R. Dronskowski, P. Blöchel, *J. Phys. Chem.* **97**, 8617–8624 (1993).
- [DUFE1995] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. Let.* **75**, 3545–3548 (1995).

- [EBEL1982] H. F. Ebel, C. Bliefert, *Das naturwissenschaftliche Manuskript*, (Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Basel, 1982).
- [ECK1999] B. Eck, R. Dronskowski, M. Takahashi, S. Kikkara, *J. Mat. Chem.* **9**, 1527–1537 (1999).
- [EICK1970] K. H. Eickel, W. Pitsch, *Phys. stat. sol* **39**, 121–129 (1970).
- [ENGE2000] H. Engelhardt, *Darstellung und Strukturchemie von quarternären Borophosphaten der schweren Alkalimetalle (Rb, Cs)*, Promotion, Technische Universität Darmstadt, 2000.
- [ENSL1999] J. Enslin, Unveröffentlichte Ergebnisse, 1999.
- [ERIK1988] O. Erikson, J. Sjöström, B. Johansson, L. Häggström, H. L. Skriver, *J. Magn. Magn. Mat.* **74**, 347–358 (1988).
- [ERIK1989] O. Erikson, A. Svane, *J. Phys.: Condensed Mater* **1**, 1589–1600 (1989).
- [ERIK1990] O. Erikson, L. Nordström, A. Pohl, L. Severin, A. M. Borning, B. Johansson, *Phys. Rev. B* **41**, 11807–11812 (1990).
- [ETHR1996] E. C. Ethridge, S. C. Erwin, W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **53**, 12563 (1996).
- [FAES2000] T. F. Fässler, S. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 106–112 (2000).
- [FELS1995] C. Felser, *Bandstrukturechnungen und Photoemissionsexperimente an zwi-schenvalenten Europiumverbindungen*, Promotion, Universität zu Köln, 1995.
- [FELS1997A] C. Felser, S. Cramm, D. Johrendt, A. Mewis, O. Jepsen, G. Hohlneicher, W. Eberhardt, O. K. Andersen, *Europhys. Lett.* **40**, 85–91 (1997).
- [FELS1997B] C. Felser, *J. Alloys Comp.* **262-263**, 87–91 (1997).
- [FELS1999A] C. Felser, K. Yamamura, R. J. Cava, *J. Solid State Chem.* **146**, 411–417 (1999).
- [FERN1997] G. W. Fernando, A. N. Kocharian, R. E. Watson, M. Weinert, *Physica B* **230**, 509–512 (1997).
- [FIGU1991] R. S. Figueiredo, V. Drago, *Solid State Comm.* **80**, 757–760 (1991).
- [FINC1957] G. I. Finch, K. P. Sinha, *Proc. Roy. Soc. A* **241**, 1–8 (1957).
- [FINC1998] E. W. Finckh, *Elektronische Struktur und Interkalationsreaktionen von Schichthalogeniden*, Promotion, Universität Mainz, 1998.

- [FIRR1982] D. Firrao, M. Rosso, *J. Materials Science* **17**, 1773–177 (1982).
- [FOCT1973] J. Foct, *C. R. Acad. Sc. Paris* **276**, 21–24 (1973).
- [FOCT1974A] J. Foct, *J. de Physique* **12**, 487–491 (1974).
- [FOCT1974B] J. Foct, *J. de Physique C6* **12**, 493–496 (1974).
- [FOCT1977] J. Foct, *J. de Physique C7* **12**, 231–234 (1977).
- [FOCT1986A] J. Foct, P. Rohegude, *Hyp. Int.* **28**, 1075–1078 (1986).
- [FOCT1986B] J. Foct, P. Rohegude, *Phys. Stat. sol* **98**, 51–62 (1986).
- [FOCT1987] J. Foct, P. Rohegude, *C. R. Acad. Sc. Paris* **304, Serie II**, 1217–1220 (1987).
- [FONE1959] S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.* **30**, 548–557 (1959).
- [FONT1969] A. Fontbonne, J. C. Gilles, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **11**, 181–191 (1969).
- [FRAN1928] W. Frankenburger, L. Andrussow, F. Dürr, *Z. Elektrochem.* **34**, 407– (1928).
- [FRAN1958] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Christ.* **11**, 184–190 (1958).
- [FRAN1959] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Christ.* **12**, 483–499 (1959).
- [FRAZ1958] B. C. Frazer, *Phys. Rev. B* **112**, 751–754 (1958).
- [FREE1967] X. Freeman, X. Frankel, *Hyperfince Interactions*, (Academic Press, 1967).
- [FROM1976] E. Fromm, E. Gebhardt, *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, (Springer Verlag, 1976).
- [FRY1923] A. Fry, *Stahl und Eisen* **43**, 1271–1279 (1923).
- [GARV1989] P. R. Graves, D. J. Gardiner, *Practical Raman Spectroscopy*, (Springer Verlag, London, 1989).
- [GAUT1998] G. Gauthier, S. Jobic, F. Boucher, P. Macaudiere, D. Huguenin, J. Rouxel, *Chem. Mater.* **10**, 2189–2196 (1998).
- [GAUZ1985] F. Gauzzi, B. Verdini, A. Maddalena, G. Principi, *Inorg. Chim. Acta* **104**, 1–7 (1985).
- [GERD2000] E. Gerdau, H. de Waard, *Hyperfince Interactions* **125**, 197–204 (2000).
- [GLEI1985] C. Gleitner, J. B. Goodenough, *Mixed-Valence Iron Oxides, in Structure and Bonding 61*, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1985).

- [GMEL1974] L. Gmelin, *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Seltenerelemente, Teil C1, S. 104-178*, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974).
- [GOLD1967] H. J. Goldschmidt, *Interstitial Alloys*, (Butterworths, London, 1967).
- [GONZ1986] K. Gonzales, R. Iraldi, F. Gonzales-Jimenez, *Hyp. Int.* **28**, 619–622 (1986).
- [GOOD1948] K. H. Jack, C. F. Goodeve, *Disc. Faraday Soc.* **4**, 82–89 (1948).
- [GOOS1995] M. Goossens, F. Mittelbach, A. Samarin, *Der L^AT_EX-Begleiter*, (Adison-Wesley Publishing Company, 1995).
- [GRAA1999A] P. C. J. Graat, M. A. Somers, E. J. Mittelmeijer, *Thin Sol. Films* **340**, 87–94 (1999).
- [GRAA1999B] P. C. J. Graat, M. A. Somers, E. J. Mittelmeijer, *Thin Sol. Films* **353**, 72–78 (1999).
- [GREA1983] C. Greaves, *J. Sol. State Chem.* **49**, 325–333 (1983).
- [GREE1971] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, (Chapman and Hall Ltd, London, 1971).
- [GRIE1991] D. Grier, G. McCarthy, Unveröffentlichte Ergebnisse, 1991.
- [GUBA1994] V. A. Gubanov, A. L. Ivanovski, V. P. Zhukov, *Electronic structure of refractory carbides and nitrides*, (Cambridge University Press, 1994).
- [GUBB1989] P. C. M. Gubbens, A. M. Van Der Kraan, T. H. Jacobs, K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mat.* **53**, 37–58 (1989).
- [GUBB1990] P. C. M. Gubbens, A. M. Van Der Kraan, K. H. J. Buschow, *Hyp. Int.* **53**, 37–58 (1990).
- [GUDA1990] A. Gudat, *Ternäre und quarternäre Nitride und Nitridometallate in System Lithium-Erdalkalimetall-Übergangsmetall-Stickstoff*, Promotion, Universität Düsseldorf, 1990.
- [GUET1978] P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978).
- [GUET1999] P. Gütlich, K.-R. Range, C. Felser, C. Schultz-Münzenberg, W. Tremel, D. Walcher, M. Waldeck, *Angew. Chemie* **116**, 2524–2527 (1999).
- [GUIL1992] A. F. Guillermet, J. Häglund, G. Grimvall, *Phys. Rev. B* **45**, 11557–11567 (1992).

- [GUIL1993] A. F. Guillermet, J. Häglund, G. Grimvall, *Phys. Rev. B* **48**, 11673–11684 (1993).
- [HAHN1996] U. Hahn, W. Weber, *Phys Rev B* **53**, 12684–12693 (1996).
- [HE1995] J. S. He, Y. M. Zhou, W. Y. Lai, C. Y. Pan, *Phys. Rev. B* **52**, 6193–6196 (1995).
- [HEDI1971] L. Hedin, B. I. Lundqvist, *J. Phys C: Solid St. Phys.* **4**, 2064–2083 (1971).
- [HEIN1970] V. Heine, D. Weaire, *Solid State Physics* **24**, 509 (1970).
- [HINO1996] T. Hinomura, S. Nasu, *Il Nuovo Cimento* **18 D**, 253–257 (1996).
- [HINO1997] T. Hinomura, S. Nasu, *Physica, B* **237-238**, 557–558 (1997).
- [HINO1998A] T. Hinomura, S. Nasu, *Hyp. Int.* **111**, 221–226 (1998).
- [HINO1998B] T. Hinomura, *⁵⁷Fe Mössbauer study of Fe-N Alloys and compounds*, Promotion, Osaka University, 1998.
- [HOEF1995] A. Hofer, *Temperaturabhängige Ramanspektroskopie an Einkristallen des Spincrossover systems $[M(ptz)_6(X)_2]$, ($M = Fe, Zn$; $X = BF_4, ClO_4$)*, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1995.
- [HOEF2000] A. Hofer, *vibrational spectroscopy on thermal and optical switchable spin crossover compounds*, Promotion, Universität Mainz, 2000.
- [HOFF1987] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **99**, 871–906 (1987).
- [HOFF1999] R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, G. A. Landrum, R. Dronskowski, B. Künnen, G. Kotzyba, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625**, 789–798 (1999).
- [HOHE1964] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864–871 (1964).
- [HOLL1985] E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, (Walter de Gruyter, 1985).
- [HOND1910] K. Honda, *Ann. Phys. (Leipzig)* **32**, 1027–1063 (1910).
- [HUAN1995] M. Huang, W. Ching, *Phys. Rev. B* **51**, 3222–3225 (1995).
- [HUEN1999] F. Huening, H. Lueken, A. Leineweber, Private Mitteilung, 1999.
- [HUHE1988] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, (Walter de Gruyter, 1988).
- [HUME1962] W. Hume-Rothery, *Phil. Mag.* **7**, 1955–1957 (1962).

- [HUMM1988] A. A. Hummel, A. P. Wilson, W. N. Delgass, *J. Catal.* **113**, 236–249 (1988).
- [HYDE1989] B. G. Hyde, S. Anderson, *Inorganic Crystal Structure*, (J. Wiley & Sons, 1989).
- [ILLG1996] C. Illgner, K. P. Lieb, P. Schaaf, H. Koster, K. Mann, G. Marowsky, *Appl. Phys. A* **62**, 231–236 (1996).
- [ISHI1987] S. Ishida, S. Asano, J. Ishida, *J. Phys.: F* **17**, 475–482 (1987).
- [ISHI1992A] S. Ishida, K. Kitawatase, *J. Magn. Magn. Mat.* **104-107**, 1933–1934 (1992).
- [ISHI1992B] S. Ishida, K. Kitawatase, S. Fujii, S. Asano, *J. Phys.: Condens. Matter*; **4**, 765–774 (1992).
- [IVAN1989] V. A. Ivanov, R. O. Zaitsev, *J. Magn. Magn. Mat.* **81**, 331–340 (1988).
- [IVAN1996] A. Ivanovskii, *Russ. Chem. Rev.* **65**, 461–478 (1996).
- [JACK1948A] K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc. A* **195**, plate 1, 2, 3, 34–55 (1948).
- [JACK1948B] K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc. A* **195**, 56–61 (1948).
- [JACK1951A] K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc. A* **208**, plate 10, 201–215 (1951).
- [JACK1951B] K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc. A* **208**, plate 10, 216–224 (1951).
- [JACK1952] K. H. Jack, *Acta Cryst.* **5**, 404–411 (1952).
- [JACK1973] D. H. Jack, K. H. Jack, *Materials Science and Engineering* **11**, 1–27 (1973).
- [JACK1994] K. H. Jack, *J. Appl. Phys.* **76**, 6620–6625 (1994).
- [JACK1995] K. H. Jack, *J. Alloys Comp.* **222**, 160–167 (1995).
- [JACO1987] H. Jacobs, J. Bock, *J. Less-Common Met.* **134**, 215–220 (1987).
- [JACO1995A] H. Jacobs, D. Rechenbach, U. Zachwieja, *Härtereitech. Mitt.* **50**, 205–212 (1995).
- [JACO1995B] H. Jacobs, D. Rechenbach, U. Zachwieja, *J. Alloys Comp.* **227**, 10–17 (1995).
- [JACO1996] H. Jacobs, D. Rechenbach, U. Zachwieja, *J. Alloys Comp.* **235**, 15–22 (1996).
- [JAEG1996] E. Jäger, R. Perthel, *Anorganische Chemie*, (Akademie Verlag, 1996).
- [JANS1997] H. J. F. Jansen, *J. Appl. Phys.* **81**, 3866–3868 (1997).

- [JEPS1971] O. Jepsen, O. K. Andersen, Solid State Comm. **9**, 1763–1767 (1971).
- [JEPS1984] O. Jepsen, O. K. Andersen, Phys. Rev. B **29**, 5965–5965 (1984).
- [JEPS1995] O. Jepsen, O. K. Andersen, Z. Phys. B **97**, 35–47 (1995).
- [JUNG1995] J. Jung, *Two Aspects of Elasticity in the Spin Crossover Compound $[Fe_xZn_{1-x}ptz_6(BF_4)_2]$* , Promotion, Universität Mainz, 1995.
- [JUTT1997] R. H. Jutte, B. J. Kooi, M. A. Somers, E. J. Mittelmeijer, Oxid. Met. **48**, 87–110 (1997).
- [JUZA1938] R. Juza, H. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chemie **239**, 282–287 (1938).
- [JUZA1939] R. Juza, H. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chemie **241**, 172–178 (1939).
- [JUZA1945] R. Juza, W. Sachsze, Z. Anorg. Allg. Chemie **253**, 95 (1945).
- [JUZA1956] R. Juza, A. Rabenau, Z. Anorg. Allg. Chemie **285**, 212–220 (1956).
- [JUZA1967] R. Juza, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **9**, 81–131 (1967).
- [KAWA1999] S. Kawasaki, Private Mitteilung, 1999.
- [KIM1972] X. Kim, H. Takahashi, Appl. Phys. Lett. **20**, 492–494 (1972).
- [KIM1994] K. Kim, K. Sumiyama, H. Onodera, K. Suzuki, J. Alloys Comp. **203**, 169–176 (1994).
- [KIT1996] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, (Oldenburg Verlag, München, 1996).
- [KLAT1997] J. Kaltyk, *Untersuchungen zur Bildung metastabiler Phasen im System Li-Ca-Ni-N*, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 1997.
- [KLAT2000] J. Klatyk, *Niedervalente Nitridometallate in den Systemen Li-(Ca, Sr)-(Mn, Fe, Ni)-N*, Promotion, Technische Universität Darmstadt, 2000.
- [KLEI1994] H. Kleinke, *Synthese, Struktur und Charakterisierung ternärer Übergangsmetalltelluride*, Promotion, Universität Mainz, 1994.
- [KLEI2000A] H. Kleinke, C. Ruckert, C. Felser, Eur. J. Inorg. Chem. **1**, 315–322 (2000).
- [KLEI2000B] H. Kleinke, M. Waldeck, P. Gülich, Chem. Mater. **12**, 2219–2224 (2000).
- [KLEV1970] R. F. Klevtova, S. A. Magerile, Kristallografija **15**, 710–715 (1970).

- [KOHL1991] T. Kohlhaas, *Magnetochemische, Mössbauer- und kalorimetrische Untersuchungen an Fe[5-NO₂-salN(14,7,10)]*, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1991.
- [KOHN1965] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133–1138 (1964).
- [KOLB2000] U. Kolb, Private Mitteilung, 1999.
- [KOMU1990A] M. Komuro, Y. Kozono, M. Hanazono, Y. Sugita, *J. Magn. Soc. Jpn.* **14**, 547–553 (1990).
- [KOMU1990B] M. Komuro, Y. Kozono, M. Hanazono, Y. Sugita, *J. Magn. Soc. Jpn.* **14**, 701–706 (1990).
- [KONG1995] Y. Kong, Y. Zhou, F. Li, *Physica Status Solidi B* **192**, 87–94 (1995).
- [KONG1996] Y. Kong, Y. Zhou, F. Li, *Phys. Rev. B* **54**, 5460–5465 (1996).
- [KONG1998A] Y. Kong, F. S. Li, *Phys. Rev. B* **57**, 970–977 (1998).
- [KONG1998B] Y. Kong, J. Pelzl, F. S. Li, *J. Phys.: Condes. Matter* **10**, 8341–8350 (1998).
- [KONG1999] Y. Kong, J. Pelzl, F. S. Li, *J. Magn. Magn. Mater* **195**, 483–487 (1999).
- [KOOI1996] B. J. Kooi, M. A. Somers, E. J. Mittelmeijer, *Thin Sol. Films* **281-282**, 488–491 (1996).
- [KOOI1997] B. J. Kooi, M. A. Somers, R. H. Jutte, E. J. Mittelmeijer, *Oxid. Met.* **48**, 111–128 (1997).
- [KOPI1993] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, (Teubner Verlag, Stuttgart, 1993).
- [KRES1993] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 13115–13118 (1993).
- [KRIE1996] G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, *Programm TB-LMTO-ASA 4.7*, (MPI für Festkörperforschung, 1996).
- [KUBE1987] F. Kubel, H. D. Flack, K. Yvon, *Phys. Rev. B* **36**, 1415–1419 (1987).
- [KUEN1990] L. Künne, H. G. Fritsche, *J. Less-Common Met.* **160**, 295–307 (1990).
- [KUEN2000] B. Künne, W. Jeitschko, G. Kotzyba, B. D. Mosel, *Z. Naturforsch. B* **55**, 425–430 (2000).
- [KUHN1992] C. A. Kuhnen, R. S. de Figueiredo, V. Drago, E. Z. da Silva, *J. Magn. Magn. Mat.* **111**, 95–104 (1992).

- [KUHNI994] C. A. Kuhnen, A. V. dosSantos, J. Magn. Magn. Mat. **130**, 353–362 (1994).
- [KUZM1990] H. Kuzmany, *Festkörperspektroskopie*, (Springer Verlag, 1990).
- [LAI1994] W. Y. Lai, Q. Q. Zheng, W. Y. Hu, J. Phys., Cond. Matter **6**, L259–L264 (1994).
- [LAMB1986] W. R. L. Lambrecht, O. K. Andersen, Phys. Rev. B **24**, 2439–2449 (1986).
- [LAMP1995] L. Lamport, *Das L^AT_EX-Handbuch*, (Adison-Wesley Publishing Company, 1995).
- [LAND1959] Landold-Börnstein, *Zahlwerte und Funktionen, Band II, 6. Teil*, (Springer Verlag, 1959).
- [LAND1984] Landold-Börnstein, *Zahlwerte und Funktionen, Band 12*, (Springer Verlag, 1984).
- [LAND1999A] G. A. Landrum, R. Dronskowski, Angew. Chem. **111**, 1481–1485 (1999).
- [LAND1999B] G. A. Landrum, R. Dronskowski, R. Niewa, F. DiSalvo, Chem. Eur. J. **5**, 515–522 (1999).
- [LANG2000] O. Lang, *Darstellung und Untersuchung von Materialien mit negativem Magnetowiderstand*, Promotion, Universität Mainz, 2000.
- [LAWS1967] F. Lawson, Nature **215**, 955–956 (1967).
- [LEE1995] P.-Y. Lee, T.-R. Chen, T.-S. Chin, J. Alloys Comp. **222**, 179–183 (1995).
- [LEHR1929] E. Lehrer, Z. für techn. Physik **5**, 177–185 (1929).
- [LEIN1996] A. Leineweber, *Struktur und Magnetismus einiger Eisennitride*, Diplomarbeit, Universität Dortmund, 1996.
- [LEIN1999A] A. Leineweber, H. Jacobs, F. Hüning, H. Luecken, H. Schilder, W. Kockelmann, J. Alloys Comp. **288**, 79–87 (1999).
- [LEIN1999B] A. Leineweber, *Ordnungsverhalten von Stickstoff sowie Magnetismus in binären Nitriden einiger 3d-Metalle: Mn/N, Fe/N, Ni/N*, Promotion, Universität Dortmund, 1999.
- [LENH1999] M. Lenhart, *Elektronenkristallographische Messungen und Anwendungen von Strukturmethoden am Beispiel von Molybdän(VI)oxid*, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1999.
- [LEPA1982] Y. Le Page, P. Strobel, Acta Cryst. B **38**, 1265–1267 (1982).

- [LERO1995] E. Leroy, C. DjegaMariadassou, H. Bernas, O. Kaitasov, R. Krishnan, M. Tessier, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 560–562 (1995).
- [LI1993] Z. Li, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 1411–1418 (1993).
- [LI1995] F. Li, Y. Kong, R. Zhou, C. L. Yang, M. M. Abd-Elmeguid, G. Michels, H. Micklitz, J. W. Otto, *Sol. State Comm.* **95**, 753–757 (1995).
- [LITI1989] L. B. Litinskii, *Solid State Comm.* **71**, 299–305 (1989).
- [LO1984] C. Lo, L. N. Mulay, *Mat. Res. Bull.* **118**, 352–358 (1984).
- [LOND1969] K. Lonsdale, N. F. M. Henry, *International Tables for X-Ray Crystallography*, (The Kynoch Press, 1969).
- [LONG1977] D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, (MacGraw Hill, 1977).
- [MACC1965] J. B. MacChesney, R. C. Sherwood, J. F. Potter, *J. Chem. Phys.* **43**, 1907–1913 (1965).
- [MACK1999] D.-E. Mack, Private Mitteilung, 1999.
- [MADE1969] K. H. Mader, F. Thieme, A. Knappwost, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **366**, 274–279 (1969).
- [MAKS1974] Y. V. Maksimov, I. P. Suzdalev, M. Y. Kushnerev, R. A. Arents, *Fiz. Metal metalloved.* **37**, 267–275 (1974).
- [MARK1986] P. Marksteiner, P. Weinberger, A. Neckel, R. Zeller, P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **33**, 6709–6717 (1986).
- [MASS1991] S. Massidda, W. E. Pickett, M. Pasternak, *Phys. Rev. B* **44**, 1258–1265 (1991).
- [MATA1988] S. Matar, P. Mohn, G. Demazeau, *J. Phys. France* **49**, 1761 (1988).
- [MATA1992A] S. Matar, B. Siberchicot, M. Penicaud, G. Demazeau, *J. Phys. France* **2**, 1819–1832 (1992).
- [MATA1992B] S. Matar, *Z. Phys. B* **87**, 91–96 (1992).
- [MATA1993] S. Matar, P. Mohn, *Active and Passive Elec. Comp.* **15**, 89–101 (1993).
- [MATA1994] S. Matar, G. Demazeau, P. Mohn, V. Eyert, S. Najm, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31**, 615–629 (1994).
- [MATT1993] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **47**, 8224–8232 (1993).

- [MAVR1994] A. Mavromaras, S. Matar, B. Siberchicot, G. Demazeau, J. Magn. Magn. Mat. **134**, 34–40 (1994).
- [MEKA1972] M. Mekata, H. Yoshimura, H. Takai, J. Phys. Soc. Jap. **33**, 62–69 (1972).
- [METZ1994] R. M. Metzger, X. H. Bao, M. Carbucicchio, J. Appl. Phys. **76**, 6626–6631 (1994).
- [MICH1995] G. Michels, C. Huhnt, W. Scharbrodt, E. Holland-Moritz, M. M. Abdelmeguid, H. Micklitz, D. Johrendt, V. Keimes, A. Mewis, Z. Phys. B **98**, 75–88 (1995).
- [MIN1992] B. I. Min, Phys. Rev. B **46**, 8232–8236 (1992).
- [MIRA1994] F. Mirambet, B. Chevalier, L. Fournes, P. Graverau, J. Etourneau, J. Alloys Comp. **203**, 28–33 (1994).
- [MIUR1993] K. Miura, S. Imanaga, Y. Hayafuji, J. Phys.: Cond. Matter **5**, 9393–9400 (1993).
- [MIZU1997] M. Mizuno, I. Tanaka, H. Adachi, Phil. Mag. **75**, 237 (1997).
- [MOEL1995] A. Möller, M. A. Hitchman, E. Krausz, R. Hoppe, Inorg. Chem. **34**, 2684–2691 (1995).
- [MOER1988] E. Mörsen, B. D. Mosel, W. Müller-Warmuth, M. Reehius, W. Jeitschko, J. Phys. Chem. Solids **49**, 785–795 (1988).
- [MOHN1992] P. Mohn, K. Schwarz, S. Matar, G. Demazeau, Phys. Rev. B **45**, 4000–4007 (1992).
- [MOHN1999] P. Mohn, S. Matar, J. Magn. Magn. Mat. **191**, 234–240 (1999).
- [MORI1973] T. Moriya, Y. Sumitomo, H. Ino, F. E. Fujita, Y. Maeda, J. Phys. Soc. Jap. **35**, 1378–1385 (1973).
- [MUEL1981] E.-W. Müller, Mössbauer Effect Reference and Data Journal **4**, 89 (1981).
- [MUEL1992A] U. Müller, Acta Cryst. **B48**, 182–178 (1992).
- [MUEL1992B] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, (Teubner Verlag, 1982).
- [MUEL1998] U. Müller, Z. anorg. allg. Chemie **624**, 529–532 (1998).
- [NAGA1968] S. Nagakura, K. Tanehashi, J. Phys. Soc. Jap. **25**, 840–846 (1968).
- [NAGE1985] S. Nagel, J. Phys. Chem. Solids **46**, 905–920 (1985).

- [NAKA1969] T. Nakagawa, K. Yoshikawa, S. Nomura, J. Phys. Soc. Jap. **27**, 880–886 (1969).
- [NAKA1990] K. Nakajima, S. Okamoto, J. Magn. Soc. Jpn. **14**, 271–274 (1990).
- [NAKA1991] H. Nakagawa, S. Nasu, H. Fujii, M. Takahashi, F. Kanamaru, Hyp. Int. **69**, 455–458 (1991).
- [NAKA1997] H. Nakajima, Y. Ohashi, K. Shiiki, J. Magn. Magn. Mat. **167**, 259–263 (1997).
- [NASR1977A] M. Nasr Eddine, E. F. Bertraut, Solid State Comm. **23**, 147–150 (1977).
- [NASR1977B] M. Nasr Eddine, E. F. Bertraut, Acta Cryst. B. **33**, 2696–2698 (1977).
- [NASU1992] S. Nasu, T. Abe, K. Yamamoto, S. Endo, M. Takano, Y. Takeda, Hyp. Int. **70**, 1063–1066 (1992).
- [NAUN1965] F. K. Naumann, G. Langenscheid, Archiv für das Hüttenwesen **36**, 677–682 (1965).
- [NECK1976] A. Neckel, P. Rastl, R. Eibler, P. Weinberger, K. Schwarz, J. Phys. C, **2**, 579–592 (1976).
- [NEIL1994] O. Neill, W. A. Dollase, Phys. Chem. Miner. **20**, 541–555 (1994).
- [NIED1996] M. Niederdrenk, P. Schaaf, K.-P. Lieb, O. Schulte, J. Alloys Comp. **237**, 81–88 (1996).
- [NOWA1991] H. J. Nowak, O. K. Andersen, T. Fujiwara, O. Jepsen, Phys. Rev. B **44**, 3577–3598 (1991).
- [NOWI1999] I. Nowik, Private Mitteilung, 1999.
- [NOZI1969] A. J. Nozik, J. C. Wood, G. Haacke, Sol. State Comm. **7**, 1677–1679 (1969).
- [NOZI1970] A. J. Nozik, J. C. Wood, G. Haacke, Sol. State Comm. **8**, viii (1970).
- [NUSP1996] G. Nuspl, *Über Struktur und Bindung im vierfach verknüpften Raumnetz des CeCu₂ und seiner ternären Variante*, Promotion, Universität München, 1996.
- [NUSP1997] G. Nuspl, K. Yoshizawa, T. Yamabe, J. Mat. Chem. **7**, 2529–2536 (1997).
- [OGAL1987] S. B. Ogale, P. P. Patil, S. Roorda, F. W. Saris, Appl. Phys. Lett. **50**, 1802–1804 (1987).

- [OKAM1996A] S. Okamoto, O. Kitakami, Y. Shimada, *J. Appl. Phys.* **79**, 1678–1683 (1996).
- [OKAM1996B] S. Okamoto, O. Kitakami, Y. Shimada, *J. Appl. Phys.* **79**, 5250–5252 (1996).
- [OKAM1999] S. Okamoto, O. Kitakami, Y. Shimada, *J. Appl. Phys.* **85**, 4952–4954 (1999).
- [OKAM2000] S. Okamoto, O. Kitakami, Y. Shimada, *J. Magn. Magn. Mat.* **208**, 102–114 (2000).
- [OKUD1996] H. Okudera, K. Kihara, T. Matsumoto, *Acta Crystallogr. Sect. B* **52**, 450–457 (1996).
- [ONO1990] H. Ono, M. Fujinaga, T. Yonemoto, T. Miyagawa, Y. Kitano, *J. Magn. Magn. Mat.* **118**, 352–358 (1990).
- [ORTI1994] C. Ortiz, G. Dumpich, A. H. Morrish, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2737–2739 (1994).
- [OWEN1912] M. Owen, *Ann. Phys. (Leipzig)* **37**, 657–699 (1912).
- [OZOL1993] V. Ozolins, J. Häglund, *Phys. Rev. B* **48**, 5069–5076 (1993).
- [OZTU1994] O. Ozturk, D. L. Williamson, *Hyp. Int.* **92**, 1329–1337 (1994).
- [PADU1994A] C. Paduani, E. G. da Silva, *J. Magn. Magn. Mat.* **134**, 161–166 (1994).
- [PADU1994B] C. Paduani, J. C. Krause, *J. Magn. Magn. Mat.* **138**, 109–114 (1994).
- [PADU1995] C. Paduani, F. Franca, *J. Magn. Magn. Mat.* **145**, 147–151 (1995).
- [PAPA1985] D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett, B. M. Klein, L. L. Boyer, *Phys. Rev. B* **31**, 752–761 (1985).
- [PARK1991] Y. Park, D. C. Degroot, J. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **103**, 1404–1407 (1991).
- [PARK1997] J. H. Park, L. H. Tyeng, J. W. Allen, P. Metclaf, C. T. Chen, *Phys. Rev. B* **55**, 12812–12817 (1997).
- [PASE1998] I. Paseka, P. Bezdiccka, A. Klarikova, K. Zaveta, *J. Alloys Comp.* **274**, 248–253 (1998).
- [PAYN1992] M. C. Payne, M. P. Tete, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Jounopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045–1097 (1992).

- [PENI1992] M. Penicaud, B. Siberchicot, C. B. Sommers, J. Kübler, J. Magn. Magn. Mat. **103**, 212–220 (1992).
- [PERD1996] J. P. Perdew, S. Burke, M. Enzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865–3868 (1996).
- [PITH1995] C. Pithan, K. Katori, K. Hayashi, K. Aso, G. Petzow, J. Alloys Comp. **222**, 173–178 (1995).
- [POES1994] A. Pössinger, J. Bogner, W. Steiner, P. Mohn, K. Schwarz, Hyp. Int. **94**, 2093–2097 (1994).
- [POET1997] R. Pöttgen, R.-D. Hoffmann, E. V. Sampathkumaran, I. Das, B. D. Mosel, R. Müllmann, J. Solid State Chem. **134**, 326–331 (1997).
- [POET2000] R. Pöttgen, D. Johrendt, Chem. Mater. **12**, 875–897 (2000).
- [PRES1962] R. S. Preston, S. S. Hanna, J. Heberle, Phys. Rev. **128**, 2207–2218 (1962).
- [PUNK1999] M. P. J. Punkkinen, K. Kokko, W. Hergert, I. J. Vayrynen, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 2341–2349 (1999).
- [QINI1994] Q. Qinian, K. O'Donnell, E. Touchais, J. M. D. Coey, Hyp. Int. **94**, 2067–2073 (1994).
- [RAFF1991] H. Raffius, E. Mörsen, B. D. Mosel, W. Müller-Warmuth, T. Hilbich, M. Reehius, T. Vomhof, W. Jeitschko, J. Phys. Chem. Solids **52**, 787–795 (1991).
- [RAFF1993] H. Raffius, E. Mörsen, B. D. Mosel, W. Müller-Warmuth, W. Jeitschko, L. Terbüchte, T. Vomhof, J. Phys. Chem. Solids **54**, 135–144 (1993).
- [RAMI1988] R. Ramirez, M. C. Böhm, Int. J. Quant. Chem. **34**, 571 (1988).
- [RECH1995] D. Rechenbach, *Das System Eisen/Stickstoff: Strukturen und physikalische Eigenschaften von Eisennitriden - Beiträge zur Klärung des technischen Nitrierhärtungsprozesses*, (Verlag Dr. Köster, 1995).
- [REEH1990] M. Reehius, W. Jeitschko, J. Phys. Chem. Solids **51**, 961–986 (1990).
- [REUS1998] U. Reusch, E. Schweda, Mat. Sci. Forum **278-281**, 402–407 (1998).
- [REUS1999] U. Reusch, *In situ-Beobachtung von Reaktionen des Ammoniaks mit Ammonium-Fluoro-Komplexen des Zinns und Bleis*, Promotion, Universität Tübingen, 1999.
- [SACH1949] W. Sachsze, R. Juza, Z. Anorg. Allg. Chem. **259**, 278 (1949).
- [SAKU1991A] A. Sakuma, J. Magn. Magn. Mat. **102**, 127–134 (1991).

- [SAKU1991B] A. Sakuma, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2007–2012 (1991).
- [SAKU1996] A. Sakuma, J. Appl. Phys. **79**, 5570–5575 (1996).
- [SAKU1997] A. Sakuma, J. Magn. Magn. Mat. **173**, 173–178 (1997).
- [SAND1996] L. M. Sandratskii, M. Uhl, J. Kübler, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 983–989 (1996).
- [SAVI1992] A. Savin, O. Jepsen, H. J. Flad, O. K. Andersen, H. W. Preus, H. G. v. Schnering, Angew. Chemie **104**, 187 (1992).
- [SAVI1996] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, F. Fässler, Angew. Chemie Int. Ed. **36**, 1808–1832 (1996).
- [SAWA1994A] H. Sawada, A. Nogami, T. Matsumiya, T. Oguchi, Phys. Rev. B **50**, 10004–10008 (1994).
- [SAWA1994B] H. Sawada, Mat. Res. Bull. **31**, 141–146 (1994).
- [SCHA1992] A. Weidinger, G. Schatz, *Nukleare Festkörperphysik, 2. Aufl.*, (Teubner Verlag, Stuttgart, 1992).
- [SCHL1989] T. Schleid, G. Meyer, J. Less-Common Met. **31**, 73–80 (1989).
- [SCHM2000] O. Schmidt, *Spektroskopische Methoden in der Photoemissionsmikroskopie*, Promotion, Universität Mainz, 1998.
- [SCHR1982] W. Schröter, Wiss. Z. d. Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt **24**, 795–809 (1982).
- [SCHU1998] C. Schultz-Münzenberg, *Bindungszustände von polyvalenten Zusätzen in einfach oxidischen Gläsern*, Promotion, Universität Mainz, 1998.
- [SCHW1990] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051–2061 (1990).
- [SCOT1999A] N. Scotti, W. Kockelmann, J. Senker, S. Trassel, H. Jacobs, Z. Anorg. allg. Chem. **625**, 1435–1439 (1999).
- [SCOT1999B] N. Scotti, *Wege zum Zinn(IV)-nitrid*, Promotion, Universität Dortmund, 1999.
- [SESH1998] R. Seshadri, C. Felser, K. Thieme, W. Tremel, Chem. Mater. **10**, 2189–2196 (1998).

- [SHEN1978] F. E. Wagner G. K. Shenoy, *Mössbauer Isomer Shifts*, (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1978).
- [SHIM1997] G. Shirane, W. J. Takei, S. L. Ruby, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 3147–3159 (1997).
- [SHIR1962] G. Shirane, W. J. Takei, S. L. Ruby, Phys. Rev. **126**, 49–52 (1962).
- [SHOJ1993] H. Shoji, H. Takahashi, M. Kunii, M. Takahashi, T. Wakiyama, J. Magn. Soc. Jpn. **17**, 323–326 (1993).
- [SIBE1990] B. Siberchicot, S. F. Matar, L. Fournes, G. Demazeau, P. Hagenmuller, J. Solid State Chem. **84**, 10–15 (1990).
- [SIBE1993] B. Siberchicot, N. Vast, S. Matar, Int. J. mod. Phys. B **7**, 741–744 (1993).
- [SIFK1999A] M. Sifkovits, H. Smolinski, S. Hellwig, W. Weber, J. Magn. Magn. Mat. **204**, 191–198 (1999).
- [SIFK1999B] M. Sifkovits, *Elektronische Struktur und physikalische Eigenschaften der Eisennitride und einiger Nitride des Si, Ge und Sn*, Promotion, Universität Dortmund, 1999.
- [SING1994] D. Singh, *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method*, (Kluwer Academic, 1994).
- [SKRI1984] H. L. Skriver, *The LMTO Method*, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984).
- [SLEI1974] A. W. Sleight, J. F. Weiher, J. Phys. Chem. Solids **33**, 679–687 (1974).
- [SMAR1992] L. Smart, E. Moore, *Solid State Chemistry*, (Chapman-Hall, London, Glasgow, Weinheim, New York, Tokyo, 1992).
- [SOLI1996] V. Solinus, *Photoemissionsmikroskopie bei Anregung mit ultravioletter Strahlung*, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, 1996.
- [SOME1992] M. A. J. Somers, B. J. Kooi, W. G. Sloof, E. J. Mittemeijer, Surf. Interf. Analysis **19**, 633–637 (1992).
- [SOME1997] M. A. J. Somers, B. J. Kooi, L. Maldzinski, E. J. Mittemeijer, A. A. van der Horst, A. M. van der Kraan, N. M. van der Pers, Acta mater **45**, 2013–2025 (1997).
- [SPAN1947] H. Spandau, E. J. Kohlmeier, Z. anorg. allg. Chem. **254**, 65–82 (1947).
- [SPRE1998] R. Sprengard, *Raman-Spektroskopie an $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ - Glaskeramiken*, Promotion, Universität Mainz, 1998.

- [STAH1994] D. Stahl, *Berechnung von Elektronenstrukturen mit der ASW-Methode - Zintl-Phasen, Ca_3AuN und Nitridoferrate - ^{57}Fe -Mößbauerisomerieverschiebung* -, Promotion, Technische Universität Darmstadt, 1994.
- [STEI1998] U. Steinbrenner, P. Adler, W. Hölle, A. Simon, *J. Chem. Solids* **59**, 1527–1536 (1998).
- [SUGI1994] Y. Sugita, H. Takahashi, M. Komuro, K. Mitsuoka, A. Sakuma, *J. Appl. Phys.* **76**, 6637–6641 (1994).
- [SUGI1996] Y. Sugita, H. Takahashi, M. Komuro, M. Igarashi, R. Imura, T. Kambe, *J. Appl. Phys.* **79**, 5576–5581 (1996).
- [SUMI1999] K. Sumiyama, H. Onodera, K. Suzuki, S. Ono, K. J. Kim, K. Gemma, Y. Nishi, *J. Alloys. Comp.* **281**, 158–163 (1999).
- [SUN1995] D. C. Sun, C. Lin, E. Y. Jian, *J. Phys.: Cond. Mat.* **7**, 3667–3674 (1995).
- [SUN1996] D. C. Sun, E. Y. Jiang, M. B. Tian, C. Lin, X. X. Zhang, *J. Appl. Phys.* **79**, 5440–5442 (1996).
- [SWIE1997] W. Swiech, G. H. Fecher, Ch. Ziechten, O. Schmidt, G. Schönhense, K. Grzelakowski, C. M. Schneider, R. Frömter, H. P. Oepen, J. Kirschner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **84**, 171–188 (1997).
- [TAKA1991] M. Takano, S. Nasu, T. Abe, K. Yamamoto, S. Endo, Y. Takeda, J. B. Goodenough, *Ferrites* **100**, 508–511 (1992).
- [TAKA1994] H. Takahashi, H. Shoji, M. Takahashi, H. Nashi, T. Wakiyama, M. Doi, M. Matsui, *J. Appl. Phys.* **76**, 6642–6647 (1994).
- [TAKA1997] H. Takahashi, H. Shoji, M. Takahashi, *J. Magn. Magn. Mat.* **174**, 57–69 (1997).
- [TAKA2000] M. Takahashi, H. Shoji, *J. Magn. Magn. Mat.* **208**, 145–157 (2000).
- [TAKE1978] Y. Takeda, S. Naka, M. Takano, T. Shinjo, T. Takada, M. Shimada, *Mat. Res. Bull.* **13**, 61–66 (1978).
- [TANA1993] Z. X. Tang, G. C. Hadjipanayis, S. I. Shah, V. Papaefthymiou, K. J. Klabunde, *J. Magn. Magn. Mat.* **119**, 49–53 (1993).
- [TANA1997] H. Tanaka, S. Nagakura, Y. Nakamura, Y. Hirotsu, *Acta Mat.* **45**, 1401–1410 (1997).

- [TANA1998] H. Tanaka, H. Harima, T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida, Y. Nakata, Y. Hirotsu, *J. Magn. Magn. Mat.* **177**, 1468–1469 (1998).
- [TAYL1968] D. Taylor, P. P. Craig, *Phys. Rev.* **175**, 782–787 (1968).
- [TENN1994] A. Tennstedt, R. Kniep, *Z. anorg. allg. Chem.* **620**, 1781–1785 (1994).
- [TERA1971] N. Terao, *J. Less-Common Met.* **23**, 159–169 (1971).
- [TERW1994] G. Terwagne, G. A. Collins, R. Hutchings, *Hyp. Int.* **92**, 965–973 (1994).
- [TOTH1971] L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, (Academic Press, London-New York, 1971).
- [TURE1972] G. Turell, *Infrared and Raman Spectroscopy*, (Academic Press, London, New York, 1972).
- [UCHI1995A] H. Uchida, T. Yanagisawa, S. Kise, S. Tachibaya, T. Kawanabe, Y. Matsumara, V. Koeninger, H. H. Uchida, Y. Miyamoto, H. Kaneko, T. Kurino, *J. Alloys Comp.* **222**, 33–38 (1995).
- [UCHI1995B] H. Uchida, S. Tachibaya, T. Kawanabe, Y. Matsumara, V. Koeninger, H. H. Uchida, H. Kaneko, T. Kurino, *J. Alloys Comp.* **222**, 107–112 (1995).
- [UMIN1996] K. Umino, H. Nakajima, K. Shiki, *J. Magn. Magn. Mat.* **153**, 323–328 (1996).
- [UTSU1995] Y. Utsushikawa, K. Niizuma, *J. Alloys Comp.* **222**, 188–192 (1995).
- [VERW1941] E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, *Physica* **VIII**, 979–983 (1941).
- [VILL1991] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*, (Materials Park, Materials Information Soc., 1991).
- [VONB1972] U. Von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629–1642 (1972).
- [WACH1994] P. Wachter, *Intermediate valence and heavy fermions, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 19*, (Elsevier, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, 1994).
- [WAEP1975] R. Wäppling, L. Häggström, T. Ericson, S. Devanarayanan, E. Karlson, B. Carlsson, S. Rundquist, *J. Solid State Chem.* **13**, 258–271 (1975).
- [WALD1998] M. Waldeck, *in situ-Mößbauer-Spektroskopie binärer und ternärer Eisennitride*, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1998.

- [WALK1961] L. R. Walker, G. K. Wertheim, V. Jaccarino, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 98–101 (1961).
- [WALK1970] C. T. Walker, G. S. Slack, *Am. J. Phys.* **38**, 1380–1389 (1970).
- [WALL1994] W. E. Wallace, W. Q. Huang, *J. Appl. Phys.* **76**, 6648–6652 (1994).
- [WATS1961] R. E. Watson, A. J. Freeman, *Phys. Rev.* **123**, 2027–2047 (1961).
- [WIEN1955] C. W. Wiener, J. A. Berger, *J. Met.* **7**, 360–360 (1955).
- [WILL1996] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, (Plenum Press, Philadelphia, 1996).
- [WOEH1998] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie*, (Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chister, Brisbane, Singapore, 1998).
- [WOOD1949] L. A. Woodward, D. A. Long, *Trans. Farad. Soc.* **45**, 1131–1141 (1949).
- [WOOD1971] J. C. Wood Jr., A. J. Nozik, *Phys. Rev. B* **4**, 2224–2228 (1971).
- [WORT1986] G. Wortmann, E. V. Sampathkumaran, G. Kaindl, *Phys. Rev. B* **54-57**, 338–340 (1986).
- [WRIE1987] H. A. Wriedt, N. A. Gokcen, R. H. Nafziger, *Bull. Alloy Phase Diagr.* **8**, 355 (1987).
- [XIAO1993] John Q. Xiao, C. L. Chien, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 384–386 (1993).
- [YANA1984] A. Yanase, K. Siratori, *J. Phys. Soc. Jap.* **53**, 312–317 (1984).
- [YANG1995] C. L. Yang, M. M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, G. Michels, J. W. Otto, Y. Kong, D. S. Xue, F. S. Li, *J. Magn. Magn. Mat.* **151**, L19–L23 (1995).
- [YUSS1987] M. Yussouff, *Electronic Band Structure and its Applications*, (Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, London, 1987).
- [ZACH1990] U. Zachwieja, H. Jacobs, *Mat. Res. Bull.* **161**, 175–189 (1990).
- [ZAVY1976] A. A. Zav'yalova, R. M. Imamov, N. A. Ragimli, S. A. Semileto, *Kristallografiya* **21**, 727–729 (1976).
- [ZHAN1991] Z. Zhang, S. Satpatjy, *Phys. Rev. B* **44**, 13319–13331 (1991).
- [ZHAN1996] Z. Zhang, J. I. Budnick, W. A. Hines M. Q. Huang, W. E. Wallace, *Phys. Rev. B* **54**, 51–54 (1996).

- [ZHON1990] X.-P. Zhong, K. H. J. Radwanski, F. R. de Boer, T. H. Jacobs, K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mat.* **86**, 333–340 (1990).
- [ZHOU1989] W. Zhou, L. Qu, Q. Zhan, D. Wang, *Phys. Rev. B* **40**, 6393–6397 (1989).
- [ZHOU1995] Y. Zhou, W. Zhang, L. Zhong, D. Wang, *J. Magn. Magn. Mat.* **145**, L273–L277 (1995).
- [ZHUK1997] Y. P. Zhukov, *J. Struct. Chem.* **38**, 459–482 (1997).
- [ZIMA1992] J. M. Ziman, *Prinzipien der Festkörpertheorie, 2. Auflage*, (Harri Deutsch Verlag, Frankfurt/Main, 1992).