Ordnungsverhalten von Stickstoff sowie Magnetismus in binären Nitriden einiger 3d-Metalle:

Mn/N, Fe/N und Ni/N

Dem Prüfungsauschuß des Fachbereiches Chemie der Universität Dortmund zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften vorgelegte

Dissertation

von

Diplom-Chemiker

Andreas Leineweber

Referent	Prof. Dr. H. Jacobs
Korreferent	Prof. Dr. W. Weber

Tag der mündlichen Prüfung 22.12.1999

Deux dangers menaçent le monde: le désordre et l'ordre.

Paul Valéry

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1997 bis November 1999 im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund unter Leitung von Professor Dr. H. Jacobs durchgeführt.

Dank

Herrn Prof. Dr. *H. Jacobs* gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung sowie für die großzügige Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. *W. Weber* danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und für einige sehr interessante Diskussionen.

Für die Herstellung von einigen Eisennitridpräparaten sei Frau Dipl.-Ing. *U. Huber-Gommann* und Herrn *H.-J. Grasemann* (Fa. C. Gommann, Remscheid) und Herrn Dipl.-Ing. *H. Mallener* (Fa. ZF Friedrichshafen AG) gedankt. Von großer Bedeutung als „Vermittler“ und „Anreger“ war dabei Herr Dr. *R. Hoffmann* (Fa. IVA, Dortmund). Ihm und Herrn Prof. Dr. *E. J. Mittemeijer* (TU Delft bzw. MPI Metallforschung, Stuttgart) sei speziell dafür gedankt, daß ich die Möglichkeit hatte, Ergebnisse dieser Arbeit im Rahmen von Sitzungen des Fachausschusses 5 der *Arbeitsgemeinschaft Wärmebehandlung und Werkstofftechnik* (AWT, Wiesbaden) vorzutragen.

Für die tatkräftige Unterstützung bei dem Großteil der Neutronenbeugungsmessungen möchte ich an herausgehobener Stelle Herrn Dr. *W. Kockelmann* (ISIS, Chilton, UK) danken. Auf Messungen an „seinem“ Gerät (ROTAX) beruht ein Großteil dieser Arbeit, außerdem war er immer für ausführliche Diskussionen aufgeschlossen. Nichtsdestoweniger möchte ich für die intensive Betreuung bei Neutronenbeugungsexperimenten und deren Auswertung durch Herrn Dr. *H. A. Graf*, Herrn Dr. *M. Fricke*, Herrn Dr. *A. Hoser* und Herrn Dr. *J. Klenke* (BENSC, Berlin) sowie Herrn Dr. *S. Hull* (ISIS, Chilton, UK) danken.

Herrn Prof. Dr. *H. Lueken* und Herrn Dipl.-Phys. *F. Hüning* (RWTH Aachen) sei für die Durchführung von Magnetometermessungen und ausführlichen Diskussionen dazu gedankt.

Herrn Dr. *J. Flock* und Herrn *J. Reisel* (Fa. Thyssen-Krupp AG, Duisburg) sowie Herrn Dr. *R. Niewa* (MPI für chemische Physik fester Stoffe, Dresden) danke ich für die Durchführung von Elementaranalysen. Letzterem sei auch im Zusammenhang mit DSC-Messungen gedankt.

Herrn Dr. *D. Hinz* und Herrn Prof. *Dr. G. Meyer* (Universität zu Köln) gebührt Dank für die Durchführung von Hochtemperaturröntgenbeugungsmessungen.
Für ausführliche wissenschaftliche Dispute sei Herrn Dr. *V. N. Bugaev* (Nationale Akademie der Wissenschaften, Kiew, Ukraine), Herrn Dr. *H. Ehrenberg* (University of Cambridge, UK und HASYLAB, Hamburg), Herrn Dr. *P. Fischer* (Paul-Scherrer-Institut, Villigen, CH), Herrn Prof. Dr. *H. F. Franzen* (Iowa State University, Ames, USA), Herrn Dipl.-Phys. *M. Sifkovits* (Fachbereich Physik, Universität Dortmund), Herrn Dr. *W. Schröter* (Chemnitz), Prof. Dr. *M. A. J. Somers* (TU Delft, NL bzw. Danmarks Tekniske Universitet, Lyngby, DK) und Herrn Dipl.-Chem. *M. Waldeck* (Universität Mainz) gedankt.

Für Hilfe bei der Recherche im Dschungel der Literatur zu Einlagerungsverbindungen danke ich den Herren Prof. Dr. *K. H. Jack* (Newcastle upon Tyne, UK) und Dr. *Th. Epicier* (Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, F).

Erwähnt sei auch die finanzielle Unterstützung seitens des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (JA04DOR) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Reaktivität von Festkörpern“).

Einen wichtigen Einfluß auf das Gelingen dieser Arbeit hatten aber auch viele Mitarbeiter der Gemeinsamen Einrichtungen, u. a. der mechanischen Werkstatt, der Glasbläserei und der Elektrowerkstatt, Frau *B. Knie* und Frau *Ch. Zweig* (Elektronenmikroskop) und Herr *M. Hüffner* (Elementaranalyse).

Nicht zuletzt möchte ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises - besonders den Leuten „von -01-“, Herrn Dipl.-Chem. *F. Haarmann*, Herrn Priv.-Doz. Dr. *G. Kreiner*, Frau Dipl.-Chem. *M. Schäpers* und Herrn Dr. *S. Spiekermann*, sowie unseren Laborantinnen, Frau *S. Bartels* und Frau *A. Schlächter* für das gute Arbeitsklima danken.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit sei den oben bereits teilweise erwähnten Herrn Dipl.-Chem. *F. Haarmann*, Herrn Dipl.-Chem. *U. Heckers*, Herrn Dr. *R. Niewa*, Herrn Dipl.-Chem. *K. Vogelsang*, Herrn Dipl.-Chem. *M. Waldeck* sowie meiner Mutter gedankt.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

1.1 Binäre Einlagerungsnitride

Nach *Hollemann* und *Wiberg*: „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“ [1] sind die bekannten binären Nitride in drei „Körperklassen“ einzuordnen, die nach den drei klassischen chemischen Hauptbindungsarten eingeteilt werden: Salzartige, kovalente und metallartige Nitride. Für die ersten beiden Gruppen werden bezüglich der Zusammensetzung diskrete („Strichphasen“) Nitride AN_y mit „typischer“ Oxidationsstufe oder „typischem“ Valenzzustand für das Element A gefunden ($Mg^{II}{}_3N_2$, $Cu^{I}{}_3N$, $Si^{IV}{}_3N_4$, $N{\equiv}C{-}C{\equiv}N$). Dagegen zeigen metallartige Nitride teilweise beträchtliche Phasenbreiten. Geht man formal von N^{3-}-Ionen aus, so findet man oft für M „untypische“, teilweise gebrochene Oxidationsstufen ($Fe^{I}{}_3N$, $Fe^{III/4}{}_4N$, $Mn^{V/2}{}_6N_5$). Zu den metallartigen Nitriden gehören einige Subnitride der Erdalkalimetalle, die Nitride der Übergangsmetalle der Gruppen 3 bis 10 (ScN ist als relativ schlechter Leiter ein Grenzfall) sowie die der Lanthaniden und Actiniden.

Die meisten metallischen Nitride sind solche der d- und f-Elemente einer Zusammensetzung MN_y ($y \leq 1$). Bereits 1931 stellte *Hägg* [2] fest, daß den Kristallstrukturen der meisten dieser Nitride - aber auch vieler Carbide analoger Zusammensetzung - das Motiv einer kubisch oder hexagonal dichten Kugelpackung aus Metallatomen zugrunde liegt. C und N wurden in Oktaederlücken lokalisiert, wobei die Metallteilstruktur nur wenig verzerrt wird. Als Voraussetzung für das Auftreten solcher Strukturen wurde ermittelt, daß das Radienverhältnis $r_{N,C}/r_M$ einen bestimmten Wert nicht übersteigen darf. Wenn dieses geschieht, werden „verwickeltere“ [2] Kristallstrukturen gefunden.

Für Phasen, in denen N oder C in eine vermeintlich „normale“ Metallstruktur von Übergangsmetallen „eingelagert“ ist, wurde der Begriff „Einlagerungsverbindungen“ geprägt. Die eingebauten Atome werden auch als „Interstitielle“ bezeichnet.

Mit der Zeit wurden auch zahlreiche Hydride, Oxide und Boride gefunden, die als Einlagerungsverbindungen zu klassifizieren sind. Bei Hydriden, aber auch bei einigen anderen Systemen ist zudem die Besetzung von Tetraederlücken bekannt. Weiterhin existieren auch solche Phasen, denen eine kubisch raumzentrierte Metallanordnung zugrunde liegt. Die bekanntesten Vertreter sind die in Stahl vorkommenden N und C-haltigen Martensite [3, 4].

Frühe Modellvorstellungen bezüglich der Einlagerungsverbindungen als feste Lösungen waren bald zu verfeinern. In den meisten Fällen verändert die Einlagerung von Nichtmetallatomen die Metallanordnung gegenüber der des reinen Elementes. Neben breiten Einphasengebieten treten auch nahezu stöchiometrische Verbindungen auf. Oft zeigen die Einlagerungsverbindungen eine starke Tendenz zur Ausbildung geordneter Strukturen, die auf eine Wechselwirkung zwischen den interstitiellen Atomen hindeuten. Außerdem ergeben Berechnungen zur elektronischen Struktur von Einlagerungsverbindungen [5] (Hydride bleiben ausgeschlossen), daß eine starke kovalente Bindung zwischen 2p-Zuständen der Interstitiellen und d-Zuständen der Metallatome vorliegt. In dem hauptsächlich aus den verbleibenden d-Zuständen gebildeten Leitungsband liegt die Fermi-Energie so, daß ein metallischer Zustand resultiert. Eine Analyse des Ladungszustands der beteiligten Atome ergibt eine negative Partialladung der Interstitiellen.

Einlagerungsverbindungen sind i. A. härter und spröder als die zugrunde liegenden reinen Metalle. Oft findet man gleichzeitig eine verringerte chemische Reaktivität gegen Säuren oder Luft. Die technischen Anwendungen von Einlagerungsverbindungen, speziell -nitriden beruhen i. A. auf diesen Eigenschaften. TiN wird z. B. oft im Verbund mit anderen Materialien als hitzebeständiger Hartstoff angewendet [6]. Eisennitride (und auch -carbonitride) werden an der Oberfläche von Werkstücken durch verschiedene Verfahren (Gasnitrieren, Plasmanitrieren, Salzbadnitrieren) gezielt erzeugt und bedingen eine erhöhte Härte, Abriebsfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit [7]. Einige Eisennitride und -carbonitride sind zusätzlich aufgrund ihrer ferromagnetischen Eigenschaften als potentielle magnetische Speichermaterialien interessant [8].

Ab hier werden Einlagerungsverbindungen, deren Metallatomanordnung sich von einer hexagonal dichten, kubisch dichten oder auch kubisch innenzentrierten Kugelpackung ableitet, einfacherweise *hcp*-, *fcc*- und *bcc*-Einlagerungsverbindungen (-Einlagerungnitride, -Eisennitride, -Phasen usw.) genannt.

1.2 Binäre Nitride von 3d-Metallen

Die 3d-Metalle von Sc bis Ni bilden binäre *fcc*-, *hcp*- und *bcc*-Einlagerungsnitride mit N in Oktaederlücken [9, 10]. Ausnahmen sind FeN [11-13] und CoN [14], bei denen N Tetraederlücken besetzt. Beim Übergang von Ni zu Cu wechselt der Charakter der Nitride:

Ni_3N ist eine *hcp*-Einlagerungsverbindung, während Cu_3N ein Halbleiter mit *anti*-ReO_3-Struktur [15] ist.

Bei der Analyse der Stabilität der Nitride der 3d-Metalle stellt man fest, daß für Phasen gleichen N-Gehalts, die N_2-Gleichgewichtsdrücke mit der Ordnungszahl des Metallatoms steigen. Gleichzeitig legen die Hauptsätze der Thermodynamik fest, daß die N_2-Drücke über Gleichgewichtsphasen mit steigendem N-Gehalt steigen.

Die wichtigsten Wege zur Darstellung von binären Nitriden der 3d-Metalle sind:

1. Nitrieren des Metalls mit N_2
2. Nitrieren des Metalls mit strömenden NH_3/H_2-Gemischen
3. Thermischer Abbau von Vorläuferverbindungen

Bei Methode 1 muß der angewandte N_2-Druck größer oder gleich dem Gleichgewichtsdruck des zu erzeugenden Nitrids sein. Bei Methode 2 wird nach Lehrer [16] durch die stationären Bedingungen der berechenbare N_2-Druck wirksam, der aus dem NH_3/H_2-Verhältnis und der Gleichgewichtskonstante für den NH_3-Zerfall resultiert. So lassen sich Nitride mit hohen Gleichgewichtsdrücken erzeugen, auch solche, die aus Metall und N_2 nicht direkt zugänglich sind. Voraussetzung für diese Argumentationsweise ist, daß die Nitrierreaktion

Gl. 1.1 $$M + z\,\mathrm{NH_3} \longrightarrow 3/2z\,\mathrm{H_2} + M\mathrm{N}_z$$

schneller abläuft als die Zersetzungsreaktion

Gl. 1.2 $$\mathrm{NH_3} \longrightarrow 1/2\,\mathrm{N_2} + 3/2\,\mathrm{H_2},$$

die oft durch das zu nitrierende Metall katalysiert wird.

Die sogenannte Nitrierkennzahl r_N, berechnet sich gemäß Gl. 1.3 aus den in der Nitrieratmosphäre herrschenden Partialdrücken von NH_3 und H_2:

Gl. 1.3 $$r_\mathrm{N} = \frac{p(\mathrm{NH_3})}{p^{3/2}(\mathrm{H_2})}.$$

Für das System Fe/N lassen sich im sogenannten Lehrerdiagramm [16] als Funktion von Temperatur und r_N die Produkte einer Nitrierung ablesen. Für ideale Gase ist die Nitrierkennzahl in dem chemischen Potential von atomarem Stickstoff direkt enthalten:

Gl. 1.4 $$\mu_{\mathrm{N}} = \frac{1}{2}\mu_{\mathrm{N_2}} = \mu_{\mathrm{NH_3}} - \frac{3}{2}\mu_{\mathrm{H_2}}$$

Gl. 1.5 $$\mu_{\mathrm{N}} = \mu^0_{\mathrm{NH_3}} - \frac{3}{2}\mu^0_{\mathrm{H_2}} + \mathrm{R}\,T \ln r_{\mathrm{N}}$$

Letztendlich können aber über die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante für Gl. 1.2 mit Hilfe von Gl. 1.4 und 1.5 den Nitrierkennzahlen entsprechende Gleichgewichtsdrücke von N_2 berechnet werden. Abbildung 1.1 zeigt eine Modifizierung des üblichen Lehrerdiagramms [16] (Auftragung der gebildeten Nitride als Funktion von Nitrierkennzahl und Temperatur), in dem die Produkte einer Nitrierung als Funktion der Temperatur und des berechneten N_2-Druckes abzulesen sind. So resultiert bei 450°C für das Gleichgewicht γ'-Fe_4N/α-Fe/N_2 ein N_2-Druck von 3700 bar.

Bei den Nitriden der 3d-Metalle liegt die Grenze für die Anwendbarkeit von Methode 1 zwischen den Elementen Mangan und Eisen. „Rechts“ dieser Grenze lassen sich die Nitride ausgehend vom Metall nur mittels Methode 2 darstellen.

Methode 3 ist geeignet, Nitride aus binären oder ternären Amiden darzustellen, so wie Oxide auch aus geeigneten Hydroxiden zugänglich sind, z. B.

Gl. 1.6 $$3\ \mathrm{Ni(NH_2)_2} \xrightarrow{120\,°\mathrm{C}} \mathrm{Ni_3N_2} + 4\ \mathrm{NH_3}$$

Gl. 1.7 $$\mathrm{Ni_3N_2} \xrightarrow{180\,°\mathrm{C}} \mathrm{Ni_3N} + 1/2\ \mathrm{N_2}.$$

Thermodynamische Betrachtungen zu dieser Methode sind schwieriger anzustellen als für die Methoden 1 und 2, da Reaktionen nach Methode 3 typischerweise unter Nichtgleichgewichtsbedingungen ablaufen.

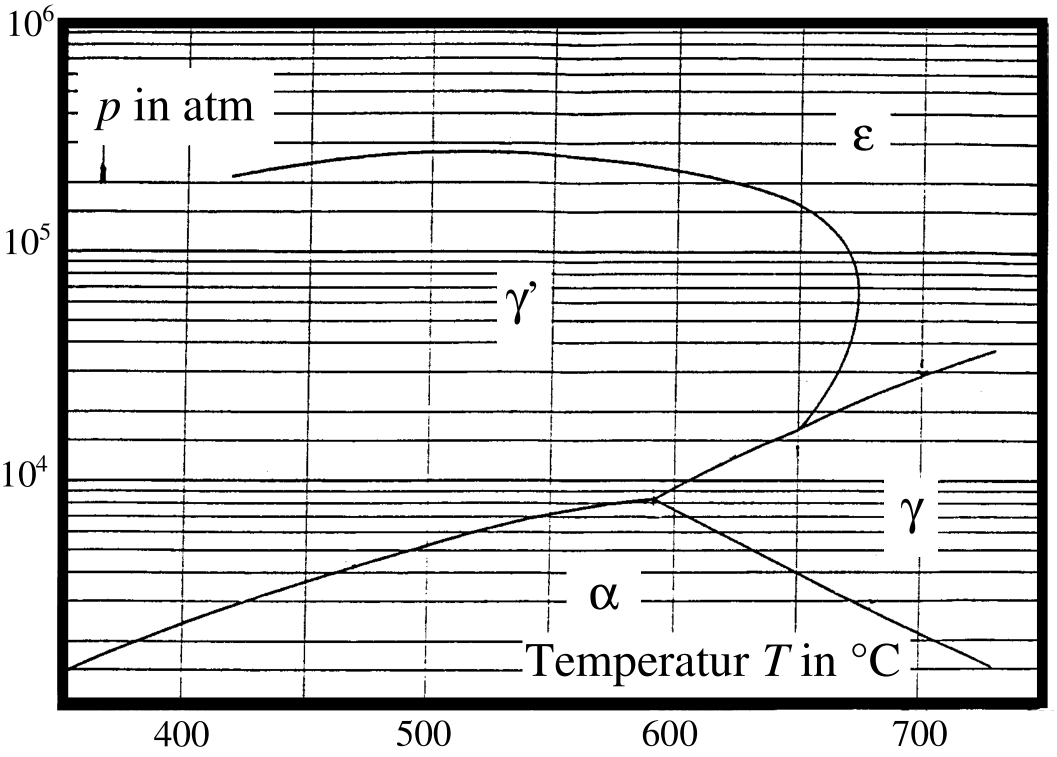


Abbildung 1.1 „Theoretische“ Partialdrücke von N_2 über diversen Eisennitriden nach *Lehrer* [16]. Die einzelnen Felder sind entsprechend der in Tabelle 4.1 (Seite 47) aufgeführten Fe/N-Phasen gekennzeichnet

1.3 Ziel der Untersuchungen und Gliederung der Arbeit

Im Zentrum dieser Arbeit steht die nicht-daltonide ε-Phase im System Fe/N als *hcp*-Einlagerungsnitrid. Von ihr sollten die Anordnung von N sowie die Magnetstruktur als Funktion von Zusammensetzung und Temperatur untersucht werden. Weiter ist die Beziehung der ε-Phase zu ihren Nachbarphasen, dem *fcc*-Eisennitrid γ'-Fe_4N und dem orthorhombisch verzerrten *hcp*-Einlagerungsnitrid ζ-Fe_2N von Interesse.

Um die N-Anordnung und das magnetische Verhalten in den *hcp*-Eisennitriden als Funktion von Zusammensetzung und Temperatur besser verstehen zu können, stellte sich weiterhin die Frage nach dem Verhalten von Vergleichssystemen. Das führte zur Untersuchung einiger *hcp*-Mangannitride und des *hcp*-Nickelnitrids Ni_3N.

Im System Mn/N ist weiterhin die genaue Kernstruktur der tetragonalen *fcc*-Mangannitridphase θ-Mn_6N_5 unbekannt. Eine etwaige Ordnung von N und die antiferromagnetische Spinstruktur, die unterhalb einer Néel-Temperatur von ca 660 K [17] zu erwarten ist, sollten hier Gegenstand detaillierterer Untersuchungen sein.

Als wertvolle Untersuchungsmethode für geordnete Zustände von N in den Kristallstrukturen der Einlagerungsnitride der 3d-Metalle steht die Neutronenbeugung zur Verfügung. Bei der apparativ gut zugänglichen Röntgenbeugung beruhen die Wechselwirkungen auf den Elektronendichten der untersuchten Substanzen. Wegen der stark unterschiedlichen Ordnungszahlen der relevanten Metalle und des Stickstoffs sind mit dieser Methode Details zur Anordnung der N-Atome nur sehr ungenau bestimmbar. Bei den für die Neutronenbeugung zum Tragen kommenden Streulängen der beteiligten Atomsorten sind jedoch die Verhältnisse deutlich ausgewogener, so daß mit ihr - im Vergleich zur Röntgenbeugung - weitaus detailliertere Informationen bezüglich der Anordnung der N-Atome zu erhalten sind. Zudem wechselwirken Neutronen mit magnetischen Momenten in den Elektronenhüllen der Atome, so daß mit der Neutronenbeugung auch ein Zugang zu magnetischen Strukturen vorhanden ist.

Letztendlich sollen die neuen Erkenntnisse zur Struktur und zum Magnetismus von Nitriden der Systeme Fe/N, Mn/N und Ni/N helfen, die gesamte Substanzklasse der Einlagerungsverbindungen mit ihren komplexen chemischen Bindungsmechanismen besser zu verstehen.

Gerade die strukturellen und magnetischen Eigenschaften sind Grundlage für eine vollständige Interpretation komplexerer Prozesse, wie sie bei technischen Anwendungen der Nitride in den Materialwissenschaften eine große Rolle spielen.

Nach Kapitel 2, in dem die experimentellen Rahmenbedingungen erläutert werden, folgen in Kapitel 3 die Grundlagen zur Strukturanalyse und Diskussion sogenannter „ε-artiger“ *hcp*-Einlagerungsverbindungen. Ergebnisse spezieller Untersuchungen an *hcp*-Einlagerungsverbindungen der Systeme Fe/N (und Fe/N/C), Ni/N und Mn/N - insbesondere solcher „ε-artiger“ Struktur - sind in den Kapiteln 4, 5 und 6 dargelegt. In Kapitel 7 werden ausgewählte Resultate der vorherigen Kapitel elementübergreifend zusammengefaßt und diskutiert. Kapitel 8 dokumentiert Untersuchungen an den *fcc*-Einlagerungsnitriden $\eta\text{-}Mn_3N_2$ und $\theta\text{-}Mn_6N_{5,26}$. Die Zusammenfassung in Kapitel 9 schließt die eigentliche Arbeit ab, worauf in Kapitel 10 noch einige Erläuterungen zur Neutronenbeugung an magnetisch geordneten Strukturen und in Kapitel 11 ein Tabellenanhang folgen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 *Ausgangssubstanzen*

Ammoniak	Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt Reinheit 99,999 Gew.%
Argon	Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt Reinheit 99,998 Gew.%
Eisenpulver	Fa. Alfa, Karlsruhe Reinheit 99,9 Gew.%
Mangangrieß	Fa. Fluka AG, Buchs, CH (Analyse: 0,2 Gew.% O) Reinheit > 99 Gew.%
Elektrolytmanganpulver	Fa. Merck Reinheit 99,9 Gew.%
Nickelchlorid-Hexahydrat	Fa. Merck, Darmstadt Reinheit > 97,0 Gew.%
Ammoniumchlorid	Fa. Merck, Darmstadt Reinheit > 99,8 Gew.%
Natriumstücke	Fa. Merck, Darmstadt Reinheit: 99,5 Gew.%

2.2 *Darstellung literaturbekannter Zwischenprodukte*

Hexaamminnickelchlorid	Darstellung aus NH_3, NH_4Cl und $Ni(H_2O)_6Cl_2$ nach [18]
Natriumamid	Darstellung aus Na und NH_3 nach [19]

2.3 *Präparative Arbeitsmethoden und Geräte*

2.3.1 *Handhabung der Substanzen*

Die in dieser Arbeit behandelten binären Nitride sind bei Zimmertemperatur unempfindlich gegen feuchte Luft. Bei erhöhter Temperatur findet jedoch Oxidation statt. Deshalb fand die die Befüllung von Gefäßen und Geräten, in denen Nitride hohen Temperaturen ausgesetzt werden sollten, unter Innertgasbedingungen statt. Dazu standen mit Argon gefüllte Handschuhkästen zur Verfügung [20].

2.3.2 Autoklaven

Für Reaktionen von Feststoffen oder Schmelzen standen „Autoklaven für Salzschmelzen“ (Innenvolumen 7 ml) zur Verfügung [21]. In dieser Arbeit wurden diese Autoklaven ohne zusätzliche Tiegel verwendet.

Reaktionen in überkritischem Ammoniak mit $T < 600°C$ ($p \leq 6$ kbar) wurden in „Hochdruckautoklaven“ nach [20] mit einem Innenvolumen von 10 - 15 ml durchgeführt werden.

2.3.3 Hochdruckströmungsapparatur

Zur Darstellung von Nitriden hohen Stickstoffgehalts wurde eine Strömungsapparatur benutzt, die es erlaubt, Metallpulver bei erhöhtem Ammoniakdruck zu nitrieren. Dadurch sollte entsprechend Gl. 1.3 die Stickstoffaktivität in der Gasphase erhöht werden. Eine Ausführung der Apparatur aus Metall sollte eine möglichst homogene Temperaturverteilung gewährleisten.

Es wird der Dampfdruck des flüssigen Ammoniaks bei Zimmertemperatur ausgenutzt, indem NH_3 über eine Stahlkapillare vom Hauptventil einer Gasflasche direkt in die Strömungsapparatur geleitet wird. Erst hinter der Apparatur wird über ein Nadelventil auf Normaldruck entspannt. Die eigentliche Apparatur besteht aus einem Edelstahlrohr einer Länge von 600 mm (Abbildung 2.1). Dieses wird mittels eines Rohrofens auf maximal 600°C aufgeheizt. Im Rohr minimieren ein Quarzrohreinsatz und Teflondichtungen an den beiden Enden die katalytische Zersetzung des Ammoniaks durch die Wand. Das Strömungsrohr wird über Flansche mit Cu-Quetschdichtungen verschlossen (Abbildung 2.2), so daß in der Apparatur ein Druck von 7-8 bar aufrecht erhalten wird. Die Messung des Drucks geschieht über ein Manometer, welches über eine Stahlkapillare mit dem Flansch am Ausgang des Rohres verbunden ist. Eine Abschätzung des Abgasvolumenstroms geschieht mittels eines nicht geeichten Rotameters, das hinter dem Nadelventil angebracht ist.

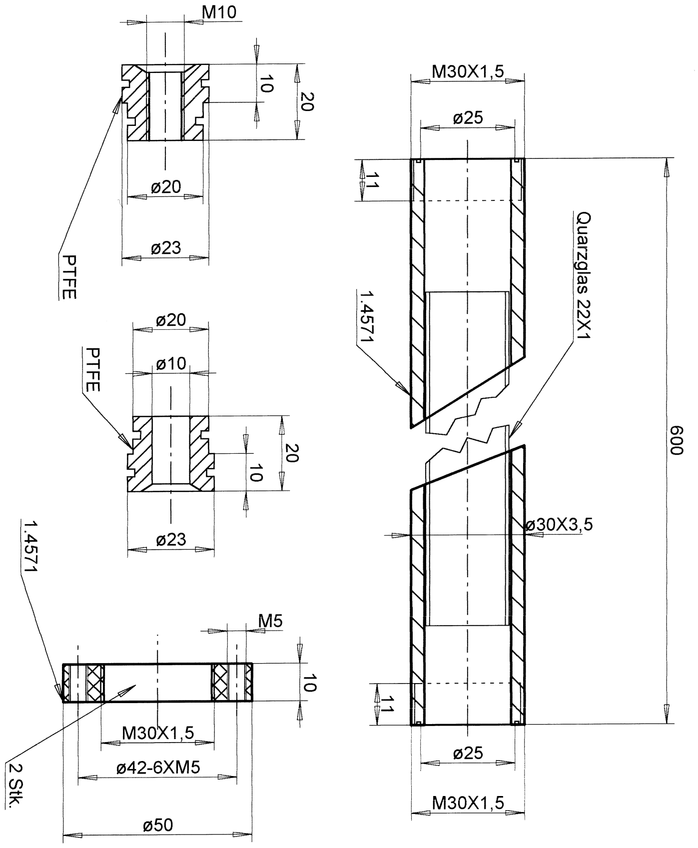


Abbildung 2.1 Zeichnung der verwendeten Hochdruckstömungsapparatur, Bauteile des Hauptrohres: Rechts der Stahlkörper mit herausnehmbarem Quarzglaseinsatz. An den beiden Enden befinden sich Nuten zum Einsetzen von ringförmigen Cu-Dichtungen. Oben links die Teflondichtungen, die in die beiden Enden des Quarzrohres eingeführt werden. Unten links der auf beide Enden des Stahlkörpers aufschraubbare Flansch.

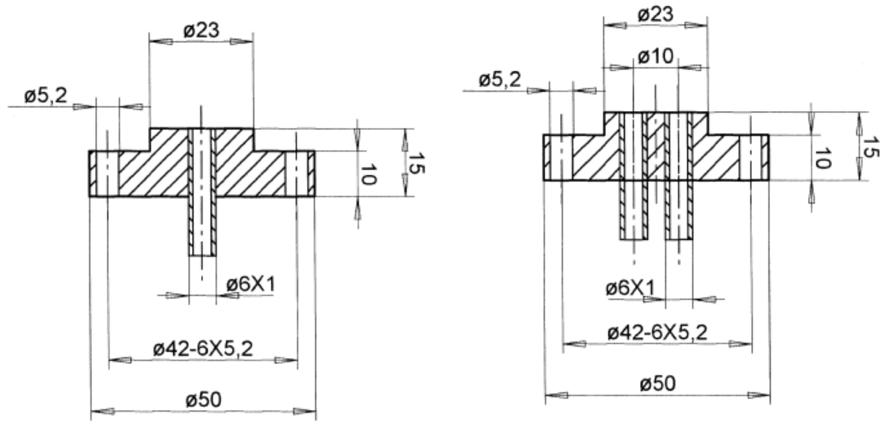


Abbildung 2.2 Flanschgegenstücke zur Hochdruckstömungsapparatur: Die Einleitung des Gases geschieht durch das linke Stück. Durch das rechte wird das Abgas zum Reduzierventil bzw. über eine weitere Kapillare zum Manometer geleitet.

2.4 Analytische Arbeitsmethoden und Geräte

2.4.1 Quantitative Elementaranalytik

Analyse von Stickstoff- und Sauerstoffgehalten wurden

a) an der Universität Dortmund (Gemeinsame Einrichtungen des Fachbereiches Chemie) mit einer Apparatur Elemental Analyser 1106 (Fa. Erba, Mailand, I), „Spontanverbrennung“ bei $T < 2000°C$, typische Konsistenz der Werte: ± 0,1 Gew.%,

b) bei der Fa. Thyssen-Krupp AG (Dortmund) mit einer Apparatur TC436 AR (Fa. LECO, St. Joseph, USA), Verbrennung bei $T > 2500°C$, Trägergas-Heißextraktion mit Helium bei 2100°C, typische Konsistenz der Werte ± 0,02 Gew.%,

c) am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (Dresden) mit einer Apparatur TC436 DR (Fa. LECO, St. Joseph, USA), weiteres wie b),

durchgeführt. Bei der Angabe von Analysewerten wird in dieser Arbeit durch die Kennzeichnung a), b) und c) auf die benutzte Apparatur verwiesen.

Für Eisen- und Nickelnitride erweist sich die Analyse von Stickstoff- und Sauerstoffgehalten mit a) oder b) als problemlos und signifikante Unterschiede treten nur bei der Genauigkeit der Ergebnisse auf.

Die zuverlässige Analyse von N und O in Mangannitriden ist jedoch schwieriger. Bei Mangannitriden lieferte a) keine auswertbaren Sauerstoffgehalte und die Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung von N lag lediglich bei ± 0,3 Gew.%. b) und c) ergaben für N und O jeweils Resultate der oben angegebenen Reproduzierbarkeit von ± 0,02 Gew.%. In Kapitel 6 wurden mit b) N-Gehalte zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten bestimmt. Die an Ort und Stelle mit b2) gekennzeichnete Meßreihe ergab um ca. 2 % höhere N-Gehalte als die Meßreihe b1). Das rührt wahrscheinlich von unterschiedlichen Eichungen der Apparatur her.

In Kapitel 8 wurden für die kubischen Mangannitride N-Gehalte mit c) bestimmt.

Durchgehend werden die N-Gehalte nur mit einer Genauigkeit von 0,1 Gew.% angegeben, Sauerstoffgehalte auf maximal 0,01 Gew.%.

Mangan und Natriumgehalte wurden am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (Dresden) mit Hilfe einer ICP-OES-Apparatur „Vista RL“ (Fa. Varian, Melbourne, AUS) bestimmt. Der Aufschluß der entsprechenden Mangannitride geschah mit Hilfe von Salpetersäure bzw. Königswasser. Die bestimmten Mn/Na-Gehalte lagen in der

Größenordnung von 90/<1 Gew.%, wobei eine Reproduzierbarkeit von ± 2/0,02 Gew.% erreicht wurde.

2.4.2 Elektronenmikroskopie

Elektronenmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem Elektronenmikroskop S510 der Fa. Scientific Instr. Ltd. (Cambridge, UK) erstellt.

2.4.3 DSC-Untersuchungen

DSC-Untersuchungen wurden entweder an einer Apparatur DSC2 (Fa. Perkin-Elmer, Überlingen) oder durch Herrn Dr. *R. Niewa* (Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (Dresden)) an einer Apparatur DSC 204 Phoenix (Fa. Netzsch, Selb) durchgeführt.
Bei Messungen mit der ersten Apparatur befanden sich die Proben in kaltverschweißten Silbertiegeln. Bei der zweiten wurden entweder kaltverschweißte Aluminiumtiegel oder Drucktiegel aus vergoldetem Cr-Ni-Stahl mit AuCu-Dichtscheiben benutzt.

2.4.4 Magnetometermessungen

Messungen zu makroskopisch magnetischen Eigenschaften wurden im Rahmen der Dissertation von Herrn Dipl.-Phys. *F. Hüning* (Arbeitsgruppe Prof. Dr. *H. Lueken*, Inst. f. Anorg. Chemie, RWTH Aachen) durchgeführt. Sie wurden an einem SQUID-Magnetometer (MPMS-5S, Quantum Design, San Diego, USA) im Temperaturbereich von maximal 2 K bis 700 K und Feldern bis zu 5 T durchgeführt. $HgCo(NCS)_4$ [22] und Ni dienten als Standardmaterialien. Genauere Details zur Probenzubereitung und Meßtechnik finden sich in [23].

2.5 Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern

2.5.1 Guinierfilmaufnahmen und Bestimmung von Zellparametern

Standardmäßig wurden qualitative Phasenanalysen und Bestimmungen von Zellparametern mit Hilfe von Röntgenfilmaufnahmen an einer Guinierkamera FR552 (Fa. Enraf-Nonius Delft, NL; CuKα_1-Strahlung) durchgeführt. Es wurde mit Hilfe einer Transmissions-Flachpräparatetechnik gearbeitet. Dabei wurde die zu untersuchende Substanz mit Silizium vermengt und auf einen (röntgenamorphen) Tesafilm aufgebracht.

Das Ausmessen von Reflexen geschah mit einem Guinier-Viewer (Fa. Enraf-Nonius, Delft, NL). Eine Filmkorrektur wurde anhand der Reflexlagen des beigemengten Siliziums mit Hilfe des Programms KORGUI [24] durchgeführt. Eine Optimierung der Zellparameter anhand der korrigierten Reflexlagen geschah mit dem Programm ASIN [24]. Wenn in dieser Arbeit Zellparameter ohne weitere Details angegeben sind, so waren bei der Anpassung die Abweichungen der beobachteten und berechneten Reflexlagen kleiner als $\Delta 2\theta$ = 0,02°. Da meist nur eine geringe Zahl an Reflexen ausgemessen werden konnte, wurden keine Standardabweichungen berechnet.

Simulationen von Röntgenpulverdiffraktogrammen durch Berechnung von Reflexlagen und -intensitäten aus einem gegebenen Strukturmodell wurden mit Hilfe des Programms LAZY-PULVERIX [24] durchgeführt.

2.5.2 Röntgenpulverdiffraktometer mit Zählrohr

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden bei Zimmertemperatur mit Diffraktometern der Typen PW1050 (Fa. Phillips, Eindhoven, NL) und D500 (Fa. Siemens) aufgenommen. Beide Pulverdiffraktometer wurden mit CuKα-Strahlung betrieben und arbeiteten mit einem Proportionalzählrohr und einem Sekundärmonochromator sowie in Bragg-Brentano-Geometrie.

Die Probenzubereitung geschah für das PW1050 auf Kunststoff-Probenträgern, auf die die gemörserte Substanz mittels einer dünnen Schicht Vaseline in möglichst deckender Schicht aufgebracht wurde. Für das D500 standen Probenträger mit einer runden Glasmulde zur

Verfügung (Durchmesser 10 mm, Tiefe 1 mm), in die die gemörserte Substanz mittels einer Platte eingedrückt wurde.

Meßzeit und Schrittweite wurden an die Erfordernisse der einzelnen Messungen angepaßt.

Hochtemperaturröntgenbeugung an Pulvern wurde mittels eines θ/θ-Diffraktometers (Fa. STOE & CIE, Darmstadt, CuKα-Strahlung, Sekundärmonochromator, Proportionalzähler) ausgestattet mit einer Hochtemperatur-Röntgendiffraktometerkammer HDK 2.4 (Fa. Edmund-Bühler GmbH, Bodelshausen) durch Herrn Dr. *D. Hinz* (Arbeitsgruppe Prof. Dr. *G. Meyer*, Inst. für Anorg. Chemie, Universität zu Köln) durchgeführt. Die Messungen fanden unter statischem N_2-Druck statt, so daß die Proben nicht oxidiert wurden.

2.6 Neutronenpulverdiffraktometrie

2.6.1 Das Dreiachsspektrometer E1 (HMI, Berlin)

Das Dreiachsspektrometer E1 (Abbildung 2.3) ist am Forschungsreaktor BER II des Berlin Neutron Scattering Center (BENSC) am Hahn-Meitner-Institut (Berlin) installiert und besteht

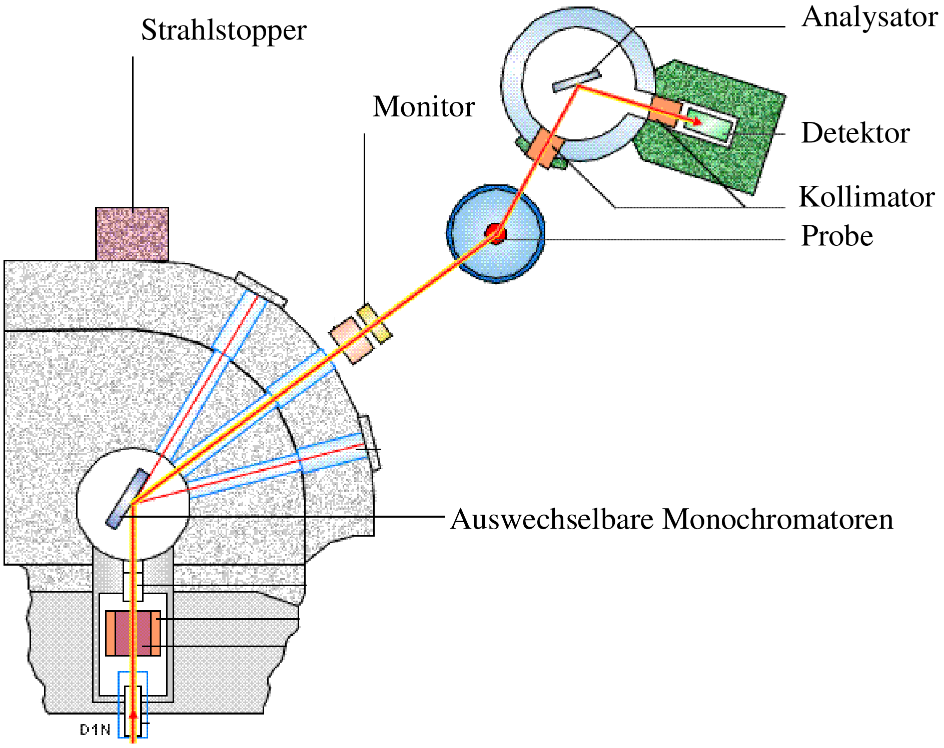


Abbildung 2.3 Das Dreiachsneutronenspektrometer E1 am BENSC (HMI, Berlin)

aus drei Hauptkomponenten, dem Monochromatorkristall, dem Probentank und dem Detektor mit optionalem Analysatorkristall (parallel zum Monochromatorkristall magnetisiert). Die erfaßbaren Streuvektoren liegen in der Ebene dieser Komponenten. Durch Herausnehmen des Analysatorkristalls und „Geradestellen“[1] des Analysatorkreises geht das Dreiachsspektrometer in ein Zweiachsdiffraktometer über. Monochromator und Analysatorkristall bestehen entweder aus pyrolytischem Graphit (Reflex (002)) oder aus der Heusler-Legierung $AlCu_2Mn$ (Reflex (111)). Die Kristalle letzterer dienen gleichzeitig als Polarisatoren. Die weiteren Ausführungen beziehen sich nun auf die Benutzung von $AlCu_2Mn$-Kristallen.

Führungsfelder aus Permanentmagneten kommen im Strahlverlauf zum Einsatz, um dafür zu sorgen, daß auf der gesamten Flugbahn der Neutronen ein kontinuierlicher Magnetfeldverlauf gesichert ist und keine Depolarisation durch Feldgradienten auftritt. Am Austritt des Strahlrohres hinter dem Monochromator wird zur Spinumkehr der polarisierten Neutronen ein sogenannter Mezei-Flipper angebracht. Dieser besteht aus zwei Spulen, der Flipperspule und der Korrekturspule. Die Flipperspule erzeugt ein statisches Magnetfeld senkrecht zur Flugrichtung der Neutronen. Dieses bewirkt ein Drehmoment auf die Neutronenspins. Bei der wohldefinierten Wellenlänge und Geschwindigkeit der Neutronen, die die Aufenthaltszeit im Magnetfeld des Flippers bestimmen, läßt sich bei einer bestimmten Feldstärke die Spinrichtung um genau 180° drehen.

So werden durch Benutzung des Flippers („Flipper On“) bzw. seine Nichtbenutzung („Flipper Off“) Neutronen beider Spinzustände relativ zum Magnetfeld bereitgestellt.

Die Arbeitsparameter des Flippers bei „Flipper On“ sind die Ströme in der Flipper- und der Korrekturspule. Diese werden empirisch bei der Aufnahme sogenannter „Spindrehkurven“ optimiert. Dazu wird bei $2\theta = 0°$ eine Transmissionsmessung durch Probenumgebung bzw. Probenumgebung und Probe durchgeführt. Als Funktion des Flipperstroms findet man eine Modulation der Intensität der am Detektor registrierten Neutronen, da der Analysatorkristall wie der Monochromator nur Neutronen einer Spinrichtung reflektiert (Abbildung 2.4). Am ersten Minimum ist dann eine Drehung der Spinrichtung der Neutronen um 180° (Arbeitspunkt für den 180°-Flip), am zweiten um 540° erreicht. Da Monochromator- und Analysatorkristall parallel zueinander magnetisiert sind, sollte die gemessene Intensität bei idealer Arbeitsweise *Null* werden. Durch Optimierung des Korrekturstroms am Flipper, der Kollimation und des

---

[1] Hier wurde der Analysatorkristall nur für die Bestimmung des „Flipping-Ratio“ bei den Transmissionsexperimenten verwendet. Bei Messung der Bragg-Reflexe ohne Analysatorkristall werden wie bei einem Zweikreisdiffraktometer elastische und inelastische Streuanteile detektiert. Von letzteren wird aber angenommen, daß sie die Messung der Intensitäten von Bragg-Reflexen nicht verfälschen.

Strahlengangs durch Blenden wird versucht, eine möglichst große Effektivität des Flippers zu erreichen. Diese wird durch das „Flipping Ratio“, *R*, definiert, dem Quotient der Intensitäten der gebeugten Neutronen in einem Reflex bei „Flipper On“- (Einschalten der beiden optimierten Flipperströme) und „Flipper Off“-Einstellung (beide Flipperströme aus).

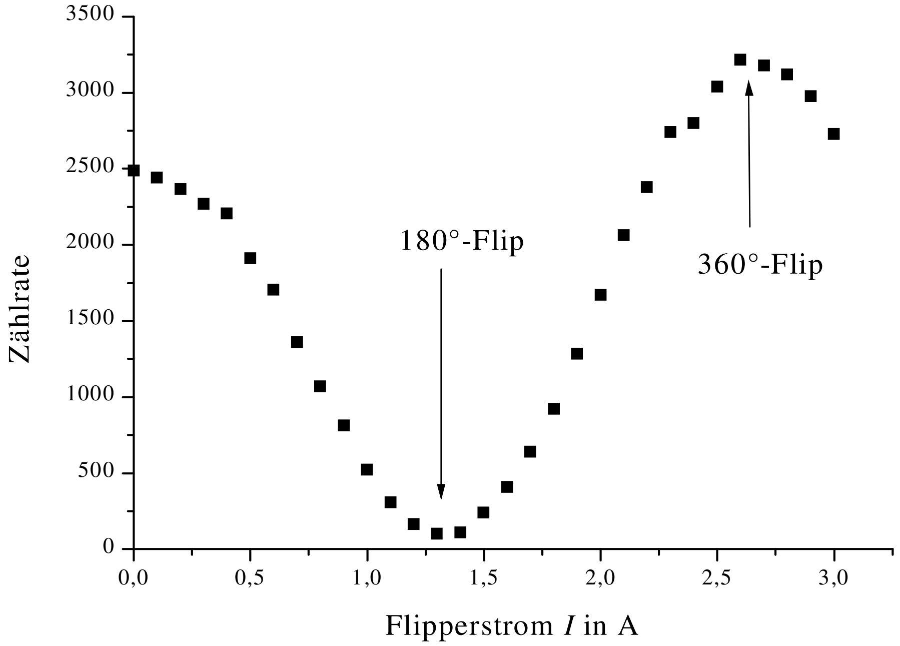


Abbildung 2.4 Beispiel einer Spindrehkurve bei Variierung des Flipperstroms und konstantem Korrekturstrom (I_{corr} = 3,2 A).

2.6.2 *Die time-of-flight-Diffraktometer ROTAX und POLARIS*

Neutronenpulverdiffraktogramme wurden an den beiden *time-of-flight*-(*tof*)-Diffraktometern ROTAX [25] und POLARIS [26] aufgenommen. Beide befinden sich an der gepulsten Neutronenquelle ISIS am *Rutherford Appleton Laboratory* (Chilton, UK). Diese erzeugt mit einer Pulsfrequenz von 50 Hz „weiße“ Neutronen. Die Zeitstruktur des Neutronenpulses wird mit Hilfe einer Flugzeitmessung bestimmt und zur Energieanalyse ausgenutzt.

Der d-Wert-Flugzeit-Zusammenhang an den Detektoren wird für die beiden benutzten Diffraktometer mit Hilfe von Eichmessungen bestimmt,

Gl. 2.1 $$t = \mathrm{DIFC} \cdot d + \mathrm{DIFA} \cdot d^2 + \mathrm{ZERO}\,,$$

mit t als Flugzeit, d als Abstand der Netzebenenschar und den Diffraktometerkonstanten DIFC, DIFA und ZERO. Diese können auch bei Rietveld-Verfeinerungen optimiert werden (vgl. Abschnitt 2.7.2, Seite 18).

Mit Hilfe einer Vanadiumprobe wird die Energieverteilung der bei dem Experiment benutzten Neutronen ermittelt.

Beide Instrumente arbeiten mit zwei bzw. drei Multidetektorbänken. Für jeden Kanal jeder Bank wird ein vollständiges Flugzeitdiagramm gesammelt. Die Daten eines jeden Kanals eines Detektors werden auf das Wellenlängen- bzw. Energiespektrum des Primärstrahls normiert und dann für eine jede Detektorbank auf einen bestimmten Winkel „fokussiert". Daraus resultieren Datensätze, die wie die eines einzelnen Kanals behandelt und mit Rietveld-Verfeinerungen ausgewertet werden können.

Wenn in dieser Arbeit die Rede von der „Vorder-" bzw. „Rückstreubank" ist, so ist damit die Detektorbank bei kleinstem bzw. größtem 2θ-Winkel gemeint. Am ROTAX ist die Lage der Bänke variabel und wurde mehrfach verändert. Angaben dazu finden sich bei den Auswertungen der entsprechenden Meßdaten. Am POLARIS stehen drei Detektoren bei festem Winkel zur Verfügung mit $2\theta = 35°$, 90° und 145°.

Da bei Aufnahme und Aufarbeitung von Neutronenpulverdiffraktogrammen mit Hilfe der *time-of-flight*-Methode diverse Intensitätskorrekturen durchgeführt werden, wird bei der Abbildung solcher Diffraktogramme in dieser Arbeit in keinem Fall eine konkrete Intensitätsskala angegeben. Der Nullpunkt der Skala „korrigierte Intensität" ist gegebenenfalls durch einen schwarzen Pfeil gekennzeichnet.

Bei den *time-of-flight*-Messungen befanden sich die pulverförmigen Proben in zylinderförmigen Küvetten aus Vanadium ($h = 40$ mm, $r = 6$ - 11 mm, Wandstärke 0,2 mm). Diese sind mit einem Edelstahlkopf ausgestattet, der es mit einer Goldquetschdichtung gestattet, den Küvetteninnenraum dicht abzuschließen.

2.6.3 Probenumgebungen bei Neutronendiffraktometern

Probentemperaturen bis hinunter zu 1,5 K wurden mit Hilfe eines „Cryofurnace" (Fa. AS Scientific Products Ltd., Abingdon, UK) erreicht. Die Fenster des „Cryofurnace" bestehen aus Vanadiumfolien und haben eine Dicke (Summe ein- und ausfallender Strahl) von insgesamt 2,1 mm. Vergleichbare Temperaturen bis 1,5 K im Magnetfeld bis 5 T konnten in einem vertikalen (bezüglich Streuebene) Kryomagneten VM3 (Fa. AS Scientific Products Ltd., Abingdon, UK) realisiert werden. Dort waren Aluminiumfenster einer Gesamtdicke von 16 mm vorhanden. Hochtemperaturmessungen bis 900 K wurden in den Öfen „RAL-Furnace II“ bzw. „Prisma Furnace“ [27] mit Vanadiumfenstern von 1,4 mm bzw. 1 mm Dicke durchgeführt.

2.7 Rietveld-Analyse

Rietveld-Verfeinerungen von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten wurden mit dem Programmpaket GSAS [28] durchgeführt. Dieses kann eine oder mehrere Datensätze (Zählrate gegen Beugungswinkel bzw. Zählrate gegen Flugzeit) gleichzeitig berücksichtigen.

Die Abweichung der berechneten von den beobachteten Profilkurven wird für jeden einzelnen Datenpunkt ermittelt und daraus die Funktion M berechnet, die minimiert wird:

Gl. 2.2 $$M = \sum w\left(I_\mathrm{O} - I_\mathrm{C}\right)^2,$$

mit dem Gewichtungsfaktor w und I_O als korrigierter, beobachteter und I_C als berechneter Intensität.

Daraus berechnet sich der gewichtete Profil-R-Wert

Gl. 2.3 $$wR_\mathrm{P} = \sqrt{\frac{M}{\sum w I_\mathrm{O}^2}}\ .$$

Zur Beurteilung des Strukturmodells einer konkreten Phase kann der Bragg-R-Wert („über F^2“), dienen:

Gl. 2.4 $$R_\mathrm{B} = \frac{\sum \left| F_\mathrm{O}^2 - \frac{1}{c} F_\mathrm{C}^2 \right|}{\sum \left| F_\mathrm{O}^2 \right|},$$

mit c als Skalierungfaktor sowie F_O und F_C als beobachtetem und berechnetem Strukturfaktor. Dabei geht die Summation über alle Reflexe, deren Intenstität größer ist als eine Standardabweichung derselben.

Der Untergrund von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten wurde mit Hilfe der in GSAS implementierten Funktionen 1 („Shifted Chebychev“) oder 2 („Cosine Fourier Series“) angepaßt.

2.7.1 Röntgenpulverdiffraktogramme

Reflexprofile wurden für Röntgenbeugungsdaten mit Hilfe der dafür in GSAS implementierten Funktion 2 („Simpson’s rule integration of pseudovoigt function“ [29, 30]) angepaßt. Anisotropien von Halbwertsbreiten wurden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Da - wie in Abschnitt 2.5.2 erwähnt - die Röntgenpulverdiffraktogramme in Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommen wurden, verfälschte die Absorption aufgrund von Oberflächenrauhigkeit die Reflexintensitäten winkelabhängig. Dieses kam wegen der Kombination von CuKα-Strahlung und Mangan- oder Eisenverbindungen in den Proben stark zum Tragen und führte bei den Verfeinerungen häufig zu negativen thermischen Auslenkungsparametern. Das wurde jedoch in Kauf genommen. Eine Korrektur wurde nicht durchgeführt, da in dieser Arbeit bei Rietveld-Verfeinerungen von Röntgenpulverdiffraktometerdaten nur Zellparameter und Phasenanteile von Interesse waren. I. A. waren zwei Atomsorten relevant: Ein Metall- und ein Stickstoffatom. Die Atomanordnung bezüglich N wurde entsprechend Resultaten aus Neutronenbeugungsuntersuchungen vorgegeben. Thermische Parameter aller unterschiedlichen Atomsorten wurden gleichgesetzt und mit Hilfe eines linearen „Constraints“ während der Verfeinerung aneinander gekoppelt. Aus Rietveld-Verfeinerungen von Röntgenbeugungsdaten resultierende Zellparameter werden nur auf 0,001 Å genau angegeben. Die vom Programm angegebenen Fehler sind immer deutlich geringer.

2.7.2 time-of-flight-Neutronenpulverdiffraktogramme

Die bei der Auswertung von *time-of-flight*-Neutronenbeugungsdaten benutzten Streulängen sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Die Form der Reflexprofile wurde mit der in GSAS zur Verfügung stehenden Funktion 3 („exponential pseudovoigt convolution“) angepaßt.

Tabelle 2.1 Bei den Rietveld-Verfeinerungen benutzte Streulängen [31]

Atom	b in 10^{-12} cm
Fe	0,954
Mn	-0,373
Ni	1,03
N	0,936
C	0,665

Absorption durch Probe und Probenumgebung macht sich in einer i. A. linearen Abhängkeit des Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge der Neutronen bemerkbar. Außer bei den Auswertungen in Abschnitt 4.3.2 (Seite 55) wurde die Absorption bei den Rietveld-Verfeinerungen immer berücksichtigt. Für jede Detektorbank wurde ein separater Absorptionskoeffizient angepaßt. Für Messungen bei 4,2 K oder Zimmertemperatur wurden für die Datensätze der Rückstreubank jeweils bis zu dem minimalen zugänglichen d-Wert von 0,3 Å ausgewertet. Dieses gewährleistet eine Reduzierung der Korrelation von thermischen Auslenkungsparametern und Absorption. Für Hochtemperaturmessungen wurde für die Rückstreubank nur bis zu einem minimalen d-Wert von 0,5 Å ausgewertet. Pro Meßreihe wurde je Bank für alle Datensätze ein gemeinsamer Absorptionskoeffizient verwendet. Dieser wurde durch eine gemeinsame Verfeinerung von Daten zweier möglichst weit auseinanderliegender Meßtemperaturen mit gemeinsamen Absorptionskoeffizienten ermittelt („Doppelverfeinerungen“) und dann für die gesamte Meßreihe fest vorgegeben. Aus „Doppelverfeinerungen“ können auch strukturelle Parameter ermittelt werden, die sich während einer Meßreihe als Funktion der Temperatur nicht ändern sollten (z. B. Interstitiellengehalte).

Bei Strukturverfeinerungen wurden die Diffraktometerkonstanten der Rückstreubank zuerst fixiert und die der anderen Bänke zusammen mit den Zell- und Profilparametern verfeinert. Waren die Beugungsdaten der Rückstreubank dann noch unbefriedigend angepaßt, und ließ sich dieses mit einer Freigabe ihrer Diffraktometerkonstanten „deutlich“ verbessern, so wurden nach Optimierung der anderen Parameter die Zellparameter festgehalten. Bis zur Konvergenz wurden dann die Diffraktometerkonstanten aller Bänke verfeinert. Diese wurden dann in den abschließenden Zyklen endgültig festgehalten, während die Zellparameter dabei nochmals optimiert wurden. Die aus Rietveld-Verfeinerungen resultierenden Standardabweichungen der Zellparameter sind in dieser Arbeit auf mindestens 0,0001 Å aufgerundet angegeben.

Wenn nicht anders beschrieben, wurden beim Vorliegen einer oder mehrerer Phasen die thermischen Parameter aller Metallatome sowie aller Nichtmetallatome gleichgesetzt und aneinander gekoppelt verfeinert.

Geordnete Spinstrukturen wurden für Eisen- und Mangannitride gefunden. Deren magnetische Formfaktoren wurden mit Hilfe von Gl. 2.5 beschrieben [32]. Die entsprechenden Koeffizienten sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt.

Gl. 2.5 $$f(\sin\theta/\lambda) = \sum A_i \cdot \exp\left(-B_i \cdot (\sin\theta/\lambda)^2\right) + C$$

Tabelle 2.2 Parameter der magnetischen Formfaktoren für Fe und Mn entsprechend Gl. 2.5

Element	Parameter aus Gl. 2.5
Mn	$A_1 = 0{,}422$
	$B_1 = 17{,}684$
	$A_2 = 0{,}5948$
	$B_2 = 6{,}005$
	$A_3 = 0{,}0043$
	$B_3 = -0{,}609$
	$C = -0{,}0219$
Fe	$A_1 = 0{,}9918$
	$B_1 = 7{,}1241$
	$C = -0{,}0039$

Für Fe wurden die Koeffizienten mittels einer in GSAS implementierten Prozedur an experimentelle Werte von α-Fe [33] angepaßt. Für Mn wurden in [34] angegebene Koeffizienten für Mn^{2+} übernommen. Diese sind Werte, die aus einer Anpassung an aus quantenmechanischen Rechnungen resultierenden Formfaktoren stammen. Für das Mangannitrid η-Mn_3N_2 ergaben die Formfaktoren von Mn^{2+} im Vergleich zu anderen die besten Ergebnisse bei Strukturverfeinerungen [35, 36].

Ferromagnetische Spinstrukturen bei den Eisennitriden wurden zusammen mit der Kernstruktur als eine Phase verfeinert. Bragg-Güteparameter beziehen sich dann auf diese gemeinsame Phase. Für antiferromagnetische Strukturen mit entsprechenden Überstrukturreflexen werden Reflexe der magnetischen und nuklearen Struktur in separaten Phasen verfeinert. Entsprechend wurden zwei Bragg-Güteparameter ermittelt.

Solange eine magnetische Struktur keine Reduzierung der Symmetrie der Kernstruktur erfordert, wird durch lineare „Constraints“ und Fixierungen von Parametern hohe Symmetrie vorgegeben.

3 „ε-artige“ Ordnungszustände von *hcp*-Einlagerungsverbindungen

3.1 Einleitung: Geordnete Zustände in hcp-Einlagerungsverbindungen

Die Strukturen von *hcp*-Einlagerungsverbindungen MX_y (X = N, C, O) lassen sich vom NiAs-Strukturtyp herleiten. X besetzt dabei die Ni-Position in den Oktaederlücken einer *hcp*-Anordnung von As. Wenn diese Lücken nur teilweise gefüllt sind ($y < 0$), kann deren Besetzung rein statistisch („Defekt-*anti*-NiAs-Typ“ mit einer Symmetrie P6_3/mmc) oder auch mehr oder weniger geordnet geschehen. Dabei wirken in der Gibbsschen Gleichung - $G = H - T{\cdot}S$ - Enthalpie- und Entropieterm der möglichen Anordnungen von X einander entgegen [37].

Der Anteil der Entropie, der hauptsächlich von der Ordnung beeinflußt wird, ist die „Konfigurationsentropie“ S_{konf}. Wenn angenommen wird, daß in Einlagerungsverbindungen MX_y nur Fernordnung und keine Nahordnung auftritt, so gilt

Gl. 3.1
$$S_{\mathrm{konf}} \propto -\sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \cdot \ln(\rho(\mathbf{r})) + (1-\rho(\mathbf{r}))\ln(1-\rho(\mathbf{r})).$$

Dabei kennzeichnet $\rho(\mathbf{r})$ einen Besetzungsparameter und $\mathbf{r}$ die Lage einer Oktaederlücke, auf der sich X befinden kann. Die Konfigurationsentropie ist für einen Defekt-*anti*-NiAs-Typ ohne Fernordnung von X maximal.

Die Abhängigkeit der Enthalpie von der Ordnung wird durch die X-X-Wechselwirkungen bestimmt. Eine „günstige“ Ordnung von X minimiert dann die Enthalpie.

Bei 0 K sollten nach dem Nernstschen Theorem lediglich wohlgeordnete Strukturen mit $\rho(\mathbf{r}) = 0$ oder $\rho(\mathbf{r}) = 1$ auftreten, für die nach Gl. 3.1 die Konfigurationsentropie *Null* wird. Dadurch müssen Oktaederlücken inäquivalent werden, was zu einem Bruch der Symmetrie eines ungeordneten Defekt-*anti*-NiAs-Typs führen muß, bei dem alle Oktaederlücken kristallographisch äquivalent sind. Bei Temperaturerhöhung gewinnt mehr und mehr die Entropie Oberhand und Werte $0 < \rho(\mathbf{r}) < 1$ werden zulässig. Bei unendlicher Temperatur ist $\rho(\mathbf{r}) = y$ für alle Lagen $\mathbf{r}$ zu erwarten, also das Vorliegen eines Defekt-*anti*-NiAs-Typs. Im Bereich $0\ \mathrm{K} < T < \infty\ \mathrm{K}$ ist dabei mindestens ein Phasenübergang zu erwarten[2].

---

[2] Das setzt voraus, daß für eine gegebene Substanz kein anderer thermodynamischer „Ausweg“ existiert, z. B. eine Zersetzung.

Der Beitrag der Enthalpie zur Freien Enthalpie läßt sich in manchen Fällen qualitativ mit Coulombschen Abstoßungswechselwirkungen zwischen negativ polarisierten X-Atomen verständlich machen. Allgemein argumentiert man jedoch für Einlagerungsverbindungen mit elastischen Gitterverzerrungen, die durch den Einbau von X verursacht werden und Wechselwirkungen langer Reichweite hervorrufen [38]. Dabei ist ein wichtiger Ansatz, diese Wechselwirkungen auf Paarwechselwirkungen zurückzuführen.

Die Diskussion von Ordnungs-Unordnungsphänomenen geschieht dabei mit Hilfe der gleichen Formalismen, die bei Legierungen [37] angewendet werden. In solchen Legierungen A_yB_{1-y} liegen die Atomsorten A und B vor, die in einer Hochtemperaturphase kristallographisch äquivalente Lagen besetzen und bei tiefer Temperatur geordnet vorliegen können. Die Rollen von A und B nehmen in einer Einlagerungsverbindung $MX_y\square_{1-y}$ die Interstitiellen X, und Leerstellen □ ein.

In *hcp*-Einlagerungsverbindungen liegt die dominierende Paarwechselwirkung zwischen zwei interstitiellen Atomen X und X dann vor, wenn zwei Oktaederlücken mit einer gemeinsamen Fläche senkrecht zur hexagonalen c-Achse gleichzeitig besetzt werden: Die Wechselwirkung ist stark repulsiv. Das macht verständlich, daß in *hcp*-Einlagerungsverbindungen mit „wohlgeordneter Struktur“ bisher keine flächenverknüpften XM_6-Oktaeder gefunden wurden[3]. Im Gegensatz dazu kommen solche Strukturelemente bei im NiAs-Typ kristallisierenden Pniktiden und Chalkogeniden von Übergangsmetallen vor. Hier besetzen jedoch die Metallatome die Oktaederlücken. Dabei können freie d-Zustände über bindende M-M-Wechselwirkungen Flächenverknüpfungen stabilisieren. Solche Wechselwirkungen liegen zwischen X = C, N, O nicht vor. Das „Verbot von Flächenverknüpfungen“ macht sich auch dadurch bemerkbar, daß bei ausschließlicher Besetzung von Oktaederlücken ein maximaler Interstitiellengehalt von $MX_{0,5}$ erreichbar ist [39][4].

Wegen des „Flächenvernüpfungsverbotes“ leiten sich alle „wohlgeordneten“ Strukturen der Zusammensetzung M_2X aus entlang **c** verlaufenden Ketten flächenverknüpfter Oktaeder her, deren Lücken alternierend besetzt und leer sind (Abbildung 3.1). In jedem Strang sind demnach die Hälfte der Oktaederlücken besetzt. Eine geringere Besetzung in einem Strang würde bei konstantem X-Gehalt automatisch zu einer höheren in einem anderen führen, wodurch in letzterem Flächenverknüpfungen nicht vermieden werden könnten.

---

[3] Flächenverknüpfungen treten im *anti*-$TiCl_3$-Typ kristallisierendem Ba_3N [51] auf. Dieses ist ein metallisches Nitrid eines Erdalkalimetalls und zählt nach Abschnitt 1.1 (Seite 1) nicht zu den Einlagerungverbindungen.

[4] Eine (scheinbare) Ausnahme stellt das System Mn/N dar, in dem die hexagonale ζ-Phase nach [148] einen maximalen N-Gehalt von 36 At.% hat. Dieses wird in dieser Arbeit (Kapitel 6, Seite 117) nicht bestätigt.

Deshalb reicht für eine Verbindung der Zusammensetzung $MX_{1/2}/M_2X$ die Information über die Besetzung einer a,b-Ebene aus, um die gesamte Struktur zu konstruieren [40, 41]. Die wichtigsten Strukturtypen der Zusammensetzung M_2X sind in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt und in Tabelle 3.1 aufgeführt. Nach *Epicier* [42] werden diese mit jeweils einem griechischen Buchstaben benannt, der von einer als Prototyp dienenden Phase übernommen ist. Hier soll von „x-artigem“ MX_y gesprochen werden. So wird eine Verwechselung mit historisch gewachsenen Bezeichnungen von Phasen vermieden. Z. B. wird in Kapitel 6 von einer „ε-artigen“ sowie einer „ζ-artigen“ ζ-Mangannitridphase die Rede sein.

Für die nach dem eben dargestellten Prinzip konstruierten Strukturtypen für eine Zusammensetzung M_2X bleibt der Gittervektor $\mathbf{c}$ der *hcp*-Zelle auch in der geordneten Phase erhalten, solange nicht, z. B. aufgrund von magnetischer Ordnung, zusätzliche Verzerrungen der Kristallstruktur auftreten.

Für Zusammensetzungen M_2X_{1-z} lassen sich kompliziertere Ordnungsvarianten konstruieren. Strukturen mit $\mathbf{c} = \mathbf{c}_{hcp}$ können durch das zusätzliche Einführen leerer Oktaederlückenstränge gebildet werden. Jetzt sind jedoch auch unter Beibehaltung des Flächenverknüpfungsverbots Strukturen vervielfachter c-Achse möglich, wenn die strenge alternierende Abfolge bei der Besetzung der Oktaederlückenstränge entlang $\mathbf{c}$ aufgegeben wird und z. B. nur jede dritte Lücke besetzt wird.

Strukturtypen mit $y = 1/3$ sind u. a. durch ε-Fe_3N, Ti_3O [43], Ni_3C [44], mit $y = 1/6$ durch Ti_6O [45] vorgegeben. Der ε-Fe_3N-Typ ist der einzige, bei dem $\mathbf{c}_{hcp}$ Translationsvektor bleibt. Bei Ti_3O bzw. Ni_3C sind $\mathbf{c} = 2 \cdot \mathbf{c}_{hcp}$ bzw. $\mathbf{c} = 3 \cdot \mathbf{c}_{hcp}$. Diese Strukturtypen sind ebenfalls in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Als wohl einfachstes Beispiel für eine Ausbildung von Unordnung sei der u. a. mit Hilfe von Neutronenpulverdiffraktometrie untersuchte Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang von Ta_2C [42, 46, 47] genannt. Bei tiefen Temperaturen liegt in Ta_2C eine wohlgeordnete *anti*-CdI_2-Struktur vor. Bei steigender Temperatur wird aber immer mehr C in die unbesetzten Oktaederlücken transferiert. Dabei wird bei einer Umwandlungstemperatur T_{krit} - in diesem konkreten Fall kontinuierlich - eine Gleichbesetzung der in der Tieftemperaturphase inäquivalenten Oktaederlücken erreicht. Letztendlich findet man eine Änderung der Raumgruppe von $P\bar{3}m1$ nach $P6_3/mmc$ unter Ausbildung eines Defekt-*anti*-NiAs-Typs. Die Halbbesetzung aller Oktaederlücken in der Hochtemperaturphase ergibt statistisch eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür, daß zwei Oktaederlücken mit gemeinsamer Fläche gleichzeitig besetzt werden. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die Hochtemperaturphase durch Neutronenbeugung anhand der auftretenden Bragg-Reflexe strukturell charakterisiert wurde. Diese enthalten aber nur Informationen über die räumlich gemittelte Fernordnung. Nahordnung, die sich in der diffusen Streuung bemerkbar macht, ist aber immer noch in der Lage, die Zahl der Flächenverknüpfungen besetzter Oktaeder zu reduzieren. Ein Zustand ohne Fernordnung ist demnach kein Beweis dafür, daß tatsächlich lokal Flächenverknüpfungen vorliegen.

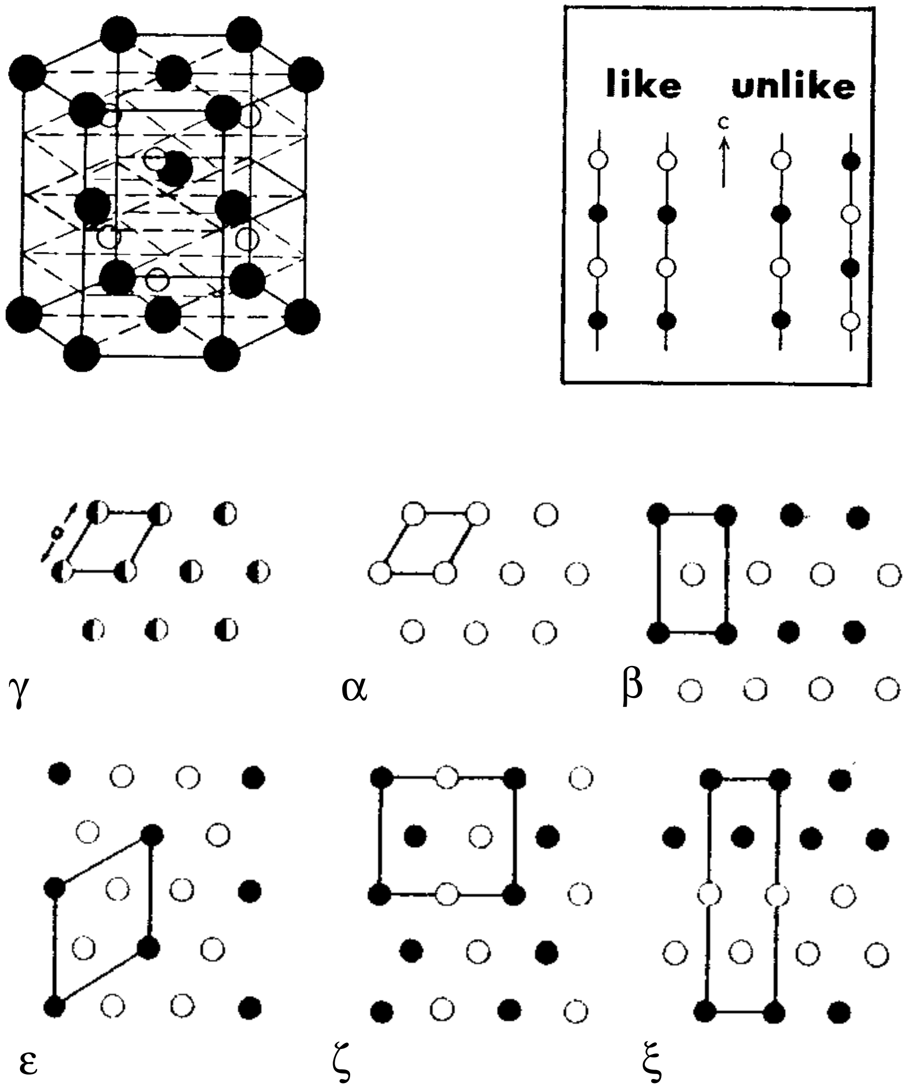


Abbildung 3.1 Prinzip der Konstruktion von Strukturtypen für die Zusammensetzung M_2X nach *Epicier* [42]: oben links die *hcp*-Anordnung (schwarze Kugeln) mit Oktaederlücken (farblos), oben rechts die zwei unterschiedlichen Möglichkeiten der relativen Orientierung halbbesetzter Oktaederlückenstränge relativ zueinander. Mittlere und untere Reihe: eine Oktaederlückenschicht aus verschiedenen Ordnungstypen von M_2X: Mitte: ungeordneter „γ-artiger“ Typ (Defekt-*anti*-NiAs), „α-artiger“ Ta_2C-Typ (*anti*-CdI_2-Typ), „β-artiger“ Co_2C-Typ (*anti*-$CaCl_2$-Typ), unter Reihe: „ε-artiger“ ε-Fe_2N-Typ (*anti*-Li_2ZrF_6-Typ), „ζ-artiger“ ζ-Fe_2N-Typ (*anti*-α-PbO_2-Typ), „ξ-artiger“ ξ-Nb_2C-Typ (*anti*-α-AlOOH-(Diaspor)-Typ)

Tabelle 3.1 Wichtige Strukturtypen von *hcp*-Einlagerungsverbindungen MX_y: y_{id} gibt die Idealzusammensetzung des entsprechenden Ordnungszustandes an.

Prototyp	Antityp	y_{id}	Bezeichnung	Raumgruppe	Zellabmessungen bzgl. *hcp*-Zelle
--	NiAs	1	γ	$P6_3/mmc$	$a \times a \times c$
Ta_2C [46]	CdI_2	1/2	α	$P\bar{3}m1$	$a \times a \times c$
Co_2C [48]	$CaCl_2$	1/2	β	Pmnn (Pnnm)	$a \times 3^{1/2} a \times c$
ζ-Fe_2N [49]	α-PbO_2	1/2	ζ	Pbna (Pbcn)	$2a \times 3^{1/2} a \times c$
ξ-Nb_2C [50]	α-AlOOH (Diaspor)	1/2	ξ	Pnma	$2 \cdot 3^{1/2} a \times a \times c$
ε-Fe_2N [49]	Li_2ZrF_6	1/2	ε	$P\bar{3}1m$	$3^{1/2} a \times 3^{1/2} a \times c$
ε-Fe_3N [49]	HD*-ReO_3 [66, 67]	1/3	ε	$P6_322$	$3^{1/2} a \times 3^{1/2} a \times c$
Ba_3N [51]	β-$TiCl_3$	1/3	--	$P6_3/mcm$	$3^{1/2} a \times 3^{1/2} a \times c$
Ti_3O [43]	--	1/3	--	$P\bar{3}1c$	$3^{1/2} a \times 3^{1/2} a \times 2c$
Ni_3C [44]	RhF_3	1/3	--	$R\bar{3}c$	$3^{1/2} a \times 3^{1/2} a \times 3c$
Ti_6O [45]	--	1/6	--	$P\bar{3}1c$	$3^{1/2} a \times 3^{1/2} a \times 2c$

* HD = Hochdruck

Eine Quantifizierung der Ordnungsphänomene ist möglich, wenn man für den Enthalpie- und den Entropieterm der Gibbsschen Gleichung analytische Ausdrücke - als Funktion der Struktur und des konkreten Systems - ermittelt. Die bei T = 0 K stabilsten der wohlgeordneten „Grundzustände“ sind die geringster Enthalpie. Strukturfelder als Funktion von Paarwechselwirkungsparametern wurden u. a. in [40, 41, 52, 53] aufgestellt. Unter Einbeziehung der Konfigurationsentropie (Gl. 3.1, Seite 21) können kritische Temperaturen und Zusammensetzungen für die Ausbildung bestimmter Ordnungstypen als Funktion von Paarwechselwirkungsparametern ermittelt werden [52, 53, 54]. Außerdem wurden auch Modelle für das Ordnungsverhalten der Interstitiellen in *hcp*-Einlagerungsverbindungen als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung erarbeitet [53, 54]. Angewendet wurden diese Modelle u. a. zur Analyse thermodynamischer Eigenschaften entsprechender Phasen in den Systemen Cr/N [54] und Fe/N [55].

3.2 Vorkommen und kristallographische Besonderheiten „ε-artiger“ Phasen M_3X-M_2X

Hendricks und *Kosting* [49] untersuchten die Röntgenbeugungsbilder für die ε-Phase des Systems Fe/N. Sie fanden, daß sich die Diagramme als Funktion der Zusammensetzung wenig ändern. Stets wurde ein Überstrukturreflex der Indizierung (1/3 1/3 1) bezüglich der *hcp*-Zelle detektiert, der eine um $3^{1/2}a \times 3^{1/2}a \times c$ vergrößerte Zelle, die sogenannte H-Zelle [56], erfordert. Bezüglich dieser Zelle lauten die Indizes (101). Die H-Zelle enthält sechs Metallagen und sechs Oktaederlücken. Die geometrische Beziehung zwischen *hcp*- und H-Zelle wird in Abbildung 3.2 erläutert. Die sechs Oktaederlücken sind mit A1...C2 numeriert, wobei A-C „Kanäle“ flächenverknüpfter Oktaederlücken beschreiben, und 1 und 2 die beiden Schichten von Oktaederlücken innerhalb einer H-Zelle. Je nach Raumgruppe kann sich der Ursprung bezüglich des z-Parameters unterscheiden.

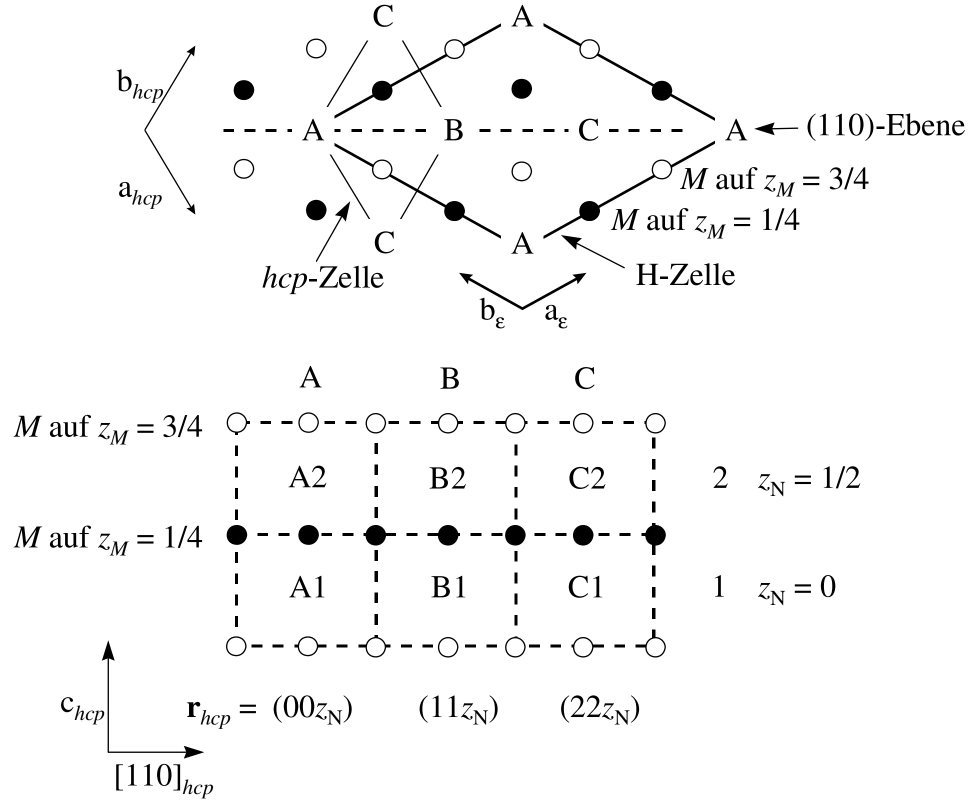


Abbildung 3.2 Beziehung der *hcp*- zu einer $3^{1/2} \times 3^{1/2} \times 1$-Überstrukturzelle (H-Zelle) in einer (001)-Projektion (oben). Die untere Teilabbildung ist bezüglich der oberen um 90° verkippt. Gezeigt ist eine (110)-Ebene durch eine H-Zelle, die alle sechs Oktaederlücken A1-C2 enthält.

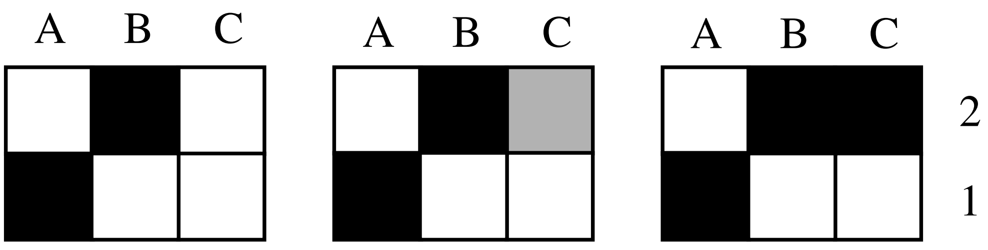


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung (vgl. Abbildung 3.2) der Besetzung der Oktaederlücken A1-C2 in ε-Eisennitriden nach [57]: (schwarz: vollständig besetzt, weiß: unbesetzt, grau: teilweise besetzt) für ε-Fe_3N (links), ε-Fe_3N_{1+x} (Mitte) und ε-Fe_2N (rechts).

Trotz ähnlicher Röntgenbeugungsbilder wurden in [49] für die entsprechenden Idealzusammensetzungen die in Tabelle 3.1 erwähnten Strukturtypen des ε-Fe_3N ($P6_322$) und ε-Fe_2N

(P$\bar{3}$1m) postuliert, die beide (101) als stärksten Überstrukturreflex bedingen. *Jack* [57] konstruierte für den intermediären Zusammensetzungsbereich Strukturen in der Raumgruppe P312. Die verschiedenen postulierten Strukturen werden in Tabelle 3.2 verglichen. Abbildung 3.3 erläutert in Anlehnung an die untere Teilabbildung von Abbildung 3.2 die Verteilung der Stickstoffatome auf die Oktaederlücken.

Tabelle 3.2 Besetzungsparameter ρ nach dem Modell nach *Jack* [57] für die N-Verteilung im Zusammensetzungsbereich ε-Fe_3N bis ε-Fe_2N. Die Lagen **r** beziehen sich auf die *hcp*-Zelle, $\mathbf{r}_H$ auf die H-Zelle mit raumgruppenspezifischem Ursprung. Weiterhin werden die Wyckoff-Lagen (Wyc) für die drei verschiedenen, für „ε-artige“ Strukturen relevanten Symmetrien angegeben

Lage	**r**	ε-Fe_3N $P6_322$			ε-Fe_3N_{1+x} P312			ε-Fe_2N P$\bar{3}$1m		
		ρ	Wyc	$\mathbf{r}_H$	ρ	Wyc	$\mathbf{r}_H$	ρ	Wyc	$\mathbf{r}_H$
A1	(0 0 0)	1	(2c)	(1/3 2/3 1/4)	1	(1a)	(0 0 0)	1	(1a)	(0 0 0)
A2	(0 0 1/2)	0	(2d)	(1/3 2/3 3/4)	0	(1b)	(0 0 1/2)	0	(1b)	(0 0 1/2)
B1	(1 1 0)	0	(2d)	(2/3 1/3 1/4)	0	(1c)	(2/3 1/3 0)	0	(2c)	(2/3 1/3 0)
B2	(1 1 1/2)	1	(2c)	(2/3 1/3 3/4)	1	(1d)	(2/3 1/3 1/2)	1	(2d)	(2/3 1/3 1/2)
C1	(2 2 0)	0	(2b)	(0 0 1/4)	0	(1e)	(1/3 2/3 0)	0	(2c)	(1/3 2/3 0)
C2	(2 2 1/2)	0	(2b)	(0 0 3/4)	$2x$	(1f)	(1/3 2/3 1/2)	1	(2d)	(1/3 2/3 1/2)

Ordnungszustände mit einer H-Zelle als größter Überstrukturzelle hat *Müller* [56] hergeleitet. Wenn nur das „Inäquivalentmachen“ von Oktaederlücken die möglichen Symmetriereduktionen bedingen darf, resultiert ein „Symmetriestammbaum“ entsprechend Abbildung 3.4. Die Raumgruppen sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Darunter befinden sich die für die ε-Phasen relevanten. $P6_322$ und P$\bar{3}$1m stehen nicht in Gruppe/Untergruppe-Beziehung zueinander. P312 ist aber beider gemeinsame Untergruppe. Keine der drei Raumgruppen $P6_322$, P$\bar{3}$1m und P312 ist direkte Untergruppe der Raumgruppe der *hcp*-Anordnung, $P6_3/mmc$[5].

Die Symmetrievorgaben der Raumgruppen führen zu Sätzen äquivalenter Oktaederlücken mit demzufolge gleichen Besetzungsparametern. Im entsprechenden Raumgruppentyp gehören diese Positionen dann zu einer Wyckoff-Lage. Die resultierenden Symmetrierestriktionen zwischen den Besetzungsparametern der Oktaederlücken sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

---

[5] Dabei ist zu beachten, daß beim Begriff der Raumgruppe hier die Beziehungen der Translationsvektoren zueinander wichtig sind. $P6_322$ als Raumgruppentyp ist natürlich auch direkte zellengleiche Untergruppe von $P6_3/mmc$.

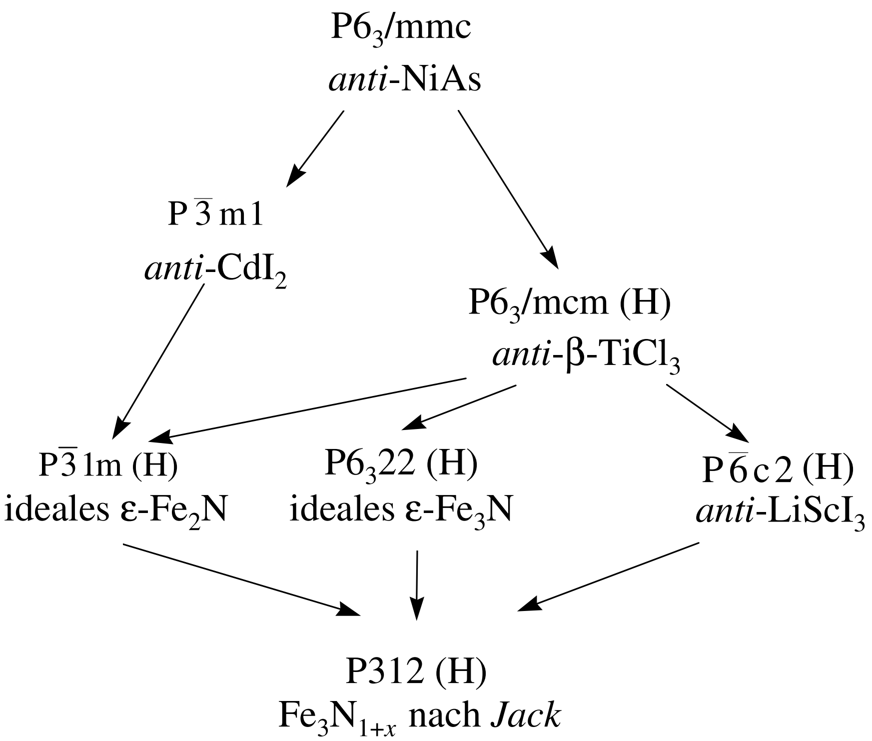


Abbildung 3.4 „Symmetriestammbaum“ ausgehend von $P6_3/mmc$. Es sind die Raumgruppen mit Beispielstrukturen aufgeführt, die allein durch „Inäquivalentmachen“ von Oktaederlücken mit einer um $3^{1/2}a \times 3^{1/2}a \times c$ vergrößerten Zelle (H-Zelle) als Überstrukturzelle maximalen Volumens resultieren können.

Tabelle 3.3 Wyckoff-Lagen der Oktaederlücken und Symmetrierestriktionen für die Besetzungsparameter für die in Abbildung 3.4 angegebenen Raumgruppentypen.

repräsentativer Strukturtyp	Raumgruppentyp, Wyckoff-Lagen der Oktaederlücken	Symmetrierestriktionen für $\rho(\mathbf{r})$
Defekt-*anti*-NiAs	$P6_3/mmc$ 1b	$\rho(A1) = \ldots = \rho(C2)$
anti-CdI_2	$P\bar{3}m1$ 1a, 1b	$\rho(A1) = \rho(B1) = \rho(C1)$ $\rho(A2) = \rho(B2) = \rho(C2)$
anti-β-$TiCl_3$	$P6_3/mcm$ 2b 4a	$\rho(A1) = \rho(A2)$, $\rho(B1) = \rho(B2) = \rho(C1) = \rho(C2)$
ε-Fe_3N	$P6_322$ 2b, 2c, 2d	$\rho(A1) = \rho(A2)$, $\rho(B1) = \rho(C2)$, $\rho(B2) = \rho(C1)$
ε-Fe_2N	$P\bar{3}1m$ 1a, 1b, 2c, 2d	$\rho(A1)$, $\rho(A2)$, $\rho(B1)=\rho(C1)$, $\rho(B2) = \rho(C2)$
anti-$LiScI_3$ [58]	$P\bar{6}c2$ 2a, 2c, 2e	$\rho(A1) = \rho(A2)$, $\rho(B1) = \rho(B2)$, $\rho(C1) = \rho(C2)$
ε-Fe_3N_{1+x} von *Jack*	P312 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f	$\rho(A1)$, $\rho(A2)$, $\rho(B1)$, $\rho(B2)$, $\rho(C1)$, $\rho(C2)$

Tabelle 3.4 führt exemplarisch die bekannten *hcp*-Einlagerungsnitride der 3d-Übergangsmetalle auf. Die dabei am häufigsten gefundenen Überstrukturvarianten sind „ε-artige“, also

Strukturen, die sich von denen des ε-Fe_3N oder des ε-Fe_2N herleiten. Die Phasen werden in oft breiten Homogenitätsbereichen von ca. M_3X bis M_2X gefunden. Außer in den in Tabelle 3.4 aufgeführten Fällen findet man „ε-artige“ Strukturen in den binären Systemen V/C [42], Nb/C [50], Mo/C [42, 59], W/C [42, 59], Nb/N [60], Ta/N [61], Zr/O [62-65] und O/Re [66, 67] ($Re_{1+x}O_3$ als Beispiel eines Antityps des ε-Fe_3N-Typs).

Tabelle 3.4 Bekannte Überstrukturtypen (vgl. Tabelle 3.1, Seite 25) von *hcp*-Einlagerungsnitriden der 3d-Metalle von Ti bis Ni

Gruppe	4	5	6	7	8	9	10
Phasen	Ti_2N	V_2N_{1-x}	Cr_2N_{1-x}	Mn_2N_{1-z} Mn_3N_{1+x}	Fe_2N Fe_3N_{1+x}	Co_2N Co_3N_{1+x}	Ni_3N
Ordnungs-typen	„β“*[68]	ε [69, 70]	ε [71, 72]	ζ [73] ε [74]	ζ [75, 76] ε [49, 57]	β [48] ε [77]	ε [78]

* Für die Phase Ti_2N wird der Rutil-Typ mit tetragonaler Symmetrie angegeben. Dieser läßt sich vom orthorhombischen „β-artigen“ Strukturtyp herleiten, die *hcp*-Anordnung von Ti wird jedoch derart verzerrt, daß ein Symmetrieaufbau geschieht [79]

Bei den verschiedenen „ε-artigen“ Strukturen fallen zwei Punkte auf, die zu einer eingehenderen Analyse motivieren sollen:

- Für die ε-Phase im System Fe/N werden Ordnungstypen mit den Raumgruppen $P6_322$, $P\bar{3}1m$ und P312 angegeben. Strukturen verschiedener Symmetrie gehören gemäß der Landau-Theorie jedoch grundsätzlich verschiedenen Phasen an [80]. Trotzdem gilt die ε-Eisennitridphase gemeinhin als eine einzige Phase [81].
- In den genannten Raumgruppen kommt es zu einer „Aufspaltung“ der sechs Oktaederlücken in drei, vier oder sechs verschiedene Wyckoff-Lagen. Das steht im Gegensatz zu einer großen Anzahl von Strukturen von Einlagerungsverbindungen, in denen im idealen Ordnungszustand eine besetzte und eine unbesetzte Lage gefunden werden. Beispiele dafür sind sowohl die „α-“, „β-“, „ζ-“ und „ξ-artigen“ Überstrukturtypen sowie die *anti*-RhF_3-Struktur des Ni_3C in *hcp*-Einlagerungsverbindungen als auch die Strukturen von γ’-Fe_4N und η-Mn_3N_2, die auf einer *fcc*-Anordnung der Metallatome beruhen. Die „ε-artigen“ Strukturen widersprechen demnach Paulings „Rule of Parsimony“ [82].

3.3 Beschreibung von „ε-artigen“ Phasen mittels Statischer Konzentrationwellen - SCW

Allgemein kann die Verteilung von *X* auf die Oktaederlücken A1 bis C2 in einer H-Zelle durch die Angabe der sechs Besetzungsparameter (Raumgruppe P312) beschrieben werden. Bei höherer Symmetrie werden die Besetzungsparameter der zusammenfallenden Lagen gleich. Diese Sätze (Tabelle 3.3) sind jedoch von Raumgruppe zu Raumgruppe verschieden, so daß ein Vergleich zwischen Strukturen verschiedener Symmetrie schwierig ist. Deshalb soll eine allgemeine Beschreibung für geordnete Interstitiellenanordnungen innerhalb einer H-Zelle gesucht werden.

Eine solche Beschreibung ist mit Hilfe „Statischer Konzentrationswellen“ (SCW, von „Static Concentration Waves“) [83, 84] möglich. Mit Hilfe dieser kann in allen Raumgruppen die Interstitiellenverteilung mit dem gleichen Parametersatz beschrieben werden, der - wie in Abschnitt 3.5 (Seite 34) gezeigt wird - eng mit den Beugungsbildern der resultierenden Kristallstruktur zusammenhängt.

Der Referenzzustand ist eine *hcp*-Zelle mit der Symmetrie $P6_3/mmc$, bei der alle Besetzungsparameter $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) = y$ sind. Dabei bezeichnet $\mathbf{r}$ die Koordinaten der hier relevanten Oktaederlücken und y den X-Gehalt bezüglich einer Zusammensetzung MX_y mit $y \leq 0{,}5$.

Der Unterschied zwischen einer geordneten Phase und dem ungeordneten Referenzzustand wird durch die Änderung der Besetzungsparameter der Oktaederlücken, $\Delta\rho(\mathbf{r})$ beschrieben:

Gl. 3.2
$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - y$$

$\Delta\rho(\mathbf{r})$ ist dann eine Summe von SCWs. Diese beschreiben die räumliche Modulation der Besetzungsparameter der betrachteten Punktlagen. Hier sind dieses die Oktaederlücken innerhalb einer *hcp*-Anordnung von *M*.

Für den allgemeinen Fall lauten die Formeln für die SCWs [84]:

Gl. 3.3
$$\Delta\rho(\mathbf{R}, p) = \sum_{S,p} \mathrm{n}_{S,\sigma}(\mathbf{R}, p) = \sum_{S,\sigma} \eta_{S,\sigma} \sum_{j_S} \gamma_{S,\sigma}(j_S) \cdot t_p(\sigma) \cdot \exp\bigl(2\pi i \mathbf{k}(j_S) \cdot \mathbf{R}\bigr)$$

Gl. 3.4
$$\mathrm{n}_{S,\sigma}(\mathbf{R}, p) = \eta_{S,\sigma} \sum_{j_S} \gamma_{S,\sigma}(j_S) \cdot t_p(\sigma) \cdot \exp\bigl(2\pi i \mathbf{k}(j_S) \cdot \mathbf{R}\bigr)$$

Dabei ist **R** Translationsvektor der Elementarzelle der ungeordneten Phase. $\mathbf{k}(j_S)$ ist der Wellenvektor für die Modulation der Besetzungsparameter, gehört zur ersten Brillouinzone und zum Stern S[6]. Die Vektoren des Sterns werden mit j_S durchnumeriert; j_S läuft also von 1 bis $|S|$. $\eta_{S,\sigma}$ ist die Amplitude der SCW, die zum Stern S und der Variablen σ (s. u.) gehört. Die Variablen $\gamma_{S,\sigma}(j_S)$ bestimmen die „Richtung“ der SCW für den Fall, daß der Stern mehrere **k**-Vektoren enthält. $\mathbf{t}(\sigma)$ ist ein Einheitsvektor mit den Komponenten t_p, der die Änderungen der Besetzungsparameter innerhalb der ursprünglichen Elementarzelle beschreibt. Die Zahl *p* der Komponenten von $\mathbf{t}(\sigma)$ ist identisch mit der Anzahl der betrachteten Lagen in der ursprünglichen Zelle. Wenn sich nur eine relevante Lage in der Elementarzelle befindet, ist $\mathbf{t} = 1$. σ numeriert die verschiedenen Lösungen für **t**.

Der hier interessierende Spezialfall der Besetzung von Oktaederlücken innerhalb einer *hcp*-Anordnung von *M* wurde von *Bugaev* und *Tatarenko* [52] behandelt. Die ungeordnete Phase hat eine Defekt-*anti*-NiAs- bzw. „γ-artige“ Struktur mit *hcp*-Zelle. Es gibt zwei Oktaederplätze, $p = \{0, 1\}$, so daß $\mathbf{t}(\sigma)$ ein zweidimensionaler Vektor ist. $\mathbf{t}(\sigma)$ muß nun „symmetrieadaptiert“ gewählt werden [84], so daß an einem konkretem Stern S für alle σ gilt: $\mathbf{t}(\sigma)\cdot\mathbf{t}(\sigma') = 0$ für $\sigma' \neq \sigma$, das heißt, die Vektoren $\mathbf{t}(\sigma)$ sind orthogonal zueinander. Nach [52] kann für alle Sterne **t** als $(1,1)/\sqrt{2}$ oder $(1,-1)/\sqrt{2}$ gewählt werden. Daraus resultieren an jedem Stern zwei SCW, die mit n_{S+} und n_{S-} bezeichnet werden.

In allen relevanten Raumgruppen liegen die Oktaederplätze auf parameterfreien Wyckoff-Lagen. Die fraktionellen Koordinaten der beiden Oktaederplätze sind $\mathbf{x}_p = (0, 0, z)$ mit $z(p = 0) = 0$ und $z(p = 1) = 1/2$. Dieses entspricht bezüglich *z* in den Raumgruppen $P6_322$ und $P6_3/mcm$ nicht der Standardaufstellung[7]. Die Benutzung von **t** kann dadurch vermieden werden, daß man es durch die fraktionellen Koordinaten $\mathbf{x}_p$ ausdrückt: $t_p = 1$ für n_{S+} und $t_p = \exp(\pi i z)$ für n_{S-}[8].

---

[6] Ein Stern eines Wellenvektors **k** ist die Menge von Wellenvektoren, die durch die Symmetrieoperationen **P** der kristallographischen Punktgruppe erzeugt werden, wobei diejenigen $\mathbf{k}'=\mathbf{P}\cdot\mathbf{k}$ entfallen, für die $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}$ (**g**: reziproker Gittervektor) ist.

[7] Eine alternative, aber äquivalente Aufstellung wäre dementsprechend $z(p = 0) = 1/4$ und $z(p = 1) = 3/4$.

[8] Wenn man nur die Anordnung der Interstitiellen betrachtet und die Metallatome vernachlässigt, so zeigt sich, daß die Oktaederlücken für sich ein primitiv hexagonales Gitter mit $\mathbf{c} = \mathbf{c}_{hcp}/2$ bilden. *Bugaev* und *Chepul'skii* haben in [85] die hier relevanten Ordnungstypen mit H-Zelle als maximale Überstrukturzelle auch aus den hochsymmetrischen **k**-Punkten der kleinen hexagonalen Zelle hergeleitet. Davon ist die H-Zelle eine $3^{1/2}a \times 3^{1/2}a \times 2c$-Überstruktur. Diese alternative Methode führt vereinfacht zu $\mathbf{t} = 1$, da in der kleinen hexagonalen Zelle des Gitters der Oktaederlücken nur eine Oktaederlücke enthalten ist.

Für die hier interessierenden Ordnungsstrukturen, die maximal eine H-Zelle erfordern, sind die **k**-Vektoren des Γ-Punktes (S = {(0, 0, 0)}) und des K-Punktes (S = {(1/3, 1/3, 0), -(1/3, 1/3, 0)}) relevant.

Substitution von $\gamma_{S,\sigma}(j_S)$ durch Einführung der Winkel φ und ψ führt zu:

Gl. 3.5 $$n_{\Gamma+}(\mathbf{r}) = \eta_{\Gamma+} = \rho_0 = y$$

Gl. 3.6 $$n_{\Gamma-}(\mathbf{r}) = \eta_{\Gamma-} \cdot \exp(2\pi i z) = \eta_{\Gamma-} \cos(2\pi z)$$

Gl. 3.7 $$\begin{aligned} n_{K+}(\mathbf{r}) &= \eta_{K+} \cdot \frac{1}{2}\left(\exp(i\psi) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{k}_K \cdot \mathbf{R}) + \exp(-i\psi) \cdot \exp(-2\pi i \mathbf{k}_K \cdot \mathbf{R})\right) \\ &= \eta_{K+} \cdot \cos(2\pi \mathbf{k}_K \cdot \mathbf{R} + \psi) \end{aligned}$$

Gl. 3.8

$$\begin{aligned} n_{K-}(\mathbf{r}) &= \eta_{K-} \cdot \frac{1}{2}\exp(2\pi i z) \cdot \left(\exp(i\varphi) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{k}_K \cdot \mathbf{R}) + \exp(-i\varphi) \cdot \exp(-2\pi i \mathbf{k}_K \cdot \mathbf{R})\right) \\ &= \eta_{K-} \cdot \cos(2\pi z) \cdot \cos(2\pi \mathbf{k}_K \cdot \mathbf{R} + \varphi) \end{aligned}$$

mit $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{x}_p$ und $\mathbf{k}_K = (1/3, 1/3, 0)$. Die H-Zelle umfaßt **R** = (0,0,0), (1,1,0) und (2,2,0) (vgl. Abbildung 3.2). $n_{\Gamma+}$ beschreibt den Interstitiellengehalt und ist bereits in ρ_0 enthalten. Gemäß der Definition ist $n_{\Gamma+}$ demnach keine SCW im eigentlichen Sinne [83] und wird aus der Summe in Gl. 3.3 gestrichen.

Die restlichen SCW geben dann Δρ als Differenz der Besetzungsparameter in geordneter und ungeordneter Phase:

Gl. 3.9 $$\Delta\rho(\mathbf{r}) = (n_{\Gamma-} + n_{K+} + n_{K-})(\mathbf{r}).$$

Die SCW wurden hier entsprechend [83] mittels $\sum_{j_S} \left|\gamma_{S,\sigma}\right|^2 (j_S) = 1$ normalisiert, anstatt die in [52, 85] benutzte Alternative anzuwenden, nach der die Funktionen derart angepaßt werden, daß für spezielle wohlgeordnete Sturkturen $\eta = 1$ resultiert.

Weiterhin wurden für n_{K+} und n_{K-} die Variablen $\gamma_{S,\sigma}(j_S)$ durch die Winkel φ und ψ substituiert, so daß die Funktionen an allen Punkten **r** reel werden. η_{K-} und η_{K+} können immer positiv gewählt werden, denn ein Vorzeichenwechsel kann durch eine Addition von π zu φ oder ψ erreicht werden. $\eta_{\Gamma-}$ kann positiv wie negativ werden, denn $\gamma_{\Gamma-} = 1$ wurde vorgegeben.

In Abbildung 3.5 wird $n_{S,\sigma}/\eta_{S,\sigma}$ für eine (110)-Ebene durch eine H-Zelle mit den Oktaederplätzen A1-C2 dargestellt.

Letztendlich wurde eine Substitution der sechs Besetzungsparameter ρ(A1)-ρ(C2) durch sechs neue Variable - y, η_{K-}, φ, η_{K+}, ψ und $\eta_{\Gamma-}$ - durchgeführt. Die Vorteile davon werden in den Abschnitten 3.4 und 3.5 ausführlich diskutiert.

Weiterhin muß jedoch die Randbedingung für eine realisierbare Ordnungsstruktur, $0 \leq \rho(\mathbf{r}) \leq 1$, auch für durch y, η_{K-}, φ, η_{K+}, ψ und $\eta_{\Gamma-}$ beschriebenen Strukturen gültig sein.

	A	B	C
Γ+	1	1	1
	1	1	1

	A	B	C	
Γ−	-1	-1	-1	2
	1	1	1	1

K+ $\psi = 0$	1	-0,5	-0,5
	1	-0,5	-0,5

K+ $\psi = \pi$	-1	0,5	0,5	2
	-1	0,5	0,5	1

K− $\varphi = 0$	-1	0,5	0,5
	1	-0,5	-0,5

K− $\varphi = \pi/2$	0	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	2
	0	$\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/2$	1

Abbildung 3.5 Schematische Darstellung verschiedener Statischer Konzentrationswellen (vgl. Abbildung 3.2). In den einzelnen Kästchen - jedes repräsentiert eine Oktaederlücke - sind die Werte $n_{S,\sigma}/\eta_{S,\sigma}(\mathbf{r})$ aufgeführt.

3.4 Beziehung der SCW-Parameter zur Raumgruppensymmetrie

Eine höhere Symmetrie als P312 liegt innerhalb der SCW-Beschreibung der Anordnung der Interstitiellen vor, wenn η_{K-}, φ, η_{K+}, ψ und $\eta_{\Gamma-}$ bestimmte Werte annehmen. Diese sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Diese Symmetrierestriktionen lassen sich von denen in Tabelle 3.3 (Seite 28) herleiten.

Das periodische Auftreten höherer Symmetrie als Funktion von φ und ψ resultiert aus Vertauschungen der Schichten 1 und 2 bzw. der Kanäle A-C untereinander, die äquivalente Strukturen erzeugen (vgl. Abbildung 3.3, Seite 26).

In [52, 85] wurden bereits die wohlgeordneten Strukturen der *anti*-β-$TiCl_3$, ε-Fe_2N, ε-Fe_3N und *anti*-CdI_2 Typen „hergeleitet“, wobei die Werte $\eta_{S,\sigma}\gamma_{S,\sigma}(j_S)$ ermittelt wurden. Für den *anti*-$LiScI_3$ ($P\bar{6}c2$) und den ε-Fe_3N_{1+x}-Typ nach *Jack* (P312) sind keine wohlgeordneten Strukturen mit $\rho(\mathbf{r}) = 0$ oder 1 möglich, in denen nur eine interstitielle Atomsorte auf den Oktaederlücken ordnen kann. Zustände der entsprechenden Symmetrien sind jedoch dann realisierbar, wenn $0 < \rho(\mathbf{r}) < 1$ erlaubt wird.

Tabelle 3.5 Beteiligte SCWs an den in Abbildung 3.4 und Tabelle 3.3 angegebenen Ordnungstypen und Symmetrierestriktionen

Repräsentativer Strukturtyp	Raumgruppe	beteiligte SCWs (ohne $n_{\Gamma+}$)	Symmetrierestriktionen
Defekt-*anti*-NiAs „γ-artig“	$P6_3/mmc$	keine	$\eta_{K-} = \eta_{K+} = \eta_{\Gamma-} = 0$
anti-CdI_2 „α-artig“	$P\bar{3}m1$	$n_{\Gamma-}$	$\eta_{K-} = \eta_{K+} = 0$
anti-β-$TiCl_3$	$P6_3/mcm$	n_{K+}	$\eta_{K-} = \eta_{\Gamma-} = 0$ $\psi = 2\pi\cdot(2n)/12$
ε-Fe_3N „ε-artig“	$P6_322$	n_{K-}, n_{K+}	$\varphi = 2\pi\cdot(2n+1)/12$ $\psi = \varphi \pm \pi/2$ $\eta_{\Gamma-} = 0$
ε-Fe_2N „ε-artig“	$P\bar{3}1m$	n_{K-}, n_{K+}, $n_{\Gamma-}$	$\varphi = 2\pi\cdot(2n)/12$ $\psi = \varphi$ oder $\psi = \varphi+\pi$
anti-$LiScI_3$	$P\bar{6}c2$	n_{K+}	$\eta_{K-} = \eta_{\Gamma-} = 0$
ε-Fe_3N_{1+x} von *Jack*	P312	n_{K-}, n_{K+}, $n_{\Gamma-}$	*keine*

Aus Tabelle 3.5 geht weiterhin hervor, daß die n_{K-}-SCW an allen „ε-artigen“ Strukturen beteiligt ist.

3.5 Analyse der Beugungsbilder „ε-artiger“ Phasen

Für eine Analyse des Anteils der interstitiellen Atome an den Beugungsbildern wird zuerst angenommen, daß in der *hcp*-Anordnung von *M* keine Verzerrungen auftreten, die für sich eine

Reduzierung der Symmetrie ausgehend von $P6_3/mmc$ bedingen würden. So hat *M* keinen Anteil an Überstrukturreflexen.

Die Strukturfaktoren werden durch die Summation über alle Oktaederlücken der H-Zelle ($\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{x}_p$, mit $\mathbf{R} = (0, 0, 0), (1, 1, 0), (2, 2, 0)$ und $\mathbf{x}_p$ $(0, 0, 0)$ und $(0, 0, 1/2)$) berechnet:

Gl. 3.10

$$F_X(\mathbf{k}') = \sum_{\mathbf{r}} \left(n_{\Gamma+} + n_{\Gamma-} + n_{K+} + n_{K-}\right)(\mathbf{r}) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}).$$

In Gl. 3.10 ist **k**’ bezüglich der *hcp*-Zelle definiert, jedoch kann **k**’ zu (*hkl*) bezüglich der H-Zelle transformiert werden. $F_X(\mathbf{k}')$ wird nur bei solchen **k**’ ungleich *Null*, bei denen **k**’ zu den Sternen Γ und K gehört oder sich von diesen Punkten um einen reziproken Gittervektor **g** (bezüglich *hcp*-Zelle) unterscheidet. $F_X(\mathbf{k}')$ enthält nur die Informationen einer der vier SCWs „$n_{\Gamma+}$“, $n_{\Gamma-}$, n_{K+} und n_{K-}, was zu vier Reflexklassen führt (Tabelle 3.6). Sie enthalten Informationen über die Parameter *y*, η_{K-}, η_{K+} und $\eta_{\Gamma-}$: Deren Quadrate sind proportional zu den Reflexintensitäten. Für die SCW n_{K+} und n_{K-} gehen die Information über ψ und φ verloren.

Tabelle 3.6 Betragsquadrate der Anteile der Interstitiellen an den Strukturfaktoren (bezogen auf H-Zelle) für die vier Reflexklassen.

SCW, Stern	$\lvert F_X \rvert / b_X^2$*	(*hkl*)-Bedingungen bezüglich H-Zelle	Reflexklasse bezüglich		$\lvert F_X \rvert \neq 0$ für ideale *hcp*-Anordnung
			hcp-	H-Zelle	
„$n_{\Gamma+}$“, Γ	$36 \cdot y^2$	$h - k = 3n$, $l = 2n$	(100)	(110)	immer
$n_{\Gamma-}$, Γ	$36 \cdot \eta_{\Gamma-}^2$	$h - k = 3n$, $l = 2n + 1$	(001)	(001)	für $h, k \neq 3n$
n_{K+}, K	$9 \cdot \eta_{K+}^2$	$h - \mathrm{k} \neq 3n$, $l = 2n$	(1/3 1/3 0)	(100)	nie
n_{K-}, K	$9 \cdot \eta_{K-}^2$	$h - k \neq 3n$, $l = 2n + 1$	(1/3 1/3 1)	(101)	nie

* b_X: Streulänge des Atoms *X*

Eine jede Reflexklasse wird nach dem Reflex (*hkl*) (bezüglich H-Zelle) benannt, der als Vertreter seiner Klasse in einem Pulverdiffraktogramm einer Substanz mit einer Metrik $(c/a)_{hcp} = 1{,}633$ bei kleinstem Winkel auftritt.

Im folgenden werden die verschiedenen Reflexklassen diskutiert. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei der Beziehung der Streuanteile zu denen der *hcp*-Anordnung von *M*. Der durch *X* verursachte Anteil am Strukturfaktor der Klasse (110) enthält nur die Information über den Interstitiellengehalt *y*. Diese Reflexe sind immer Fundamentalreflexe bezüglich einer idealen *hcp*-Anordnung von *M*. Die Anteile der Interstitiellen und der Metallatome summieren sich dabei zum Gesamtstrukturfaktor auf. Andererseits sind die Reflexe der Klassen (100) und

(101) immer reine Überstrukturreflexe ohne Anteil einer unverzerrten *hcp*-Anordnung von M. Die Klasse (001) enthält sowohl „echte“ Überstrukturreflexe (h, $k = 3n$ (z. B. (001), (301), (331))) als auch Fundamentalreflexe der *hcp*-Anordnung von M (z. B. (111)).

Eine $n_{\Gamma-}$-SCW reduziert die Laue-Symmetrie von 6/mmm nach $\bar{3}$m1 bzw. $\bar{3}$1m (vgl. Tabelle 3.5). Da von den meisten Einlagerungsverbindungen nur Pulver erhältlich sind, geht durch die Pulvermittelung die Information über die Laue-Klasse verloren. Weiterhin führt die Superposition inäquivalenter Fundamentalreflexe der (001)-Klasse dazu, daß die Phaseninformation zwischen Metall- und Interstitiellenanteil der Streuung verloren geht:

Gl. 3.11 $$\left(|F|^2(hkl)+|F|^2(hk\bar{l})\right)/2=\left|F_M\right|^2+\left|F_X\right|^2.$$

Dabei wird auch die relative Auswirkung von $\left|\eta_{\Gamma-}\right|$ auf die Gesamtintensität reduziert. Dieses gilt speziell dann, wenn F_X klein gegen F_M ist. Erwähnt werden muß, daß selbst Beugungsbilder von ZrO_y-Einkristallen mit „ε-artiger“ Struktur, die Reflexe der Klasse (001) zeigten und für die eine P312-Symmetrie ermittelt wurde, aufgrund von Verzwilligung eine 6/mmm-Symmetrie des Beugungsbildes aufwiesen [65]. Dabei resultiert im Prinzip der gleiche Informationsverlust wie für Pulver.

Nachdem in Abschnitt 3.4 gezeigt wurde, daß die n_{K-}-SCW für die „ε-artigen“ Phasen charakteristisch sind, ist diese SCW nun mit den Reflexen der Klasse (101) in Zusammenhang gebracht worden. Gerade deren Auftreten wird gemeinhin als Kriterium für das Vorliegen einer „ε-artigen“ Phase herangezogen. Das kann jedoch bei verschiedenen Symmetrien geschehen, die aus unterschiedlichen Werten von φ und ψ hervorgehen können.

Aber gerade die Information über φ und ψ ist nicht direkt aus den Beugungsbildern extrahierbar. Das kann zum Auftreten homometrischer[9] Strukturen führen. Im Extremfall einer P312-Symmetrie müßten sechs Besetzungsparameter bestimmt werden, wohingegen vier Reflexklassen bezüglich Information über die Interstitiellenvereilung existieren. Aber auch für die beiden hochsymmetrischen Fälle können aus den experimentell zugänglichen Werten für η_{K-}, η_{K+} und $\eta_{\Gamma-}$ die Besetzungsparameter der Wyckoff-Lagen nicht immer eindeutig berechnet werden.

---

[9] Homometrische Strukturen sind unterschiedliche („nicht kongruente“) Strukturen, die den gleichen Satz an interatomaren Vektoren und damit das gleiche Beugungsbild ergeben.

Im Falle einer $P6_322$-Symmetrie (vgl. Tabelle 3.3 wegen der Wyckoff-Lagen) gibt es - im Prinzip - zwei verschiedene Strukturen identischer Pulverdiffraktogramme, die den beiden möglichen Werten von ψ bei gegebenem φ entsprechen (Tabelle 3.5):

Gl. 3.12 $\rho(2b) = y \mp \eta_{K+}$

Gl. 3.13 $\rho(2c) = y + 3^{1/2}/2 \cdot \eta_{K-} \pm 1/2\ \eta_{K+}$

Gl. 3.14 $\rho(2d) = y - 3^{1/2}/2 \cdot \eta_{K-} \pm 1/2\ \eta_{K+}$

Für die ε-Fe_3N Idealstruktur sind $y = 1/3$, $\eta_{K-} = 3^{1/2}/3$ und $\eta_{K+} = 1/3$. Je nachdem, welcher der beiden zulässigen Werte für ψ relativ zu φ gewählt wird, findet man ein Auffüllen der 2c- und 2d-Lage, während die 2b-Lage entleert wird, oder umgekehrt. Die letztere Alternative führt jedoch für die hier vorliegenden Parameter zu einer Verletzung der Randbedingung $0 \leq \rho(\mathbf{r}) \leq 1$ und kommt somit nicht in Frage.

Für die Symmetrie $P\bar{3}1m$ erhält man für gegebene y, η_{K-}, η_{K+} und $|\eta_{\Gamma-}|$ vier verschiedene Strukturen (man bedenke, daß $\eta_{\Gamma-}$ entweder positiv oder negativ sein kann):

Gl. 3.15 $\rho(1a) = y + \eta_{K-} \mp \eta_{K+} \mp |\eta_{\Gamma-}|$

Gl. 3.16 $\rho(1b) = y - \eta_{K-} \mp \eta_{K+} \pm |\eta_{\Gamma-}|$

Gl. 3.17 $\rho(2c) = y - 1/2\ \eta_{K-} \pm 1/2\ \eta_{K+} \mp |\eta_{\Gamma-}|$

Gl. 3.18 $\rho(2d) = y + 1/2\ \eta_{K-} \pm 1/2\ \eta_{K+} \pm |\eta_{\Gamma-}|$

Für eine ε-Fe_2N Idealstruktur erhält man $y = 1/2$, $\eta_{K-} = 2/3$, $\eta_{K+} = 0$ und $|\eta_{\Gamma-}| = 1/6$ mit einem „Minus“ bei der 1a-Lage, d. h. $\eta_{\Gamma-}$ ist negativ. Eine Umkehr des Vorzeichens von $\eta_{\Gamma-}$ würde wieder zu einer physikalisch unmöglichen Struktur führen.

Je kleiner die (Beträge der) Ordnungsparameter werden, desto seltener wird die Randbedingung $0 \leq \rho(\mathbf{r}) \leq 1$ verletzt und ihr diskriminierendes Potential nimmt ab. Als zusätzliches Kriterium kann man jedoch annehmen, daß sich Zustände geringerer Ordnung und/oder geänderter Zusammensetzung von denen der Idealstrukturen ε-Fe_3N oder ε-Fe_2N dahingehend ableiten, daß in Gl. 3.12-3.14 sowie Gl. 3.15-3.18 die gleichen Vorzeichenkombinationen wie für die Idealstrukturen vorliegen.

Ein wichtiger Spezialfall homometrischer Strukturen wird mit den „ε’-artigen“ Phasen im nächsten Abschnitt diskutiert.

Verzerrungen der *hcp*-Anordnung von *M* führen zu zusätzlichen „displaziven“ Beiträgen zu den Strukturfaktoren. Die Ideallagen von *M* sind in Tabelle 3.7 aufgeführt.

Tabelle 3.7 *M*-Lagen für die verschiedenen Raumgruppen „ε-artiger“ Phasen: (x_M, y_M, z_M) gibt die Parameter der entsprechenden Wyckoff-Lage an, während ($x_{M,\,\mathrm{id}}$, $y_{M,\,\mathrm{id}}$, $z_{M,\,\mathrm{id}}$) die Lageparameter einer unverzerrten *hcp*-Anordnung von *M* sind.

Raumgruppe	Wyckoff-Lage von *M*	x_M	y_M	z_M	$x_{M,\,\mathrm{id}}$	$y_{M,\,\mathrm{id}}$	$z_{M,\,\mathrm{id}}$
$P6_322$	6g	x_M	0	0	1/3	0	0
$P\bar{3}1m$	6k	x_M	0	z_M	1/3	0	1/4
P312	6l	x_M	y_M	z_M	1/3	0	1/4

Displazive Streuanteile modulieren die Strukturfaktoren bestimmter Reflexklassen auf charakteristische Art und Weise. Im Rahmen von Neutronenbeugungsuntersuchungen an „ε-artigen“ Phasen wurden in dieser Arbeit jedoch nur geringe Anteile bei Phasen der Symmetrie $P6_322$ gefunden (vgl. Kapitel 4 und 5). In diesen Fällen moduliert eine Abweichung von x_{M} von 1/3 die Reflexintensitäten der Klasse (100). Wenn sich jedoch ein Zustand mit $P\bar{3}1m$-Symmetrie nicht durch Überstrukturreflexe der Klasse (001) bemerkbar macht und z_M nicht vom Idealwert abweicht, so ist die Anordnung der *M*-Atome auf der 6k-Lage die gleiche wie die der 6g-Lage bei $P6_322$-Symmetrie. Für weniger gut ausgeprägte Ordnungszustände der Interstitiellen ist zu erwarten, daß auch die displaziven Anteile klein werden. Auf eine eingehendere Analyse wird hier verzichtet.

Das Auftreten homometrischer Strukturen bei Überstrukturen in der H-Zelle kann mit dem Problem identischer Pulverbeugungsbilder bei *fcc*-Einlagerungsverbindungen verglichen werden: *Anti*-$CdCl_2$- ($R\bar{3}m$) und *anti*-Atacamit-artige ($Fd\bar{3}m$) Ordnung in Phasen der Zusammensetzung M_2C werden ununterscheidbar, wenn die *fcc*-Anordnung von *M* unverzerrt bleibt [39].

3.6 „ε’-artige“ Phasen als Spezialfall

Die Strukturen, die entweder nur durch n_{K+}- oder $n_{\Gamma-}$- SCW erzeugt werden, lassen sich leicht veranschaulichen: n_{K+} moduliert den Interstitiellengehalt in den verschiedenen Kanälen A, B, C (i.e. $\rho(A1) + \rho(A2)$, $\rho(B1) + \rho(B2)$ und $\rho(C1) + \rho(C2)$ nehmen unterschiedliche Werte an) wohingegen $n_{\Gamma-}$ zu einer Ungleichbesetzung der Schichten 1 und 2 ($\rho(A1) + \rho(B1) + \rho(C1) \neq \rho(A2) + \rho(B2) + \rho(C2)$) führt. Entsprechende Strukturtypen sind der *anti*-β-$TiCl_3$- (beschrieben für Ba_3N [51]) und der *anti*-CdI_2-Typ (beschrieben für Ta_2C [46]). Letztere gehören zu den mit Hilfe von SCWs hergeleiteten „wohlgeordneten“ Strukturen [52, 85]. Interstitiellenverteilungen, die durch n_{K-}-SCWs erzeugt werden können, sind jedoch komplexer: Für keinen Winkel φ gibt es die Möglichkeit, nur mit einer n_{K-}-SCW eine wohlgeordnete Struktur aufzubauen [85]. Dieses kann man leicht dadurch zeigen, daß $n_{K-}(\mathbf{r})/\eta_{K-}$ für alle möglichen Winkel φ mindestens drei verschiedene Werte an Koordinaten $\mathbf{r}$ der sechs Oktaederlücken annimmt.

Trotzdem wurde in der Literatur über Strukturen mit H-Zelle berichtet, die nur Überstrukturreflexe der Klasse (101) zeigen. Neutronenbeugungsdaten von „ε-artigen“ Phasen der Zusammensetzung W_2C und Mo_2C von *Epicier* et *al.* [42, 59] wurden hinsichtlich des Vorliegens eines ε-Fe_2N-Typs interpretiert, die für die Struktur erforderlichen Überstrukturreflexe der Klasse (001) wurden jedoch nicht beobachtet. Die Autoren deuteten dieses mit Hilfe einer partiellen Fehlordnung: Ein Transfer von 1/4 des Kohlenstoffs von der 2d auf die 2c Wyckoff-Lage (vgl. Tabelle 3.2) hebt die ungleiche Besetzung der Schichten 1 und 2 in der ε-Fe_2N-Idealstruktur auf und läßt die Reflexe der Klasse (001) verschwinden. *Epicier* nannte diese Verteilung von C eine „ε’-artige“. Eine ähnliche Situation fanden *Nasr-Eddine*, *Bertaut* und *Maunaye* ebenfalls anhand Neutronenbeugungsdaten für ein $Mn_3N_{1,29}$ [74]. Es wurde eine „ε-artige“ Kristallstruktur mit $P6_322$-Symmetrie gefunden, wobei alle Wyckoff-Lagen 2b, 2c und 2d partiell besetzt sind ($\rho(2c) > \rho(2b) > \rho(2d)$). Eine genauere Analyse des abgebildeten Diffraktogramms und der Besetzungsparameter zeigt, daß Reflexe der Klasse (100) nicht vorhanden und die Kanäle A-C gleich besetzt sind. Dafür resultiert $\eta_{K+} = 0$. Demnach kann man auch die für $Mn_3N_{1,29}$ gefundene Struktur als eine „ε’-artige“ bezeichnen.

Da die Intensitäten der Reflexklasse (101) nur von dem Wert von η_{K-} abhängen, sind die durch unterschiedliche Werte von φ und konstantes η_{K-} resultierenden kristallographisch inäquivalenten Strukturen homometrisch.

Es ist schwierig abzuschätzen, ob in dem Beugungsbild eines potentiellen „ε’-artigen“ Zustandes die Überstrukturreflexe der Klassen (100) und (001) tatsächlich verschwinden oder nur sehr schwach sind. Immerhin läßt sich die Randbedingung $0 \leq \rho(\mathbf{r}) \leq 1$ anwenden und man kann ein maximales η_{K-} als Funktion von φ und y bestimmen für das $\eta_{\Gamma-}$ und η_{K+} *Null* sind.

Die Lösungen werden für $y \leq 1/2$ dadurch gefunden, daß man den Oktaederplatz sucht, bei dem n_{K-} den „negativsten“ Wert annimmt und die Gleichung $y + n_{K-}(\eta_{max}, \varphi) = 0$ löst. Tabelle 3.8 gibt die Werte für $\eta_{K-,max}$ sowie die resultierenden Besetzungsparameter für die beiden hochsymmetrischen Lösungen $P6_322$ und $P\bar{3}1m$ an.

Tabelle 3.8 Besetzungsparameter und η_{K-}-Werte für maximal geordnete „ε’-artige“ Strukturen als Funktion des Interstitiellengehaltes *y* für die beiden hochsymmetrischen Fälle

Raumgruppe	Besetzungsparameter	$\eta_{K-,\,max}$
$P6_322$	$\rho(2c) = 2 \cdot y$ $\rho(2d) = 0$ $\rho(2b) = y$	$2 \cdot 3^{1/2}/3 \cdot y$
$P\bar{3}1m$	$\rho(1a) = 2 \cdot y$ $\rho(1b) = 0$ $\rho(2c) = 1/2 \cdot y$ $\rho(2d) = 3/2 \cdot y$	y

Für den allgemeinen Fall einer P312-Symmetrie resultiert $\eta_{K-,max} = y/\cos\varphi$ innerhalb eines Definitionsbereiches $-\pi/6 \leq \varphi \leq \pi/6$. Diese Funktion muß für φ periodisch fortgesetzt werden. Ein Maximum hat $\eta_{K-,max}$ für die Symmetrie $P6_322$ ($\varphi = \pi/6$), den niedrigsten Wert für $P\bar{3}1m$ ($\varphi = 0$). Es gibt bei gegebenem *y* Intensitäten der Reflexe der Klasse (101), für den ein bestimmter Bereich von φ um den Wert eines $P\bar{3}1m$-Zustandes ausgeschlossen werden kann. Außerdem kann man für $\eta_{K-} > 2 \cdot \sqrt{3}/3 \cdot y$ das Vorliegen eines „ε’-artigen“ Zustandes ausschließen.

Bei gegebenem φ haben „ε’-artige“ Zustände trotz zweier ausgelöschter Überstrukturreflexe keine höhere Symmetrie als andere „ε-artige“ mit $\eta_{K-} > 0$ oder $\eta_{\Gamma-} \neq 0$. Deshalb sollten Phasen mit „ε’-artiger“ Struktur thermodynamisch nicht ausgezeichnet sein.

3.7 Landau-Theorie der Bildung „ε-artiger“ Phasen

Eine Landau-theoretische Analyse von Ordnungsphänomenen erfordert eine Klassifizierung der strukturellen Freiheitsgrade der ungeordneten Phase bezüglich der Irreduziblen Darstellungen ihrer Raumgruppe [80]. Für einen gegebenen Phasenübergang müssen weiterhin die durch die Symmetriereduktion neu hinzugekommenen Freiheitsgrade und Ordnungsparameter ermittelt werden. Letztere werden in primäre und sekundäre eingeteilt. Der primäre Ordungsparameter bestimmt die Symmetrie der Tieftemperaturphase.

Für einen kontinuierlichen Phasenübergang sind sekundäre Ordnungsparameter an den primären gekoppelt und verhalten sich, wenn die Irreduziblen Darstellungen verschieden sind, wie

Gl. 3.19 $$\zeta \propto (\eta)^f \, .$$

η ist primärer, ζ sekundärer Ordnungsparameter und f der sogenannte „faintness index“. Wenn die Irreduziblen Darstellungen des Freiheitsgrades von η und ζ verschieden sind, ist $f \geq 2$ [80, 86][10]. Aus Gl. 3.19 folgt, daß ζ und η gleichzeitig *Null* werden. Die Annäherung von ζ an den kritischen Punkt ist wegen $f \geq 2$ „glatter“ als die von η: Für einen idealen Laudau-artigen Phasenübergang 2. Ordnung hat η(T) an der kritischen Temperatur eine unendliche Steigung. Bei fallender Temperatur wird diese sofort endlich und kontinuierlich geringer. Gl. 3.19 gibt nun vor, daß ζ(T) bei der kritischen Temperatur nicht so stark gegen 0 geht wie η(T). Wenn man dann jedoch zu niedrigeren Temperaturen geht, so kann sich diese Tendenz umkehren und ζ(T) ändert sich stärker als η(T).

Die SCW sind Basisfunktionen Irreduzibler Darstellungen von $P6_3/mmc$ an den Punkten Γ und K. Die Irreduziblen Darstellungen können durch Vergleich der Raumgruppen der geordneten Strukturen mit den Isotropie-Untergruppen, die in [87] aufgeführt sind, identifiziert werden. Die $n_{\Gamma-}$, n_{K+} und n_{K-}-SCW entsprechen den Irreduziblen Darstellungen Γ_3^+, K_1, und K_2. η_{K-}, η_{K+}, η_{K-}, φ und ψ sind dann Ordnungsparameter und deren „Richtungen“. Die „$n_{\Gamma+}$-SCW“, die dem Interstitiellengehalt entspricht, gehört zur totalsymmetrischen Darstellung Γ_1^+; somit ist *y* kein Ordnungsparameter im eigentlichen Sinne.

Franzen [88] analysierte die experimentell beobachteten kontinuierlichen Phasenübergänge von einer $P\bar{3}1m$- zu einer $P6_3/mmc$-Symmetrie im Rahmen der Landau-Theorie. Ein Δρ gemäß Gl. 3.2 wurde bestimmt, welches identisch mit der hier abgeleiteten n_{K-}-SCW ist. Es wurde in [88] gezeigt, daß aus Δρ zwei hochsymmetrische Lösungen $P\bar{3}1m$ und $P6_322$ (in [88] fälschlicherweise als $P6_3mc$ angegeben [89]) resultieren, und daß die Symmetrieeigenschaften von Δρ die Landau-Lifschitz-Kriterien für einen kontinuierlichen Phasenübergang [80]

---

[10] Wenn die Irreduziblen Darstellungen gleich sind, so kann $f = 1$ sein und man bezeichnet ζ als pseudoprimären Ordnungsparameter [86].

ausgehend von $P6_3/mmc$ erfüllen. Das kann auch aus dem Tabellenwerk [87] entnommen werden. Demnach ist ein kontinuierlicher Phasenübergang von $P6_3/mmc$ nach P312 nicht erlaubt.

Die Analyse der Phasenübergänge in [88] bezog sich u. a. auf die durch *Epicier* et *al.* [59] beobachtete kontinuierlich ablaufende Abnahme der Ordnung von C in „ε-Fe_2N-artigem“ (tatsächlich „ε’-artigem“) W_2C und Mo_2C. Die Quadratwurzel der Intensität des Reflexes (101) wurde damit in [59] „intuitiv“ richtig als Ordnungsparameter angesehen und dessen kritischer Exponent bestimmt.

Anhand von ZrO_y-Einkristallen fanden *Hirabayashi* et *al.* [63, 64] verschiedene Phasenübergänge im System Zr/O. Bei $ZrO_{0,33}$ wurden bei tiefer Temperatur Stapelvarianten von O entlang **c** mit großer Periode gefunden, die sich bei 730 K in eine „ε-artige“ Struktur der Symmetrie $P6_322$ umwandeln. Diese geht bei 900 K in einem kontinuierlichen Phasenübergang in eine fehlgeordnete Hochtemperaturphase mit $P6_3/mmc$-Symmetrie über. Wieder zeigt der Strukturfaktor des Reflexes (101) ein kritisches Verhalten. Der gleiche Phasenübergang wird für ein $ZrO_{0,41}$ bei 1310 K beobachtet. Für dieses findet man jedoch bei 770 K einen zusätzlichen kontinuierlich ablaufenden Phasenübergang, wobei sich zusätzliche Überstrukturreflexe der Klasse (001) zeigen. Die Symmetrie der Tieftemperaturphase wurde mit P312 angegeben. P312 ist Untergruppe des Index 2 von $P6_322$ [90]. Deshalb ist ein kontinuierlicher Phasenübergang grundsätzlich erlaubt [91]. Obwohl ähnliche Beugungsbilder auch von einer Struktrur in $P\bar{3}1m$ erzeugt werden könnten, wäre ein kontinuierlich verlaufender Phasenübergang von $P\bar{3}1m$ nach $P6_322$ unmöglich, da diese nicht in einer Gruppe-Untergruppe-Beziehung zueinander stehen.

Die $n_{\Gamma-}$- und n_{K+}-SCW entsprechen zusätzlichen Freiheitsgraden, die in „ε-artiger“ Ordnung auftreten können. Die sekundären Ordnungsparameter sind dann η_{K+} mit der „Richtung“ ψ sowie $\eta_{\Gamma-}$. Wenn ausgehend von der Defekt-*anti*-NiAs-(„γ-artigen“)-Struktur die Symmetrie durch eine n_{K-}-SCW kontinuierlich hin zu einer „ε-artigen“ Ordnung reduziert wird, findet ein direkter Sprung in die Raumgruppen $P6_322$ oder $P\bar{3}1m$ statt, wobei $P6_3/mcm$ sowie - im Fall von $P\bar{3}1m$ - $P\bar{3}m1$ übergangen werden (vgl. Abbildung 3.4, Seite 28). Trotzdem können die entsprechenden Ordnungsparameter von *Null* verschieden werden.

Für $ZrO_{0,33}$ wurden die Besetzungsparameter der drei verschiedenen Oktaederplätze in der Raumgruppe $P6_322$ als Funktion der Temperatur bestimmt [64]. Die Originaldaten wurden nicht bezüglich des Verlaufes des sekundären Ordnungsparameters η_{K+} und der zugehörigen Intensitäten der Reflexe der Klasse (100) nahe dem Phasenübergang untersucht. Deshalb wurden aus den graphisch wiedergegebenen Besetzungsparametern die Werte für η_{K+} und η_{K-} zurückgerechnet. Tatsächlich treten die erwarteten Reflexe der Klasse (100) gleichzeitig mit denen der Klasse (101) auf. Wie durch Gl. 3.19 (Seite 41) gefordert nähert sich η_{K+} *Null* mit deutlich geringer Steigung als η_{K-}.

Daran gemessen sind die „ε’-artigen“ Zustände nur Extremfälle einer Fehlordnung bezüglich der sekundären Ordnungsparameter mit sehr schwachen oder nicht vorhandenen Überstrukturreflexen der Klassen (100) und/oder (001). Man kann annehmen, daß jegliche partielle Unordnung von „ε-artigen“ Strukturen in die „Richtung“ eines „ε’-artigen“ Zustandes verläuft. Die Bildung eines echten „ε’-artigen“ Zustandes aus einer „ε-artigen“ Phase gleicher Raumgruppe ist jedoch als kontinuierlicher Phasenübergang nicht möglich.

Dieser Abschnitt zeigt, daß „ε-artige“ Phasen der drei verschiedenen Raumgruppen nicht nur ein ähnliches Beugungsbild mit Überstrukturreflexen der Klasse (101) aufweisen, sondern daß sie auch in gruppentheoretischer Beziehung miteinander verwandt sind: Die Raumgruppen resultieren als die drei möglichen Isotropie-Untergruppen der für den Symmetriebruch verantwortlichen Irreduziblen Darstellung. Die Strukturen in den verschiedenen Raumgruppen können damit als Untertypen einer „ε-artigen“ Struktur klassifiziert werden.

3.8 Anwendung von SCWs bei Strukturverfeinerungen

Um einen Ordnungszustand mit Hilfe von Beugungsdaten zu ermitteln, würde man „klassisch“ im Rahmen einer Strukturverfeinerung innerhalb eines konkreten Strukturmodells Besetzungsparameter verfeinern. Für „ε-artige“ Strukturen sind nun drei ($P6_322$), vier ($P\overline{3}1m$) oder sechs (P312) Besetzungsparameter zu bestimmen. Unabhängig von der Eindeutigkeit des Ergebnisses für den Fall P312 ergibt sich bereits für die beiden hochsymmetrischen Fälle ein praktisches Problem bei der Verfeinerung: Es kann gewünscht sein, daß bestimmte „Randbedingungen“ für die Strukturverfeinerung vorgegeben werden sollen. Der wichtigste Fall ist, daß die Zusammensetzung (der Interstitiellengehalt y) konstant sein soll. Bei dem zur Verfügung stehenden Rietveld-Programm [28] kann man die Änderungen mehrerer Variablen mit Hilfe linearer „Constraints“ aneinander koppeln. Dadurch kann man die Summe der Besetzung zweier Punktlagen konstant halten. Dieses geht jedoch nicht mehr, wenn drei oder mehr Punktlagen gleichzeitig besetzt werden. Ebenso treten Probleme auf, wenn bestimmte Klassen von Überstrukturreflexen nicht beobachtet werden und dieses nicht symmetriebedingt ist. So kann es erforderlich sein, bei einer „ε’-artigen“ Struktur $\eta_{K+} = 0$ vorzugeben.

Eine Lösung dieser Probleme ist für die Raumgruppen $P6_322$ und $P\bar{3}1m$ ein auf SCWs beruhendes Strukturmodell. Dabei wird für jede SCW einschließlich „$n_{\Gamma+}$“ ein vollständiger Satz der Wyckoff-Lagen der Oktaederlücken mit einem interstitiellem Atom *X* besetzt. Die Besetzungsparameter eines Punktlagensatzes werden dann mit einem Anfangswert $n_S(\mathbf{r})$ besetzt und ein linearer „Constraint“ eingeführt, der die Verschiebungen der Besetzungsparameter der Punktlagen mit $n_{S,\sigma}(\mathbf{r})/\eta_{S,\sigma}$ aneinander koppelt.

Schematisch sind die Strukturmodelle in den Tabellen 3.9 und 3.10 dargestellt. Für die Symmetrie $P6_322$ resultieren letztendlich neun (3 Lagen × 3 SCW), für $P\bar{3}1m$ sechzehn (4 Lagen × 4 SCW) *X*-Lagen. Nun kann z. B. ein durch Elementaranalyse bestimmter Interstitiellengehalt mit den Besetzungsparametern der zur „$n_{\Gamma+}$“-SCW gehörenden Atome vorgegeben und konstant gehalten werden. Eine Verfeinerung der durch lineare „Constraints“ gekoppelten Besetzungsparameter der anderen SCWs ändert dann den Gesamtinterstitiellengehalt nicht mehr. Ebenso lassen sich „ε’-artigen“ Strukturen modellieren, indem die Besetzungsparameter der n_{K+}- und $n_{\Gamma-}$-SCWs konstant bei *Null* gehalten werden.

Tabelle 3.9 Strukturmodell für eine Rietveld-Verfeinung einer „ε-artigen“ Struktur mit $P6_322$ mit Hilfe von SCWs

Lage	*x*	*y*	*z*	Anteile an Besetzungsparametern resultierend aus SCWs			
				„$n_{\Gamma+}$“= *y*	n_{K-}	n_{K+}	$n_{\Gamma-}$*
M(6g)	x_M	0	0	-	-	-	-
	und	fünf	andere				
X(2b)	0	0	1/4	$1\cdot y$	0	$-1\cdot\eta_{K+}$	$-1\cdot\eta_{\Gamma-}$
	0	0	3/4				$1\cdot\eta_{\Gamma-}$
X(2c)	1/3	2/3	1/4	$1\cdot y$	$3^{1/2}/2\cdot\eta_{K-}$	$1/2\cdot\eta_{K+}$	$-1\cdot\eta_{\Gamma-}$
	2/3	1/3	3/4				$1\cdot\eta_{\Gamma-}$
X(2d)	1/3	2/3	3/4	$1\cdot y$	$-3^{1/2}/2\cdot\eta_{K-}$	$1/2\cdot\eta_{K+}$	$1\cdot\eta_{\Gamma-}$
	2/3	1/3	1/4				$-1\cdot\eta_{\Gamma-}$

* Die Einführung einer $n_{\Gamma-}$-SCW reduziert die Symmetrie von $P6_322$ nach P312. Unter Beibehaltung der Werte von φ, ψ und der Lageparameter von *M* kann das als Beispielstruktur für eine Strukturverfeinerung in P312 dienen, da gezeigt wurde, daß eine voraussetzungsfreie Strukturverfeinerung in P312 ohne große displazive Streuanteile von *M* unmöglich ist.

Tabelle 3.10 Strukturmodell für eine Rietveld-Verfeinerung einer „ε-artigen“ Struktur mit P$\bar{3}$1m mit Hilfe von SCWs

Lage	x	y	z	Anteile an Besetzungsparametern resultierend aus SCWs			
				„$n_{\Gamma+}$“= y	n_{K-}	n_{K+}	$n_{\Gamma-}$
M(6k)	x_M und	0 fünf	z_M andere	-	-	-	-
X(1a)	0	0	0	$1 \cdot y$	$1 \cdot \eta_{K-}$	$1 \cdot \eta_{K+}$	$-1 \cdot \eta_{\Gamma-}$
X(1b)	0	0	1/2	$1 \cdot y$	$-1 \cdot \eta_{K-}$	$1 \cdot \eta_{K+}$	$1 \cdot \eta_{\Gamma-}$
X(2c)	1/3 2/3	2/3 1/3	0 0	$1 \cdot y$	$-1/2 \cdot \eta_{K-}$	$-1/2 \cdot \eta_{K+}$	$-1 \cdot \eta_{\Gamma-}$
X(2d)	1/3 2/3	2/3 1/3	1/2 1/2	$1 \cdot y$	$1/2 \cdot \eta_{K-}$	$-1/2 \cdot \eta_{K+}$	$1 \cdot \eta_{\Gamma-}$

Letztendlich berechnen sich die Besetzungsparameter wie in Gl. 3.12 - 3.14 sowie Gl. 3.15-3.18. Die hier dargestellte Verfeinerungsmethode wird für die ε-Phasen Fe_3N_{1+x} und $Fe_3(N_{0,80}C_{0,20})_{1,38}$ (Abschnitt 4.6, Seite 73) sowie für die „ε-artigen“ Mangannitride (Abschnitt 6.5.1, Seite 129) angewendet. Bei den letzteren wird dieses Verfahren zusätzlich dafür benutzt, Beugungsdaten verschiedener Meßtemperaturen mit einem gemeinsamen N-Gehalt zu verfeinern.

4 Die ε-Phase im System Fe/N

4.1 Einleitung

Tabelle 4.1 führt die im System Fe/N bekannten Phasen auf [81]. Das Phasendiagramm nach *Jack* [4] (Abbildung 4.1) stellt die Gleichgewichte fester Phasen bis zur Zusammensetzung Fe_2N dar.

Die α- und die γ-Phase sind Lösungsphasen von N in den entsprechenden Phasen des reinen Eisens. Die N-Atome zeigen hier keine Fernordnung. Die α'- und die α''-Phase sind Martensite, in denen die N-Atome ungeordnet bzw. geordnet vorliegen. γ'-Fe_4N ist eine *fcc*-Einlagerungsverbindung wohlgeordneter Struktur und geringer Phasenbreite [75, 92, 93]. Die ε-Phase erstreckt sich über einen weiten Zusammensetzungsbereich, wobei die Lage der „unteren" Phasengrenze stark mit der Temperatur variiert und an Zweiphasengebiete mit der γ'- bzw. der γ-Phase grenzt. Die „obere" Grenze liegt knapp unterhalb der Zusammensetzung Fe_2N. Dort folgt - getrennt durch ein schmales Zweiphasengebiet - die ζ-Phase, ζ-Fe_2N. Diese hat eine geringe Phasenbreite und ist - wie in Abschnitt 3.1 (Seite 21) erwähnt - Prototyp des „ζ-artigen" Ordnungstyps. Die Kristallstruktur wurde aus röntgenographischen Untersuchungen abgeleitet [75] und mit Neutronenbeugung bestätigt [76]. Die Phasen höheren N-Gehalts sollen hier nicht genauer besprochen werden, es sei nur auf die Literatur verwiesen [12, 94, 95].

Tabelle 4.1 Phasen im System Fe/N nach [81] oder angegebener Literatur: Phasenbezeichnungen, Extremwerte für Phasengrenzen, in der Literatur „gängige" Nominalzusammensetzung und Anordnung der Fe-Atome

Phase	Nominalzusammensetzung(en)	Zusammensetzungsbereich in Mol% N	Anordnung von Fe
α		< 0,4	*bcc*
α'		2,8 - 9,5	*bcc* - tetragonal verzerrt
α''	$Fe_{16}N_2$	≈ 11,1	*bcc* - tetragonal verzerrt
γ		< 10,6	*fcc*
γ'	Fe_4N	≈ 20	*fcc*
ε	Fe_3N, $Fe_{24}N_{10}$, Fe_2N	18,0 - 33,0	*hcp*
ζ	Fe_2N	≈ 33,3	*hcp* - orthorhombisch verzerrt
γ''		≈ 40 [12]	*fcc*
γ'''	FeN	47 - 50 [12, 94, 95]	*fcc*

Wie bereits in Abschnitt 3.2 (Seite 25) berichtet, leiteten *Hendricks* und *Kosting* [49] aus Röntgenbeugungsaufnahmen von ε-Eisennitriden unterschiedlicher Zusammensetzung die Idealstrukturen ε-Fe_3N und ε-Fe_2N her. *Jack* stellte ein Strukturmodell für den gesamten Zusammensetzungsbereich Fe_3N - Fe_2N ($Fe_3N_{1,5}$) in der Raumgruppe P312 auf (Tabelle 3.2, Seite 27). Als experimentelle Grundlage für die Ermittlung dieser Strukturen war in [49] nur die Beobachtung des Überstrukturreflexes (101) der Klasse (101) (vgl. Abschnitt 3.5, Seite 34). In [57] wurden mehrere Reflexe der Klasse (101) und für ε-Fe_3N auch sehr schwache Reflexe der Klasse (100) detektiert, wie sie für die entsprechende Struktur zu erwarten sind. Es geschah außer bei dem Reflex (101) keine quantitative Auswertung der Intensitäten der Überstrukturreflexe. Für N-reiche ε-Eisennitride wurden jedoch keine Überstrukturreflexe der Klasse (001) beobachtet, wie sie für das Strukturmodell nach *Jack* und eine ε-Fe_2N-Idealstruktur zu erwarten sind. Es wurde lediglich gezeigt, daß ihre Intensitäten schwächer sein sollten, als die aller anderen beobachteten Überstrukturreflexe. Im Lichte der in Kapitel 3 aufgeführten Überlegungen zur Ähnlichkeit der Beugungsbilder der ε-Phasen muß das Strukturmodell nach *Jack* auf Grundlage der experimentellen Daten als nicht ausreichend belegt angesehen werden.

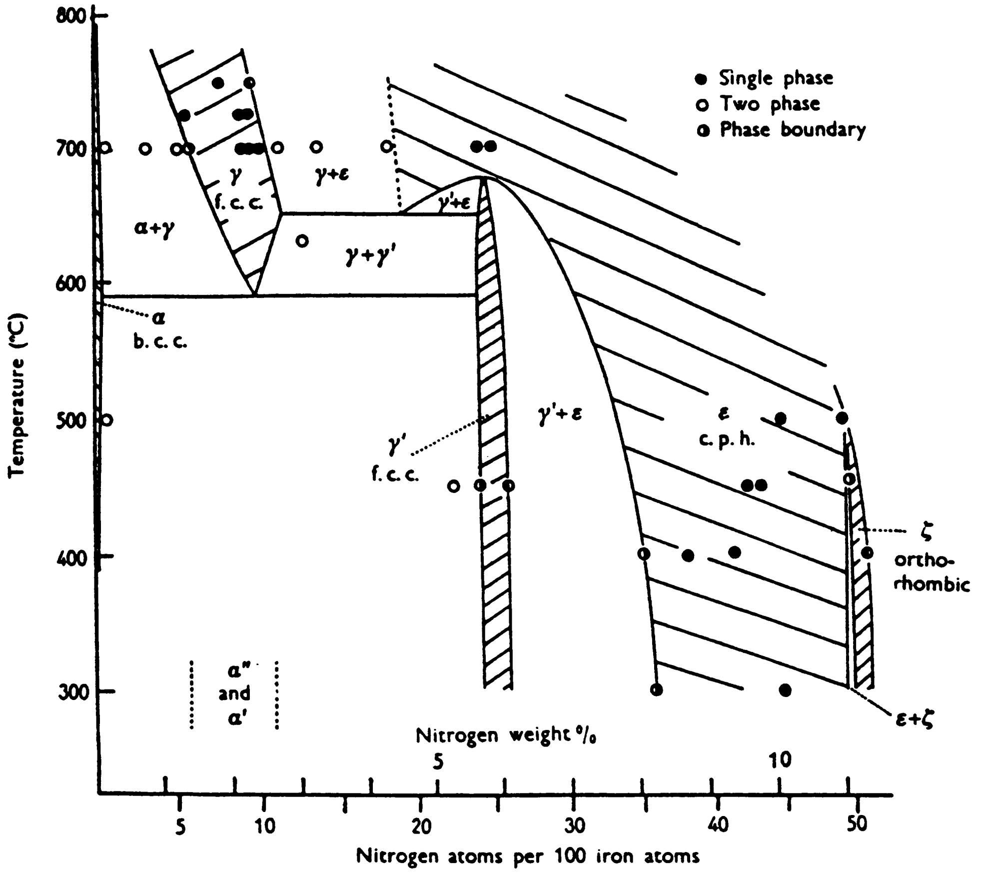


Abbildung 4.1 Phasendiagramm Fe/N nach *Jack* [4]

In [57] wurde zusätzlich eine „Über-Überstruktur“ der Metrik $2{\cdot}3^{1/2}a_{hcp} \times 2{\cdot}3^{1/2}a_{hcp} \times c_{hcp}$ beobachtet. Ein dort aufgestelltes Strukturmodell mit geordneter N-Verteilung leitet sich von einer „ε-artigen“ Struktur her und hat eine Idealzusammensetzung $Fe_{24}N_{10}$. Diese Struktur wurde durch keine spätere Untersuchung verifiziert.

Von *Rechenbach* et *al.* wurden zum ersten Mal an Präparaten der Zusammensetzung ε-Fe_3N [93] und „ε-$Fe_3N_{1,25}$“ [93, 96] Neutronenbeugungsuntersuchungen mit der Rietveld-Methode ausgewertet und strukturelle Aussagen quantifiziert. Für ε-Fe_3N konnte das Vorliegen der ε-Fe_3N-Idealstruktur nachgewiesen werden, wobei jedoch die Nichtberücksichtigung ferromagnetischer Anteile an Bragg-Reflexen Probleme hinsichtlich thermischer Auslenkungsparameter „unphysikalischer“ Größe oder eine - quantitativ elementaranalytischen Untersuchungen widersprechende - 10 %ige Unterbesetzung von N verursachte. Die Beugungsbilder von „ε-$Fe_3N_{1,25}$“ zeigten die gleiche Elementarzelle wie bei ε-Fe_3N und konnten mit Hilfe verschiedener Strukturmodelle ähnlich gut interpretiert werden, was das in Abschnitt 3.5 (Seite 34) über das Auftreten homometrischer Strukturen gesagte bestätigt. Dabei zeigte sich - gemessen an ε-Fe_3N - ein hohes Maß von Unordnung in der N-Teilstruktur. Die Strukturmodelle für das „$Fe_{24}N_{10}$“ oder für den kontinuierlichen Übergang von ε-Fe_3N nach ε-Fe_2N nach *Jack* [57] konnten nicht bestätigt werden. Wegen einer nicht adäquaten gleichzeitigen Verfeinerung vieler Besetzungsparameter und thermischer Auslenkungsparameter sowie der Nicht-Berücksichtigung des Ferromagnetismus sollen hier die einzelnen Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen an „ε-$Fe_3N_{1,25}$“ aus [96] nicht diskutiert werden.

Die Überlegungen zu den N-Anordnungen in [49, 57] sind stark von idealisierenden Vorstellungen geprägt. In Kapitel 3 erwähnte Untersuchungen an anderen Einlagerungsverbindungen „ε-artiger“ Struktur ergaben mit Neutronenbeugung das Bild variabler Ordnungstendenzen als Funktion von Zusammensetzung und Temperatur. Idealstrukturen werden in den seltensten Fällen realisiert.

Tatsächlich gibt es auch im System Fe/N Hinweise auf eine Variabilität der Ordnung von N. Entsprechende Arbeiten beruhen weitgehend auf mössbauerspektroskopischen Untersuchungen. Der weiter unten eingehender behandelte Ferromagnetismus der ε-Eisennitride führt aufgrund eines Hyperfeinfeldes (B_{HF}) am Kernort zu einem Sextett im Mössbauerspektrum. Man findet in den Spektren von ε-Eisennitriden verschiedener Zusammensetzungen gleich mehrere Sextetts mit verschiedenen B_{HF}. Diese Subspektren können Eisenatomen mit einer unterschiedlichen Zahl nächster N-Nachbarn zugeordnet werden. Entsprechend dieser Zahl spricht man dann von Fe(0) [97], Fe(I), Fe(II) und Fe(III) [97-100], wobei hier diese

Nomenklatur trotz Verwechselungsgefahr mit Oxidationszahlen benutzt werden soll. Bei 0 K variieren die B_{HF} der einzelnen Spezies als Funktion des N-Gehaltes nur geringfügig und können als für die entsprechende Koordinationssphäre charakteristisch angesehen werden.

Für die Idealstruktur von ε-Fe_3N erwartet man im Mössbauerspektrum nur ein Sextett für Fe(II). Ein solches wird tatsächlich gefunden, wenn die Präparate ausgehend von der Darstellungstemperatur langsam abgekühlt wurden. Die Spektren abgeschreckter Präparate zeigen jedoch zwei zusätzliche Sextetts von Fe(I) und Fe(III) geringerer Intensität. Das läßt sich im Sinne einer bei hoher Temperatur ablaufenden, partiellen „Disproportionierung“ entsprechend Gl. 4.1 und Abbildung 4.2 verstehen:

Gl. 4.1 $$2\,\mathrm{Fe(II)} \rightleftarrows \mathrm{Fe(I)} + \mathrm{Fe(III)}$$

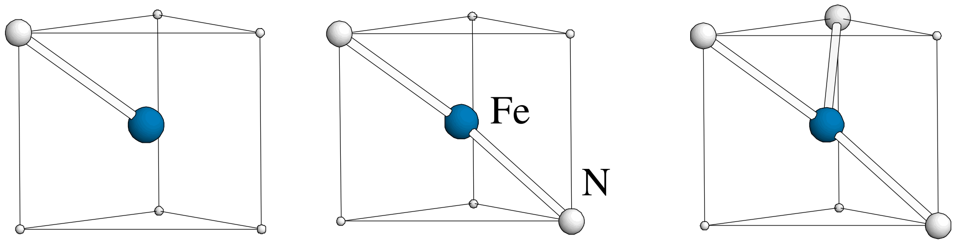


Abbildung 4.2 Lokale Umgebungen von Fe durch N in ε-Fe_3N_{1+x}: Fe(I), Fe(II) und Fe(III)

Solche Experimente wurden als Funktion der Darstellungstemperatur durchgeführt [98] und der Anteil der einzelnen Subspektren ermittelt. Der Versuch einer Quantifizierung der Daten berücksichtigte jedoch nicht etwaige Auswirkungen auf die Fernordnung von N. Solche wurden jedoch in [100] qualitativ diskutiert.

Wie die anderen Eisennitride geringeren N-Gehaltes sind auch die ε-Eisennitride ferromagnetisch. Die Curie-Temperatur (T_C) variiert stark als Funktion der Zusammensetzung und hat ein Maximum bei 565 K und 23 Mol% (ca. ε-$Fe_3N_{0,90}$) [81]. Das aus Magnetometermessungen bestimmte magnetische Moment beträgt ca. 2 μ_B für ε-Fe_3N. Magnetometrische und mössbauerspektroskopische Messungen deuten bei steigendem N-Gehalt auf eine monotone Abnahme der magnetischen Momente μ_m bei 0 K hin. Der Verlauf ist über einen weiten Zusammensetzungsbereich fast linear. Nur bei hohen N-Gehalten nahe der Zusammensetzung Fe_2N findet man einen beschleunigten Abfall von μ_m, was mit einem gleichzeitigen steilen Abfall von T_C einhergeht [100]. Das dort an die ε-Phase angrenzende ζ-Fe_2N ist nicht mehr ferromagnetisch. Das eigentliche magnetische Verhalten dieser Phase ist jedoch noch umstritten [12, 101-103].

An einem Präparat ε-$Fe_3N_{1,17}$ wurden Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Ermittlung der Magnetstruktur durchgeführt [104]. Danach sind die magnetischen Momente parallel zur kristallographischen c-Achse ausgerichtet. Leider sind keine Originaldaten (z. B. Diffraktogramme) angegeben. Eine Auswertung der Neutronenbeugungsdaten hinsichtlich der Kernstruktur geschah nicht.

Bandstrukturrechnungen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung [105] ergaben für ε-Fe_3N ebenso eine Ausrichtung des magnetischen Momentes parallel **c**.

Neutronenbeugungsuntersuchungen von *Jacobs*, *Rechenbach* und *Zachwieja* [93] an einem Präparat der Zusammensetzung Fe_3N berücksichtigten, wie oben erwähnt, nicht die magnetischen Streuanteile. In einer dieser Dissertation vorangehenden Diplomarbeit [106] wurde anhand neuer *time-of-flight*-Neutronenbeugungsdaten - gemessen am gleichen Präparat wie in [93] - eine simultane Verfeinerung von Kern- und Spinstruktur durchgeführt. Dabei wurde ein konsistentes Bild bezüglich der Kernstruktur erhalten und das magnetische Moment wurde zu einem sinnvollen Wert verfeinert. Im Gegensatz zu [104] wurde jedoch eine Ausrichtung des magnetischen Momentes senkrecht zur hexagonalen c-Achse gefunden. Dabei ist nicht zwischen den verschiedenen Richtungen innerhalb der (001)-Ebene zu unterscheiden (Abschnitt 10.4, [107]). Dieses Strukturmodell für 4,2 K ist relativ zu [106] in [108] minimal modifizierter Form publiziert (die Abweichungen der verfeinerten Parameter in [106] und [108] betragen maximal 2σ) und dementsprechend in Tabelle 4.2 angeführt.

Tabelle 4.2 Strukturmodell für ε-Fe_3N (4,2 K) nach [108]; Raumgruppe der Kernstruktur $P6_322$; $a_\varepsilon = 4{,}6856(1)$ Å, $c_\varepsilon = 4{,}3607(1)$ Å; $\mu_m(\mathrm{Fe}) = 2{,}19(2)\ \mu_B$; $\mu_m \perp \mathbf{c}$

Atom	*x*	*y*	*z*	Besetzung ρ	100·*u* in $Å^2$
Fe	0,3259(2)	0	0	1(-)	0,22(1)
N(2c)	1/3	2/3	1/4	1 - ρ(2b)	0,33(3)
N(2b)	0	0	1/4	ρ(2b) = 0,021(2)	= *u* (N(2b))

Ein Teil des Stickstoffs in ε-Eisennitriden ist durch Kohlenstoff substituierbar. Die ε-Phase im System Fe/N/C kann als eine „Erweiterung“ der binären Phase ins ternäre aufgefaßt werden. In [109-111] wurde versucht, ternäre Phasendiagramme aufzustellen. Röntgenographische Untersuchungen [109] zur Bestimmung der Ordnung der Interstitiellen ergaben ähnliche Diffraktogramme wie die binären ε-Eisennitride, wobei jedoch keine strukturellen Details im Sinne von Kapitel 3 ermittelt wurden.

Die Curie-Temperaturen der Carbonitride steigen mit steigendem C/N-Verhältnis und fallen mit steigendem Interstitiellengehalt [112]. Systematische Untersuchungen zur Größe der Sättigungsmagnetisierungen existieren jedoch nicht. Mössbauerspektroskopische Untersuchungen ergaben, daß ein (partieller) Austausch von N durch C in der ersten Koordinationssphäre von Fe zu einem erhöhtem Hyperfeinfeld B_{HF} führt [113].

In [96] wurden Neutronenbeugungsuntersuchungen an Eisencarbonitriden durchgeführt. Bezüglich nicht adäquat durchgeführter Verfeinerungen der N/C-Verteilung gilt das für „ε-$Fe_3N_{1,25}$“ gesagte (s.o.).

In dieser Arbeit sollte der Zusammensetzungsbereich der ε-Phase von ε-Fe_3N bis hin zur Phasengrenze ε/ζ („ε-Fe_2N“, ε-$Fe_3N_{1,48}$) bezüglich magnetischer und nuklearer Struktur als Funktion der Temperatur charakterisiert werden. Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen wurden von temperaturabhängigen Magnetometermessungen an den gleichen Präparaten (ausgeführt von Herrn Dipl.-Phys. *F. Hüning* (RWTH Aachen)) begleitet. Weiterhin war die Beziehung der ε-Phase zu ihren beiden Nachbarphasen γ'-Fe_4N und ζ-Fe_2N von Interesse.

Experimente und Resultate werden wie folgt präsentiert:

- Darstellung, quantitativ elementaranalytische sowie röntgenographische Charakterisierung der untersuchten Eisennitridpräparate (Abschnitt 4.2)
- Untersuchungen an Präparaten der Zusammensetzung ε-Fe_3N, mit
    - Hochtemperaturneutronenbeugungsmessungen zur Verifizierung des in [106] ermittelten Modells für die magnetische Struktur und zur Untersuchung von Unordnungsphänomenen in der N-Anordnung (Abschnitt 4.3).
    - Untersuchung der Ausscheidung von γ'-Fe_4N beim Tempern von ε-Fe_3N (Abschnitt 4.4)
    - Untersuchungen mit polarisierten Neutronen an ε-Fe_3N zur genaueren Ermittlung magnetischer Strukturfaktoren (Abschnitt 4.5).
- Neutronenbeugungsmessungen an Präparaten unterschiedlicher Zusammensetzungen ε-Fe_3N_{1+x} und eines Carbonitrids ε-$Fe_3(N_{0,80}C_{0,20})_{1,38}$ mit Untersuchung der Kern- und Spinstruktur bei Zimmertemperatur und 4,2 K, sowie bei hoher Temperatur (Abschnitt 4.6). Hier wurde im Gegensatz zu Abschnitt 4.3 die Strukturbeschreibung mittels der in Kapitel 3 dargelegten Formalismen durchgeführt, da bei den entsprechenden Zusammensetzungen keine eindeutig festgelegte Idealstruktur existiert, auf die die gefundenen Strukturen bezogen werden könnten.

- Zusammenfassende Diskussion der Ordnungstendenzen in ε-Eisen(carbo)nitriden (Abschnitt 4.7)
- Untersuchungen an der Grenze der ε- zur ζ-Phase (Abschnitt 4.8)

4.2 Darstellung und Charakterisierung von ε-Eisen(carbo)nitriden

In Tabelle 4.3 (Seite 54) werden die Art der Darstellung und Ergebnisse elementaranalytischer und röntgenographischer Untersuchungen der verwendeten Fe/N bzw. Fe/N/C-Präparaten zusammengefaßt. Die Literaturangabe [96] weist darauf hin, daß die entsprechenden Präparate von *Rechenbach* übernommen wurden. Ebendort finden sich auch weitere Angaben zur Darstellung in den technischen Nitrieröfen der Firmen C. Gommann und ZF Friedrichshafen. Alle Daten zu den Zellparametern sowie die analytischen N-Gehalte der Präparate 2 und 3 wurden im Rahmen dieser Arbeit neu bestimmt, was die von [96] abweichende Benennungen bedingt. ε-$Fe_3N_{1,22}$ ist z. B. das in [96] behandelte ε–$Fe_3N_{1,25}$.

4.3 Kern- und Spinstruktur von ε-Fe_3N oberhalb Zimmertemperatur

Die in der Einleitung erwähnte Spinstruktur von ε-Fe_3N (Tabelle 4.2, Seite 51, [106, 108]) wurde bei 4,2 K und Zimmertemperatur untersucht, wobei das magnetische Moment nur von 2,2 bis 2,0 μ_B variierte. Die Größe und Orientierung der magnetischen Momente wurde aber hauptsächlich aufgrund dreier Reflexe - (110), (002) und (111) - ermittelt. Diese enthalten jeweils auch einen nennenswerten Intensitätsanteil von der Kernstruktur.

Hochtemperaturneutronenbeugungsmessungen sollten nun die Beobachtung einer deutlich stärkeren Veränderung der magnetischen Momente zulassen. Dabei wird erwartet, daß bis zur Curie-Temperatur die magnetischen Anteile der genannten Reflexe abnehmen und letztendlich verschwinden. Parallel sollten am gleichen Präparat Magnetometermessungen von Herrn Dipl.-Phys. *F. Hüning* (RWTH Aachen) durchgeführt werden, um die Temperaturabhängigkeit der Größe der magnetischen Momente unabhängig zu bestimmen.

Tabelle 4.3 In dieser Arbeit verwendete Präparate Fe/N bzw. Fe/N/C: Benennungen, Darstellungsort/methode (HG - Fa. C. Gommann, Remscheid, ZF - ZF Friedrichshafen AG, Friedrichshafen, HSR - Hochdruckströmungsrohr (vgl. Abschnitt 2.3.3, Seite 8)) und Reaktionsbedingungen, elementaranalytische N- und C-Gehalte (mit Verweis auf Durchführung der Analyse, vgl. Abschnitt 2.4.1 (Seite 10)) sowie Zellparameter.

Präparat - Benennung	Darstellung	Reaktionsbedingungen	N-(C)-Gehalt in Gew.%	a_ε, c_ε in Å
1 - ε-Fe_3N	HG [96]	63 Vol.% Rest-NH_3 in Atmosphäre 790 K, 3 Zyklen à 36 h	N: 7,6b)	4,694 4,375
2 - ε-$Fe_3N_{1,10}$	HG [96]	63 Vol.% Rest-NH_3 in Atmosphäre 790 K, 8 Zyklen à 36 h	N: 8,4b)	4,718 4,388
3 - ε-$Fe_3N_{1,22}$	ZF [96]	67 Vol.% Rest-NH_3 in Atmosphäre 790 K, 4 Zyklen à 36 h	N: 9,3b)	4,743 4,402
4 - ε-$Fe_3N_{1,30}$	ZF	80 Vol.% Rest-NH_3 in Atmosphäre 770 K, 100 h	N: 9,8b)	4,760 4,413
5 - $Fe_3N_{1,33}$	ZF	86 Vol.% Rest-NH_3 in Atmosphäre 750 K, 60 h	N: 10,0a)	4,774 4,416
6 - ε-$Fe_3N_{1,39}$	HSR	nicht bestimmt 640 K, 48 h	N: 10,4a)	4,791 4,419
7 - ε-$Fe_3(N_{0,80}C_{0,20})_{1,38}$	HG [96]	eingespeistes Gas: 95,8 Vol.% NH_3 1,8 Vol.% CH_3OH 1,7 Vol.% N_2 0,7 Vol.% CO_2 853 K, 3 Zyklen à 36 h	N: 8,2b) C: 1,8b)	4,777 4,407
8 - ε-Fe_3N	HG	63 Vol.% Rest-NH_3 in Atmosphäre 790 K, 3 Zyklen à 36 h	N: 7,7a)	4,693 4,374
9 - ε-$Fe_3N_{1,4x}$/ ζ-Fe_2N	HSR	eingespeistes Gas: NH_3 620 K, 48 h	N: 10,7a)	4,789 4,425* + ζ-Fe_2N

* Ergebnis einer Rietveld-Analyse von Pulverdiffraktometerdaten (T = 303 K; vgl. Tabelle 4.17, Seite 101)

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Rietveld-Verfeinerungen wurden - wie in [108] bereits publiziert - ohne Absorptionskorrektur durchgeführt. Testverfeinerungen ergaben nur einen geringen Einfluß der Absorption auf die Resultate. Das kann mit den relativ kleinen Detektorwinkeln der Rückstreubank sowie dem relativ geringen Absorptionsquerschnitt von Eisen erklärt werden. Weiterhin wurde die N-Verteilung nicht entsprechend der in Abschnitt 3.8

(Seite 43) angegebenen Methode, sondern „konventionell“ unter Vorgabe des in Tabelle 4.2 (Seite 51) angeführten Strukturmodells durchgeführt.

4.3.1 Magnetometermessungen

Die Ergebnisse von Magnetometermessungen an ε-Fe_3N (Präparat 1, vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) sind in Abbildung 4.3 wiedergegeben. Für ein Feld von $B_0 = 5$ T ist das magnetische Moment als Funktion der Temperatur angegeben[11]. Bei 2 K findet man eine Magnetisierung, die einem magnetischen Moment von $\mu_m = 2{,}0\ \mu_B$ entspricht. Mit steigender Temperatur fällt μ_m auf 1,8 μ_B bei Zimmertemperatur. Aus der Abnahme des magnetischen Momentes bei höherer Temperatur wird eine Curie-Temperatur $T_C = 575(3)$ K extrapoliert. Der temperaturabhängige Verlauf des magnetischen Momentes wurde mit Hilfe der Molekularfeldtheorie [114] angepaßt. Details dazu finden sich in [106, 108], wobei eine Curie-Temperatur von $T_C = 579$ K resultiert. Die in Abbildung 4.3 auftretenden Abweichungen des angepaßten Verlaufes von dem gemessenen sind jedoch für die Molekularfeldtheorie typisch und werden auch für Eisen oder Nickel gefunden [115].

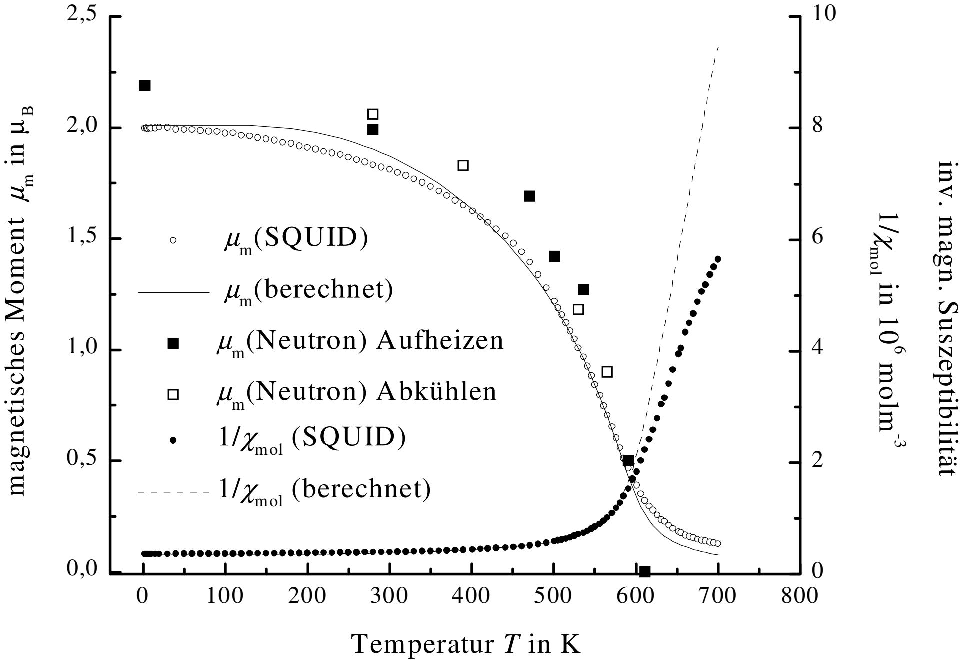


Abbildung 4.3 Magnetisches Moment μ_m und inverse magnetische Suszeptibilität $1/\chi_{mol}$ (pro Fe-Atom) von ε-Fe_3N als Funktion der Temperatur T. Die berechneten Verläufe sind mittels der Molekularfeldtheorie an die SQUID-Daten angepaßt.

---

[11] Magnetisierungskurven bei 4,5 K zeigen bei 1 - 2 T eine magnetische Sättigung. Es wurde keine Hysterese beobachtet. Somit kann ε-Fe_3N als ausgesprochen weichmagnetisch klassifiziert werden.

4.3.2 *Hochtemperaturneutronenbeugung an ε-Fe_3N*

Hochtemperaturneutronenbeugungsuntersuchungen an Präparat 1 - ε-Fe_3N (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) wurden in einem „Prisma-Furnace" am *time-of-flight* Diffraktometer ROTAX (ISIS) durchgeführt. Abbildungen 4.4 und 4.5 zeigen Beugungsdaten für Zimmertemperatur und 618 K.

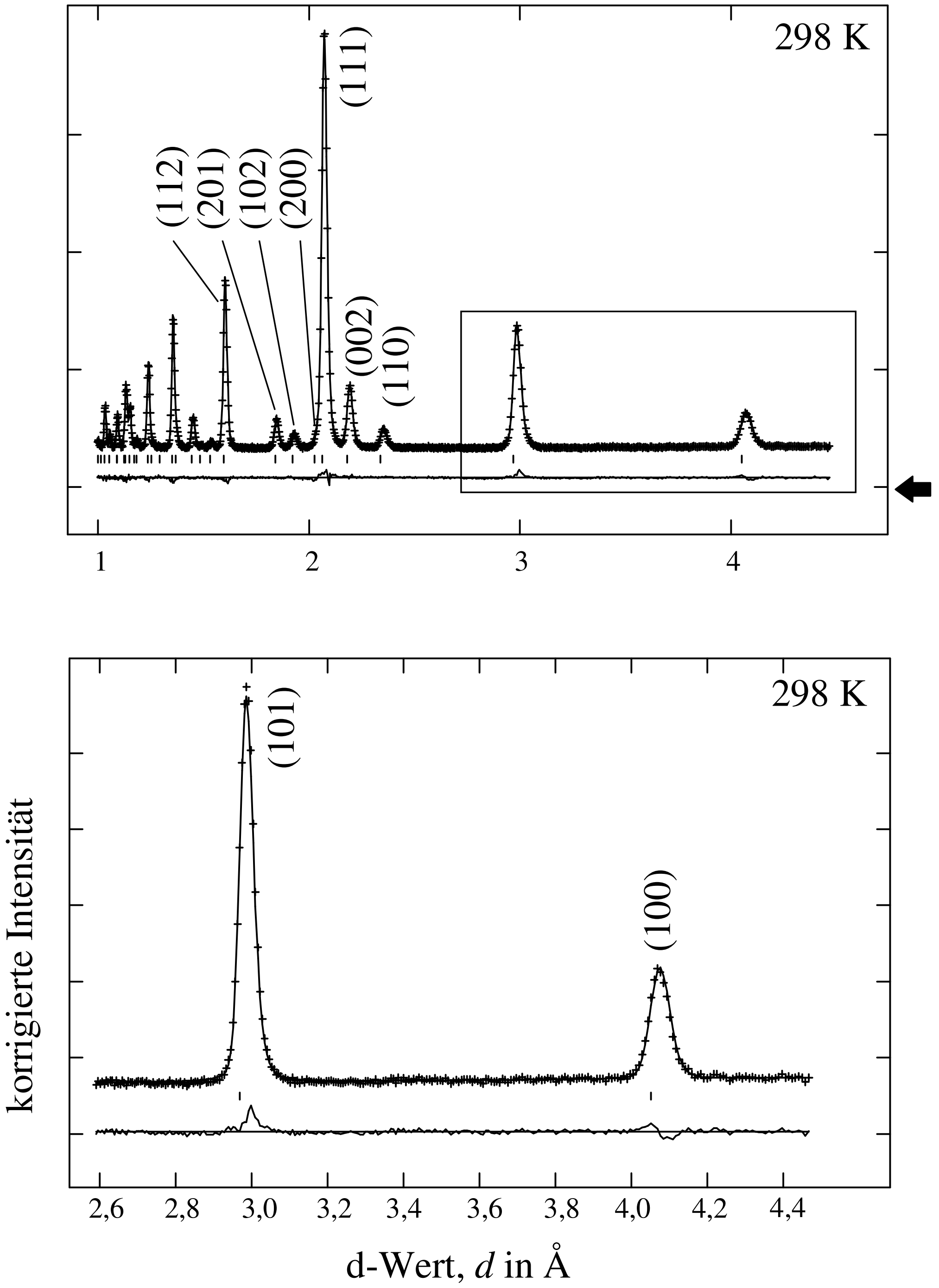


Abbildung 4.4 Rietveld-Anpassung von Neutronenbeugungsdaten (Vorwärtstreuung) von ε-Fe_3N bei Zimmertemperatur

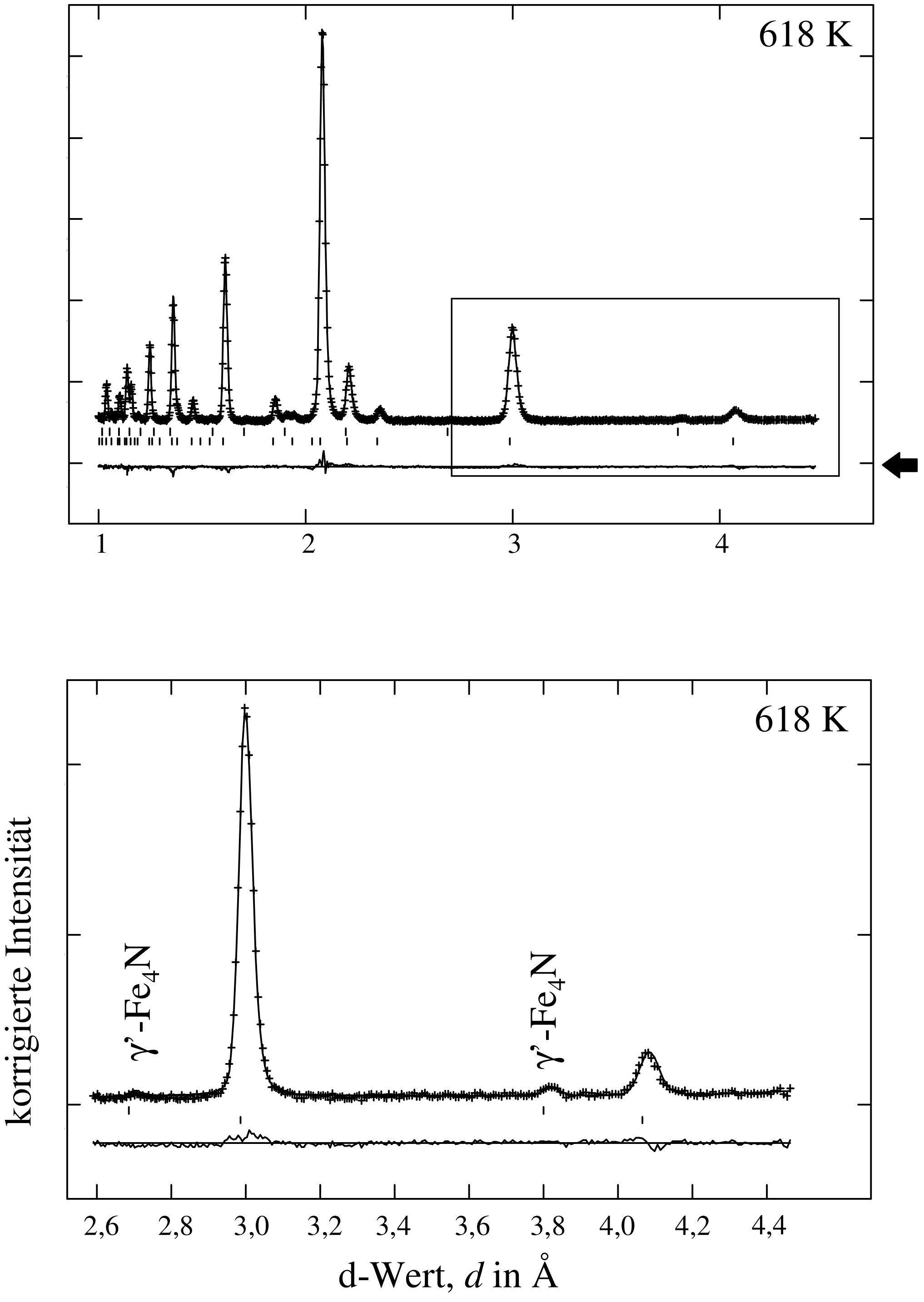


Abbildung 4.5 Rietveld-Anpassung von Neutronenbeugungsdaten (Vorwärtstreuung) von ε-Fe_3N bei 618 K

Bei visueller Begutachtung der Diffraktogramme wird folgendes deutlich:

- Die erwartete reversible Abnahme der Intensitäten der Reflexe mit großem magnetischen Anteil - (110), (002) und (111) - ist nur für (110) gut zu erkennen.

- Gut sichtbar ist oberhalb von 450 K eine reversible Abnahme der Intensitäten von Überstrukturreflexen der Klassen (100) und (101). Dieser Effekt ist für Reflexe der Klasse (100) deutlich stärker ausgeprägt als für solche der Klasse (101) (vgl. Abbildungen 4.4 und 4.5).
- Während des Hochtemperaturexperimentes traten oberhalb von 570 K zusätzliche Reflexe auf, die γ'-Fe_4N zugeordnet werden. Diese bilden sich beim Abkühlen nicht zurück (vgl. Abbildung 4.5).

Tabelle 4.4 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinungen der Hochtemperaturneutronenbeugungsdaten (ROTAX (ISIS), Prisma-Furnace) von Präparat 1 - ε-Fe_3N (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54); Strukturmodell entsprechend Tabelle 4.2 (Seite 51): Zellparameter a_ε und c_ε, Lageparameter x_{Fe}, Besetzungsparameter ρ(2b), magnetisches Moment μ_m entsprechend $\mu_m \perp \mathbf{c}$-Modell, thermische Parameter sowie Anteil der Verunreinigungsphase γ'-Fe_4N (bezogen auf Zahl der Fe-Atome). Detektorwinkel: 29°/145°, minimale d-Werte: 0,95 Å/0,50 Å, Profilparameter: 5/5, Untergrundparameter: 5/5. Die Meßtemperaturen sind in der zeitlichen Reihenfolge ihrer Aufnahme wiedergegeben.

T in K	a_ε in Å	c_ε in Å	x_{Fe}	ρ(2b)	μ_m in μ_B	100·u(Fe) in Å^2	100·u(N) in Å^2	γ'-Fe_4N: Anteil in %
298	4,6938(1)	4,3748(1)	0,3262(2)	0,006(2)	2,06(3)	0,63(1)	0,55(2)	--
468	4,6994(1)	4,3892(1)	0,3264(2)	0,020(2)	1,69(4)	0,95(1)	0,76(2)	--
508	4,7002(1)	4,3937(1)	0,3268(3)	0,045(3)	1,42(5)	1,06(2)	0,85(3)	--
546	4,7013(1)	4,3985(1)	0,3276(4)	0,086(4)	1,27(6)	1,15(2)	0,89(3)	--
588	4,7021(1)	4,4035(1)	0,3285(4)	0,131(4)	0,5(1)	1,25(2)	1,01(3)	0,32(7)
618	4,7046(1)	4,4065(1)	0,3294(4)	0,156(3)	0	1,34(1)	1,02(3)	1,8(1)
565	4,7028(1)	4,4020(1)	0,3280(4)	0,106(4)	0,90(9)	1,22(2)	0,94(4)	2,9(2)
529	4,7023(1)	4,3976(1)	0,3274(4)	0,071(3)	1,18(7)	1,11(2)	0,84(3)	2,8(2)
388	4,6988(1)	4,3831(1)	0,3270(4)	0,015(3)	1,83(7)	0,82(1)	0,65(3)	3,0(2)
298	4,6956(1)	4,3756(1)	0,3267(2)	0,015(3)	2,06(3)	0,74(1)	0,64(2)	3,0(1)

Die Rietveld-Verfeinerungen wurden mit dem zu bestätigenden $\mu_m \perp \mathbf{c}$-Modell für die Spinstruktur durchgeführt. Die Stickstoffverteilung wurde unter Vorgabe der Idealzusammensetzung und einer Verteilung von N auf die Wyckoff-Lagen 2c (Ideallage für ε-Fe_3N-Typ) und 2b (Lage für Fehlordnung) angepaßt. Weiterhin wurde der Lageparameter von Fe - x_{Fe} - verfeinert. Die Bildung von γ'-Fe_4N wurde im Rahmen einer Zweiphasenverfeinerung berücksichtigt (Kernstruktur und Spinstruktur von γ'-Fe_4N nach [75, 92] mit einem Verhältnis der magnetischen Momente der beiden inäquivalenten Fe-Atomen von 3:2 und einer Gesamtmagnetisierung nach [116]). Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen sind in Tabelle 4.4 zusammengefaßt.

Obwohl die Abnahme des magnetischen Momentes bei hohen Temperaturen visuell nicht gut zu erkennen ist, bestätigen die Rietveld-Verfeinerungen eindeutig das $\mu_m \perp \mathbf{c}$-Modell, indem das magnetische Moment das erwartete temperaturabhängige Verhalten zeigt. Auch bei höheren Temperaturen sind die oben erwähnten magnetischen Reflexe - (110), (002) und (111) - mit dann niedrigerem magnetischen Anteil gut angepaßt, so daß ein systematischer Fehler bei tiefen Temperaturen auszuschließen ist. In Abbildung 4.3 (Seite 55) ist μ_m aus den Rietveld-Verfeinerungen zusammen mit den Ergebnissen der Magnetometermessungen als Funktion von T aufgetragen. Die Neutronenbeugungsdaten ergeben bei 4,2 K um ca. 0,2 μ_B größere magnetische Momente und entsprechende Diskrepanzen werden auch für höhere Temperaturen gefunden.

Wenn man eine größere Verläßlichkeit der Magnetometerdaten voraussetzt, kann die Differenz u. a. durch den nicht exakt bekannten magnetischen Formfaktor f_{Fe} erklärt werden. Das kommt besonders deshalb stark zum Tragen, da bei den ersten drei Reflexen relevanter magnetischer Intensität $\sin\theta/\lambda$ 0,20 - 0,24 beträgt, wo der verwendete Formfaktor des α-Fe (vgl. Abschnitt 2.7, Seite 17) bereits auf 0,7 - 0,6 abgefallen ist. Ein anderes Problem stellen mögliche Fehler im N-Gehalt dar[12].

Verfeinerungen mit verschiedenen anderen magnetischen Formfaktoren (z. B. [34]) ergeben eine Variation der magnetischen Momente von ca. 0,2 μ_B bei Zimmertemperatur. Eine Abweichung des N-Gehaltes um ± 1 % führt zu einer Änderung von $\mp 0{,}05$ μ_B. Diese Korrelationen beeinträchtigen jedoch nicht die Aussagen bezüglich der Richtung des magnetischen Momentes.

Die Abnahme der N-Ordnung kann ausgehend von der Idealstruktur von ε-Fe_3N gut durch einen Transfer von N aus der 2c- in die 2b-Wyckoff-Lage interpretiert werden. Es ergeben sich bei Testverfeinerungen keine Hinweise auf eine signifikante Besetzung der 2d-Wyckoff-Lage. Der beobachtete Fehlordnungsvorgang ist in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt.

Abbildung 4.7 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf des Besetzungsparameters der 2b-Wyckoff-Lage. Die Fehlordnung erweist sich im wesentlichen als reversibel. Somit kann sie als Gleichgewichtsphänomen bezüglich der N-Anordnung angesehen werden, bei dem die Konfigurationsentropie bei erhöhter Temperatur in der Lage ist, die abstoßenden Wechselwirkungen N····N zu überwinden (vgl. Abschnitt 3.1, Seite 21).

[12] Die Reflexe (110) und (002) mit besonders starkem magnetischen Anteil sind als Kernstrukturreflexe Vertreter der Reflexklasse (110) und enthalten - in Phase mit Eisenanteilen - im Strukturfaktor Information über den N-Gehalt.

Die Abnahme der Fernordnung durch einen partiellen Transfer von N von der 2c- auf die 2b-Wyckoff-Lage wurde bereits in [100] bei der Interpretation mössbauerspektroskopischer Daten diskutiert.

Die Tatsache, daß die 2d-Wyckoff-Lage nicht besetzt wird, kann durch die dabei statistisch resultierende Zahl von Flächenverknüpfungen von NFe_6-Oktaedern erklärt werden. Kanten- und Flächenverknüpfungen existieren nicht in wohlgeordnetem ε-Fe_3N, jedoch, wenigstens auf der Basis der detektierten Fernordnung, in teilweise fehlgeordneten Zuständen. Aus Tabelle 4.5 geht hervor, daß die Zahl entstehender flächenverknüpfter Oktaederpaare deutlich geringer bei „Auslagerung“ von N von der 2c- auf die 2b- als auf die 2d-Lage ist. Die Zahl der neu entstehenden Kantenverknüpfungen ist für beide Fehlordnungsvarianten die gleiche.

Abschätzungen der Energien von verschiedenen Anordnungen von N werden bei dem Gorsky-Bragg-Williams-Modell für die Ordnung in ε-Eisennitriden in [53] zur Berechnung des Terms der Inneren Energie quantitativ angewendet.

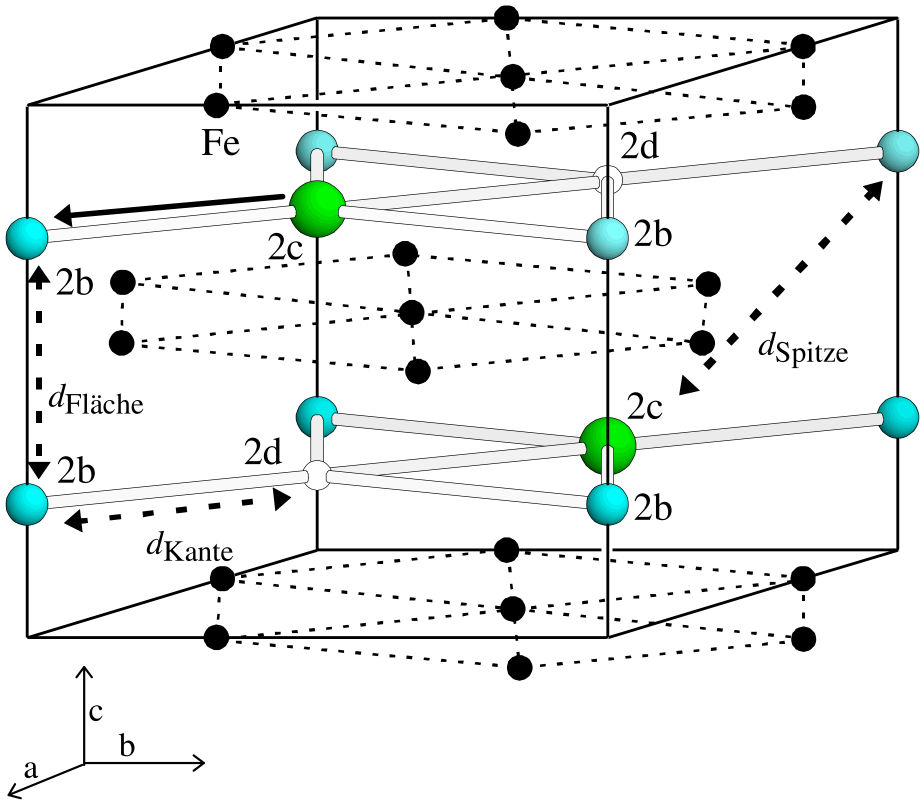


Abbildung 4.6 Schematische Darstellung des Unordnungsprozesse bei erhöhter Temperatur in ε-Fe_3N. Die gestrichelt gezeichneten Doppelpfeile kennzeichnen die möglichen Verknüpfungsarten von NFe_6-Oktaedern: Über gemeinsame Spitzen, Kanten und Flächen.

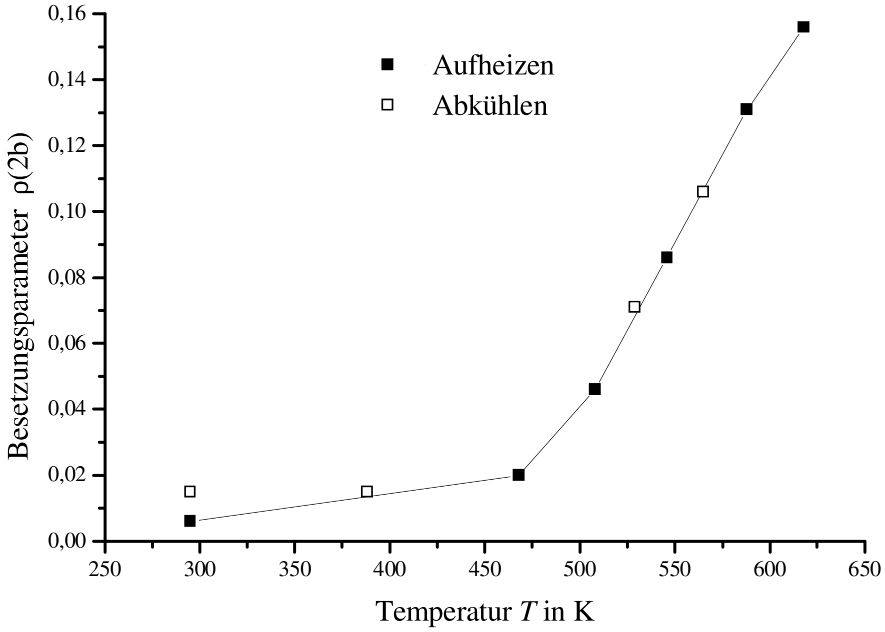


Abbildung 4.7 Verlauf des Besetzungsparameters der 2b-Wyckoff-Lage in ε-Fe_3N als Funktion der Temperatur. Die Punkte der Aufheizphase wurden direkt miteinander verbunden.

Tabelle 4.5 Alternative Fehlordnungsmodelle für die ε-Fe_3N-Struktur und die daraus resultierende Zahl flächenverknüpfter Oktaeder

Art der Fehlordnung	2c ⇒ 2b	2c ⇒ 2d
Besetzungsparameter ρ(2b)	f	0
Besetzungsparameter ρ(2d)	0	g
Besetzungsparameter ρ(2c)	$1 - f$	$1 - g$
Zahl der entstehenden Flächenverknüpfungen	$2 \cdot f^2$	$4 \cdot g \cdot (1 - g) \approx 4 \cdot g$

Zusätzlich nähert sich der freie Lageparameter x_{Fe} bei erhöhter Temperatur immer mehr dem Idealwert 1/3. Die Tatsache, daß durchgehend $x_{Fe} < 1/3$ gefunden wird, kann man dadurch erklären, daß die N-Atome die besetzten Oktaederlücken auf Kosten der unbesetzten aufweiten. Symmetriebedingt haben die Oktaederlücken der 2d- und der 2c-Lage die gleichen Abstände zu den koordinierenden sechs Fe-Atomen. Die 2b-Wyckoff-Lage befindet sich jedoch in einem eigenem „Strang“ von Oktaederlücken entlang **c**. Dieser ist bei der wohlgeordneten N-Anordnung bei tiefer Temperatur nicht besetzt und wird dadurch, daß x_{Fe} kleinere Werte als 1/3 annimmt, „verengt“. Diese Verengung wird beim partiellen Transfer von N in den aus der 2b-Lage gebildeten „Strang“ reduziert. Eine genauere Analyse der Werte x_{Fe} zusammen mit solchen Werten für stickstoffreichere Präparate folgt in Abschnitt 4.7 (Seite 98).

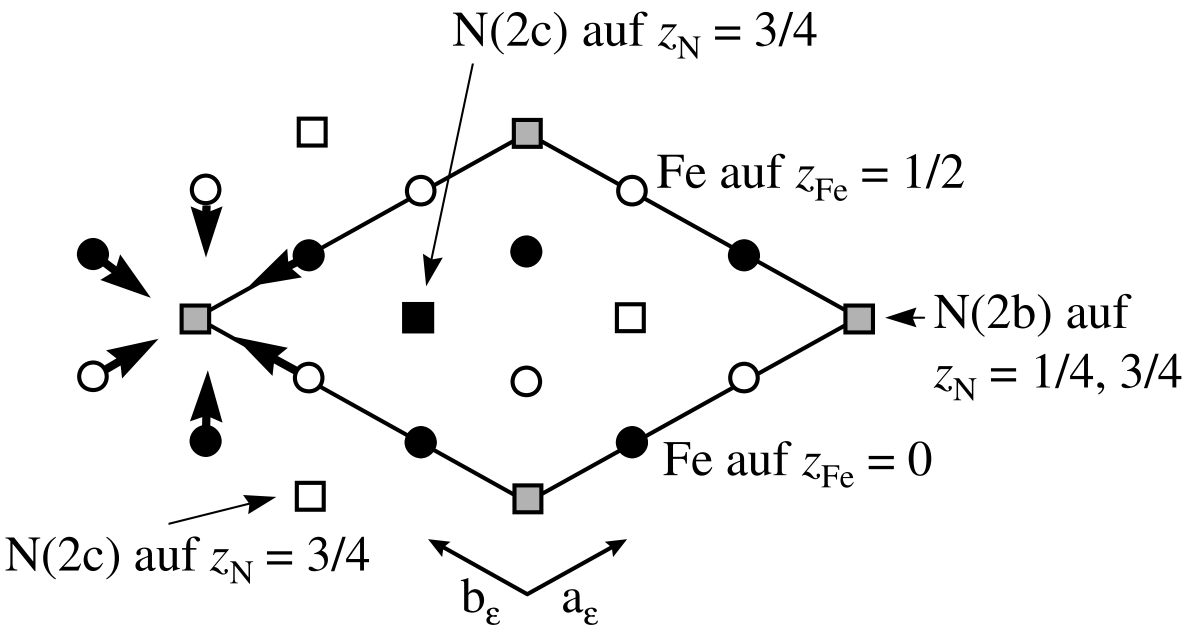


Abbildung 4.8 Schematische Darstellung der Auslenkungsrichtung der Eisenatome in Fe_3N mit $P6_322$-Symmetrie aus der Lage 1/3 0 0 für eine ideale *hcp*-Anordnung.

Die irreversible Bildung von γ'-Fe_4N während der Hochtemperaturmessungen wird dadurch verständlich, daß sich die Zusammensetzung $Fe_3N_{1,00}$ unterhalb 770 K innerhalb des Zweiphasengebietes ε+γ' befindet (Abbildung 4.1, Seite 48). Eine ε-Phase dieser Zusammensetzung sollte instabil bezüglich einer Ausscheidung von γ'-Fe_4N und Anreicherung von N in der verbleibenden ε-Phase sein. Im Abschnitt 4.4 wird gezeigt, daß der beschriebene Vorgang tatsächlich so stattfindet. Entsprechend den dort dargelegten Berechnungen resultiert aus der Menge des gebildeten γ'-Fe_4N eine Zunahme des N-Gehaltes ausgehend von nominalem „$Fe_3N_{1,000}$“ auf „$Fe_3N_{1,006}$“. Dieses wurde bei den Rietveld-Verfeinerungen vernachlässigt.

4.4 Ausscheidung von γ'-Fe_4N aus der ε-Phase

Bei den Hochtemperaturneutronenbeugungsuntersuchungen an ε-Fe_3N (Abschnitt 4.3) wurde eine irreversible Bildung von γ'-Fe_4N beobachtet. Dafür kommen im Prinzip verschiedene Mechanismen in Frage:

a) Bei der Zusammensetzung $Fe_3N_{1,00}$ befindet sich nach dem Phasendiagramm (Abbildung 4.1, Seite 48) unterhalb von 770 K ein Zweiphasengebiet ε+γ'. Im thermodynamischen

Gleichgewicht zwischen den beiden festen Phasen sollte sich aus ε-Fe_3N γ'-Fe_4N ausscheiden, wobei der Gesamt-N-Gehaltes der Probe erhalten bleibt.

b) Es findet ein Zerfall des Nitrids unter Bildung von N_2 und γ'-Fe_4N statt.

Nach der Durchführung der Neutronenbeugungsuntersuchungen von Abschnitt 4.3.2 hatte sich die Gesamtzusammensetzung des Pulvers nicht signifikant verändert, ebensowenig unterscheiden sich die Zellparameter vor und nach der Messung. Durch Temperversuche über längere Zeiträume sollten nun die fraglichen Prozesse genauer untersucht werden, um zwischen den Mechanismen a) und b) unterscheiden zu können.

Unter der Annahme von Hypothese a) sei ein Präparat gegeben, das aus einer ε-Phase der Zusammensetzung $Fe_3N_{1+x(0)}$ und γ'-Fe_4N bestehe. Der Stoffmengenanteil der γ'- und der ε-Phase - bezogen auf die Formulierungen $FeN_{1/4}$ sowie $FeN_{1/3(1+x(0))}$ - seien $\alpha(0)$ und $(1-\alpha(0))$. Nach einer Wärmebehandlung sei die Zusammensetzung der ε-Phase Fe_3N_{1+x} und der Stoffmengenanteil der γ'-Phase entsprechend obiger Definition α. Bleibt der Gesamt-N-Gehalt der Probe konstant, so entwickeln sich x und α entsprechend:

Gl. 4.2
$$x = x(0)\frac{1-\alpha(0)}{1-\alpha} + \frac{\alpha-\alpha(0)}{4\cdot(1-\alpha)}$$

Aus den Phasenanteilen nach der Wärmebehandlung sollte sich bei Kenntnis des Ausgangszustandes $\alpha(0)$ und $x(0)$ die Zusammensetzung der ε-Phase im Produkt erkennen lassen.

4.4.1 Experimentelle Durchführung der Temperversuche

Präparat 8 - ε-Fe_3N (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) wurde in Portionen zu je 200 mg auf Glasampullen (insgesamt 10) verteilt, unter Argon abgeschmolzen und in einen auf 615 K vorgeheizten Ofen gegeben. In gewissen Zeitabständen - zuerst alle 24 h - wurde jeweils eine der Ampullen entnommen. Innerhalb weniger Minuten war diese auf Zimmertemperatur abgekühlt. Beim Öffnen der Ampullen zeigte sich kein Überdruck von einer Reaktion unter Bildung von N_2.

4.4.2 Analyse der Produkte

Von einigen Proben durchgeführte CNH-Analysen ergaben keine Änderung der Gesamt-N-Gehalts. Röntgenographische Untersuchungen der Proben wurden auf einem Pulverdiffraktometer PW1050 durchgeführt. Details des Meßprogrammes und Rahmenbedingungen für die Auswertung mittels Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 4.6 zusammengefaßt.

Tabelle 4.6 Details zur Durchführung der pulverdiffraktometrischen Messungen an den bei 615 K getemperten Präparaten sowie die zur Verfeinerung verwendeten Strukturmodelle und Details der Rietveld-Verfeinerungen.

Meßprogramm		2θ-Bereich: 7 - 90° $\Delta 2\theta = 0{,}02°$ $\Delta t = 10$ s		
Atommodell ε-Phase	Fe	0,327	0	0
in $P6_322$	N	1/3	2/3	1/4
Atommodell γ'-Phase	Fe(1)	0	0	0
in $Pm\bar{3}m$	Fe(2)	1/2	1/2	0
	N	1/2	1/2	1/2
Je 3 Profilparameter für beide Phasen 10 Untergrundparameter				

4.4.3 Resultate

Bei den Rietveld-Verfeinerungen stellte sich heraus, daß das für den Temperversuch verwendete Präparat 8 (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) bereits eine kleine Menge γ'-Fe_4N enthielt. Mit der Temperdauer wurden die Reflexe dieser Phase deutlich stärker und die Reflexlagen der ε-Phase verschoben sich zu höheren Winkeln. Das wird besonders deutlich für Reflexe (*hk*0), da a_ε mit steigendem N-Gehalt stärker zunimmt als c_ε.

Tabelle 4.7 enthält die aus Rietveld-Verfeinerungen resultierenden Phasenanteile α der γ'-Phase als Funktion der Temperzeit sowie die Zellparameter der ε- und der γ'-Phase. Weiterhin sind die Zusammensetzungen der ε-Phase angegeben, wie sie als Funktion des Phasenanteils der γ'-Phase und unter Vorgabe einer Anfangszusammensetzung der ε-Phase von $Fe_3N_{1,000}$ ($x(0) = 0$) resultieren.

Die Zellparameter der γ'-Phase variieren kaum (Literaturwert: 3,797 Å für 19,9 Mol% [117]), während die der ε-Phase mit der Temperzeit signifikant steigen. Abbildung 4.10 gibt den

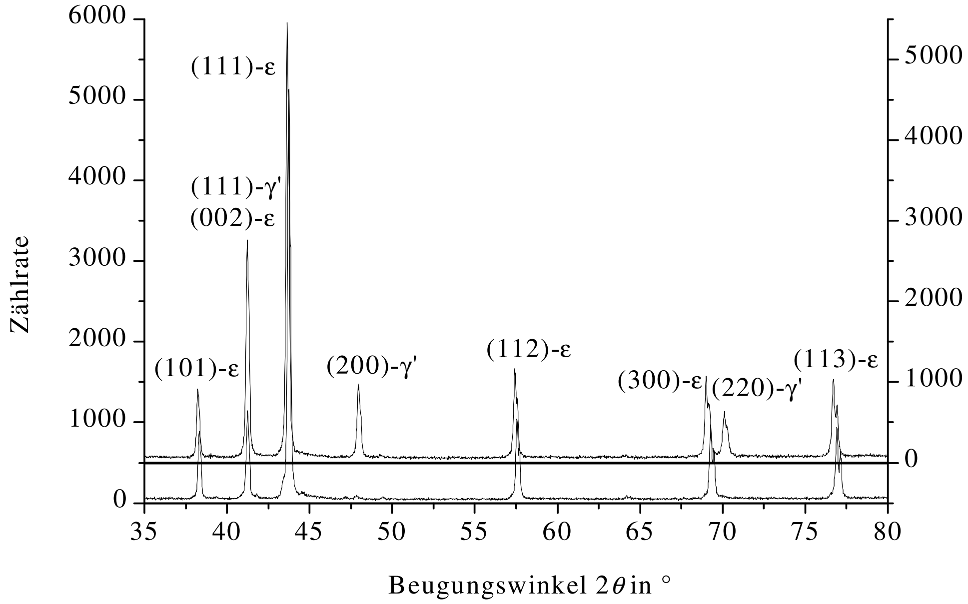


Abbildung 4.9 Ausscheidung von γ'-Fe_4N aus ε-Fe_3N (Präparat 8, vgl. Tabelle 4.3, Seite 54): Röntgenpulverdiffraktogramme des Ausgangszustandes (linke Intensitätsachse) und des Materials nach ca. 30 Tagen bei 615 K (rechte Intensitätsachse). Man beachte neben den Reflexen der γ'-Phase die signifikante Verschiebung jener der ε-Phase.

zeitlichen Verlauf der Phasenanteile der γ'-Phase wieder. Es zeigt sich insgesamt ein Sättigungsverhalten bezüglich einer bestimmten Endzusammensetzung. Eine Auftragung der Zellparameter der ε-Phase gegen ihre aus den Phasenanteilen berechnete Zusammensetzung sowie ein Vergleich mit den Werten für die Präparate 1 und 2 (ε-Fe_3N und ε-$Fe_3N_{1,10}$, vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) findet sich in Abbildung 4.11. Die Zellparameter variieren wie erwartet weitgehend linear mit der Zusammensetzung [55, 57, 81].

Tabelle 4.7 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen von bei 615 K getempertem Präparat 8 - ε-Fe_3N: (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) Temperzeit, verfeinerter Phasenanteil von γ'-Fe_4N (bezogen aus Zahl der Fe-Atome), Zellparameter der ε- und der γ'-Phase (Standardabweichungen ≤ 0,001 Å) sowie aus Phasenanteilen berechnete Zusammensetzung des verbleibenden ε-Fe_3N_{1+x}.

Zeit in h	Phasenanteil α von γ'-Fe_4N	$a_{\gamma'}$ in Å	a_ε in Å	c_ε in Å	1 + x aus Phasenanteilen
0	0,014	3,801	4,693	4,374	1,000
26	0,058	3,799	4,698	4,378	1,017
49	0,102	3,799	4,703	4,381	1,036
72	0,144	3,799	4,707	4,383	1,057
99	0,151	3,799	4,708	4,383	1,060
166	0,218	3,799	4,713	4,386	1,097
200	0,217	3,800	4,715	4,388	1,096
241	0,213	3,800	4,714	4,387	1,094
363	0,201	3,800	4,715	4,387	1,087
723	0,236	3,799	4,717	4,387	1,108

Die Phasengrenze γ'+ε/ε wurde in [118] für 623 K mit 26,2 Mol% bestimmt ($Fe_3N_{1,07}$). Hier ergibt sich sowohl aus den Zellparametern als auch aus den Phasenanteilen ein geringfügig höherer Wert. Eine genauere Diskussion der einzelnen Meßwerte kann aber nicht durchgeführt werden, da hier ein Einzelexperiment vorliegt und z. B. die Annahme gemacht wurde, daß die ε-Phase zum Beginn des Temperns die exakte Zusammensetzung $Fe_3N_{1,000}$ und die γ'-Phase $Fe_4N_{1,000}$ hat. Systematische Untersuchungen könnten jedoch genauere Aussagen über die Lage der Grenze γ'+ε/ε liefern.

Trotzdem ist das Ausscheidungsmodell (Modell a) für das Auftreten der γ'-Phase während des Hochtemperaturneutronenbeugungsexperimentes in Abschnitt 4.3.2 bestätigt. Reversible Ordnungs-Unordnungs-Phänomene konnten bei ε-Fe_3N nur deshalb untersucht werden, weil die Ausscheidung von γ'-Fe_4N langsam im Vergleich zum Einstellen der Ordnung von N in der ε-Phase verläuft. Da die Reflexe der ε-Phase während des Ausscheidungsvorgangs scharf bleiben, ist anzunehmen, daß die Diffusion von N im ε-Eisennitrid ebenfalls schnell im Vergleich zur Ausscheidung stattfindet. Daß γ'-Fe_4N im Ausgangsmaterial gefunden wurde, hängt damit zusammen, daß die Herstellung des Nitrids bei 790 K im Einphasengebiet der ε-Phase stattfindet und das Material danach mit 30 K/h abgekühlt wird. Die Grenze γ'+ε/ε befindet sich für die Zusammensetzung ε-Fe_3N bei ca. 770 K [118], so daß unterhalb dieser Temperatur die Ausscheidung stattfinden kann. Ein zusätzlich bei 520 K durchgeführter Temperversuch ergibt nach 30 d keine signifikante Bildung von γ'-Fe_4N, so daß letztendlich ein Temperaturfenster von ca. 570 - 770 K für den Ablauf dieses Vorgangs verbleibt.

Ein Abschrecken des ε-Nitrids kann die Ausscheidung von γ'-Fe_4N verhindern. So kann auch ein ε-Fe_4N erhalten werden [119], welches sich jedoch beim Tempern nach komplizierteren Mechanismen [119-122] zersetzt. Das Auftreten von γ'-Ausscheidungen in stickstoffarmen ε-Bereichen von Verbindungsschichten auf nitriertem Stahl wurde bereits von *Schröter* [123] als Funktion vom Abkühlverfahren metallographisch analysiert.

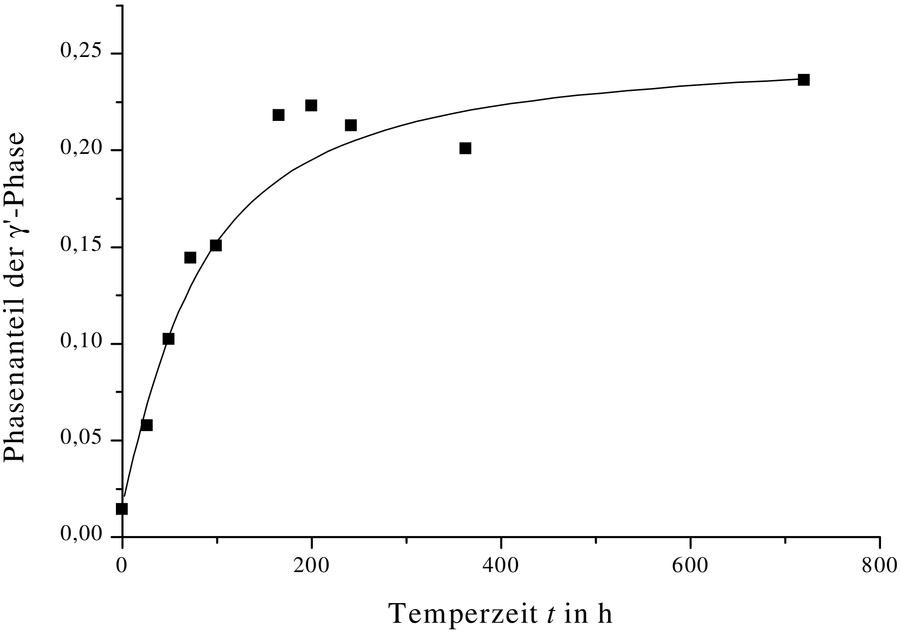


Abbildung 4.10 Auftragung des Phasenanteil der γ'-Phase (bezogen auf Fe) als Funktion der Temperzeit (vgl. Tabelle 4.7): Meßpunkte und Trendkurve.

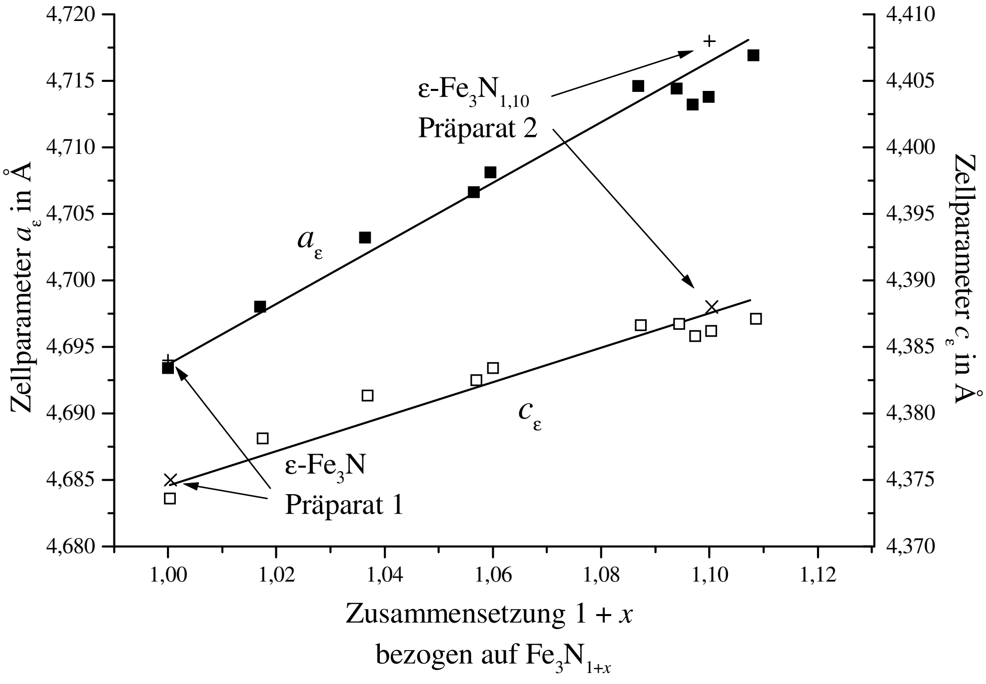


Abbildung 4.11 Getempertes Präparat 8 - Fe_3N (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54): Auftragung der Zellparameter a_ε und c_ε gegen die aus dem Phasenanteil α berechnete Zusammensetzung (vgl. Tabelle 4.7). Zusätzlich sind die Werte für die Präparate 1 und 2 (Fe_3N und $Fe_3N_{1,10}$, vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) aufgeführt.

4.5 Untersuchungen mit spinpolarisierten Neutronen an ε-Fe_3N

Die in Abschnitt 4.3.2 (Seite 55) dargelegten Hochtemperaturneutronenbeugungsuntersuchungen mit unpolarisierten Neutronen an ε-Fe_3N bestätigen die kollinear ferromagnetische Spinstruktur mit einer Anordnung der magnetischen Momente senkrecht zur hexagonalen c-Achse. Wie aber bereits erwähnt, können durch die Koinzidenz magnetischer und nuklearer Reflexe die jeweiligen Anteile bei den „konventionellen“ Beugungsmessungen nicht direkt separiert werden.

Beugungsuntersuchungen an einer magnetisierten Probe mit einem Streuvektor senkrecht zum Magnetfeld **B** sowie parallel zu **B** polarisierten Neutronen können zur Bestimmung separater nuklearer und magnetischer Strukturfaktoren herangezogen werden. Das Magnetfeld wirkt primär auf die Vektorsumme der magnetischen Momente der Atome und richtet diese parallel zu **B** aus. Die relative Orientierung der magnetischen Momente untereinander bleibt erhalten, während die Information über die Richtung der Vektorsumme verloren geht.

Die Grundlagen der Intensitätsrechnung für die Untersuchungen mit spinpolarisierten Neutronen sind in Abschnitt 10.2 (Seite 208) aufgeführt.

4.5.1 Durchführung der Messung

Am Dreiachsspektrometer E1 (HMI, Berlin) (Abschnitt 2.6.1, Seite 13) wurden polarisierte Neutronen mittels Bragg-Reflexion an einem $AlCu_2Mn$-Monochromator erzeugt. Anhand einer Eichmessung mit einer Al_2O_3-Probe wurde eine Wellenlänge von 2,486 Å ermittelt.

In den Probentank wurde dann ein supraleitender Kryomagnet VM3 eingebaut, der mit 4,5 T parallel zu den Monochromatorkristallen und den Führungsfeldern magnetisiert wurde. Eine Testmessung ohne Probe zeigte, daß bei dem Meßaufbau keine durch die Probenumgebung verursachten Reflexe auftraten.

Zuerst wurde für den Meßaufbau ohne Probe die Strahlführung mittels Cd-Blenden, Führungsfelder sowie Flippereinstellungen optimiert. Dabei wurde - bei eingeschaltetem Magnetfeld - ein „Flipping Ratio“ von $R = 30$ erreicht.

Präparat 1 - ε-Fe_3N (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) wurde in eine eigens konstruierte, flache Küvette zwischen zwei dünnen Vanadiumblechen eingebracht (Maße: $20 \times 20 \times 1$ mm^3). Der

Aluminiumrahmen wurde mit einer Neutronen absorbierenden Gd$_2$O$_3$-Paste beschichtet. Während der Messung wurde die Probe auf 1,5 K gekühlt.

Der Einbau der Probe verursacht - bei sonst unveränderter Meßkonfiguration - auch bei Nachoptimierung der Flipperströme eine Abfall des „Flipping Ratio“ von R = 30 auf 1,4.

Für die eigentliche Messung der Bragg-Intensitäten des ε-Fe$_3$N-Pulvers wurde der Analysatorkristall entfernt und der Analysatorkreis „geradegestellt“. Bei der gegebenen Wellenlänge und einem maximal zugänglichen Beugungswinkel von ca. 110° waren die Reflexe (100), (101), (110), (002), (111), (200), (102), (201) und (112) meßbar. Wegen zu geringer Intensität wurden die Reflexe (200) und (102) nicht detailliert gemessen. Bei allen anderen Reflexen wurden die Profile mittels gekoppelter θ-2θ-Scans aufgenommen: Bei der Bewegung des Detektor wurde die flache Probe derart nachgeführt, daß ihre Ebene Winkelhalbierende zwischen einfallendem Strahl und Detektor bildete. Jeder Meßpunkt wurde in „Flipper-On“- und „Flipper-Off“-Einstellung gemessen. Die Profile von vier ausgewählten Reflexe sind in Abbildung 4.12 dargestellt.

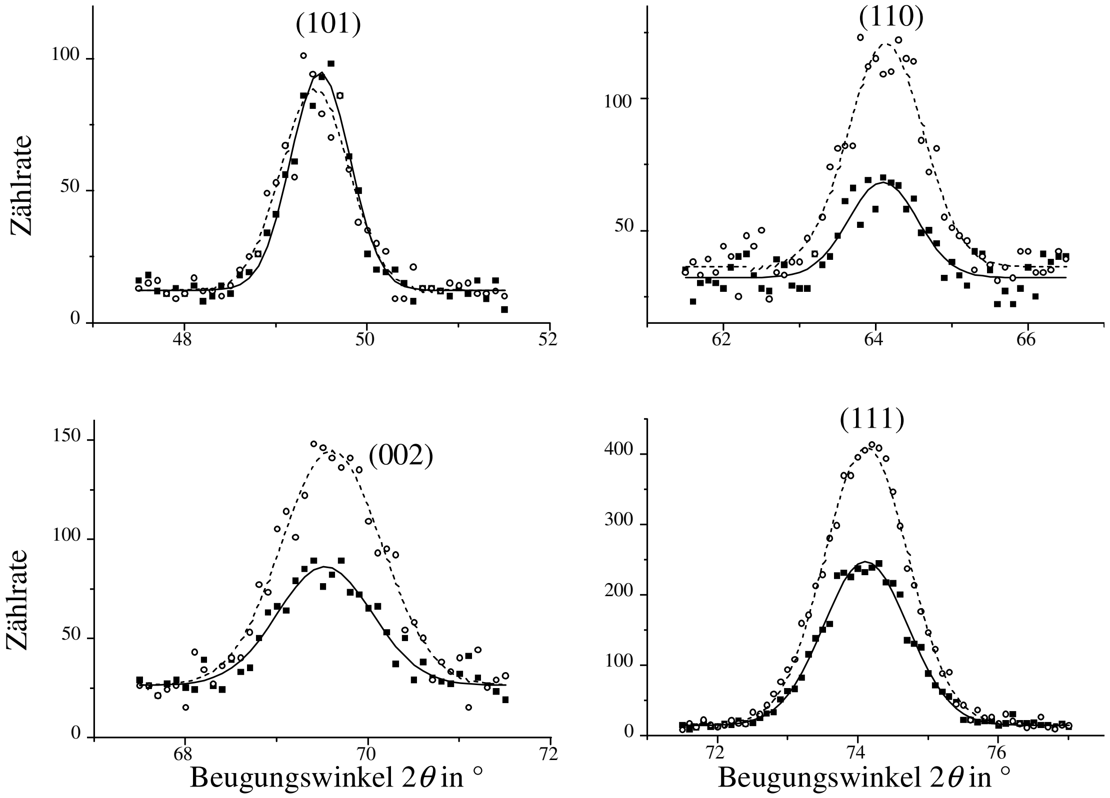


Abbildung 4.12 Gemessene Profile der Reflexe (101), (110), (002) und (111); **o**: „Flipper on“; ■: „Flipper off“. Die Meßpunkte wurden mit Gaußkurven und konstantem Untergrund gefittet: ···········: „Flipper on“; ———: „Flipper off“.

4.5.2 Auswertung und Ergebnisse

Die Auswertbarkeit der Messungen wurde wegen der bei der Transmissionsmessung festgestellten starken Depolarisation der Neutronen durch die Probe erheblich beeinträchtigt. Magnetometermessungen (vgl. Abschnitt 4.3.1) zeigten, daß ε-Fe_3N bei dem hier angelegtem Feld von 4,5 T bereits gesättigt sein sollte. Das ist notwendige Bedingung dafür, daß polarisierte Neutronen die Probe ohne Depolarisierung durchqueren können. Ein weiterer wichtiger Faktor für die Depolarisation sind jedoch Magnetfeldgradienten an Korngrenzen [124]. Daher kann die Konsistenz des Pulvers mit einer Partikelgröße von ca. 3 - 5 µm Durchmesser sowie die bei der Nitrierung des Pulvers hinzukommende Porösität [96, 125] Grund für die starke Depolarisation sein.

Trotz des von 1 nur wenig verschiedenen „Flipping-Ratios“ wurden für einige Reflexe signifkante Intensitätsunterschiede für die beiden Flippereinstellungen gemessen. Das ist bei den Fundamentalreflexen der *hcp*-Anordnung von Fe der Fall, für die auch nach dem aus „konventionellen“ Neutronenbeugungsuntersuchungen abgeleiteten Modell für die Spinstruktur ein nennenswerter magnetischer Anteil resultieren sollte.

Die Reflexintensitäten für beide Flippereinstellungen wurden durch Anpassung der Reflexprofile mit einer Gaußfunktion unter Einbeziehung eines konstanten Untergrundes ermittelt. Der Wert $R'(hkl)$ ist dann der Quotient der beiden Intensitäten:

Gl. 4.3 $$R'_{\mathrm{exp}}(hkl) = \frac{I_{\mathrm{on}}}{I_{\mathrm{off}}}$$

Intensitätsverhältnisse für ein Experiment mit ideal polarisierten Neutronen ohne Depolarisation durch die Probe, $R'_{\mathrm{ideal}}(hkl)$,

Gl. 4.4 $$R'_{\mathrm{ideal}}(hkl) = \frac{(F_{\mathrm{n}} + F_{\mathrm{m}})^2}{(F_{\mathrm{n}} - F_{\mathrm{m}})^2}$$

erhält man aus dem in Tabelle 4.2 (Seite 51) angegebenen Strukturmodell. Dabei ist zu berücksichtigen, daß durch die Magnetisierung die magnetischen Momente für jeden Reflex senkrecht auf dem Streuvektor stehen.

Als geeigneter „Standard“ erweist sich der Reflex (101), für den bei sphärischer Magnetisierungsdichte um die magnetischen Eisenatome herum der magnetische Strukturfaktor exakt *Null* ist. Das geht aus einer speziellen Auslöschungsbedingung für die 6g-Lage von Fe in $P6_322$ [90] hervor.

Ein Vergleich von $R'_{\text{exp}}(hkl)$ mit $R'_{\text{ideal}}(hkl)$ ergibt, daß die Werte $R'_{\text{exp}}(hkl)$ deutlich näher bei 1 liegen. Das ist aufgrund der bei der Transmissionsmessung festgestellten sehr starken Depolarisation durch die Probe zu erwarten.

Die Ergebnisse erlauben deshalb keine sinnvolle Neuermittlung der F_m/F_n-Werte aus R'_{exp}, wie es Ziel des Experimentes war. Es soll hier aber immerhin gezeigt werden, daß die Werte R' kompatibel mit dem Kern- und Spinstrukturmodell sind. Dazu wird versucht, die gefundenen $R'_{\text{exp}}(hkl)$-Werte mit dem $R = 1{,}4$ aus dem Transmissionsexperiment und den $R'_{\text{ideal}}(hkl)$ in Zusammenhang zu bringen. Dabei wird vereinfachend angenommen, daß die Polarisatorkristalle und der Flipper ideal arbeiten. Der Abfall von R von 30 auf 1,4 bei Einbau der Probe sei nur von der Probe selbst verursacht. R läßt sich - wie in Abschnitt 10.2 (Seite 208) beschrieben - in die Polarisation P umrechnen. Diese fällt auf dem Weg durch ein depolarisierendes Medium exponentiell ab [126],

Gl. 4.5 $$P(x) = P(0) \cdot \exp(-\alpha \cdot x)\,,$$

wobei x die durch die Probe zurückgelegte Wegstrecke ist, die auf die Probendicke s_0 skaliert ist und von 0 bis 1 verläuft.

Wenn $\theta = 0$ (Transmissionsexperiment) ist, läuft $x = s/s_0$ von 0 bis 1. Zur Bestimmung der Parameter in Gl. 4.5 stehen die Randbedingungen $R(0) = 30$ und $R(1) = 1{,}4$ zur Verfügung ($P(0) = 0{,}94$ und $P(1) = 0{,}17$). Das ergibt $\alpha = 1{,}71$.

Bei einem gekoppelten Scan von Probe und Detektor ist die effektive Wegstrecke der Neutronen durch die Probe um $1/\cos\theta$ länger als s_0 (Abbildung 4.13). Das führt zu einer Modifizierung von Gl. 4.5:

Gl. 4.6 $$P(x) = P_0 \cdot \exp\left(-\alpha \cdot x/\cos\theta\right).$$

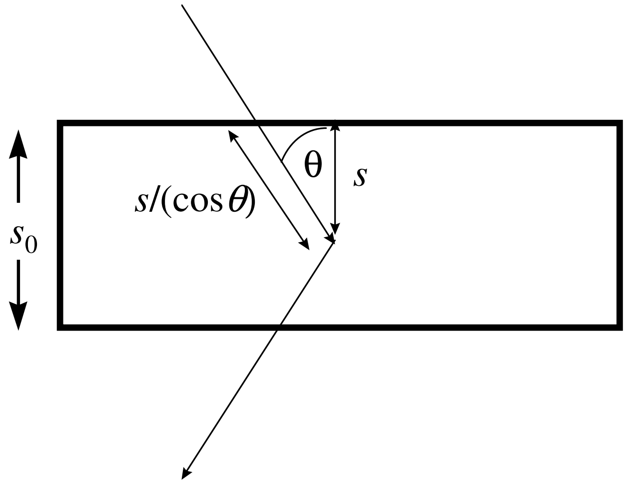


Abbildung 4.13 Darstellung der Geometrie von Probe und Strahlverlauf bei einem gekoppelten θ-2θ-Scan

Das R' gebeugter Strahlung in einer Tiefe x beträgt

Gl. 4.7 $$\mathrm{d}I_1 = k \cdot \left((1 + P(x))(F_n + F_m)^2 + (1 - P(x))(F_n - F_m)^2 \right) \mathrm{d}x$$

Gl. 4.8 $$\mathrm{d}I_2 = k \cdot \left((1 - P(x))(F_n + F_m)^2 + (1 + P(x))(F_n - F_m)^2 \right) \mathrm{d}x$$

Gl. 4.9 $$\mathrm{d}R'(x) = \frac{I_1}{I_2} = \frac{(1 + P(x))(F_n + F_m)^2 + (1 - P(x))(F_n - F_m)^2}{(1 - P(x))(F_n + F_m)^2 + (1 + P(x))(F_n - F_m)^2} \mathrm{d}x$$

Mit $a = F_\mathrm{m} / F_\mathrm{n}$ folgt

Gl. 4.10 $$\mathrm{d}R'(x) = \frac{1 + 2aP(x) + a^2}{1 - 2aP(x) + a^2} \mathrm{d}x$$

Wenn man nun über die Probendicke ($0 \le x \le 1$) integriert, erhält man einen Erwartungswert R'_soll,

Gl. 4.11 $$R'_{soll} = \int_0^1 R'(x)dx$$

In Tabelle 4.8 sind neben den experimentellen Werten für die Intensitätsverhältnisse $R'_\mathrm{exp}(hkl)$ die berechneten Werte von $R'_\mathrm{ideal}(hkl)$ und $R'_\mathrm{soll}(hkl)$ zusammengestellt.

Tabelle 4.8 Ergebnisse der Beugungsversuche mit polarisierten Neutronen (E1 (BENSC), Kryomagnet VM3) an ε-Fe_3N bei 1,5 K. Fett gedruckt sind die Resultate für die Fundamentalreflexe bezüglich Fe. Aufgeführt sind die Indizierung der Reflexe bezüglich einer H-Zelle, Beugungswinkel 2θ, experimentell beobachtetes Reflexintensitätsverhältnis R'_{exp}, Verhältnis der magnetischen und nuklearen Strukturfaktoren a, daraus berechnete ideale Reflexintensitätsverhältnisse R'_{ideal}, unter Abschätzung der Depolarisation erwartete Intensitätsverhältnisse R'_{soll} sowie die Quotienten $R'_{\mathrm{exp}}/R'_{\mathrm{soll}}$. Die dafür angegebenen Standardabweichungen ergeben sich allein aus denen von $R'_{\mathrm{exp}}(hkl)$.

(*hkl*)	2θ in °	R'_{exp}	$a = F_m/F_n$	R'_{ideal}	R'_{soll}	$R'_{\mathrm{exp}}/R'_{\mathrm{soll}}$
(100)	35,63	0,95(7)	-0,121	0,62	0,82	1,16(9)
(101)	49,47	1,05(7)	0	1	1	1,05(7)
(110)	**64,12**	**2,6(3)**	**1,35**	**45**	**3,15**	**0,8(1)**
(002)	**69,56**	**2,1(2)**	**0,65**	**22**	**2,77**	**0,8(1)**
(111)	**74,12**	**1,66(4)**	**0,41**	**5,8**	**1,93**	**0,86(2)**
(201)	85,10	0,99(7)	0	1	1	0,99(7)
(112)	**102,42**	**1,22(4)**	**0,17**	**1,95**	**1,26**	**0,97(3)**

4.5.3 Zusammenfassung

Die durchgeführten Beugungsuntersuchungen mit polarisierten Neutronen führten nicht zum gewünschten Ergebnis einer direkten Bestimmung der magnetischen Strukturfaktoren. Bereits beim Vergleich von Transmissionsexperimenten mit und ohne Probe zeigte sich eine sehr starke Depolarisation der Neutronen durch die Probe. Dadurch gleichen sich die Intensitätsverhältnisse R'_{exp} schnell an 1 an und der interessierende Effekt wird stark abgeschwächt. So werden hier sinnvolle quantitative Aussagen unmöglich.

Stattdessen wurden aus dem nuklearen und magnetischen Modell, welches aus den Beugungsuntersuchungen mit unpolarisierten Neutronen gewonnen wurde, die zu erwartenden Intensitätsverhältnisse berechnet. Diese wurden - unter näherungsweiser Einbeziehung der Depolarisation - mit den gemessenen verglichen. Die gefundenen Effekte sind konsistent mit der kollinear ferromagnetischen Spinstruktur, wobei sich der Verlauf der gemessenen Intensitätsverhältnisse halbquantitativ nachvollziehen läßt (vgl. Tabelle 4.8).

4.6 Struktur und Magnetismus von ε-Fe_3N_{1+x} und ε-$Fe_3(N_{0,80}C_{0,20})_{1,38}$

Die in diesem Abschnitt diskutierten Untersuchungen sollten die Erkenntnisse, die aus den Strukturuntersuchungen an ε-Fe_3N gewonnen wurden, auf den stickstoffreicheren Bereich der ε-Eisennitridphase ausweiten.

Sämtliche Neutronenbeugungsmessungen wurden am ROTAX (ISIS) durchgeführt. Die Daten wurden bei den Verfeinerungen empirisch bezüglich Absorption korrigiert. N- und C-Gehalte wurden jeweils entsprechend der quantitativ elementaranalytisch bestimmten Zusammensetzungen vorgegeben. Die N-Ordnung wurde entsprechend Abschnitt 3.8 (Seite 43) mit „Statischen Konzentrationswellen“ verfeinert.

4.6.1 Magnetometermessungen

Temperaturabhängige Magnetometermessungen wurden an den Präparaten 2, 3 und 5 - ε-$Fe_3N_{1,10}$, ε-$Fe_3N_{1,22}$ und ε-$Fe_3N_{1,33}$ (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) - durchgeführt. Für die Präparate 2 und 3 sind die aus den gemessenen Magnetisierungen berechneten magnetischen Momente mit den in nachfolgenden Kapiteln aus Rietveld-Analysen ermittelten Momenten aus Neutronenbeugungsmessungen aufgetragen (Abbildungen 4.14 und 4.15). Ebendort finden sich auch Auftragungen der reziproken magnetischen Suszeptibilität. Qualitativ entsprechen die temperaturabhängigen Tendenzen denen in Abbildung 4.3 (Seite 55), nur daß mit steigendem N-Gehalt das für 0 K extrapolierte magnetische Moment und die Curie-Temperatur T_C sinken.

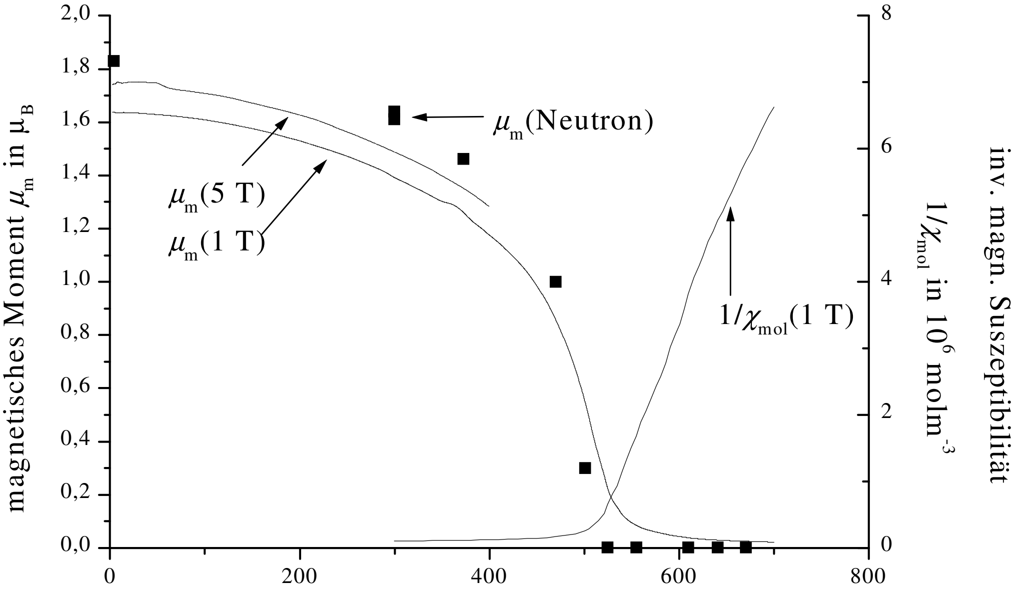


Abbildung 4.14 Magnetometermessungen (B = 1 bzw 5 T) von ε-$Fe_3N_{1,10}$: Magnetische Momente μ_m pro Fe-Atom sowie inverse magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur

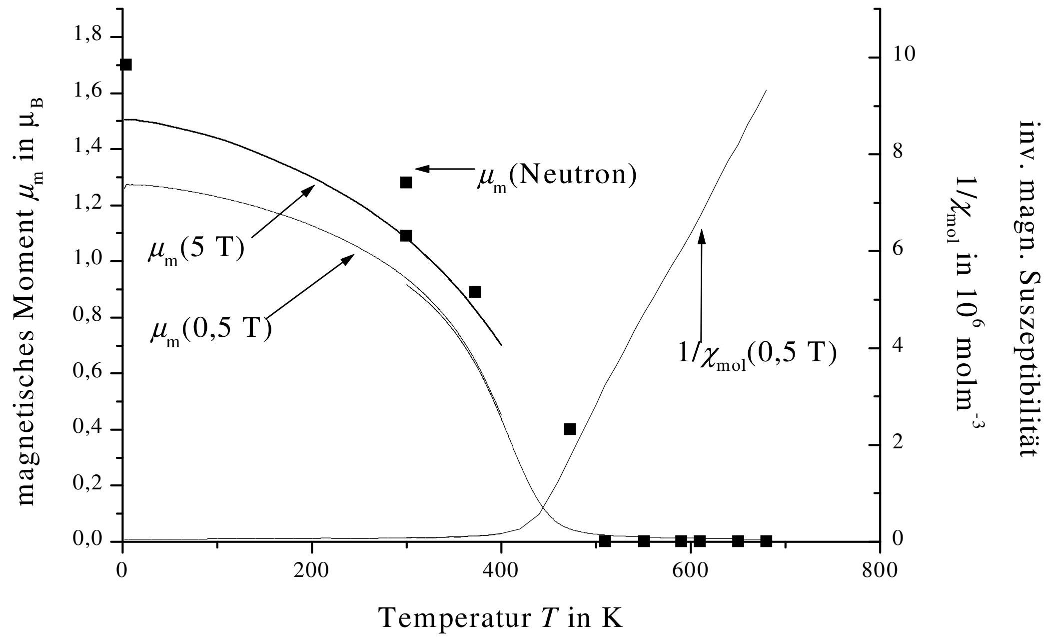


Abbildung 4.15 Magnetometermessungen (B = 0,5 bzw. 5 T) von ε-$Fe_3N_{1,22}$: Magnetische Momente μ_m pro Fe-Atom sowie inverse magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur. Die einzelnen Züge der μ_m(0,5 T)-Kurve entstammen unterschiedlichen Messungen.

In Tabelle 4.9 sind als Resultate der Magnetometermessungen die magnetischen Momente pro Fe-Atom für 0 K (extrapoliert) und Zimmertemperatur zusammengefaßt. Zum Vergleich sind die Resultate aus Neutronenbeugungsuntersuchungen der folgenden Abschnitte sowie der Daten von ε-Fe_3N aus Abschnitt 4.3 mit angegeben.

Tabelle 4.9 Magnetische Momente bei 0 K (extrapoliert) bzw. 4,2 K und Zimmertemperatur (ZT) von ε-Eisennitriden aus Magnetometermessungen (SQUID) und Neutronenbeugung (vgl. Abschnitte 4.3.2, 4.6.2 und 4.6.4 sowie angegebene Literatur) verschiedener Präparate (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) als Funktion des N-Gehaltes. Die Curie-Temperaturen wurden aus den Magnetometerdaten ermittelt.

	Magnetische Momente μ_m in μ_B				
Präparat	SQUID (0 K)	Neutron (4,2 K)	SQUID (ZT)	Neutron (ZT)	T_C in K
1 - ε-Fe_3N	2,00	2,19 [108]	1,79	1,99 [108]/2,06	575
2 - ε-$Fe_3N_{1,10}$	1,75	1,83	1,49	1,61/1,64	500
3 - ε-$Fe_3N_{1,22}$	1,51	1,70	1,08	1,08/1,28	420
4 - ε-$Fe_3N_{1,30}$	--	1,30	--	0,41	--
5 - ε-$Fe_3N_{1,33}$	1,22	--	--	0	≈ 300
6 - ε-$Fe_3N_{1,39}$	--	--	--	0	--

4.6.2 *Neutronenbeugung an ε-Fe_3N_{1+x} bei 4,2 K und Zimmertemperatur*

Neutronenbeugungsmessungen an ε-Fe_3N_{1+x} ($x = 0{,}10$, 0,22, 0,30, 0,33, 0,39) bei 4,2 K und Zimmertemperatur sollten Aufschluß über die Entwicklung der N-Ordnung und der magnetischen Momente als Funktion der Zusammensetzung geben. Bei gegebenem Präparat ist entsprechend der in Abschnitt 4.1 (Seite 47) dargelegten Ausführungen zwischen Zimmertemperatur und 4,2 K keine Änderung bezüglich der N-Ordnung zu erwarten. Es ist daher vorteilhaft, die Kernstruktur anhand der bei Zimmertemperatur gemessenen Daten zu analysieren, da bei Messungen bei 4,2 K die Vanadiumschilde des Kryostaten im Vergleich zu bei Zimmertemperatur durchgeführten Messungen einen deutlich erhöhten Untergrund verursachen. Das wirkt sich speziell bei der Detektion schwacher Überstrukturreflexe ungünstig aus.

Dagegen nehmen die magnetischen Momente von Zimmertemperatur nach 4,2 K - wie bereits in Abschnitt 4.6.1 (Seite 74) durch Magnetometermessungen nachgewiesen - mehr oder weniger stark zu. Diese Zunahme ist hauptsächlich vom Wert der Curie-Temperatur abhängig. Dieses sollte sich dementsprechend aus den Neutronenbeugungsdaten ergeben.

Abbildung 4.16a-e zeigt die bei Zimmertemperatur aufgenommenen Beugungsbilder der Nitride. Der Bereich der Überstrukturreflexe (101) und (100)/(001) sowie der Bereich (100)/(001) allein werden bei Bedarf vergrößert dargestellt.

Die Beugungsbilder ähneln denen des ε-Fe_3N (Abschnitt 4.3, Seite 55). Dabei lassen sich einige Trends erkennen:

- Die Reflexe der Klasse (101) sind durchweg sichtbar und die stärksten Überstrukturreflexe. Reflexe der Klasse (100) deuten entsprechend Abschnitt 3.5 (Seite 34) das zusätzliche Vorliegen einer n_{K+}-Ordnung wie in ε-Fe_3N an. Mit zunehmendem N-Gehalt nehmen die relativen Intensitäten der Reflexklasse (100) deutlich ab und verschwinden für ε-$Fe_3N_{1,39}$ nahezu.
- Die scheinbar kontinuierliche Entwicklung der N-Ordnung wird nur durch die Beugungsbilder des ε-$Fe_3N_{1,22}$ durchbrochen: Neben den Überstrukturreflexen der Klasse (100) wird bei der Zimmertemperaturmessung ein zusätzlicher Reflex (001) sichtbar.

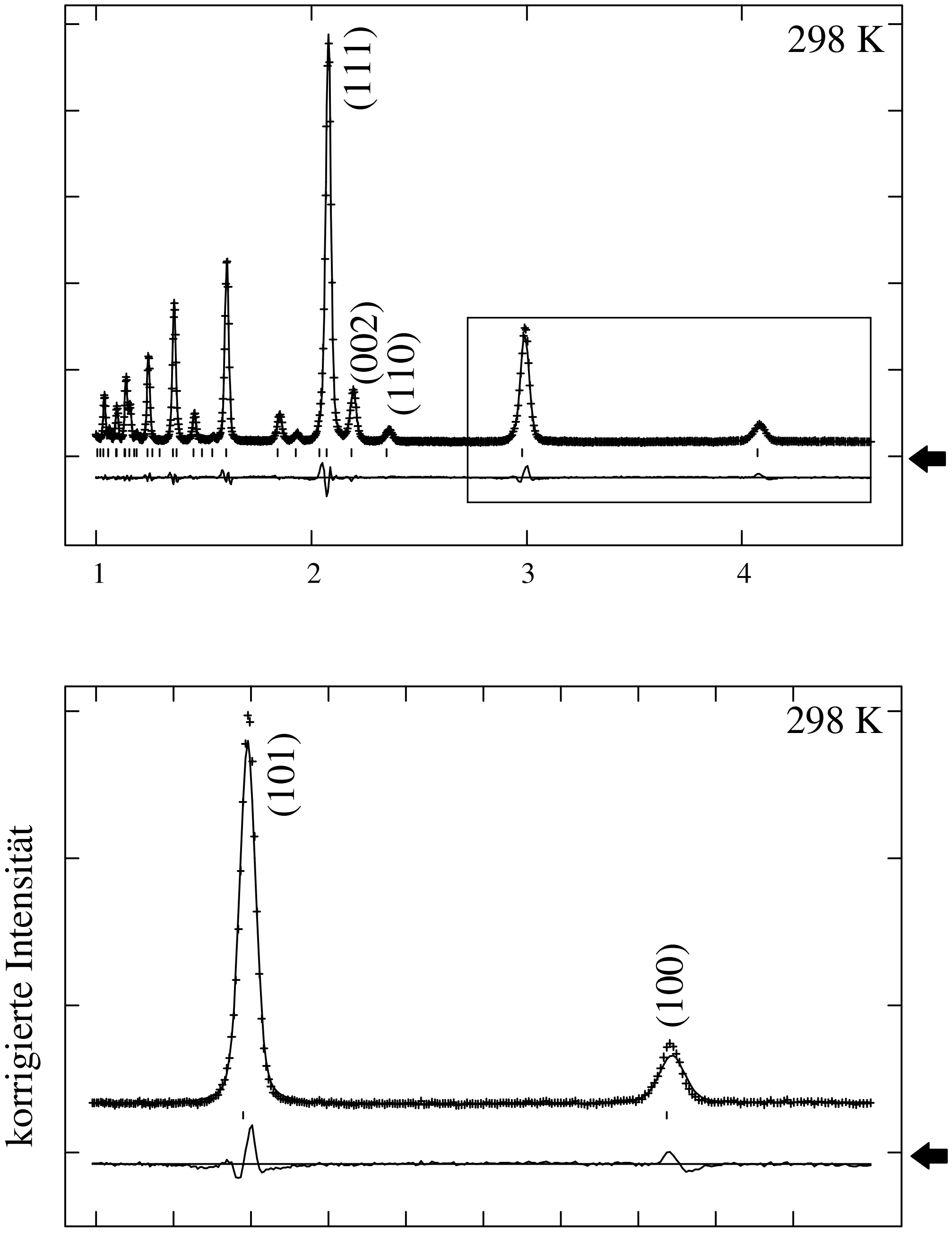


Abbildung 4.16a Rietveld-Anpassungen von Neutronenbeugungsdaten (Vorwärtstreuung) von Präparat 2 - ε-$Fe_3N_{1,10}$ (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) bei Zimmertemperatur.

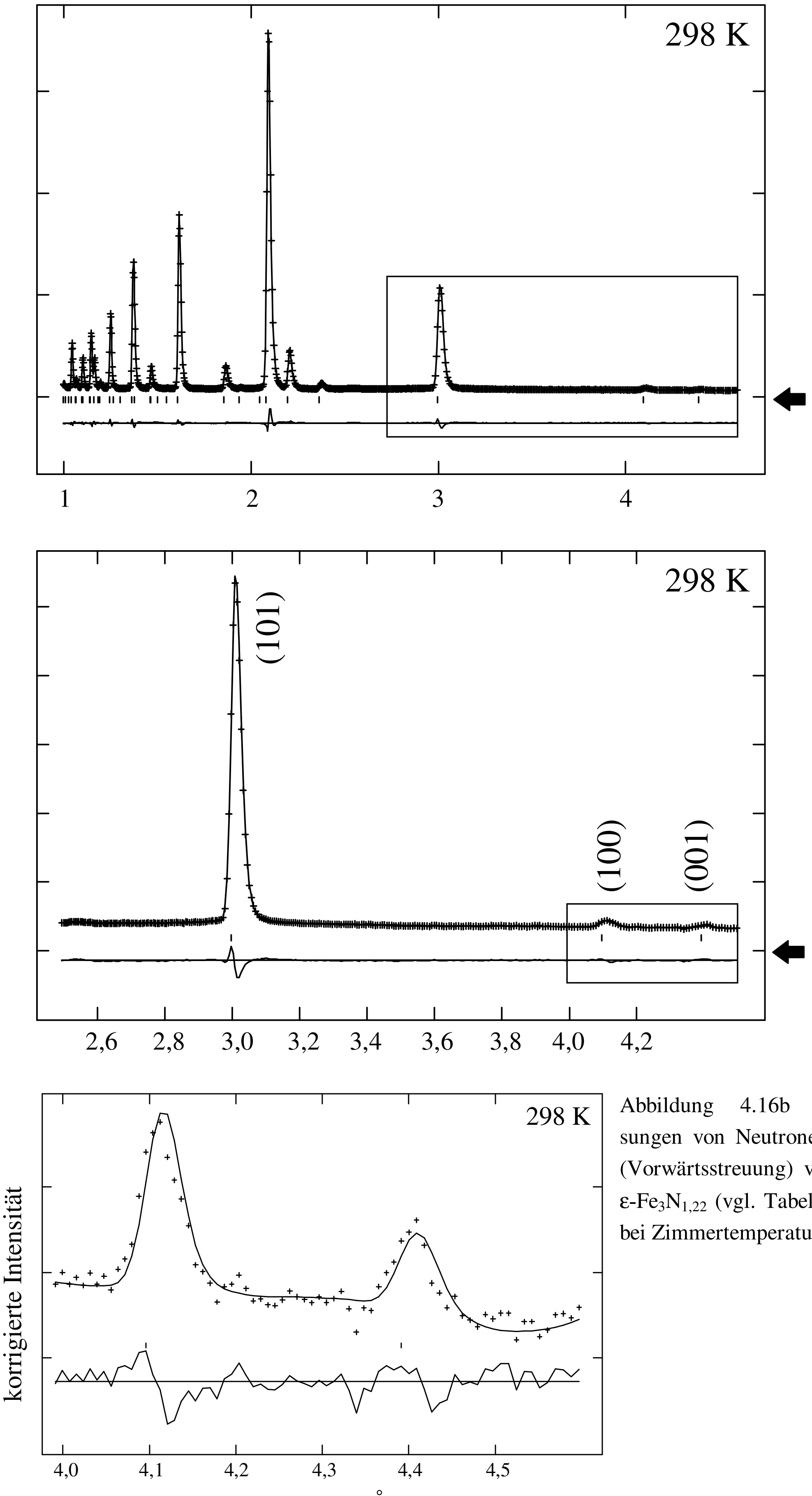


Abbildung 4.16b Rietveld-Anpassungen von Neutronenbeugungsdaten (Vorwärtsstreuung) von Präparat 3 - ε-$Fe_3N_{1,22}$ (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) bei Zimmertemperatur.

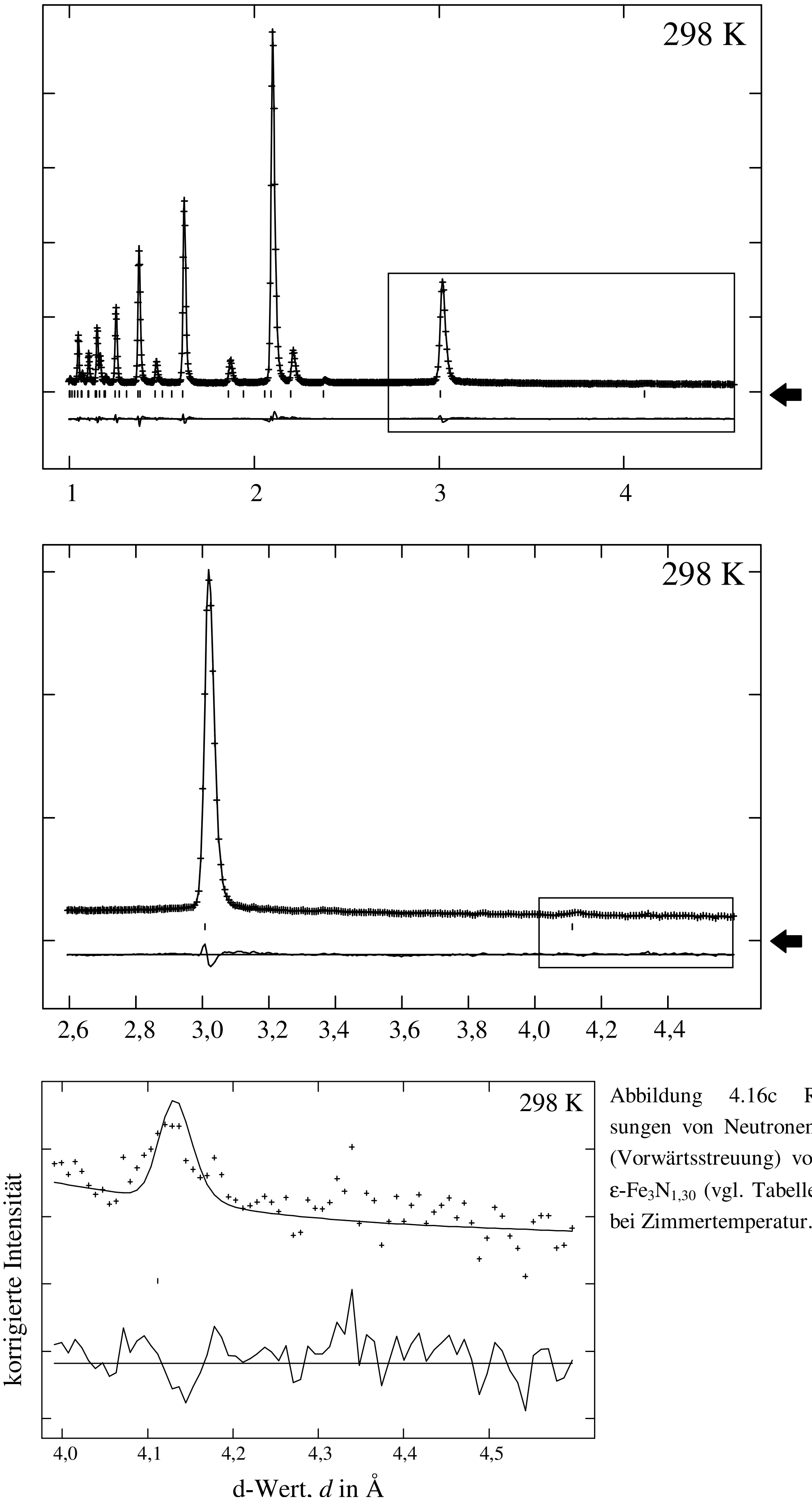


Abbildung 4.16c Rietveld-Anpassungen von Neutronenbeugungsdaten (Vorwärtsstreuung) von Präparat 4 - ε-$Fe_3N_{1,30}$ (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) bei Zimmertemperatur.

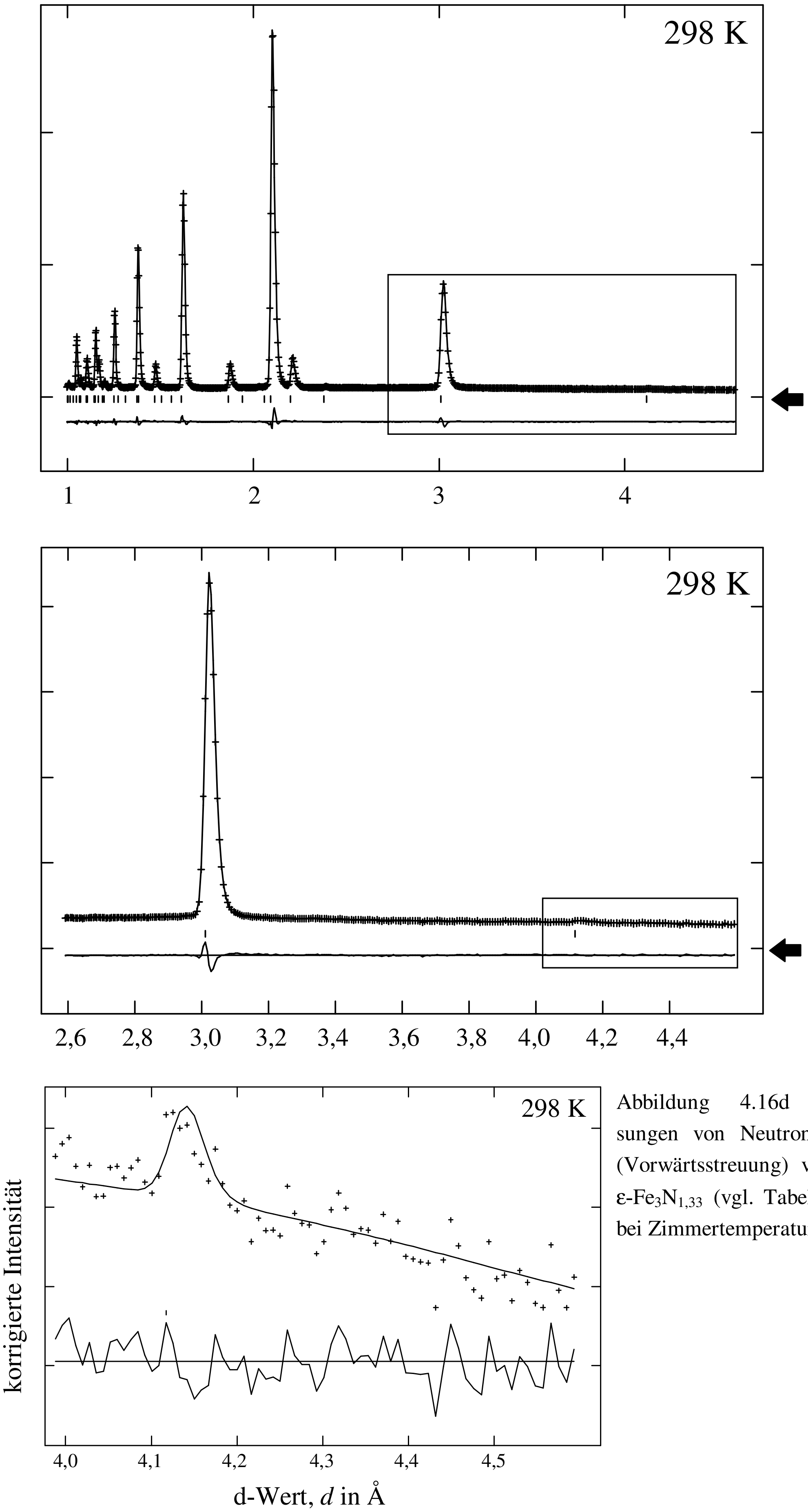


Abbildung 4.16d Rietveld-Anpassungen von Neutronenbeugungsdaten (Vorwärtsstreuung) von Präparat 5 - ε-$Fe_3N_{1,33}$ (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) bei Zimmertemperatur.

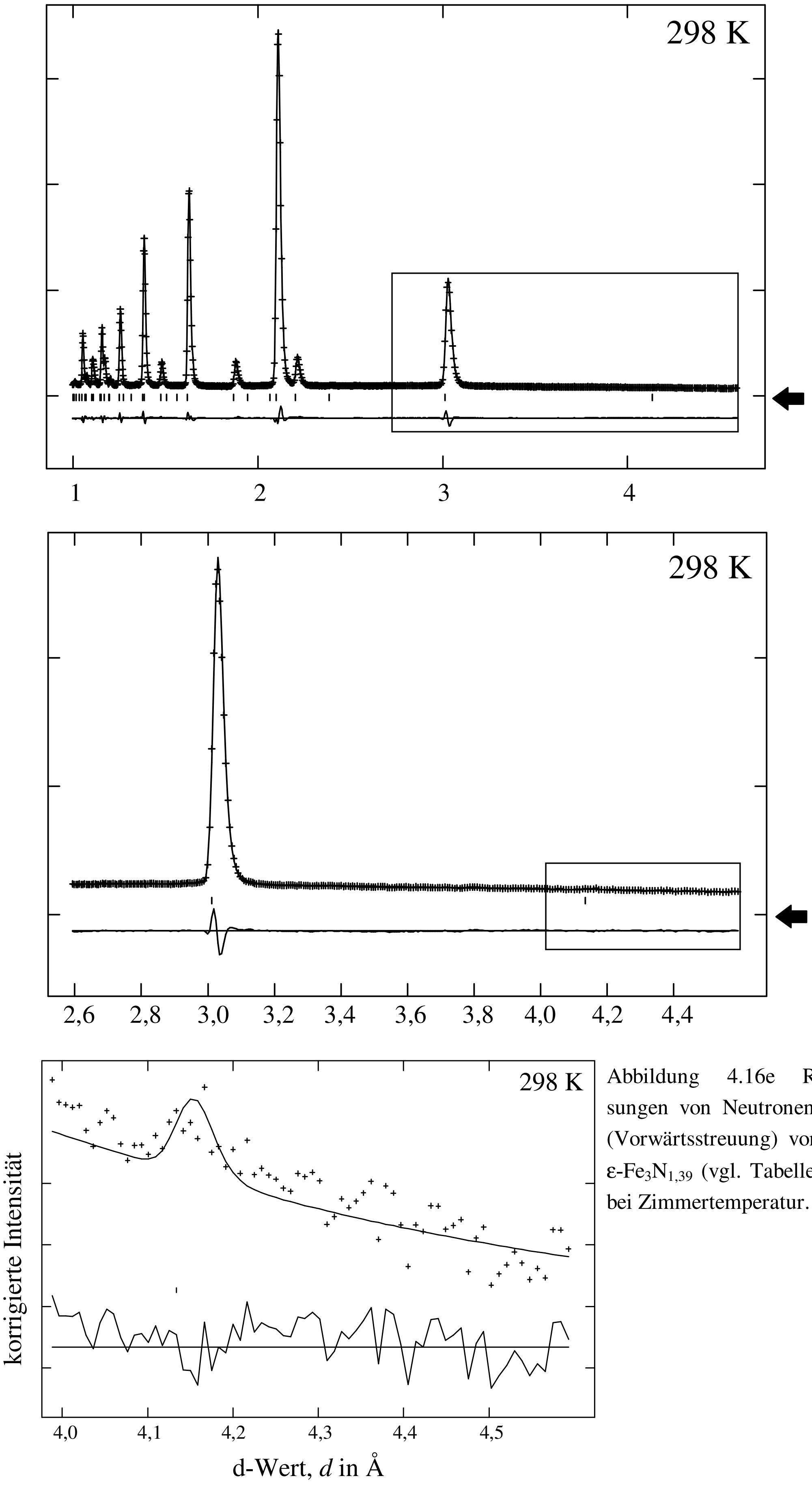


Abbildung 4.16e Rietveld-Anpassungen von Neutronenbeugungsdaten (Vorwärtsstreuung) von Präparat 6 - ε-$Fe_3N_{1,39}$ (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) bei Zimmertemperatur.

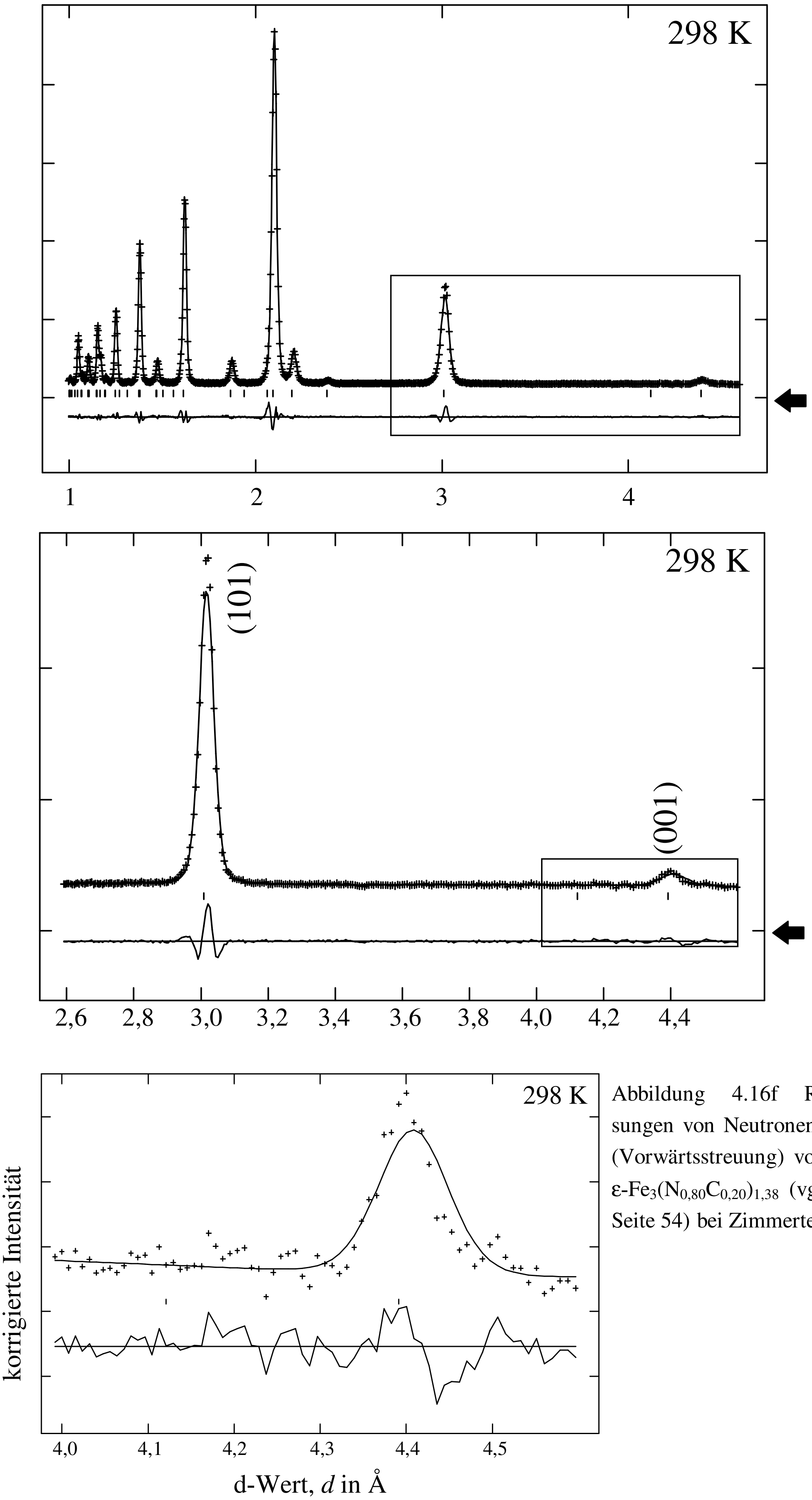


Abbildung 4.16f Rietveld-Anpassungen von Neutronenbeugungsdaten (Vorwärtsstreuung) von Präparat 7 - ε-$Fe_3(N_{0,80}C_{0,20})_{1,38}$ (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) bei Zimmertemperatur.

Für die Rietveld-Verfeinerungen wurde als Spinstruktur das für Fe_3N gefundene $\mu_m \perp \mathbf{c}$-Modell vorgegeben. Magnetische Momente wurden für alle 4,2 K-Messungen sowie bei Zimmertemperaturmessungen für $x \leq 0{,}30$ verfeinert.

Die größtenteils kontinuierliche Entwicklung der Beugungsbilder mit steigendem N-Gehalt ausgehend von dem des ε-Fe_3N führte zur Wahl der Raumgruppe $P6_322$ für die Strukturverfeinerungen. Der N-Gehalt $y = (1+x)/3$ wurde entsprechend der in Tabelle 4.3 (Seite 54) dargelegten Ergebnisse quantitativer Elementaranalysen vorgegeben. Mit Hilfe des in Abschnitt 3.8 (Seite 43) und speziell Tabelle 3.9 (Seite 44) vorgestellten Verfahrens wurden mittels Rietveld-Verfeinerung die Ordnungsparameter η_{K-} und η_{K+} bestimmt. Bis zu einem N-Gehalt von $Fe_3N_{1,30}$ wurde der Lageparameter x_{Fe} verfeinert, darüber wurde er am Idealwert $x_{Fe} = 1/3$ fixiert.

In einigen Fällen wurden für die Auswertung der 4,2 K-Daten die Werte von η_{K+} und x_{Fe} bei den für Zimmertemperatur verfeinerten Werten festgehalten. Das war nötig, da für diese Messungen die Reflexe der Klasse (100), die die Informationen über genannte Parameter enthalten, bereits sehr intensitätsschwach sind und, wie oben erwähnt, die Kryostatmessungen relativ zu den entsprechenden Zimmertemperaturmessungen ein schlechteres Signal/Untergrund-Verhältnis aufweisen.

Um bei ε-$Fe_3N_{1,22}$ das Auftreten eines zusätzlichen Reflexes (001) zu berücksichtigen, wurden die Oktaederplätze ausgehend von der Situation der Raumgruppe $P6_322$ unter Symmetriereduktion aufgespalten, wodurch die Raumgruppe P312 resultiert. Alle weiteren Symmetrievorgaben der Raumgruppe $P6_322$ wurden beibehalten. Darauf wurde entsprechend Tabelle 3.9 (Seite 44) eine $n_{\Gamma-}$-SCW über die bei $P6_322$-Symmetrie zulässigen n_{K+}- und n_{K-}-SCW „gelegt“.

Die Tabellen 4.10 - 4.12 (folgende Seiten) enthalten die relevanten Details zu Datensammlung und Rietveld-Verfeinerung sowie die angepaßten Strukturparameter, wie sie für Zimmertemperatur und 4,2 K resultieren.

Tabelle 4.10 Details und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der bei Zimmertemperatur aufgenommen Neutronenbeugungsdaten (ROTAX (ISIS)) von ε-Fe$_3$N$_{1+x}$ und ε-Fe$_3$(N$_{0,80}$C$_{0,20}$)$_{1,38}$ (vgl. Tabelle 4.12 für Daten bei 4,2 K). Strukturmodelle vgl. Tabellen 3.9 und 3.10 (Seite 44).

Präparat (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54)	2 - ε-Fe$_3$N$_{1,10}$	3 - ε-Fe$_3$N$_{1,22}$	4 - ε-Fe$_3$N$_{1,30}$	7 - ε-Fe$_3$(N$_{0,80}$C$_{0,20}$)$_{1,38}$
min. d-Wert, $d_{\min}$ in Å	0,75/0,30	0,68/0,30	0,77/0,30	0,75/0,30
Detektorwinkel in °	29/149	45/122	45/145	29/149
Profilparameter	5/3	6/3	4/3	3/3
Untergrundparameter	6/7	12/8	8/8	12/8
Zellparameter a_ε in Å	4,7160(1)	4,7416(1)	4,7615(1)	4,7743(1)
c_ε in Å	4,3859(1)	4,4008(1)	4,4124(1)	4,4063(1)
Raumgruppe	P6$_3$22	P6$_3$22	P6$_3$22	P$\bar{3}$1m
Lageparameter x_{Fe}	0,3284(2)	0,3320(5)	0,3319(6)	1/3(-)
z_{Fe}				0,25(-)
magn. Moment μ_{m} in μ_{B}	1,61(4)	1,08(4)	0,41(9)	0,71(6)
100·u(Fe) in Å^2	0,76(1)	0,72(1)	0,76(1)	0,74(1)
100·u(N) in Å^2	0,74(2)	0,64(2)	0,70(2)	0,76(2)
Ordnungsparameter $\eta_{\mathrm{K-}}$	0,565(3)	0,536(3)	0,532(3)	0,582(3)
Ordnungsparameter $\eta_{\mathrm{K+}}$	0,232(3)	0,077(4)	0,059(6)	0(-)
Ordnungsparameter $\eta_{\Gamma-}$	0(-)	0(-)	0(-)	0,09(-)
Besetzungsparameter der Wyckoff-Lagen durch N bzw. (N+C)	ρ(2b) = 0,135(3) ρ(2c) = 0,972(3) ρ(2d) = -0,006(3)	ρ(2b) = 0,330(5) ρ(2c) = 0,909(4) ρ(2d) = -0,018(4)	ρ(2b) = 0,374(6) ρ(2c) = 0,924(4) ρ(2d) = 0,002(4)	ρ(1a) = 0,952(-) ρ(1b) = -0,032(-) ρ(2c) = 0,079(-) ρ(2d) = 0,841(-)
wR$_{\mathrm{P}}$	4,5/5,2	3,6/5,4	3,9/5,4	4,4/5,4
R$_{\mathrm{B}}$(F^2)	2,8/3,3	2,6/3,4	3,0/3,1	1,7/2,8

In Übereinstimmung mit den in Abschnitt 4.6.1 (Seite 74) dargelegten Ergebnissen von Magnetometermessungen nehmen die magnetischen Momente mit zunehmender Temperatur und zunehmendem N-Gehalt ab. In Tabelle 4.9 (Seite 75) werden die bei den Neutronenbeugungsuntersuchungen gefundenen Momente mit denen aus Magnetometermessungen verglichen. Wie bereits in Abschnitt 4.3.2 (Seite 55) gezeigt, resultieren aus den Rietveld-Verfeinerungen gegenüber den Magnetometermessungen leicht höhere Momente. Das ist wieder im Lichte der in Abschnitt 4.3.2 dargelegten Fehlerquellen zu sehen, so daß auch hier die Übereinstimmung als zufriedenstellend anzusehen ist.

Tabelle 4.11 Details und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der bei Zimmertemperatur aufgenommen Neutronenbeugungsdaten (ROTAX (ISIS)) von ε-Fe_3N_{1+x} für Datensätze und Auswertestrategien ohne Entsprechungen in Tabelle 4.12. Strukturmodelle vgl. Tabelle 3.9 (Seite 44).

Präparat (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54)	3 - ε-$Fe_3N_{1,22}$	5 - ε-$Fe_3N_{1,33}$	6 - ε-$Fe_3N_{1,39}$
min. d-Wert, $d_{\min}$ in Å	0,68/0,30	0,50/0,30	0,50/0,30
Detektorwinkel in °	45/122	45/145	45/145
Profilparameter	6/3	6/3	6/3
Untergrundparameter	12/8	14/12	8/8
Zellparameter a_ε in Å	4,7416(1)	4,7715(1)	4,7855(1)
c_ε in Å	4,4008(1)	4,4150(1)	4,4171(1)
Raumgruppe	P312	$P6_322$	$P6_322$
Lageparameter x_{Fe}	0,3320(5)	1/3(-)	1/3(-)
magn. Moment μ_m in μ_B	1,09(4)	0(-)	0(-)
$100 \cdot u$(Fe) in $Å^2$	0,72(1)	0,70(1)	0,65(1)
$100 \cdot u$(N) in $Å^2$	0,64(2)	0,61(2)	0,58(2)
Ordnungsparameter η_{K-}	0,535(3)	0,535(3)	0,543(3)
Ordnungsparameter η_{K+}	0,077(4)	0,035(8)	0,034(8)
Ordnungsparameter $\eta_{\Gamma-}$	0,035(-)	0(-)	0(-)
Besetzungsparameter der Wyckoff-Lagen durch N bzw. (N+C)	ρ(P312) = ρ($P6_322$) ± 0,035*	ρ(2b) = 0,408(8) ρ(2c) = 0,924(5) ρ(2d) = -0,002(5)	ρ(2b) = 0,430(10) ρ(2c) = 0,950(6) ρ(2d) = 0,010(6)
wR_P	3,6/5,4	4,0/5,4	4,5/5,6
$R_B(F^2)$	2,6/3,4	5,0/10,7	5,5/9,1

* Durchzuführen für jede der Lagen 2c, 2d und 2b der $P6_322$-Symmetrie (Tabelle 4.10) unter der Annahme, daß φ und ψ die Werte einer $P6_322$-Symmetrie beibehalten. Für $z_N = 1/4$ ist zu addieren, für $z_N = 3/4$ ist zu subtrahieren.

Für ε-$Fe_3N_{1,10}$ bestätigen hier nicht detailliert dokumentierte Rietveldverfeinerungen unter Variierung der Richtung von μ_m die bereits bei ε-Fe_3N gefundene Vorzugsrichtung senkrecht zur hexagonalen c-Achse. Wegen der bei höheren N-Gehalten geringeren magnetischen Momente wurde ab der Zusammensetzung ε-$Fe_3N_{1,22}$ die Richtung nicht mehr überprüft, sondern analog der von ε-Fe_3N und ε-$Fe_3N_{1,10}$ vorgegeben.

Für ε-$Fe_3N_{1,22}$ sind Resultate von Verfeinerungen in den Raumgruppen $P6_322$ und P312 angegeben. Nur bei letzterer wird das Vorhandensein des Reflexes (001) berücksichtigt. Dessen Intensität wird bei freier Verfeinerung nur unzureichend angepaßt, obwohl (001) einziger sichtbarer Überstrukturreflex seiner Klasse ist. Das kann dadurch erklärt werden, daß auch Fundamentalreflexe der Klasse (001) (z. B. (111)) einen Beitrag von $\eta_{\Gamma-}$ enthalten. Deren Intensitäten errechnen sich entsprechend Gl. 3.11 (Seiten 36). In diesen sehr starken Reflexen ist somit sehr viel weniger Information über $\eta_{\Gamma-}$ enthalten als im Reflex (001). So kann ein

Tabelle 4.12 Details und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der bei 4,2 K aufgenommen Neutronenbeugungsdaten (ROTAX (ISIS), Cryofurnace) von ε-Fe_3N_{1+x} und $Fe_3(N_{0,80}C_{0,20})_{1,38}$. Strukturmodelle vgl. Tabellen 3.9 und 3.10 (Seite 44).

Präparat (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54)	2 - ε-$Fe_3N_{1,10}$	3 - ε-$Fe_3N_{1,22}$	4 - ε-$Fe_3N_{1,30}$	7 - ε-$Fe_3(N_{0,80}C_{0,20})_{1,38}$
min. d-Wert, $d_{\min}$ in Å	0,75/0,30	0,75/0,30	0,66/0,30	0,75/0,30
Detektorwinkel in °	29/149	29/145	45/145	29/149
Profilparameter	5/3	5/3	4/3	5/3
Untergrundparameter	6/7	8/8	8/8	8/6
Zellparameter a_ε in Å	4,7126(1)	4,7360(1)	4,7559(1)	4,7644(1)
c_ε in Å	4,3752(1)	4,3882(1)	4,4013(1)	4,3906(1)
Raumgruppe	P$6_3$22	P$6_3$22	P$6_3$22	P$\bar{3}$1m
Lageparameter x_{Fe}	0,3275(3)	0,3320(-)*	0,3319(-)*	1/3(-)
z_{Fe}				0,25(-)
magn. Moment μ_m in μ_B	1,83(4)	1,70(4)	1,30(5)	1,26(5)
100·u(Fe) in Å^2	0,36(1)	0,433(9)	0,369(8)	0,363(9)
100·u(N) in Å^2	0,48(2)	0,52(2)	0,44(1)	0,475(2)
Ordnungsparameter η_{K-}	0,558(3)	0,542(3)	0,529(3)	0,580(3)
Ordnungsparameter η_{K+}	0,220(4)	0,077(-)*	0,059(-)*	---
Ordnungsparameter $\eta_{\Gamma-}$	---	---	---	0,09(-)
Besetzungsparameter der Wyckoff-Lagen durch N bzw. (N+C)	ρ(2b) = 0,147(5) ρ(2c) = 0,960(5) ρ(2d) = -0,007(4)	ρ(2b) = 0,330(-) ρ(2c) = 0,915(-) ρ(2d) = -0,024(-)	ρ(2b) = 0,374(-) ρ(2c) = 0,921(-) ρ(2d) = 0,005(-)	ρ(1a) = 0,950(-) ρ(1b) = -0,030(-) ρ(2c) = 0,080(-) ρ(2d) = 0,840(-)
wR_P	2,0/4,1	2,1/3,4	1,8/4,0	1,6/4,5
$R_B(F^2)$	2,3/4,8	2,3/3,5	1,6/2,6	1,9/4,3

* Wert von Zimmertemperaturmessung übernommen

geringer Fehler bei der Bestimmung der Reflexintensität der Fundamentalreflexe den als Differenz verbleibenden $\eta_{\Gamma-}$-Anteil stark verfälschen. Deshalb wurde der Reflex (001) durch „manuelles“ Variieren von $\eta_{\Gamma-}$ und visuelle Begutachtung angepaßt. Auf die Gütefaktoren der Verfeinerung hat dieses keinen signifikanten Einfluß. Die korrekte Berücksichtigung des Reflexes (001) in der Raumgruppe P312 hat auf die übrigen Strukturparameter keinen signifikanten Einfluß.

In Abbildung 4.18 sind die Ordnungsparameter der ε-Eisennitride als Funktion der Zusammensetzung angegeben. Dabei sind die Daten für ε-Fe_3N aus Abschnitt 4.3 (Seite 53) ebenfalls berücksichtigt, indem aus den verfeinerten Besetzungsparametern Ordnungsparameter berechnet wurden. Neben den experimentell bestimmten Werten werden Kurvenverläufe für idealisierte Modelle für die Strukturen „ε-artiger“ Phasen für den Zusammensetzungsbereich M_3X_{1+x} angegeben, und zwar für

- Modell 1: „Modell von *Jack*“ (P312, vgl. Tabelle 3.2, Seite 27): Es treten Überstrukturreflexe der Klassen (101), (100) und (001) auf. Endglieder dieser „Strukturreihe“ sind ε-Fe_3N und ε-Fe_2N mit erhöhter Symmetrie $P6_322$ bzw. $P\bar{3}1m$, während im „Zwischenbereich“ P312 resultiert.
- Modell 2: „Maximal geordneter $P6_322$-Zustand“: Dieses Modell beinhaltet - ausgehend von der Struktur des ε-Fe_3N - mit steigendem N-Gehalt eine selektive Auffüllung der 2b-Lage, wobei die Besetzungsparameter der 2c- und 2d-Lage unverändert bleiben: $\rho(2b) = x$, $\rho(2c) = 1$ sowie $\rho(2d) = 0$. Nur Reflexe der Klassen (101) und (100) resultieren. Das führt zu maximal möglichen Ordnungsparametern einer „ε-artigen“ Struktur mit $P6_322$-Symmetrie. Bei $x = 1/2$ entspricht dieses Strukturmodell einem „ε’-artigem“ Fe_2N der Symmetrie $P6_322$ und maximaler (101)-Intensität (Modell 3).
- Modell 3: „ε’-artige“ Struktur der Raumgruppe $P6_322$ mit maximaler (101)-Intensität“ (vgl. Abschnitt 3.6, Seite 38): $\rho(2b) = y = (1+x)/3$, $\rho(2c) = 2\cdot y = 2\cdot(1+x)/3$ und $\rho(2d) = 0$. Nur Überstrukturreflexe der Klasse (101) werden gefunden.

Da im Zusammensetzungsbereich M_3X_{1+x} $(0 < x < 1/2)$ keine wohlgeordnete Struktur mit H-Zelle existiert, wird hier Unordnung im Sinne von Gl. 3.1 (Seite 3) mit Hilfe der Konfigurationsentropie erfaßt. Das soll jedoch nur qualitativ geschehen. Von den drei aufgeführten idealisierten Strukturmodellen hat Modell 1 die geringste Entropie und ist somit das geordnetste. Modell 2 ist weniger geordnet als Modell 1, hat dafür eine höhere Symmetrie ($P6_322$ anstatt P312). Eine noch höhere Unordnung weist Modell 3 auf, wobei die Symmetrie die gleiche ist wie für Modell 2.

Während für ε-Fe_3N die experimentell ermittelten Ordnungsparameter gut mit denen der in den Modellen 1 und 2 enthaltenen Idealstruktur übereinstimmen, treten für höhere N-Gehalte größere Abweichungen auf.

Nach Modell 1 berechnet sich für zunehmenden N-Gehalt eine kontinuierliche Zunahme der Intensitäten der Überstrukturreflexe der Klasse (001) sowie eine Abnahme derjeniger der Klasse (100). Für die hier vorliegenden Beugungsdaten ist dieses jedoch nicht gegeben: Lediglich für ε-$Fe_3N_{1,22}$ wird ein Reflex (001) als Überstrukturreflex seiner Klasse gefunden. Die Diskrepanz zwischen Modell 1 und Beugungsdaten wird in Abbildung 4.17 für ε-$Fe_3N_{1,22}$ und ε-$Fe_3N_{1,39}$ verdeutlicht, indem nach Modell 1 berechnete Beugungsbilder mit den beobachteten Daten verglichen werden. Dazu wurden Skalierungsfaktoren und sonstige Parameter von den oben aufgeführten Strukturverfeinerungen übernommen und nur die N-

Anordnung entsprechend geändert. Entsprechend der starken Intensitätsabweichungen kann Modell 1 ausgeschlossen werden.

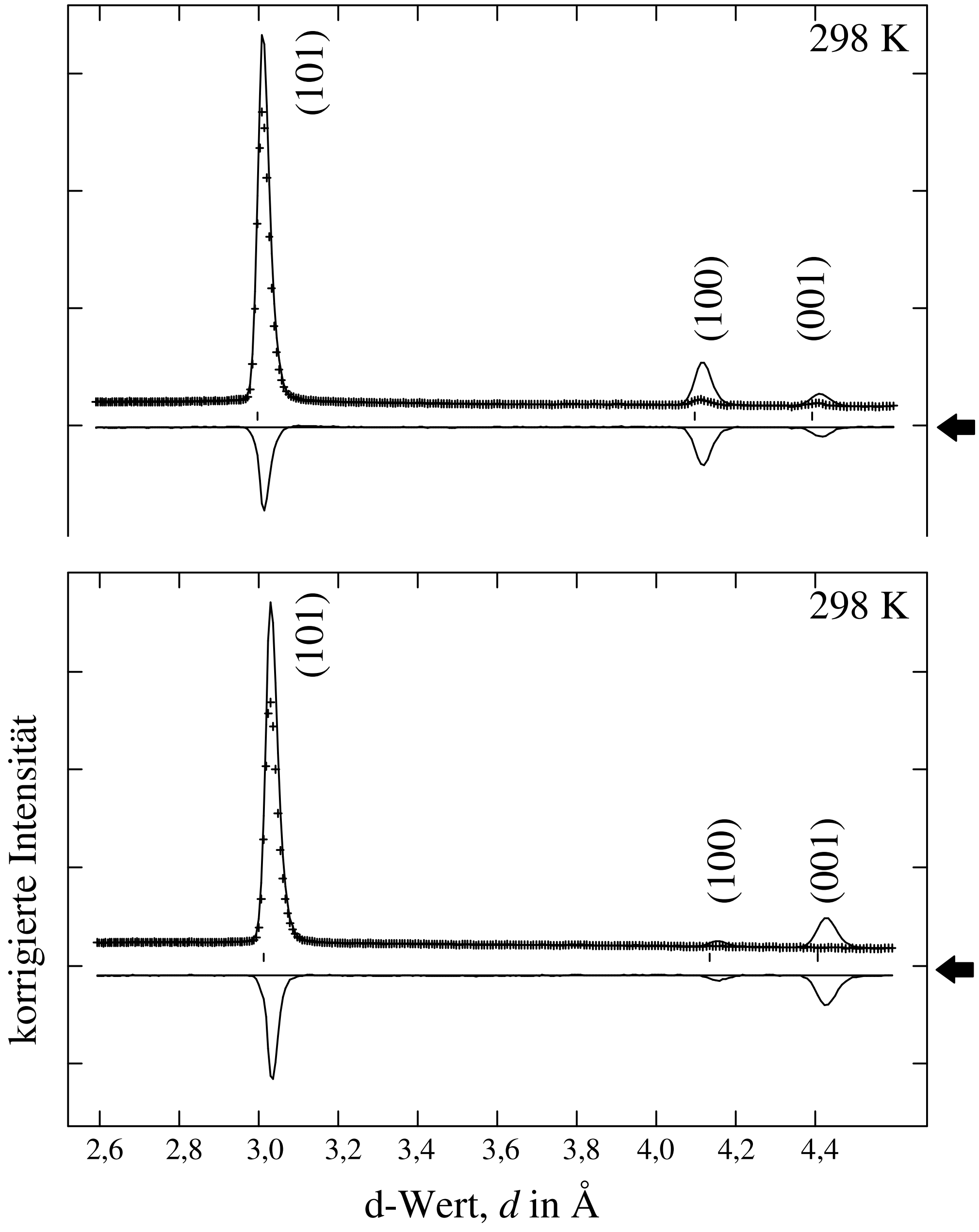


Abbildung 4.17 Vergleich der Neutronenbeugungsdaten (Zimmertemperatur, Vorwärtstreuung) im Bereich 2,6 - 4,6 Å von ε-$Fe_3N_{1,22}$ (oben) und ε-$Fe_3N_{1,39}$ (unten) mit nach Modell 1 berechneten Profilkurven (Skalierungsfaktor, Untergrund sowie Profilparameter wurden aus den eigentlichen Strukturverfeinerungen übernommen).

Auch bezüglich Modell 2 treten Abweichungen auf: Die beobachtete Abnahme von $\eta_{\mathrm{K+}}$ mit steigendem N-Gehalt ist deutlich stärker als vorhergesagt. $\eta_{\mathrm{K-}}$ und damit die Intensitäten der Reflexe der Klasse (101) zeigen ein Minimum für ε-$Fe_3N_{1,30}$.

Der durch Modell 3 gegebene Verlauf von $\eta_{\mathrm{K-,max}}$ steigt mit dem N-Gehalt, wobei für die experimentellen Ordnungsparameter immer $\eta_{\mathrm{K-}} > \eta_{\mathrm{K-,max}}$ beobachtet wird. Diese „Abstoßung" der Verläufe von $\eta_{\mathrm{K-,max}}$ und $\eta_{\mathrm{K-}}$ führt bei hohem N-Gehalt nach einem Abfall von $\eta_{\mathrm{K-}}$ zu einem erneutem Anstieg.

Bis jetzt wurde nur der Verlauf der im wesentlichen modellunabhängig bestimmbaren Ordnungsparameter im Vergleich mit idealisierten Strukturmodellen untersucht. Hier soll nun analysiert werden, welche Strukturen aus den Ordnungsparametern resultieren können.

Unter Vorgabe einer Symmetrie $P6_322$ können mit Hilfe von Gl. 3.12 - 3.14 (Seite 37) und dem „Vorzeichensatz" von ε-Fe_3N aus $y = (1+x)/3$, $\eta_{\mathrm{K-}}$ und $\eta_{\mathrm{K+}}$ die Besetzungsparameter ρ(2c), ρ(2d) und ρ(2b) berechnet werden (Tabelle 4.10 und 4.12). Diese Werte sind in Abbildung 4.19 zusammen mit den aus den Modellen 2 und 3 resultierenden aufgetragen.

Auffälligstes Resultat ist, daß für alle untersuchten Nitride die 2d-Lage *de facto* unbesetzt bleibt. Das ist diejenige, die mit der fast vollständig besetzten 2c-Lage flächenverknüpft ist. Dagegen ist die 2b-Lage mit sich selbst flächenverknüpft. Die N-Verteilung läßt diesbezüglich wieder im Sinne einer Reduzierung von Wechselwirkungen N····N verstehen (vgl. Tabelle 4.5, Seite 61). Unter Vorgabe von ρ(2d) = 0 sind $\eta_{\mathrm{K+}}$ und $\eta_{\mathrm{K-}}$ durch Gl. 3.14 aneinander gekoppelt. Das kann auch das oben erwähnte „Abstoßen" von $\eta_{\mathrm{K-}}$ durch die $\eta_{\mathrm{K-,max}}$-Kurve des Modells 3 bei hohen N-Gehalten erklären (vgl. Abbildung 4.18).

Trotz der Wahl von $P6_322$ für die Präparate 2 und 4 - 6 (ε-$Fe_3N_{1,10}$, ε-$Fe_3N_{1,30}$ - ε-$Fe_3N_{1,39}$, vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) als höchst möglicher Symmetrie für die Auswertung bleibt die Frage offen, ob nicht auch Strukturen der Raumgruppen P312 oder $P\bar{3}1m$ die gegebenen Beugungsbilder beschreiben können. Immerhin sind entsprechend Abschnitt 3.5 (Seite 34) die beobachteten Reflexe auch für diese Raumgruppen zulässig, wobei die Überstrukturreflexe der Klasse (001) unsystematisch ausgelöscht wären.

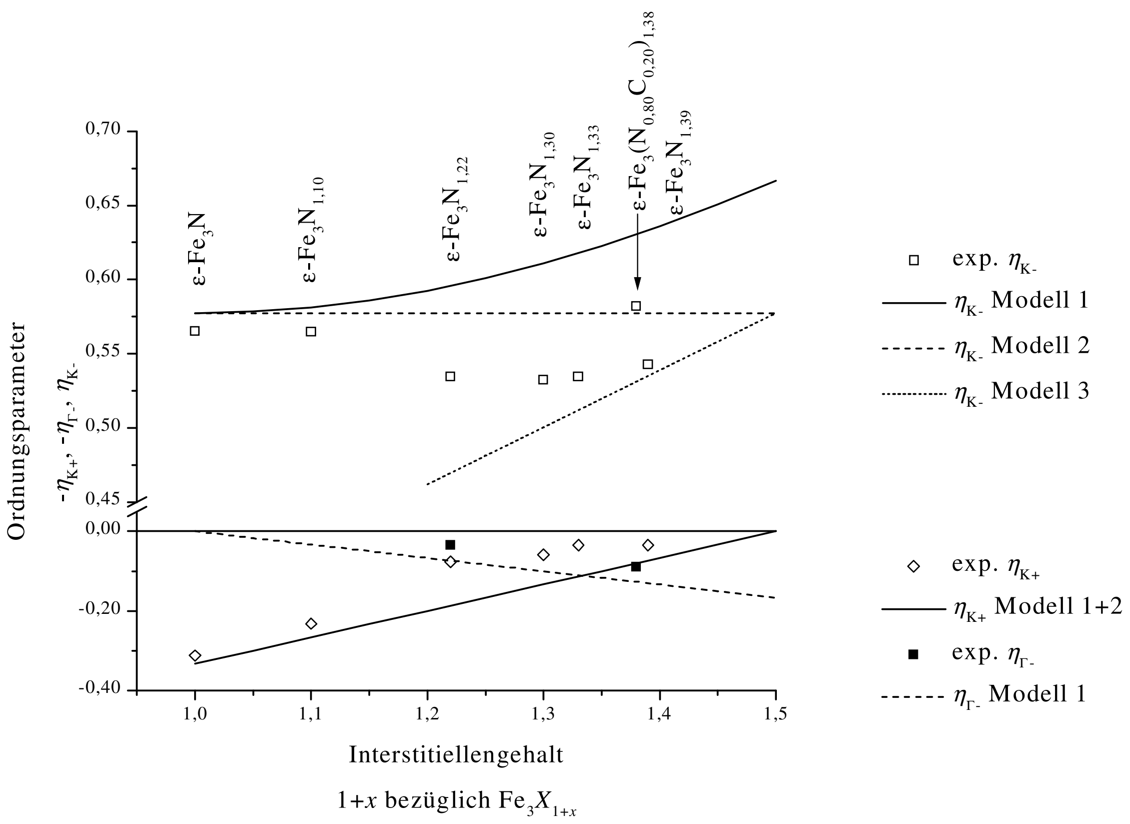


Abbildung 4.18 Ordnungsparameter η_{K-}, $-\eta_{K+}$ und $-\eta_{\Gamma-}$ von ε-Eisen(carbo)nitriden als Funktion des Interstitiellengehaltes. Aus den Rietveld-Verfeinerungen der Zimmertemperaturdaten resultieren die eingezeichneten Punkte. Die kontinuierlichen Verläufe wurden für die Modelle 1 - 3 berechnet, wobei gilt: $\eta_{\Gamma-}$(Modell 2) = η_{K+}(Modell 3) = $\eta_{\Gamma-}$(Modell 3) = 0.

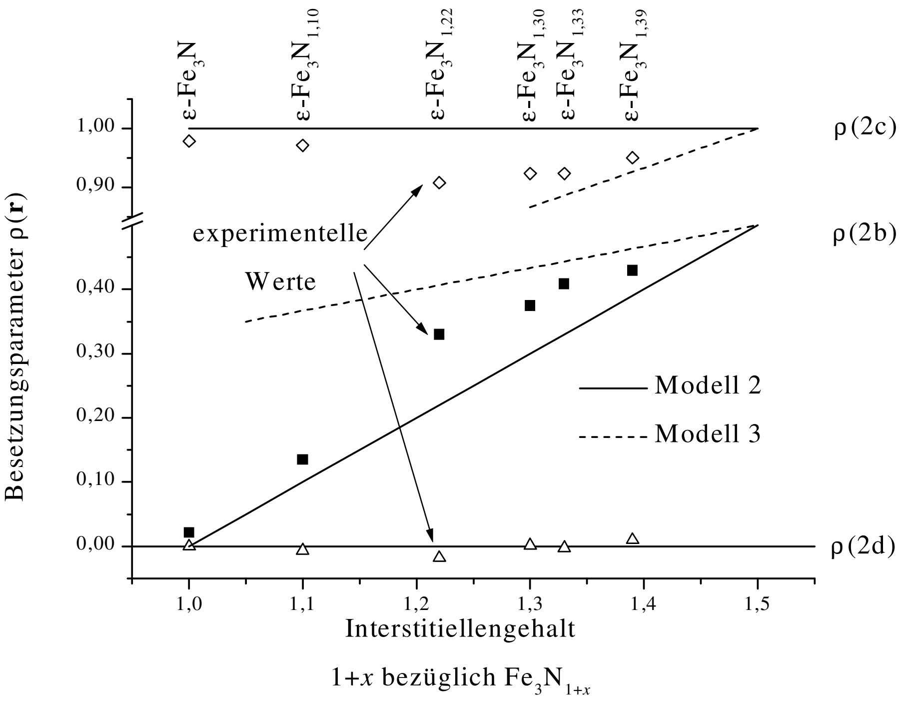


Abbildung 4.19 Besetzungsparameter von N in ε-Eisennitriden für die Wyckoff-Lagen 2b, 2c und 2d der Raumgruppe $P6_322$-Symmetrie (Modelle 2 und 3) als Funktion des Interstitiellengehalts bestimmt für Zimmertemperatur

Keinesfalls läßt sich ein P312-Zustand geringer Abweichung (bezüglich φ und ψ) von einem $P6_322$-Zustand ausschließen. Für eine $P\bar{3}1m$-Symmetrie findet man jedoch, daß die Werte für η_{K-} und η_{K+} zu groß sind, um zu einem physikalisch sinnvollen Zustand ($0 \leq \rho \leq 1$) zu gehören. Grundlage eines Versuches zur Konstruktion entsprechender N-Verteilungen sind Gl. 3.15 - 3.18 (Seite 41). Gerade für ε-$Fe_3N_{1,39}$ als das ε-Material mit höchstem N-Gehalt, das hier untersucht wurde, sollte man gemäß Modell 1 eine Struktur nahe einer $P\bar{3}1m$-Symmetrie erwarten. Wenn durch die n_{K+}-SCW mit $\eta_{K+} = 0{,}034(8)$ die Wyckoff-Lagen 1a und 1b aufgefüllt werden, ist der maximal zulässige Wert für η_{K-} 0,497, der zu $\rho(1a) = 0{,}994$, $\rho(1b) = 0$, $\rho(2c) = 0{,}198$ und $\rho(2d) = 0{,}695$ führt[13]. Dieser Wert für η_{K-} ist signifikant kleiner als der experimentelle von 0,543(3) (vgl. Tabelle 4.11). Dessen Quadrat, das zur Reflexintensität der (101)-Klasse proportional ist, ist um 19 % höher als für eine N-Verteilung der Symmetrie $P\bar{3}1m$ möglich ist.

Die für ε-$Fe_3N_{1,22}$ gemessenen Beugungsbilder mit gleichzeitigem Auftreten von Überstrukturreflexen der Klassen (001) und (100) können strukturell nur unvollständig interpretiert werden. Sowohl für den Fall einer $P\bar{3}1m$-Symmetrie als auch bei einer Überlagerung einer $n_{\Gamma-}$-SCW über eine $P6_322$-Struktur (P312, benutzt bei Strukturverfeinerung, vgl. Tabelle 4.11) erhält man für alle möglichen Lösungen einzelne Besetzungsparameter, die mit einem geringen Betrag negativ sind. Beim Variieren von φ und ψ können die Beträge der negativen Besetzungsparameter veringert werden. Die Strukturen sind jedoch alle homometrisch und zwischen ihnen kann anhand der vorliegenden Beugungsbilder nicht unterschieden werden. Deshalb werden hier keine konkreten Lösungen angegeben.

Präparat 3 - ε-$Fe_3N_{1,22}$ (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) ist das Material, dessen Zusammensetzung am nächsten an der des „ε-$Fe_{24}N_{10}$“ nach [57] liegt. Auch nach längerem Tempern findet sich kein Hinweis auf die in [57] beschriebenen, zusätzlichen Überstrukturreflexe und auch keine signifikante Änderung der anderen Ordnungsparameter.

Neben der N-Ordnung findet man für $x \leq 0{,}30$ Auslenkungen von Fe aus seiner Ideallage mit $x_{Fe} = 1/3$. Diese nehmen mit steigendem N-Gehalt ab. In Abschnitt 4.3.2 wurde festgestellt, daß die Abweichungen von $x_{Fe} = 1/3$ mit η_{K+} korreliert sind. Dieses ist hier offensichtlich ebenfalls der Fall. Eine zusammenfassende Analyse folgt diesbezüglich im Abschnitt 4.7 (Seite 98).

---

[13] Je nach Wahl eines der beiden für $P\bar{3}1m$-Symmetrie möglichen Werte von ψ werden die Lagen 1a und 1b durch n_{K+} auf Kosten von 2c und 2d aufgefüllt oder entleert. Die hier gewählte Möglichkeit läßt jedoch einen größeren Wert für η_{K-} zu. Hier sind sowohl $\rho(1a)$ und $\rho(1b)$ die η_{K-} nach oben hin limitierenden Besetzungsparameter. Höhere Werte für η_{K-} führen zu einer Verletzung der Randbedingung $0 \leq \rho(\mathbf{r}) \leq 1$.

4.6.3 *Neutronenbeugung an ε-$Fe_3(N_{0,80}C_{0,20})_{1,38}$*

Präparat 7 - ε-$Fe_3(N_{0,80}C_{0,20})_{1,38}$ (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) wurde bei 4,2 K und Zimmertemperatur mit Neutronenbeugung untersucht. Die bei Zimmertemperatur aufgenommenen Beugungsbilder (Abbildung 4.16f, Seite 82) zeigen im Gegensatz zu denen des ε-$Fe_3N_{1,39}$ mit sehr ähnlichem Interstitiellengehalt einen (001)- sowie einen sehr schwachen (301)-Reflex als Vertreter der Überstrukturreflexe der Klasse (001)[14]. Der Reflex (003) ist von anderen Reflexen verdeckt. Der Reflex (001) ist deutlich intensitätsstärker als bei ε-$Fe_3N_{1,22}$. Weiterhin sind hier keine Reflexe der Klasse (100) sichtbar.

Bei den Rietveld-Anpassungen wurde sowohl für Zimmertemperatur als auch für 4,2 K magnetische Momente entsprechend $\boldsymbol{\mu}_m \perp \mathbf{c}$ erfolgreich verfeinert. Das deckt sich mit dem bei Zimmertemperatur qualitativ feststellbaren Ferromagnetismus des Präparats. Die Absolutwerte und die Ausprägung des Abfalls des Momentes von 4,2 K nach Zimmertemperatur können hier nicht ausführlich diskutiert werden, da Literaturdaten fehlen.

Die registrierten Überstrukturreflexe sind diejenigen, die man für eine ideale ε-Fe_2N-Struktur erwarten würde. Deshalb wurde mit Hilfe von SCWs entsprechend Tabelle 3.10 (Seite 45) ein Strukturmodell der Symmetrie $P\bar{3}1m$ aufgestellt, bei dem zusätzlich $\eta_{K+} = 0$ vorgegeben wurde. Es wurde angenommen, daß N und C nicht gegeneinander ordnen. Deshalb wurde mit einer gemittelten Streulänge für $X = (N_{0,80}C_{0,20})$ von $0{,}882 \cdot 10^{-12}$ cm gerechnet[15].

Eine Verfeinerung von $\eta_{\Gamma-}$ ergibt jedoch - ähnlich wie bei ε-$Fe_3N_{1,22}$ - keine zufriedenstellende Anpassung des Reflexes (001). Wiederum wurde $\eta_{\Gamma-}$ „von Hand“ variiert, bis visuell eine zufriedenstellende Anpassung erreicht war. Der Wert für $\eta_{\Gamma-}$ wurde bei der Verfeinerung der 4,2 K-Daten übernommen. Die Lageparameter von Fe nahmen keine von den Idealpositionen (Tabelle 3.7, Seite 38) abweichenden Werte an, so daß sie als ideal vorgegeben wurden.

Die technischen Daten sowie Details der Rietveld-Verfeinerung sind in den Tabellen 4.10 und 4.12 angegeben.

---

[14] Dieses wichtige Detail der Beugungsbilder dieses Materials wurde in [96] nicht registriert.

[15] Die Ergebnisse von Kapitel 3 können relativ leicht auf „ε-artige“ Strukturen mit zwei unterschiedlichen interstitiellen Atomen erweitert werden: Eine räumliche Modulation des N/C-Verhältnisses auf einer bestimmten Punktlage führt in den Beugungsexperimenten im Prinzip zu gleichen Effekten wie eine reine Modulation der Besetzungsparameter von N bei Abwesenheit von C. So sind bei Ordnung von N gegen C aus Beugungsbildern keine zusätzlichen Informationen extrahierbar. Erst signifikante Verletzungen der physikalische Randbedingungen ($0 < \rho(\mathbf{r}) < 1$) können Hinweise darauf geben, daß eine Fernordnung von N gegen C auftritt. Theoretisch wäre es möglich, durch Isotopenaustausch oder Einbeziehung von Röntgenbeugungsdaten (im Sinne einer „Kontrastvariation“) eine solche Ordnung nachzuweisen.

Besetzungsparameter wurden für eine modifizierte ε-Fe_2N-Struktur mit $P\bar{3}1m$-Symmetrie unter Verwendung von Gl. 3.15 - 3.18 (Seite 37) berechnet. Diese liegen zum Teil „knapp“ außerhalb des $0 \leq \rho(\mathbf{r}) \leq 1$-Bereiches. Dabei ist jedoch eine Fehlerabschätzung schwierig. Eine Reduzierung der Symmetrie von $P\bar{3}1m$ nach P312 kann die Problematik der negativen Besetzungsparameter beseitigen.

In Abbildung 4.18 (Seite 153) sind die ermittelten Ordnungsparameter mit den für das Modell 1 nach *Jack* erwarteten Werten verglichen. Man findet signifikante Abweichungen, speziell aufgrund des Fehlens von Reflexen der Klasse (100). Ein Vergleich mit den anderen beiden Strukturmodellen ist hier irrelevant, da sie für die hier keinesfalls vorliegende Raumgruppe $P6_322$ konstruiert sind.

Zum Vergleich mit der idealen ε-Fe_2N-Struktur kann man ein Modell zur strukturellen Realisierung von „Unterstöchiometrie“ aufstellen: Durch eine gleichmäßige Entleerung beider N-Lagen (vgl. Tabelle 3.2, Seite 27) erhält man Zustände, die wie ideales ε-Fe_2N nur Überstrukturreflexe der Klassen (101) und (001) erzeugen. Dadurch, daß die bereits im wohlgeordneten ε-Fe_2N unbesetzten Oktaederlücken leer bleiben, ist die Entropie dieses Idealmodells gering bzw. die Ordnung hoch.

Mit einer so erzeugten Struktur kann man die für „ε-$Fe_2(N_{0,80}C_{0,20})_{0,92}$“ ermittelte vergleichen (Tabelle 4.13). Beide experimentellen Ordnungsparameter sind kleiner als für das Idealmodell berechnet. Die Abweichung ist jedoch bei $\eta_{\Gamma-}$ deutlich größer als für η_{K-}. Das wird auf struktureller Ebene durch einen Transfer von Interstitiellen von der 2d- auf die 2b-Lage verursacht.

Tabelle 4.13 Experimentell für ε-$Fe_3(N_{0,80}C_{0,20})_{1,38}$ ermittelte Ordnungsparameter (vgl. Tabelle 4.11, Seite 85) und daraus berechnete Besetzungsparameter im Vergleich mit Werten eines idealisierten Strukturmodelles für ε-Fe_2N_{1-z} ($1-z = 2y$) mit $P\bar{3}1m$-Symmetrie (vgl. Text)

Ordnungs- bzw. Besetzungsparameter	Idealmodell	experimentell ermittelte Struktur
η_{K-}	$4/3 \cdot y = 0{,}61$	0,58
$\eta_{\Gamma-}$	$1/3 \cdot y = 0{,}15$	0,09
ρ(1a)	$2 \cdot y = 0{,}92$	0,95
ρ(1b)	0	-0,03
ρ(2c)	0	0,08
ρ(2d)	$2 \cdot y = 0{,}92$	0,84

4.6.4 Hochtemperaturneutronenbeugung an *ε-$Fe_3N_{1,10}$* und *ε-$Fe_3N_{1,22}$*

Bei Hochtemperaturneutronenbeugungsmessungen bis 673 K wurde für ε-$Fe_3N_{1,10}$ wie für ε-Fe_3N (vgl. Abschnitt 4.3.2, Seite 55) bei zunehmender Temperatur ein starker Abfall der Intensitäten der Reflexe der Klasse (100) beobachtet, der durch eine weniger ausgeprägte Abnahme derer der Klasse (101) begleitet war. Selbst bei der Maximaltemperatur wurde keine Zersetzung unter Freigabe von N_2 oder Bildung neuer Phase beobachtet. Während des Abkühlens wurden bei zwei Temperaturen Diffraktogramme aufgenommen, die die Reversiblitität der beobachteten Intensitätsänderungen bestätigen.

Für ε-$Fe_3N_{1,22}$ waren die Reflexe der Klasse (100) bereits bei Zimmertemperatur sehr schwach. Die Fehler bei deren Intensitätsermittlung waren für die Hochtemperaturmessungen aufgrund der kürzeren Meßzeiten und des zusätzlichen vom Ofen verursachten Untergrundes noch größer. Der Reflex (001) konnte im Rahmen vertretbarer Meßzeit nicht detektiert werden. Die maximale Temperatur der Meßreihe war 753 K. Dabei wurde jedoch ein deutlicher Druckanstieg im Ofen beobachtet. Dieses deutete auf eine Zersetzung des Materials unter Abgabe von N_2 hin. Während der Abkühlperiode wurden keine weiteren Messungen durchgeführt. Eine anschließende Messung bei Zimmertemperatur bestätigt den Verlust von N_2 durch eine signifikante Verschiebung der Reflexlagen. Deshalb sind hier nur die Auswertungen zu den Messungen bis zu einer Temperatur von 713 K dargelegt.

Die Absorptionskoeffizienten wurden jeweils mit „Doppelverfeinerungen“ ermittelt (vgl. Abschnitt 2.7.2, Seite 18). Magnetische Momente wurden bis zu den durch Magnetometermessungen ermittelten Curie-Temperaturen unter Maßgabe des $\mu_m \perp \mathbf{c}$-Modells ermittelt. Die N-Verteilung wurde jeweils innerhalb der Raumgruppe $P6_322$ unter Benutzung des SCW-Modells gemäß Tabelle 3.9 (Seite 44, freie Parameter: η_{K+} und η_{K-}; $\eta_{\Gamma-} = 0$) ausgewertet. Nur für ε-$Fe_3N_{1,10}$ konnten sinnvoll Werte für x_{Fe} verfeinert werden, während für ε-$Fe_3N_{1,22}$ $x_{Fe} = 1/3$ gesetzt wurde.

Tabelle 4.14 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinungen der Hochtemperaturneutronenbeugungsdaten (ROTAX (ISIS), RAL-Furnace II) von Präparat 2 - ε-$Fe_3N_{1,10}$ (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54): Strukturmodell entsprechend Tabelle 3.9 (Seite 44) mit $\eta_{\Gamma-} = 0$ ($P6_322$): Zellparameter a_ε und c_ε, Lageparameter x_{Fe}, Ordnungsparameter η_{K-} und η_{K+}, Besetzungsparameter ρ(2b), ρ(2c) und ρ(2d), magnetisches Moment entsprechend $\mu_m \perp \mathbf{c}$-Modell sowie thermische Parameter. Detektorwinkel: 28°/122°, minimale d-Werte: 0,95 Å/0,50 Å, Profilparameter: 3/3, Untergrundparameter: 7/6. Die Meßtemperaturen sind in der zeitlichen Reihenfolge ihrer Aufnahme wiedergegeben.

T in K	a_ε, c_ε in Å*	x_{Fe}	η_{K-}	η_{K+}	ρ(2b)	ρ(2c)	ρ(2d)	μ_m in μ_B	100·u in Å² für Fe, N
298	4,7101(1)	0,3276(3)	0,547(3)	0,221(3)	0,146(3)	0,951(3)	0,003(3)	1,64(3)	0,73(1)
	4,3804(1)								0,68(2)
373	4,7136(1)	0,3273(3)	0,546(3)	0,216(3)	0,151(3)	0,948(3)	0,002(3)	1,46(4)	0,90(1)
	4,3889(1)								0,80(2)
473	4,7178(1)	0,3284(3)	0,527(3)	0,182(3)	0,185(3)	0,914(3)	0,002(3)	1,00(5)	1,14(1)
	4,4010(1)								0,96(2)
498	4,7191(1)	0,3291(4)	0,512(3)	0,159(3)	0,208(3)	0,889(3)	0,003(3)	0,3(2)	1,21(1)
	4,4049(1)								1,00(3)
523	4,7210(1)	0,3295(4)	0,502(3)	0,139(3)	0,228(3)	0,871(3)	0,001(3)	--	1,27(1)
	4,4074(1)								1,04(2)
553	4,7233(1)	0,3300(4)	0,495(3)	0,127(4)	0,240(4)	0,859(3)	0,001(3)	--	1,33(2)
	4,4098(1)								1,09(3)
583	4,7257(1)	0,3308(4)	0,490(3)	0,111(4)	0,256(4)	0,846(3)	-0,002(3)	--	1,39(1)
	4,4118(1)								1,15(2)
613	4,7283(1)	0,3308(5)	0,484(3)	0,096(5)	0,271(5)	0,834(3)	-0,004(3)	--	1,46(1)
	4,4139(1)								1,20(2)
643	4,7308(1)	0,3312(5)	0,478(3)	0,091(5)	0,276(5)	0,826(3)	-0,002(3)	--	1,54(1)
	4,4159(1)								1,24(2)
673	4,7335(1)	0,3315(5)	0,472(3)	0,087(5)	0,280(5)	0,819(3)	0,001(3)	--	1,61(1)
	4,4181(1)								1,29(2)
613	4,7282(1)	0,3306(4)	0,484(3)	0,100(4)	0,267(4)	0,836(3)	-0,002(3)	--	1,46(1)
	4,4141(1)								1,18(2)
553	4,7233(1)	0,3307(4)	0,495(3)	0,132(4)	0,235(4)	0,862(3)	0,004(3)	--	1,34(1)
	4,4096(1)								1,10(3)

* Ein Vergleich der Zellparameter bei Zimmertemperatur mit denen aus den Tabellen 4.3 (Seite 54) und 4.9 (Seite 75) weist auf eine für das Diffraktometer ROTAX unüblich hohe systematische Abweichung hin. Die hier ermittelten Werte sind um ca. 0,13 % zu klein.

Experimentelle Details der Hochtemperaturmessungen sowie Einzelheiten der Rietveld-Verfeinerungen finden sich in den Tabellen 4.14 (ε-$Fe_3N_{1,10}$) und 4.15 (ε-$Fe_3N_{1,22}$). Die Besetzungsparameter wurden entsprechend Gl. 3.12 - 3.14 aus den Ordnungsparametern berechnet.

Tabelle 4.15 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Hochtemperaturneutronenbeugungsdaten (ROTAX (ISIS), RAL-Furnace II) von Präparat 3 - ε-$Fe_3N_{1,22}$ (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54): Strukturmodell entsprechend Tabelle 3.9 (Seite 44) mit $\eta_{\Gamma-} = 0$ ($P6_322$). Zellparameter a_ε und c_ε, Lageparameter x_{Fe}, Ordnungsparameter η_{K-} und η_{K+}, Besetzungsparameter ρ(2b), ρ(2c) und ρ(2d), magnetisches Moment entsprechend $\mu_m \perp \mathbf{c}$-Modell sowie thermische Parameter. Detektorwinkel: 45°/145°, minimale d-Werte: 0,66 Å/0,50 Å, Profilparameter: 3/3, Untergrundparameter: 6/7. Die Meßtemperaturen sind in der zeitlichen Reihenfolge ihrer Aufnahme wiedergegeben.

T in K	a_ε, c_ε in Å	x_{Fe}	η_{K-}	η_{K+}	ρ(2b)	ρ(2c)	ρ(2d)	μ_m in μ_B	$100 \cdot u$ in $Å^2$ für Fe, N
298	4,7396(1) 4,3994(1)	1/3(-)	0,532(3)	0,081(8)	0,326(8)	0,909(5)	-0,015(5)	1,28(5)	0,878(9) 0,80(2)
373	4,7434(1) 4,4074(1)	1/3(-)	0,530(3)	0,075(9)	0,332(9)	0,904(5)	-0,016(5)	0,89(8)	1,04(1) 0,90(2)
473	4,7503(1) 4,4166(1)	1/3(-)	0,527(3)	0,07(1)	0,33(1)	0,901(6)	-0,013(6)	0,4(2)	1,26(1) 1,06(2)
513	4,7542(1) 4,4197(1)	1/3(-)	0,519(3)	0,07(1)	0,33(1)	0,892(6)	-0,006(6)	--	1,34(1) 1,10(2)
553	4,7583(1) 4,4226(1)	1/3(-)	0,513(3)	0,06(1)	0,350(1)	0,882(6)	-0,006(6)	--	1,43(1) 1,16(2)
593	4,7625(1) 4,4252(1)	1/3(-)	0,510(3)	0,058(9)	0,344(9)	0,878(5)	-0,006(5)	--	1,56(2) 1,26(3)
613	4,7647(1) 4,4266(1)	1/3(-)	0,509(3)	0,063(8)	0,354(8)	0,879(5)	-0,003(5)	--	1,58(2) 1,28(3)
653	4,7685(1) 4,4292(1)	1/3(-)	0,501(3)	0,05(1)	0,354(1)	0,867(8)	-0,001(8)	--	1,63(2) 1,36(3)
683	4,7715(1) 4,4311(1)	1/3(-)	0,499(3)	0,06(1)	0,35(1)	0,870(7)	0,004(7)	--	1,72(2) 1,40(3)
713	4,7734(1) 4,4327(1)	1/3(-)	0,495(3)	0,03(2)	0,38(2)	0,852(9)	-0,006(9)	--	1,80(2) 1,42(3)

Die magnetischen Momente zeigen eine gute Übereinstimmung mit den in Abschnitt 4.6.1 (Seite 74) angegebenen Ergebnissen von Magnetometermessungen. Die Werte sind in den Abbildungen 4.14 und 4.15 (Seite 74 - 75) eingetragen.

In Abbildung 4.20 wird der Verlauf der Ordnungsparameter η_{K-} und $-\eta_{K+}$ als Funktion der Temperatur angegeben. Die Werte für ε-Fe_3N wurden aus den in Abschnitt 4.3.2 bestimmten Besetzungsparameter berechnet.

Für die drei bei hoher Temperatur untersuchten Präparate wird bis zu den entsprechenden Maximaltemperaturen eine kritische Temperatur bezüglich der N-Ordnung nicht erreicht, bei der η_{K-} und η_{K+} simultan *Null* werden müßten (vgl. Abschnitt 3.7, Seite 40). Speziell für ε-Fe_3N und ε-$Fe_3N_{1,10}$ könnte der im mittleren Temperaturbereich zunächst starke Abfall von η_{K+} - dem sekundärem Ordnungsparameter - einen Phasenübergang ankündigen, aber für ε-$Fe_3N_{1,10}$ deutlich erkennbare Wendepunkte im Verlauf von $\eta_{K+}(T)$ und $\eta_{K-}(T)$ lassen ein „Abbremsen“ der Ausbildung von Unordnung erkennen. Somit sind die beobachteten Veränderungen der Ordnung nur Vorläuferphänomene des eigentlichen Phasenübergangs, der bei höherer Temperatur zu erwarten ist.

Möglicherweise wurde bei den Hochtemperaturmessungen an ε-$Fe_3N_{1,22}$ ein Phasenübergang P312 - $P6_322$ „verpaßt“, aber die Überstrukturreflexe der Klasse (001) waren zu schwach, um im Rahmen der Hochtemperaturmessungen überhaupt beobachtet werden zu können. Ein solcher Phasenübergang wurde bei $ZrO_{0,41}$ mittels Einkristall-Neutronenbeugungsuntersuchungen charakterisiert.

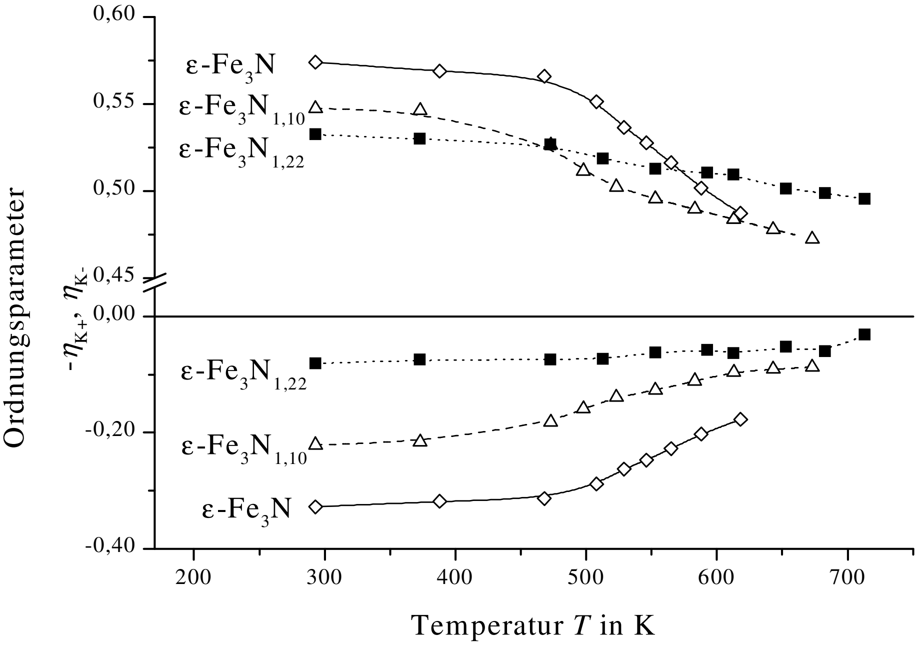


Abbildung 4.20 Temperaturabhängiger Verlauf der Ordnungsparameter für ε-Fe_3N_{1+x} ($x = 0$ (Abschnitt 4.3.2), 0,10, 0,22). Der Übersichtlichkeit halber sind η_{K-} und $-\eta_{K+}$ aufgetragen.

Die für ε-$Fe_3N_{1,10}$ verfeinerten Werte x_{Fe} nähern sich simultan zur Abnahme von η_{K+} auf 0 dem Idealwert vom 1/3. Eine übergreifende Diskussion diesbezüglich folgt in Abschnitt 4.7 (Seite 98).

Unter Vorgabe einer $P6_322$-Symmetrie kann man wieder Besetzungsparameter berechnen. Bereits in Abschnitt 4.6.2 (Seite 76) wurde beobachtet, daß bei der Umverteilung von N für alle untersuchten ε-Eisennitride bei Zimmertemperatur eine Besetzung der Wyckoff-Lage 2d ausspart. Bei ε-Fe_3N setzte das Strukturmodell dieses voraus, was aber durch Testverfeinerungen gerechtfertigt wurde. Hier wurde dieses mit Hilfe des SCW-Strukturmodells voraussetzungsfrei ermittelt.

4.7 Zusammenfassende Diskussion der Ordnungstendenzen von N (und C) in ε-Eisen(carbo)nitriden

Nach dem Nernstschen Theorem sollten alle Zustände bei 0 K entweder komplett geordnet oder thermodynamisch instabil bezüglich Zersetzung sein. In Abschnitt 4.1 wurden jedoch Hinweise genannt, daß sich bereits bei Zimmertemperatur die Interstitiellenverteilungen in ε-Eisennitriden nicht mehr ändern und Hochtemperaturzustände eingefroren werden können.

Alle hier beobachteten Zustände können mittels abstoßender Wechselwirkungen $X \cdots X$ (X = N, (N+C)) interpretiert werden. Das Gorsky-Bragg-Williams-Modell nach [53] sagt bei seiner Anwendung auf thermodynamische Daten der ε-Eisennitridphase [55] in der Nähe der Zusammensetzung Fe_3N eine $P6_322$- und in der Nähe von Fe_2N eine $P\bar{3}1m$-Symmetrie vorher. Letztere wurde hier für binäre Nitride jedoch nicht gefunden. Dagegen wurde für ein ε-$Fe_3(N_{0,80}C_{0,20})_{1,38}$, ein $P\bar{3}1m$-Zustand (bzw. ein P312 Zustand nahe $P\bar{3}1m$) detektiert.

Die gefundenen Ordnungsparameter und die daraus berechenbaren Interstitiellenverteilungen ergeben folgendes Bild:

1. Die binären Nitride weisen zumeist eine $P6_322$-Symmetrie auf. ε-Fe_2N-artige Zustände mit der Raumgruppe $P\bar{3}1m$ wurden nicht beobachtet. Bei der Zusammensetzung ε-$Fe_3N_{1,22}$ wurde eine Phase der Raumgruppe P312 charakterisiert, die von der höheren Symmetrie $P6_322$ abgeleitet ist. Das wird aus der Tatsache geschlossen, daß die „benachbarten Phasen“ - ε-$Fe_3N_{1,10}$ und ε-$Fe_3N_{1,30}$ - eine $P6_322$-Symmetrie aufweisen.
2. Alle beobachteten Zustände, die sich in den Raumgruppen $P6_322$- und $P\bar{3}1m$ beschreiben lassen, leiten sich entweder von der ε-Fe_3N- oder ε-Fe_2N-Idealstruktur her. Unordnung wird sowohl bei erhöhter Temperatur aber auch bei Abweichung von idealer Zusammensetzung beobachtet. Beim zweiten Fall kann man nur einen Vergleich zu „konstruierten“ Idealstrukturen niedriger Konfigurationsentropie und damit hoher Ordnung heranziehen. Die Abweichungen von den wohlgeordneten oder „konstruierten“ Idealstrukturen kann man immer als eine bevorzugte Verkleinerung der sekundären Ordnungsparameter η_{K+} und $\eta_{\Gamma-}$ beschreiben. Dieses kann man als eine „Tendenz“ einer Annäherung an einen „ε’-artigen“ Ordnungszustand interpretieren. Diese charakteristischen „Unordnungsmuster“ resultieren qualitativ auch aus Modellrechnungen für die Beschreibung des Ordnungsverhaltens von N in ε-Eisennitriden [53].

3. Die Hochtemperaturneutronenbeugungsuntersuchungen an ε-Fe_3N, ε-$Fe_3N_{1,10}$ und ε-$Fe_3N_{1,22}$ weisen den Weg der Strukturen hin zu einer ungeordneten, „γ-artigen“ Phase auf. Ausgehend von den Idealmodellen findet man im Hinblick auf die Überlegungen in Abschnitt 3.7 im experimentell zugänglichem Temperaturbereich nur ein „Einbrechen“ der sekundären Ordnungsparameter η_{K+}. Der Phasenübergang kann jedoch erst dann (kontinuierlich) ablaufen, wenn η_{K-} bei höherer Temperatur den Wert *Null* erreicht.
4. Die nahezu „ε’-artige“ Struktur von ε-$Fe_3N_{1,39}$ zeigt eine größere Ähnlichkeit zu der des ζ-Fe_2N als die eines idealen ε-Fe_2N der Symmetrie P$\bar{3}$1m. Die Abwesenheit von Überstrukturreflexen der Klassen (100) und (001) in einer „ε’-artigen“ Struktur bedingt nach Abschnitt 3.6 (Seite 38) eine Gleichbesetzung aller Oktaederlückenschichten senkrecht **c** bzw. aller -ketten parallel **c**. Dieses ist aber auch für die Struktur des ζ-Fe_2N der Fall, ebenso für die „β-“ und die „ξ-artige“ Überstruktur (Tabelle 3.1, Seite 25).

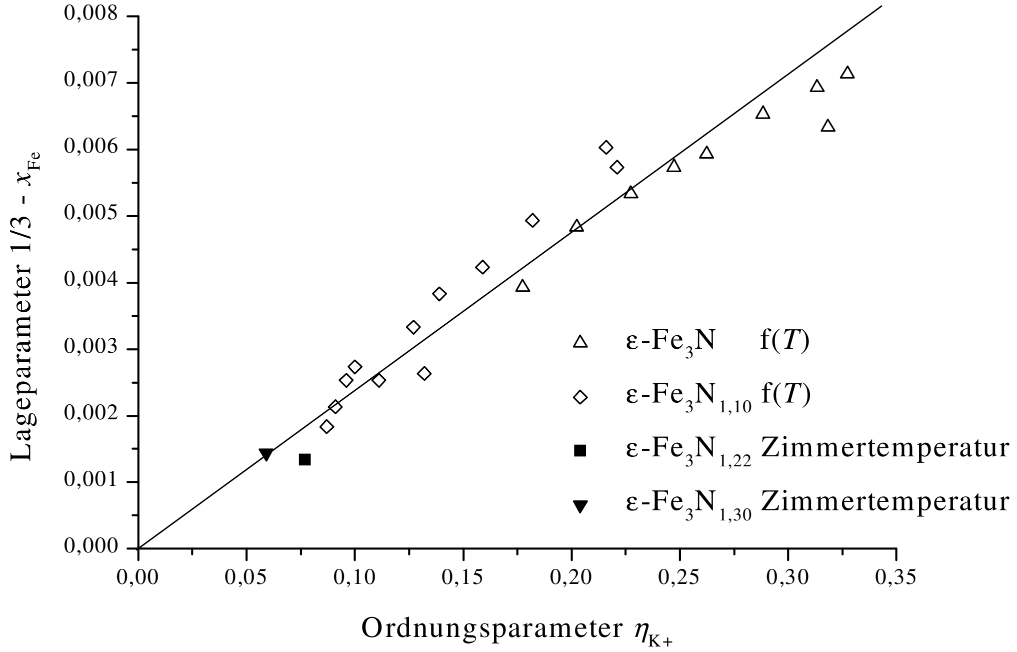


Abbildung 4.21 Auftragung der Auslenkung der Eisenatome von ihrer Ideallage (1/3 - x_{Fe}) gegen den Ordnungsparameter η_{K+}: Hochtemperaturdaten von ε-Fe_3N und ε-$Fe_3N_{1,10}$ sowie Zimmertemperaturdaten von ε-$Fe_3N_{1,22}$ und ε-$Fe_3N_{1,30}$.

In Abbildung 4.21 sind auf Grundlage der in diesem Kapitel gesammelten Daten Werte der Auslenkung von Fe aus seiner Idealposition (d. h. 1/3 - x_{Fe}) gegen den sekundären Ordnungsparameter η_{K+} aufgetragen. Man findet in guter Näherung einen linearen Verlauf der

Wertepaare. Die gute Korrelation für verschiedene Zusammensetzungen und Temperaturen bestätigt die in Abschnitt 4.3.2 aufgestellte und in Abbildung 4.8 (Seite 62) veranschaulichte These, daß die ungleiche Besetzung der Kanäle A-C die Auslenkungen von Fe verursachen.

4.8 Grenze der ε- zur ζ-Phase

Aus Versuchen, ε-Eisennitride möglichst hohen N-Gehalts bei ca. 350°C aus Eisenpulver mit strömendem Ammoniak in der Hochdruckströmungsapparatur (vgl. Abschnitt 2.3.3, Seite 8) herzustellen, gingen auch bei geringeren Ansatzgrößen oft mehrphasige Präparate hervor, die aus ζ-Fe_2N und ε-$Fe_3N_{1,4x}$[16] bestanden. Guinier-Filmaufnahmen zeigten die typischen Reflexmuster von ζ-Fe_2N mit den durch die orthorhombische Verzerrung der Metrik des ζ-Fe_2N verursachten Reflexgruppen (für kleine Winkel meist Paare). Die Intensitätsverhältnisse sind jedoch nicht die erwarteten. Hierin zeigt sich das Vorliegen des beschriebenen Phasengemenges: Die Vergrößerung der Zellparameter beim Übergang von ε-$Fe_3N_{1,4x}$ zum ζ-Fe_2N findet fast ausschließlich entlang einer der beiden orthorhombischen Achsen senkrecht zur hexagonalen c-Achse statt. Die beiden anderen Zellparameter behalten näherungsweise die Werte für die ε-Phase auf der anderen Seite des Zweiphasengebietes bei. Dadurch liegen - jedenfalls bei niedrigen Beugungswinkeln - die Reflexe der ε-Phase ziemlich genau auf einem der beiden bereits vorhandenen Reflexe des ζ-Fe_2N.

Das Zweiphasengebiet zwischen der ζ- und ε-Phase wurde bereits in [57, 127] untersucht (Tabelle 4.1, Seite 47). Die Grenzen dieses Feldes sind nur schwach temperaturabhängig.

Die Tatsache, daß oft zweiphasige Präparate erzeugt wurden, kann entweder dadurch erklärt werden, daß in der Strömungsapparatur inhomogene Reaktionsbedingungen herrschen oder daß bei den Reaktionstemperaturen in Wirklichkeit ein Einphasengebiet vorliegt. Bei letzterer Möglichkeit wären die Grenzen des Zweiphasengebietes ε+ζ deutlich stärker temperaturabhängig als in der Literatur beschrieben. Das bei Reaktionstemperatur homogene Präparat würde dann während der Abkühlperiode teilweise umgewandelt werden, indem der Zusammensetzungspunkt in ein Zweiphasenfeld „wandert“. Deshalb sollten an einem zweiphasigen Präparat aus ζ- und stickstoffreicher ε-Phase Hochtemperaturröntgenbeugungsmessungen durchgeführt werden.

---

[16] Diese Schreibweise soll darlegen, daß der genaue N-Gehalt dieser Phase im Rahmen dieser Untersuchungen nicht ermittelt wurde.

Bei einem solchen Experiment ist jedoch zu beachten, daß wegen der Metastabilität der Eisennitride ein Stoffaustausch nur über den Feststoff und nicht wie bei den Mangannitriden (Kapitel 6) über die Gasphase möglich ist. Für den Fall, daß die mehrphasigen Proben nur aufgrund von Inhomogenitäten bei der Präparation resultieren und die bisherigen Aussagen zum Zweiphasengebietes ε+ζ korrekt sind, sollten keine auffälligen Veränderungen bei erhöhter Temperatur zu erwarten sein. Dann käme als zusätzliches Problem hinzu, daß einzelne Pulverkörner mehr, andere weniger N enthalten, ein Austausch aber nicht möglich ist.

Tabelle 4.16 Atommodell für Zweiphasenverfeinerung für Röntgenbeugungsbilder von Präparat 9 - ε-$Fe_3N_{1,4x}$ + ζ-Fe_2N (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) sowie technische Details der Messungen und Rietveld-Verfeinerungen.

Meßprogramm		2θ-Bereich: 20 - 90° $\Delta 2\theta = 0{,}02°$ $\Delta t = 5$ s		
Atommodell „ε-$Fe_3N_{1,4x}$“	Fe	1/3	0	0
in $P6_322$	N	1/3	2/3	1/4 (vollbesetzt)
	N	0	0	1/4 (halbbesetzt)
Atommodell ζ-Fe_2N	Fe	0,122	0,084	0,254
in Pbna	N	0,864	1/4	0 [106]
5 gemeinsame Profilparameter für die beiden nitridischen Phasen 3 Profilparameter für Si 5 Untergrundparameter				

Tabelle 4.17 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen zu Hochtemperaturröntgenbeugungsmessungen an Präparat 9 (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54): Strukturmodelle entsprechend Tabelle 4.16. Für alle Temperaturen sind die Resultate für „Zweiphasenverfeinerungen“ angegeben, für 303 K zusätzlich solche unter Annahme einer reinen ε- bzw. ζ-Phase (*kursiv*): Zellparameter der beiden Phasen (Standardabweichungen ≤ 0,001 Å) sowie verfeinerter Phasenanteil der ε-Phase (bezogen auf Fe-Atome). Die Meßtemperaturen sind in der zeitlichen Reihenfolge ihrer Aufnahme wiedergegeben.

T in K	a_ε in Å	c_ε in Å	a_ζ in Å	a'_ζ in Å*	b_ζ in Å	c_ζ in Å	Anteil der ε-Phase in %
303	4,789	4,425	5,531	4,790	4,822	4,424	0,39(2)
303			*5,523*	*4,783*	*4,815*	*4,424*	*0*
303	*4,798*	*4,424*					*1*
373	4,794	4,426	5,537	4,796	4,828	4,426	0,41(2)
473	4,804	4,432	5,548	4,805	4,838	4,431	0,36(2)
573	4,813	4,437	5,557	4,813	4,847	4,436	0,37(2)
473	4,803	4,432	5,549	4,805	4,838	4,430	0,38(2)
373	4,795	4,428	5,540	4,797	4,829	4,427	0,37(2)
323	4,790	4,425	5,533	4,792	4,823	4,424	0,36(2)

* $a'_\zeta = a_\zeta \cdot 3^{1/2}/2$

Hochtemperaturröntgenpulverdiffraktogramme von Präparat 9 (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) wurden in einer Bühlerkamera (vgl. Abschnitt 2.5.2, Seite 12, Durchführung durch Herrn Dr. *D. Hinz* (Universität zu Köln)) mit Silizium als internem Standard gemessen. Dabei wurde die Abhängigkeit des Zellparameters von Si von der Temperatur nach [128] mit

Gl. 4.12 $$a(\mathrm{Si})/\text{Å} = 5{,}4304 + 1{,}8138\cdot 10^{-5}\cdot(T - 298{,}15\ \mathrm{K}) + 1{,}542\cdot 10^{-9}(T - 298{,}15\ \mathrm{K})^2$$

berücksichtigt.

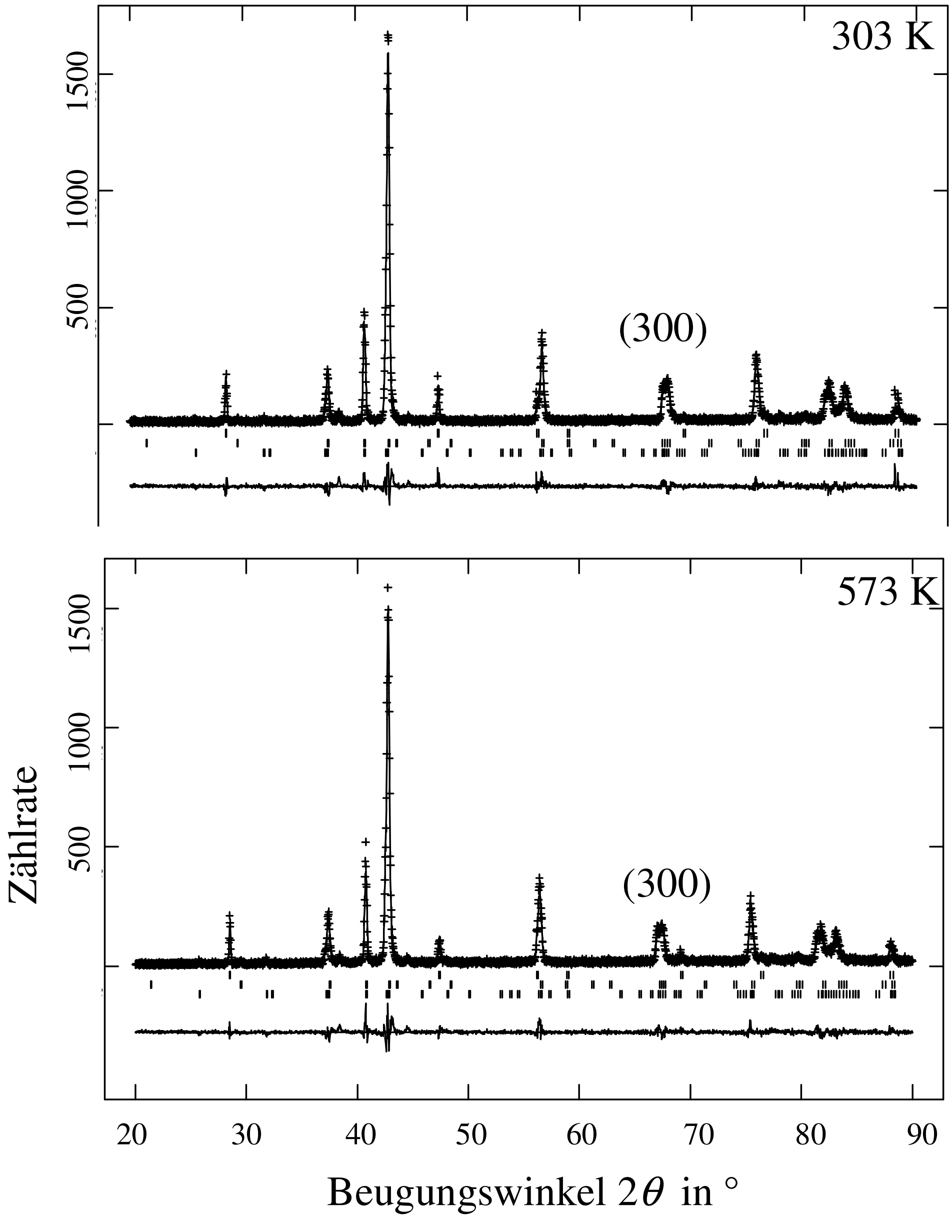


Abbildung 4.22 Rietveld-Anpassungen von Hochtemperaturröntgenbeugungsdaten von Präparat 9 (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) bei 303 K (oben) und 573 K (unten): Verfeinerung für ein Gemenge ε-$Fe_3N_{1,4x}$ + ζ-Fe_2N. Reflexmarkerreihen: Si, ε-$Fe_3N_{1,4x}$ und ζ-Fe_2N (von oben). Der schwache Reflex bei ca. 39° wird durch das als Unterlage dienende Heizband verursacht.

Abbildung 4.22 zeigt die entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogramme von Präparat 9 bei 303 K und 573 K. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.23 ein unter gleichen Bedingungen an Präparat 5 - ε-$Fe_3N_{1,33}$ (vgl. Abschnitt 7.4, Seite 170 und Kapitel 11, Seite 213) aufgenommenes Diagramm wiedergegeben. Der markierte Reflex (300) (bzgl. H-Zelle der ε-Phase) zeigt klar die Unterschiede der beiden Präparate. Während die in Abbildung 4.22 eingezeichnete berechnete Profilkurve für eine „Zweiphasenverfeinerung" eine akzeptable Differenzkurve ergibt, zeigen Testverfeinerungen unter Annahme einer reinen ε- aber auch einer reinen ζ-Phase deutlich schlechtere Resultate (Abbildung 4.24). Details zu den Meßparametern, den verwendeten Strukturmodellen finden sich in Tabelle 4.16, Resultate der Rietveld-Verfeinerungen in Tabelle 4.17.

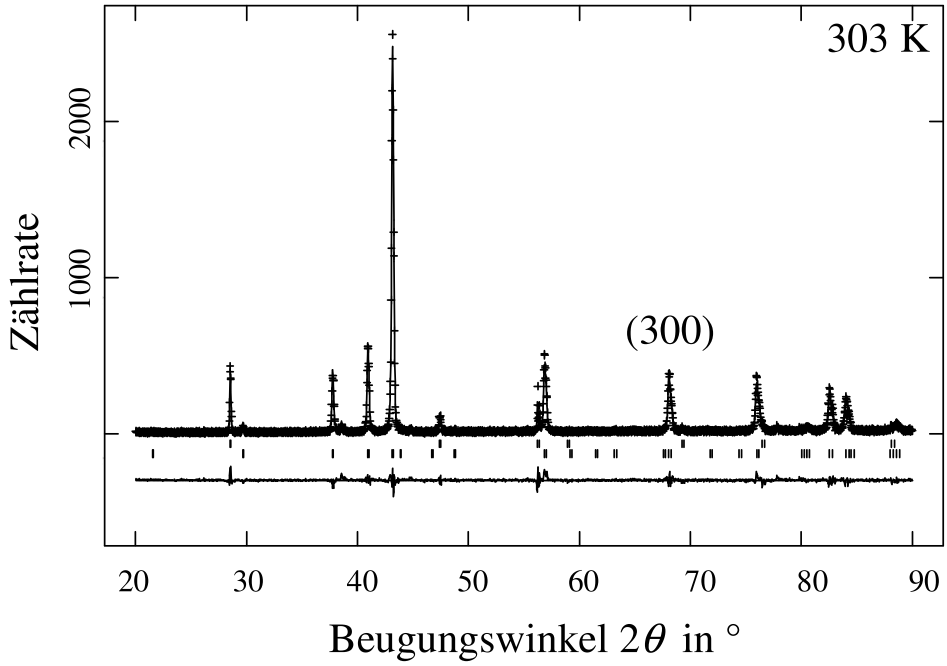


Abbildung 4.23 Rietveld-Anpassung von Hochtemperaturröntgenbeugungsdaten von Präparat 5 - ε-$Fe_3N_{1,33}$ (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) bei 303 K. Reflexmarkerreihen: Si, ε-$Fe_3N_{1,33}$ (von oben).

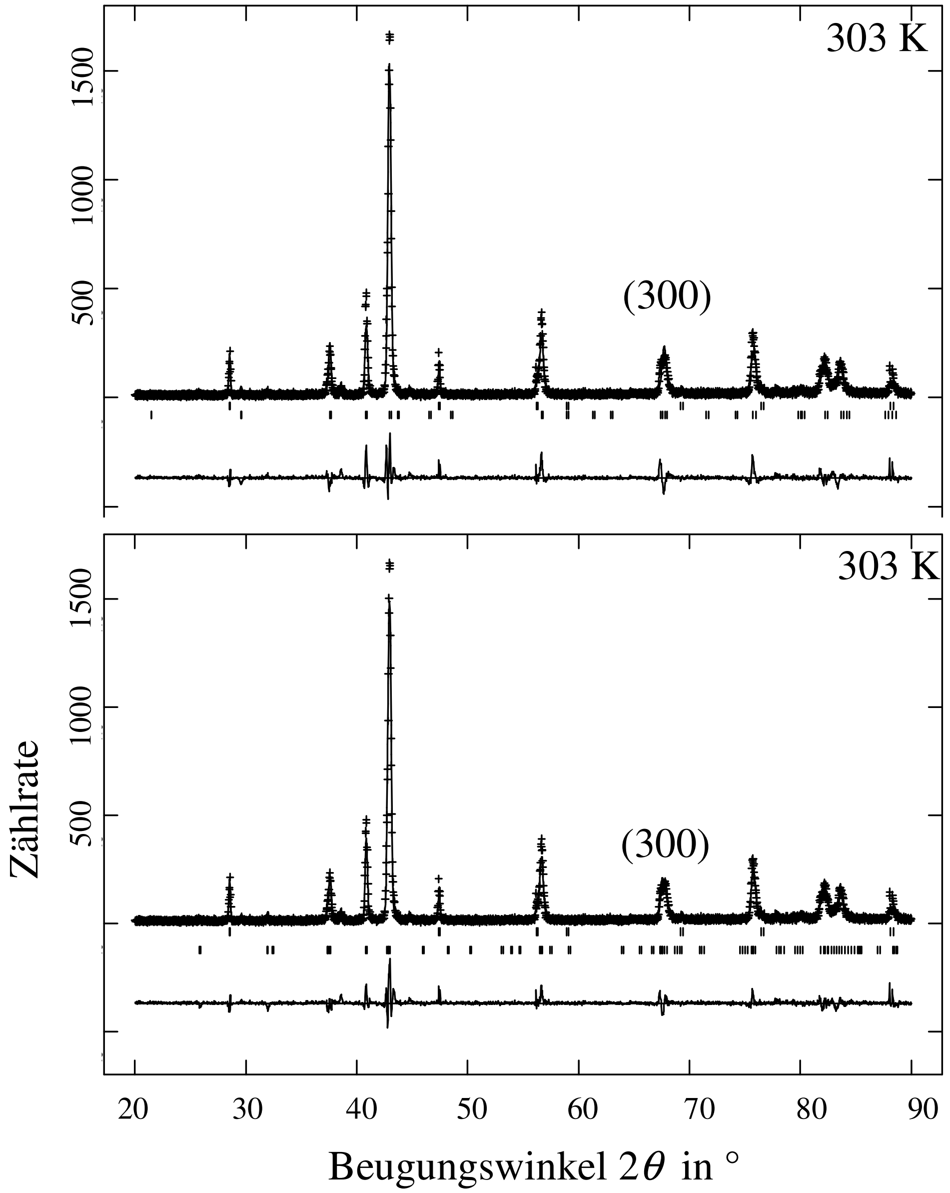


Abbildung 4.24 Rietveld-Anpassungen von Hochtemperaturröntgenbeugungsdaten von Präparat 9 (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) bei 303 K: Resultate für Annahme des Vorliegens eines einphasigen Präparates ε-$Fe_3N_{1,4x}$ (oben) bzw. ζ-Fe_2N (unten). Reflexmarkerreihen: Si, entsprechende Nitridphase (von oben).

Weder eine visuelle Beurteilung der Diffraktogramme noch die Resultate der Rietveld-Verfeinerungen ergeben Hinweise auf Änderungen in der Phasenzusammensetzung und Struktur der Phasen. Deshalb können hier aus den Messungen keine weiteren Aussagen gewonnen werden. In Abschnitt 7.4 (Seite 170) werden die hier bestimmten Zellparameter jedoch mit in eine Diskussion der c/a-Verhältnisse von *hcp*-Einlagerungsnitriden einbezogen.

5 „ε-artiges“ Ni_3N als Modellsubstanz für ε-Fe_3N

5.1 Einleitung

Ni_3N nimmt unter den „ε-artigen“ *hcp*-Einlagerungsnitriden eine Sonderstellung ein, denn es zeigt im Gegensatz zu anderen derartigen Systemen keine signifikante Phasenbreite. Neben Ni_3N sind als binäre Nickel-Stickstoff-Phasen weiterhin ein Ni_4N, das wahrscheinlich isotyp zum γ’-Fe_4N ist [129, 130] sowie ein offensichtlich amorphes Ni_3N_2 [131] bekannt.

Juza und *Sachsze* [78] beschrieben erstmals die Darstellung reinphasiger Präparate Ni_3N aus feinteiligem Nickelpulver und NH_3 bei 450°C. Die Teilstruktur von Ni ist *hcp*-artig. Das Vorliegen einer für eine „ε-artige“ Ordnung von N typische H-Zelle (vgl. Abschnitt 3.2, Seite 25) wurde aus der Beobachtung eines (101)-Überstrukturreflexes bezüglich dieser Zelle hergeleitet. Die Struktur wurde als zum ε-Fe_3N isotyp angegeben. Die beschriebenen Präparate waren bezüglich der Zellparameter ($a = 4{,}625(2)$ Å und $c = 4{,}307(2)$ Å) und des N-Gehalts einheitlich.

Jack [132] bestätigte die Zuordnung von Ni_3N zum ε-Fe_3N-Typ durch die Detektion weiterer Überstrukturreflexe der Klassen (101) und (100) (Nomenklatur vgl. Abschnitt 3.5, Seite 34).

Gegen einen engen Homogenitätsbereich scheinen Untersuchungen von *Arnott* und *Wold* [134] zu sprechen, die über ein „$Ni_3N_{1,16}$“ mit den Zellparametern $a_\varepsilon = 4{,}623(2)$ Å und $c_\varepsilon = 4{,}308(1)$ Å berichteten. Dessen deutlich höherer N-Gehalt beruht auf Ergebnissen nicht genauer erläuterter chemischer Analysen. Alle anderen dokumentierten Untersuchungen ergaben zwar sehr ähnliche Zellparametern (vgl. auch oben), fanden jedoch analytisch durchgehend die Zusammensetzung Ni_3N [78, 131-133]. Wenn man zum Vergleich bei ε-Eisennitriden den N-Gehalt von $Fe_3N_{1,00}$ nach $Fe_3N_{1,16}$ erhöht, so steigt nach einer Formel nach *Somers* et *al.* [55] a_ε um 0,8 % (0,04 Å) und c_ε um 0,4 % (0,02 Å). Bei einem Ni_3N_{1+x} mit Phasenbreite ist keine deutlich geringere Abhängigkeit der Zellparameter vom N-Gehalt zu erwarten. Somit ist anzunehmen, daß die in [134] angegebene Zusammensetzung nicht korrekt ist.

Die Darstellung von Ni_3N aus Nickel bzw. aus vorher zu Nickel zu reduzierenden Verbindungen ($NiCl_2 \cdot xH_2O$, NiO) und NH_3 ist nur unter exakter Einhaltung der Reaktionsbedingungen möglich. Häufig ist das Material durch elementares Nickel verunreinigt [78].

Eine andere Darstellungsmethode wurde in [131] aufgezeigt: $Ni(NH_2)_2$ bzw. „$Ni(NH_2)\cdot 2\ NH_3$“ zersetzen sich bei höheren Temperaturen im Vakuum schrittweise zu Ni_3N_2 und dann zu Ni_3N:

Gl. 5.1 $3\ Ni(NH_2)_2 \xrightarrow{120\,°C} Ni_3N_2 + 4\ NH_3$

Gl. 5.2 $Ni_3N_2 \xrightarrow{180\,°C} Ni_3N + 1/2\ N_2$

Tenten und *Jacobs* verfolgten diese Reaktionsschritte im Rahmen von Untersuchungen an $Ni(NH_2)_2$ [133, 135] tensimetrisch.

Ni_3N sollte ein interessantes Vergleichsmaterial für die im isotypen ε-Fe_3N beobachtete Unordnung von N sein. Es war von besonderem Interesse, ein System zu finden, in dem der Strukturtyp des ε-Fe_3N ideal ausgeprägt ist, da dort ein thermodynamisch gut definierter, wohlgeordneter „Grundzustand“ bekannt ist. Die alternativ denkbaren Substanzen Co_3N und Mn_3N sind nicht geeignet: Die Zusammensetzung Co_3N ist innerhalb der „ε-artigen“ Phase unbekannt [9]. Mn_3N ist nach dem Phasendiagramm [136] unterhalb einer Solvuskurve bei ca. 1170 K instabil, da dort ein Zweiphasengebiet einer *hcp*-Phase ζ-Mn_3N_{1+x} und von *fcc*-Mangannitrid ε-Mn_4N vorliegt (vgl. Abbildung 6.1, Seite 117). Diese Solvuskurve liegt im System Mn/N bei deutlich höherer Temperaturen als im vergleichbaren System Fe/N (vgl Abschnitt 4.4, Seite 62), so daß eine Präparation des Materials und Hochtemperaturuntersuchungen im metastabilen Bereich weniger aussichtsreich erscheinen als für ε-Fe_3N.

Bei Ni_3N ist neben der daltoniden Zusammensetzung die Tatsache vorteilhaft, daß es zumindest bei Zimmertemperatur paramagnetisch ist [129]. So sollten im Gegensatz zu ε-Fe_3N Magnetismus und N-Ordnung voneinander unbeeinflußt sein.

Die thermische Stabilität von Ni_3N ist wie die von ε-Fe_3N beschränkt. Eine Ausscheidung einer N-ärmeren Nitridphase unter Erhöhung des N-Gehalts der „ε-artigen“ *hcp*-Phase wie beim ε-Fe_3N sollte wegen des daltoniden Charakters von Ni_3N nicht auftreten. Die Literaturdaten zum thermischen Zerfall von Ni_3N [78, 129, 131, 137] widersprechen sich teilweise und weisen auf viele Einflußparameter hin. Für ein dynamisches Vakuum wird eine Zersetzungstemperatur von 460 K angegeben [129]. Unter 1 atm N_2 tritt der Zerfall jedoch erst oberhalb 570 K auf. Danach sollten Neutronenbeugungsuntersuchungen an Ni_3N bis ca. 570 K durchführbar sein.

5.2 Darstellung und Charakterisierung

Hexaamminnickelchlorid, $Ni(NH_3)_6Cl_2$ (6-7 g) wird mit Natriumamid, $NaNH_2$, im Stoffmengenverhältnis 1 : 2,05 unter Schutzgas grob vermengt und in einen „Hochdruckautoklav“ eingebracht. Dieser wird mit flüssigem NH_3 gefüllt und auf 100 °C aufgeheizt. Mit 30°C/d wird die Temperatur weiter auf 250°C erhöht. Dort beläßt man den Autoklav eine Woche und kühlt danach durch Abschalten des Ofens auf Zimmertemperatur ab.

Der verbleibende Ammoniak wird abgelassen und das Rohprodukt in Ethanol gegeben, darin fein verteilt und gerührt, um Nebenprodukte (NaCl, $NaNH_2$, $NiCl_2{\cdot}xH_2O{\cdot}yNH_3$) zu lösen. Es wird auf einer feinporigen Glasfritte abgesaugt, mit NH_4Cl/NH_3-Lösung (Auflösen schwerlöslicher Hydroxide), Wasser, Ethanol und schließlich mit Diethylether gewaschen.

Röntgenographische Untersuchungen wurden mit Hilfe von Flachpräparate-Guinier-Aufnahmen durchgeführt. Die Zellparameter des Ni_3N entsprechen mit $a_\varepsilon = 4{,}625$ Å und $c_\varepsilon = 4{,}306$ Å den Literaturwerten [78, 131]. Eine Ordnung von N wird durch das Vorliegen des Überstrukturreflexes (101) bestätigt. Reinphasige Präparate zeigen den erwarteten N-Gehalt (Verfahren a) nach Abschnitt 2.4.1, Seite 10) von 7,4 Gew.% (theor. 7,37 Gew.%).

Die meisten dargestellten Präparate sind geringfügig verunreinigt, entweder durch Nickeloxid ($a = 4{,}183$ Å, Literatur: 4,178 Å [138]) oder durch Nickel ($a = 3{,}523$ Å, Literatur 3,523 Å [139]). Letzteres macht sich auch in einer Magnetisierbarkeit der entsprechenden Präparate bemerkbar. Ursache für das Auftreten von Nickeloxid können sauerstoffhaltige Verunreinigungen in den Edukten sein. Nickel wurde speziell dann gefunden, wenn durch Undichtigkeiten des Autoklavs während der Reaktion das NH_3 entweichen konnte.

Wahrscheinlich läuft die Bildung des Ni_3N folgendermaßen ab:

Gl. 5.3 $$Ni(NH_3)_6Cl_2 + 2\,NaNH_2 \xrightarrow{90\,°C} Ni(NH_2)_2 + 6\,NH_3$$

Gl. 5.4 $$3\,Ni(NH_2)_2 \xrightarrow{120\,°C} Ni_3N_2 + 4\,NH_3$$

Gl. 5.5 $$Ni_3N_2 \xrightarrow{180\,°C} Ni_3N + 1/2\,N_2$$

Der erste Reaktionsschritt entspricht einer allgemein angewendeten Darstellungsmethode von Nickelamid aus $Ni(NH_3)_4(SCN)_2$ oder $Ni(NH_3)_6I_2$ [131, 133]. Aus Nickelamid kann man durch thermischen Abbau Ni_3N herstellen. Diese Schritte sind hier in einen präparativen Schritt vereint.

Zum Vergleich wurde $Ni(NH_3)_6Cl_2$ mit $NaNH_2$ im Stoffmengenverhältnis 1 : 2,05 „trocken“ in einem „Autoklav für Salzschmelzen“ bei 200°C - 250°C umgesetzt. Dabei bildet sich immer neben Ni_3N ein größerer Anteil pyrophoren Nickels. Es fehlt das Lösungsmittel NH_3 zur vollständigen Bildung von $Ni(NH_2)_2$, welches sich kontrolliert zu Ni_3N zersetzen läßt. Als Konkurrenzreaktion findet eine Reduktion von Nickelchlorid zu Nickel statt.

5.3 Rasterelektronenmikroskopie

Zusätzlich wurden von Ni_3N aus „Hochdruckautoklaven“ und von den Ni_3N/Ni-Gemengen aus den „Autoklaven für Salzschmelzen“ rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 5.1 zeigt Aufnahmen mit 16000facher Vergrößerung (vgl. Markierung für Maßstab). Das Material aus den „Hochdruckautoklaven“ besteht aus deutlich größeren Partikeln als die Präparate aus den „Autoklaven für Salzschmelzen“. *Tenten* [133] führte intensive Untersuchungen zu einer möglichen Kristallzucht von Ni_3N in überkritischem Ammoniak durch, was jedoch nicht gelang. Trotzdem könnte das hier beobachtete Partikelwachstum mit Transporterscheinungen zusammenhängen. Solche sind für die „trockene“ Reaktionsführung auszuschließen.

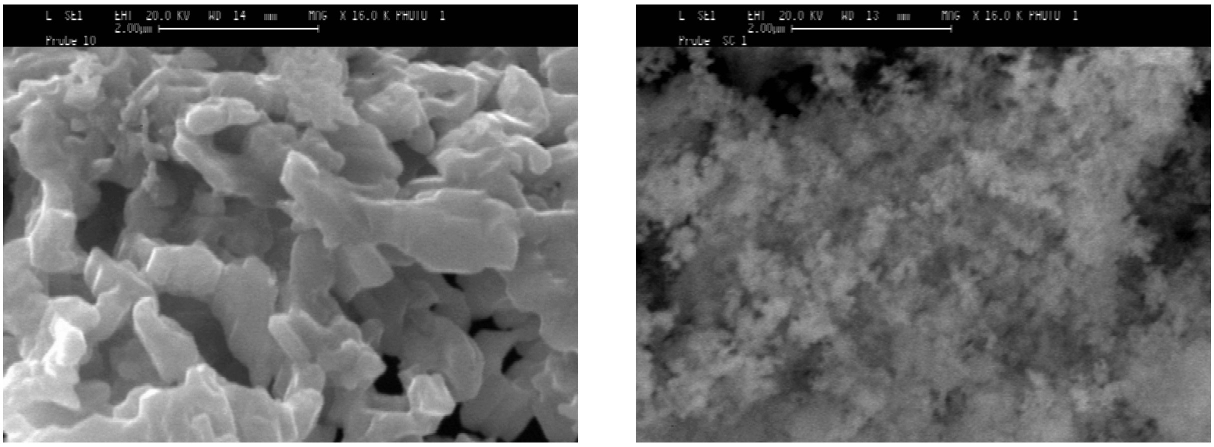


Abbildung 5.1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (16000fache Vergrößerung, weißer Balken entspricht 2 µm) von Ni_3N aus überkritischem NH_3 (links) und aus direkter Reaktion zwischen $Ni(NH_3)_6Cl_2$ und $NaNH_2$ (rechts)

5.4 Magnetometermessungen

Eine Charge Ni_3N, die röntgenographisch nicht durch NiO oder Ni verunreinigt und auch nicht durch einen Permanentmagneten magnetisiert war, wurde von Herrn Dipl.-Phys. *F. Hüning* (RWTH Aachen) zwischen 4,5 K und Zimmertemperatur mittels eines SQUID-Magnetometers bezüglich seiner makroskopischen magnetischen Eigenschaften untersucht.

Bei 5 T wurde die Magnetisierung von Ni_3N als Funktion der Temperatur (4,5 K < T < 400 K) gemessen. Diese wurde in magnetische Momente pro Ni-Atom umgerechnet (Abbildung 5.2). Wie bei einem Ferromagneten werden diese mit fallender Temperatur größer, ihre Absolutwerte sind jedoch um zwei Größenordnungen kleiner. Gegen ein echtes ferromagnetisches Verhalten spricht jedoch, daß die Magnetisierungskurve bei 4,5 K kein typisches Sättigungsverhalten zeigt (Abbildung 5.3). Außerdem widerspricht der temperaturabhängige Verlauf der aus Magnetisierung und Induktion berechneten reziproken Suszeptibilität - $1/\chi_{\mathrm{mol}}$ (Abbildung 5.2) - einem ferromagnetischem Verhalten: Ab ca. 200 K deutet sich zwar ein einigermaßen linearer Bereich an, eine lineare Extrapolation schneidet jedoch die Temperaturachse bei negativen Werten wie bei einem Antiferromagneten. Ein solcher sollte jedoch in der Nähe seiner Néel-Temperatur ein Maximum von $1/\chi_{\mathrm{mol}}(T)$ aufweisen, welches nicht vorhanden ist.

Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß das hier beobachtete magnetische Verhalten durch nicht detektierte Verunreinigungen verursacht wurde und bei Ni_3N tatsächlich ein temperaturunabhängiger Pauli-Paramagnetismus vorliegt. Immerhin lassen sich die Daten nicht mittels einfacher Modelle wie einem Spin-Paramagnetismus, einem Ferro- oder Antiferromagnetismus interpretieren. Es kann nur festgestellt werden, daß bei Zimmertemperatur keine magnetische Ordnung vorliegt und daß sich zu tiefer Temperatur hin keine Hinweise auf eine magnetische Phasenumwandlung zeigen. Ähnliche Verläufe für die magnetischen Momente finden sich für die Nitride γ-Co_3N [140] und ζ-Fe_2N [12,101-103]. Speziell für ζ-Fe_2N wurden verschiedene und teils sich widersprechende Interpretationsmodelle angebracht [12, 101], die jedoch hier nicht genauer diskutiert werden sollen.

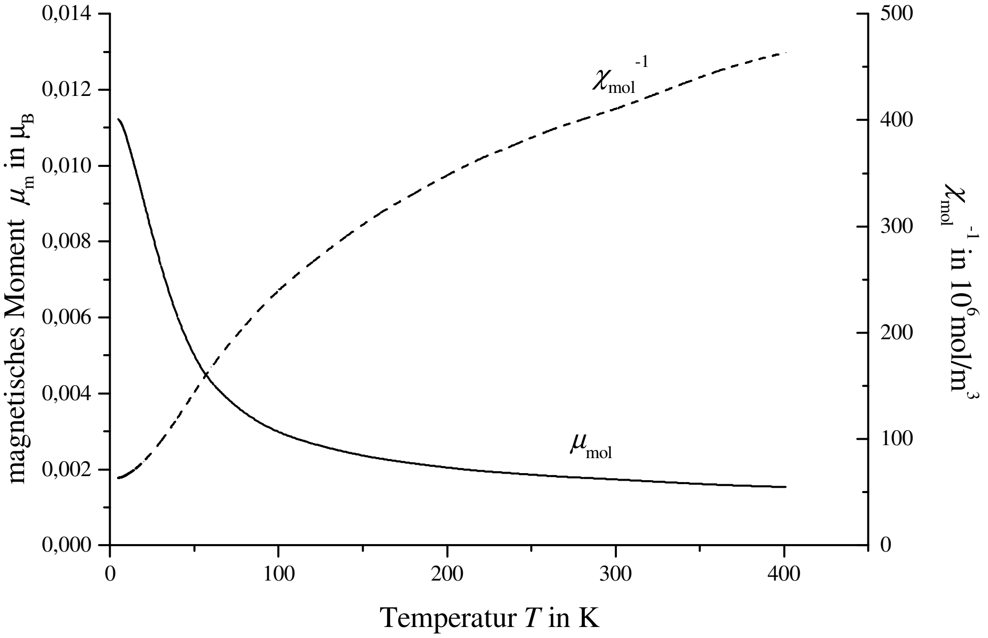


Abbildung 5.2 Magnetisierung von Ni_3N (5 T) ausgedrückt als magnetisches Moment μ_m pro Ni-Atom als Funktion der Probentemperatur sowie daraus berechnete Werte für die inverse magnetische Suszeptibiltität $1/\chi_{mol}$

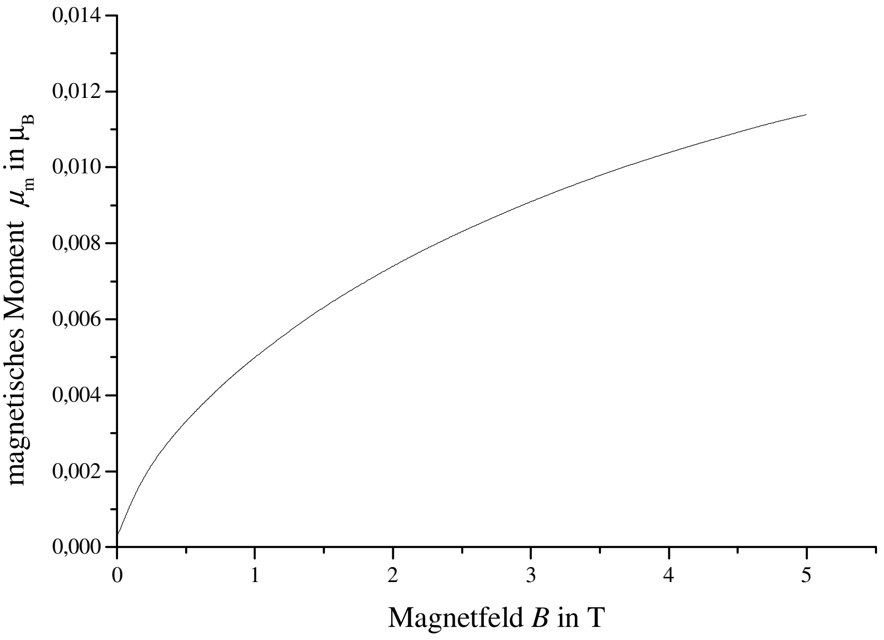


Abbildung 5.3 Magnetisierung von Ni_3N ausgedrücket als magnetisches Moment μ_m pro Ni-Atom bei 4,5 K

5.5 Neutronenbeugungsuntersuchungen

Für die Neutronenbeugungsuntersuchungen mußten Präparate aus mehreren Chargen vereinigt werden. Einige waren durch NiO, andere durch Ni verunreinigt. Die Gesamtprobe hatte eine Masse von 3,3 g und befand sich während der Messung in einer Vanadiumküvette von 8 mm Durchmesser.

Bei Hochtemperaturneutronenbeugungsuntersuchungen war einzukalkulieren, daß die Probe während der Messung im Ofen N_2 abgibt. Da nach [129] die Zersetzung von Ni_3N im Vakuum, wie es in den üblichen Öfen erzeugt wird, schneller und bei niedrigerer Temperatur abläuft als unter N_2, mußte die Küvette dicht verschlossen sein. Bei einem korrekten Quetschen der Golddichtung war aber mit einem Bersten des Küvettenkörpers zu rechnen. Deshalb wurde die Golddichtung nur leicht gequetscht, damit diese zwar dicht, aber trotztem die „Sollbruchstelle“ bei Entstehen eines hohen Stickstoffdrucks war.

Um auch noch während einer Zersetzung der Probe Neutronenbeugungsdaten aufnehmen zu können, waren kurze Meßzeiten erforderlich. Diese konnten mit Hilfe des *time-of-flight*-Diffraktometers POLARIS (ISIS) erreicht werden.

Die Küvette befand sich während der Messung in einem „RAL Furnace II“ (Abschnitt 2.6.3, Seite 16). Der Druck im dynamisch evakuierten Ofeninnenraum war während der Messung kontrollierbar, wodurch eine Gasentwicklung detektiert werden konnte.

Nach einer Messung bei Zimmertemperatur (ca. 2 h) wurden Messungen bei den höheren Temperaturen durchgeführt. Für einen Temperaturwechsel wurden ca. 20 min benötigt, für eine Messung ca. 60 min. Insgesamt wurde die Meßreihe innerhalb von 18 h aufgenommen.

Erst während der Messung bei 573 K stieg der Druck im Ofenraum drastisch an, wobei schon anhand einer direkten Begutachtung der Diffraktogramme eine Zunahme des Nickelgehalts deutlich wurde. Anders als bei den Eisennitriden konnte visuell anhand der Diffraktogramme bei erhöhter Temperaturen keine signifikante Änderung der Ordnung von N festgestellt werden. Das letzte Diffraktogramm, bei dem noch eine größere Menge Ni_3N vorlag, konnte bei 598 K aufgenommen werden.

Für Zimmertemperatur und 548 K sind Daten von der Vorderstreubank (35°) in Abbildung 5.4 wiedergegeben.

Für die Rietveld-Analysen wurden die Daten jeweils aller drei Detektorbänke verwendet. Verfeinerte Phasen waren Ni_3N, Ni und NiO. Für diese Phasen wurde ein gemeinsamer Satz von Profilparametern verwendet.

Die Absorptionskoeffizienten für die Diffraktogramme der drei Detektorbänke wurden mittels einer „Doppelverfeinerung“ unter Verwendung der Zimmertemperatur- und der 548 K-Messung bestimmt (vgl. Abschnitt 2.7.2, Seite 18).

Als Strukturmodell bei den Rietveld-Verfeinerungen diente dasselbe, wie es auch für ε-Fe_3N verwendet wurde (Tabelle 4.2, Seite 51). Dabei wurde die Verteilung von 2 N Atomen pro Elementarzelle auf die Punktlagen 2c und 2d ermittelt. Weiterer Strukturparameter ist dabei die Koordinate x_{Ni} des Ni-Atoms.

Die technischen Daten der Meßreihe sowie die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Zimmertemperaturmessung sind in Abbildung 5.1 zusammengefaßt. Die wichtigsten Ergebnisse für alle Temperaturen finden sich in Tabelle 5.2. Zusätzlich sind die Phasenanteile der drei Phasen Ni_3N, Ni und NiO in Abbildung 5.5 dargestellt.

Für alle Meßtemperaturen gelingt eine zufriedenstellende Anpassung der Intensitäten mit Hilfe des vorliegenden Strukturmodells für Ni_3N sowie mit den beiden verunreinigenden Phasen NiO und Ni. Bei Zimmertemperatur resultiert für Ni_3N wie für ε-Fe_3N nahezu die Idealstruktur. Bei erhöhter Temperatur zeigt Ni_3N im Gegensatz zu ε-Fe_3N - wie auch schon aus visueller Begutachtung der Diffraktogramme geschlossen - keine verstärkte Fehlordnung von N. $\rho(2b)$ nimmt bei höherer Temperatur sogar leicht ab, was einer leicht verbesserten Ordnung entspricht. Das kann jedoch keinem sinnvollen physikalischen Effekt zugeordnet werden. Eine Verbessern der Ordnung durch Tempern während der Neutronenbeugungsmessung scheidet aus, da bei der Synthese über deutlich längere Zeit entsprechende Temperaturen herrschten.

Ebensowenig wie aus den Magnetometermessungen (Abschnitt 5.4, Seite 109) resultieren aus den Neutronenbeugungsdaten Hinweise auf eine magnetische Fernordnung.

Die Zersetzung des Ni_3N durch die thermische Belastung während der Neutronenbeugungsmessungen verläuft hier ohne Zwischenstufe - z. B. Ni_4N.

Tabelle 5.1 Technische Daten und detaillierte Ergebnisse der Neutronenbeugungsmessung (POLARIS (ISIS), RAL-Furnace II) an Ni$_3$N bei Zimmertemperatur

Substanz		Ni$_3$N
Detektorwinkel in °		35/90/145
minimale d-Werte	d_{min} in Å	1,40/0,65/0,50
Profilparameter		4/5/4
Untergrundparameter		12/6/6
Raumgruppe		P6$_3$22
Zellparameter	a_ε in Å	4,6224(1)
	c_ε in Å	4,3059(1)
Ni		0,3279(1) 0 0
N(2c)		1/3 2/3 1/4
N(2b)		0 0 1/4
Besetzungsparameter ρ(2b) = 1 - ρ(2c)		0,029(2)
$100 \cdot u$(Ni) in Å^2		0,517(4)
$100 \cdot u$(N) in Å^2		0,476(7)
Zellparameter	a(NiO) in Å	4,1826(4)
Zellparameter	a(Ni) in Å	3,5229(2)
wR$_\mathrm{P}$		1,9/1,7/1,4
R$_\mathrm{B}$(F^2)		2,9/3,2/3,7

Tabelle 5.2 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Hochtemperaturneutronenbeugungsdaten (POLARIS (ISIS), RAL-Furnace II) von Ni$_3$N. Die Meßtemperaturen sind in der zeitlichen Reihenfolge ihrer Aufnahme wiedergegeben. Detaillierte Daten zum Strukturmodell und zur Auswertung sind in Tabelle 5.1 angegeben.

T in K	a_ε in Å	c_ε in Å	ρ(2b)	x_{Ni}	$100 \cdot u$(Ni) in Å^2	$100 \cdot u$(N) in Å^2	a(Ni) in Å	a(NiO) in Å
298	4,6224(1)	4,3059(1)	0,029(2)	0,3279(1)	0,517(4)	0,476(7)	3,5229(2)	4,1826(4)
373	4,6264(1)	4,3100(1)	0,029(2)	0,3281(1)	0,658(5)	0,558(8)	3,5271(2)	4,1873(4)
423	4,6290(1)	4,3126(1)	0,029(2)	0,3282(1)	0,753(6)	0,629(8)	3,5292(3)	4,1901(4)
473	4,6317(1)	4,3154(1)	0,028(2)	0,3284(1)	0,859(6)	0,704(9)	3,5320(3)	4,1939(3)
498	4,6329(1)	4,3171(1)	0,023(2)	0,3286(2)	0,930(6)	0,777(9)	3,5334(3)	4,1958(3)
523	4,6339(1)	4,3187(1)	0,017(2)	0,3290(2)	0,984(7)	0,82(1)	3,5345(3)	4,1986(3)
548	4,6348(1)	4,3202(1)	0,011(2)	0,3292(2)	1,041(7)	0,86(1)	3,5365(2)	4,1998(2)
573	4,6363(1)	4,3217(1)	0,003(2)	0,3295(2)	1,073(9)	0,91(1)	3,5383(5)	4,2010(2)
598	4,6380(1)	4,3233(1)	-0,009(4)	0,3294(4)	0,96(1)	0,85(2)	3,5397(3)	4,2010(2)

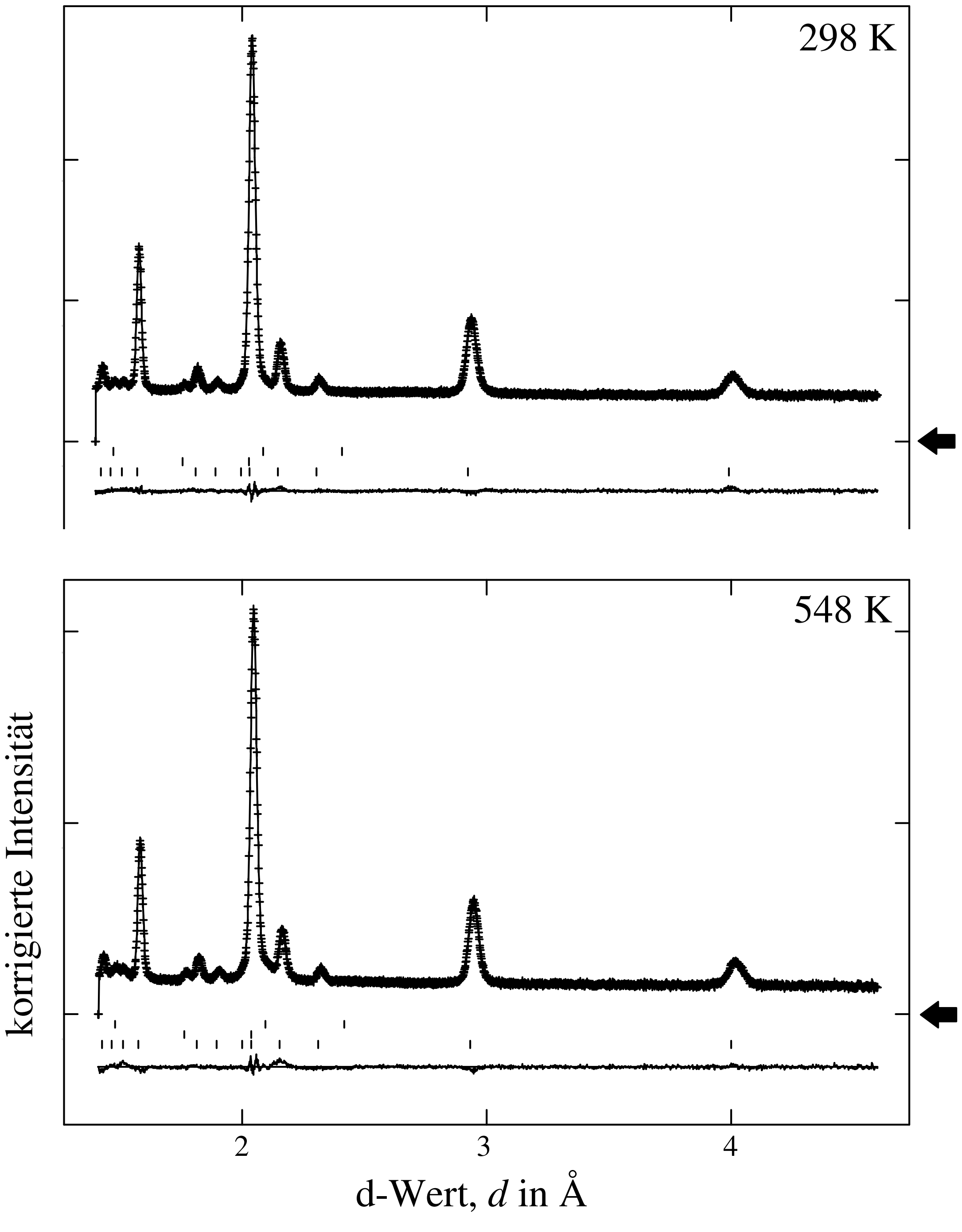


Abbildung 5.4 Rietveld-Anpassungen von Neutronenbeugungsdaten (Vorwärtsstreuung) von Ni_3N bei Zimmertemperatur (oben) und 548 K (unten). Reflexmarker: NiO, Ni und Ni_3N (von oben).

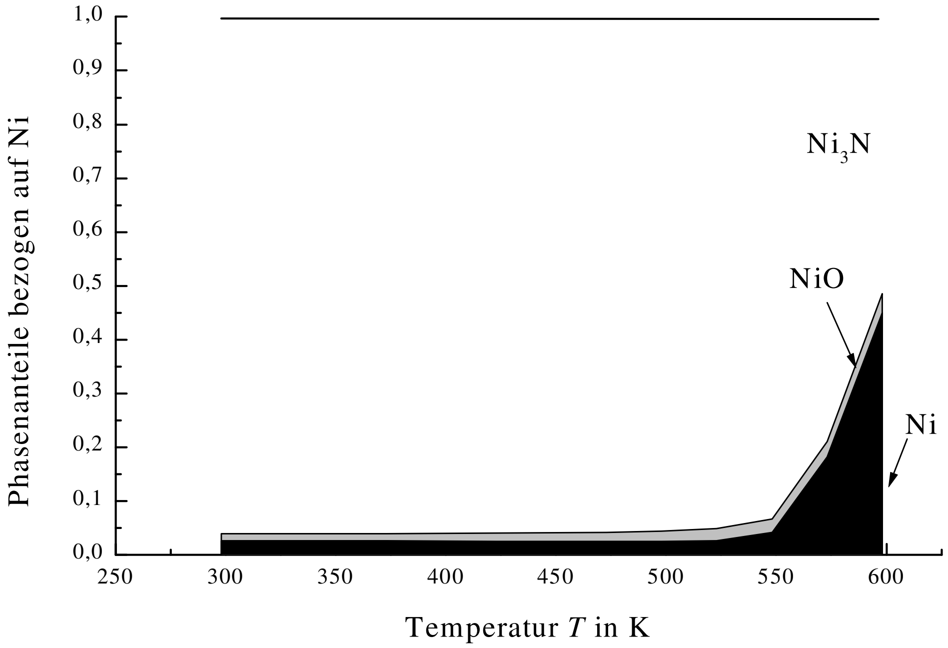


Abbildung 5.5 Darstellung der Phasenanteile von Ni_3N, Ni und NiO (normiert auf Ni-Atome) während der Hochtemperaturneutronenbeugungsmessungen, wie sie aus den Rietveld-Verfeinerungen resultieren

5.6 Zusammenfassung

Die Darstellung von Ni_3N gelang ausgehend von Natriumamid und Hexaamminnickelchlorid in überkritischem NH_3 in einer „Eintopfreaktion“. Nach Optimierung der Randbedingungen konnten einphasige Präpapate erhalten werden.

Neutronenbeugungsdaten von Ni_3N zwischen Zimmertemperatur und 598 K ergaben im Gegensatz zum im Abschnitt 4.3 vorgestellten isotypen ε-Fe_3N oberhalb 473 K keine erhöhte Unordnung in der N-Teilstruktur. Während der Messung zersetzte sich das Material irreversibel zu Ni und N_2.

Weder Neutronenbeugungsdaten bei Zimmertemperatur noch Magnetometermessungen bis hinunter zu 4,5 K ergeben Hinweise auf eine geordnete Spinstruktur in Ni_3N.

6 Die ζ-Phase im System Mn/N

6.1 *Einleitung: Binäre Mangannitride*

Das Phasendiagramm des Systems Mn/N nach *Gokcen* (Abbildung 6.1 [136]) weist Ähnlichkeiten zum System Fe/N auf. Basierend auf einer Literaturübersicht in [136] sind in Tabelle 6.1 die bekannten binären Phasen aufgeführt.

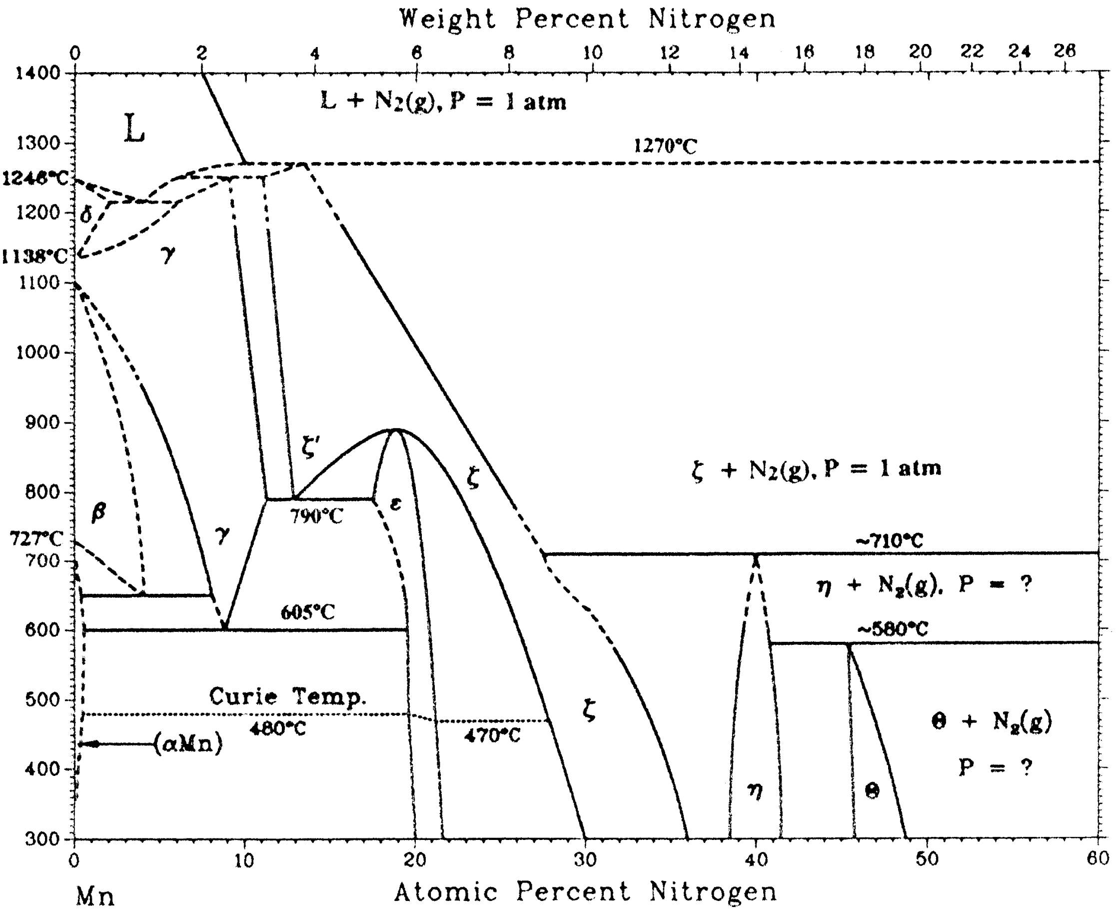


Abbildung 6.1 Phasendiagramm Mn/N nach *Gokcen* [136]

Tabelle 6.1 Phasen im System Mn/N nach [136]: Phasenbezeichungen, Extremwerte für Phasengrenzen, in der Literatur „gängige“ Nominalzusammensetzung und Anordnung der Mn-Atome

Phase	Nominalzusammensetzung(en)	Zusammensetzungsbereich in Mol%	Anordnung von Mn
α		< 1	*kompliziert*
β		< 4	*kompliziert*
γ		< 11	*fcc*
δ		< 1	*bcc*
ε	Mn_4N	18 - 22	*fcc*
ζ	Mn_5N_2 und Mn_2N	8 - 36	*hcp*
η	Mn_3N_2	38 - 41	*fcc* - tetragonal verzerrt
θ	Mn_6N_5	46 - 49	*fcc* - tetragonal verzerrt

Die γ-, ε- und ζ-Phase des Systems Mn/N sind bezüglich des Zusammensetzungsbereichs, der Metallatomanordnung sowie der vorliegenden Zweiphasengebiete Analoga der γ-, γ’- und ε/ζ-Phasen des Systems Fe/N.

Im Gegensatz zum System Fe/N können die Nitride des Systems Mn/N - mit Ausnahme von θ-Mn_6N_5 - mit N_2 ins Gleichgewicht gebracht werden. Die Mangannitride sind damit thermodynamisch stabiler bezüglich eines Zerfalls in die Elemente als die Eisennitride. Demnach kann eine Synthese von den Elementen ausgehen. Dieses steht im Einklang mit den in Abschnitt 1.2 (Seite 2) dargelegten Stabilitätstendenzen der 3d-Metallnitride.

Die meisten experimentellen und theoretischen Arbeiten beschäftigen sich mit ε-Mn_4N, das eine nicht-kollineare, ferrimagnetische Spinstruktur hat [141]. In diesem Kapitel sollen die *hcp*-Mangannitride (ζ-Phase) als Modellsystem für die hexagonalen ε- und ζ-Eisennitride im Mittelpunkt stehen. Im Kapitel 8 werden Ergebnisse von Untersuchungen an den *fcc*-Mangannitriden - am bisher strukturell nur unvollständig charakterisiertem θ-Mn_6N_5-Phase sowie am η-Mn_3N_2 - dargelegt.

6.2 Struktur der ζ-Mangannitridphase und Motivation zu weiteren Untersuchungen

Noch in einem Übersichtsartikel von *Jack* [10] aus dem Jahr 1973 wird berichtet, daß der Stickstoff in der ζ-Phase des Systems Mn/N die Oktaederlücken ohne Fernordnung besetzt. Dabei untersuchten bereits 1968 *Mekata* et *al.* [73] ein Präparat der Zusammensetzung $Mn_2N_{0,98}$ mit Hilfe von Neutronenbeugung und es wurde eine orthorhombische „ζ-artige“ Ordnung der N-Atome gefunden (vgl. Tabelle 3.1, Seite 25). Diese führt im Gegensatz zum ζ-Fe_2N zu keiner Reflexaufspaltung: Alle Röntgenpulverdiffraktogramme des „ζ-artigen“ ζ-Mangannitrids lassen sich pseudohexagonal indizieren.

Für ein Präparat der Zusammensetzung $Mn_2N_{0,86}$ ($Mn_3N_{1,29}$) fanden *Nasr-Eddine* und *Bertaut* [74] dagegen eine „ε-artige“ Überstruktur. Die Kristallstruktur wurde im Raumgruppentyp $P6_322$ beschrieben. Aus Rietveld-Verfeinerungen resultierende Besetzungsparameter der verschiedenen N-Lagen sowie die abgebildeten Diffraktogramme sind mit einer „ε’-artigen“ Struktur kompatibel (vgl. Abschnitt 3.6, Seite 38).

Die Beobachtung zweier unterschiedlicher Ordnungsvarianten mit ihren jeweiligen Symmetrien widerspricht eindeutig der These eines Einphasengebietes der ζ-Phase, wie es im Phasendiagramm (Abbildung 6.1, Seite 117) eingezeichnet ist. Vielmehr scheint die Situation der im System Fe/N vorliegenden mit den Ordnungstypen ε-Fe_3N_{1+x} und ζ-Fe_2N zu entsprechen.

Magnetometermessungen an ζ-Mangannitriden ergeben bei tiefer Temperatur eine antiferromagnetische Ordnung [142]. Dabei resultieren Néel-Temperaturen von 360 K („$MnN_{0,40}$“) bis 300 K („$MnN_{0,53}$“).

Den oben erwähnten Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Ordnung von N [73, 74] schlossen sich jeweils Untersuchungen der Magnetstrukturen an: Die von $Mn_2N_{0,98}$ [73] wurde mit $T_N = 310$ K (aus begleitenden Suszeptibilitätsuntersuchungen) als eine nicht-kollinear antiferromagnetische Struktur mit $\mu_m = 1{,}6(4)\ \mu_B$ (120 K) (Pbc’n) ermittelt.

„ε-artiges“ $Mn_2N_{0,86}$ hat nach [143] eine kollinear antiferromagnetische Spinstruktur, die zu einer geringfügigen orthorhombischen Gitterverzerrung führt. Das magnetische Moment wird mit $\mu_m = 1{,}7\ \mu_B$ (4,2 K) und T_N mit 308 K angegeben. Die gemeinsame Elementarzelle von Kern- und Spinstruktur hat die Metrik $a_\varepsilon \times 3^{1/2}a_\varepsilon \times c_\varepsilon$ relativ zur H-Zelle der „ε-artigen“ Phase bzw. $3^{1/2}a_{hcp} \times 3a_{hcp} \times c_{hcp}$ relativ zur *hcp*-Zelle und die magnetische Raumgruppe $C_P22'2_1'$. Das magnetische Moment ist in diesem Modell parallel zur neuen, orthorhombischen a-Achse orientiert.

Die ζ-Mangannitride sind wegen ihrer Ähnlichkeiten zu den Eisennitriden ein interessantes Vergleichssystem in Ergänzung zu Ni_3N. Die für einen direkten Vergleich interessante Zusammensetzung Mn_3N befindet sich in einem breiten Zweiphasengebiet, wobei die Voraussetzungen für temperaturabhängige Untersuchungen weniger gut sind als für ε-Fe_3N (vgl. Abschnitt 5.1, Seite 105). Im vorgeblichen Einphasengebiet ζ-Mn/N vereinfacht dafür die größere thermodynamische Stabilität der Mangannitride (bezüglich einer Abgabe von N_2) Hochtemperaturuntersuchungen. Unterschiede und Gemeinsamkeiten zum System Fe/N und anderen *hcp*-Einlagerungsverbindungen sollten weitere Erkenntnisse zur allgemeinen Strukturchemie dieser Verbindungsgruppe liefern.

6.3 Darstellung und Charakterisierung

Mangan reagiert mit einem Überschuß von N_2 maximal zu η-Mn_3N_2 (vgl. Abschnitt 8.2, Seite 179). Wenn in einem geschlossenen System zu Mn eine geringere Menge N_2 vorgegeben wird, als zur Bildung von η-Mn_3N_2 notwendig ist, so sollte diese vollständig vom Mangan aufgenommen werden. Im Gleichgewicht und bei Vorliegen eines Einphasengebietes resultiert dann ein homogenes Nitrid, dessen Zusammensetzung sich durch Vorgabe der N_2-Menge steuern läßt. Als geeignete Stickstoffquelle erwies sich Natriumazid.

Zusammen mit 1,5 und 8 g Mangan (Gries oder Pulver) wird eine der gewünschten Endzusammensetzung entsprechende Menge Natriumazid (Gl. 6.1) unter Schutzgas in einen „Autoklav für Salzschmelzen" gefüllt. Dieser wird innerhalb von 4 h auf 750°C aufgeheizt.

Gl. 6.1 $$\mathrm{Mn} \quad + \quad y/3\ \mathrm{NaN_3} \longrightarrow \mathrm{MnN}_y \quad y/3\ \mathrm{Na}$$

Nach 3 d wird der Autoklav um 50°C/d auf 600°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird er 1 d gehalten und dann durch Ausschalten des Ofens innerhalb von 12 h auf Zimmertemperatur abgekühlt. Das Rohprodukt wird in Ethanol gegeben, wodurch sich das Natrium auflöst und das Nitrid als Feststoff verbleibt. Es wird abgesaugt und mit Wasser, Ethanol sowie Ether gewaschen. Die Verwendung von Ammoniumchloridlösung bei der Aufarbeitung ist zu vermeiden, da deren saurer Charakter zu einer merklichen Gasentwicklung führt.

Ein Problem bei der Reaktionsführung ist, daß während der Aufheizphase sehr hohe N_2-Drücke entstehen können, da sich NaN_3 zwischen 300°C und 400°C zersetzt. Das Aufheizen wurde schnell durchgeführt, um die Aufnahme des Stickstoffs durch die Erhöhung der Reaktivität des Mangans zu beschleunigen.

Das Abkühlprogramm gewährleistet, daß der Stickstoff, der sich bei hoher Temperatur durch den N_2-Eigendruck des Mangannitrids im Totvolumen des Autoklavs befindet, beim Abkühlen vollständig vom Nitrid aufgenommen wird.

Die einzelnen Präparate sind in Tabelle 6.2 (Seite 122) aufgelistet. Die erste Spalte gibt die in diesem Kapitel durchgängig benutzte Numerierung und Benennung der Präparate an. Letztere richtet sich im Gegensatz zur Verfahrensweise aus Kapitel 4 nach den aus Rietveld-Verfeinerungen resultierenden N-Gehalten der jeweiligen ζ-Mangannitridphase (vgl. folgende Abschnitte dieses Kapitels). Weiter sind die durch Einwaage der Edukte nach Gl. 6.1 erwarteten N-Gehalte angegeben.

Es gelang durch Beobachtung von Überstrukturreflexen die ζ-Mangannitride dem „ε-" bzw. dem „ζ-artigen" Ordnungstyp zuzuordnen. Bei letzterem wird - wie auch in der Literatur - in keinem Fall eine orthorhombische Aufspaltung der Reflexe wie beim ζ-Fe_2N beobachtet. Wegen der besseren Vergleichbarkeit werden im folgenden numerische Werte für die Zellparameter auch der „ζ-artigen" Phase auf die H-Zelle der „ε-artigen" Phase ($a_ε$ und $c_ε$) bezogen.

Die röntgenographische Charakterisierung der Präparate mittels Guinier-Filmaufnahmen oder auch mit Röntgenpulverdiffraktogrammen zeigte immer nur Reflexe von nitridischen Phasen. Trotzdem finden sich bei Elementaranalysen immer signifikante Mengen Sauerstoff (vgl. Tabelle 6.2). Anders ist die Situation beim aus NH_3 und Mn dargestelltem θ-$Mn_6N_{5,26}$ (Abschnitt 8.2.2, Seite 180): Bei diesem ist röntgenographisch bereits direkt nach der Präparation - bei ähnlichem elementaranalytischem O-Gehalt - MnO deutlich zu erkennen. Für alle aus Natriumazid und Mangan dargestellten Nitride wird MnO erst beim Erhitzen auf über 470 K beobachtet, z. B. während der Hochtemperaturneutronenbeugung (vgl. Abschnitt 6.5, Seite 126).

Für die Darstellung der Präparate 1 - 3 wurde Mangangries verwendet, der elementaranalytisch bereits 0,2 Gew.% O enthielt. Exemplarisch von den Präparaten 2 und 3 bestimmte Na-Gehalte sind sehr gering. Eventuell liegen in den Präparaten nach der wäßrigen Aufarbeitung amorphe Natrium-Mangan-Oxide bzw. Hydroxide vor, die sich bei erhöhten Temperaturen unter Bildung von MnO zersetzen. Die für Präparate 2 - 4 bestimmten Mn-Gehalte zeigen, daß keine weiteren bedeutenden Verunreinigungen in den Präparaten vorliegen.

Die elementaranalytisch ermittelten N-Gehalte sind immer geringer als für die einzelnen Präparationsversuche vorberechnet. Um die mittleren N-Gehalte der in den einzelnen Präparaten vorliegenden Nitride (die Präparate 1 und 4 enthalten jeweils zwei verschiedene nitridische Phasen) zu berechnen, wird angenommen, daß das Präparat lediglich aus Mn, N und O besteht und der Sauerstoffgehalt in Form von MnO vorliegt. Bei der gewählten Vorgehensweise wird der Mn-Gehalt aus dem N- und O-Gehalt berechnet. Der elementaranalytische Mn-Gehalt wird nicht berücksichtigt. Hieraus resultiert ein „korrigierter" N-Gehalt des Nitrids (vgl. Tabelle 6.2, letzte Spalte).

Ein deutlich erhöhter O- und Na-Gehalt findet sich für Präparat 4. Nur bei diesem wurde von Pulver aus Elektrolytmangan (99,9 Gew. %, Partikelgröße < 0,1 mm) anstatt von Mangangrieß (> 99 Gew. %, Partikelgröße ca. 0,3 mm) ausgegangen. Die geringe Partikelgröße des Pulvers bedingt wahrscheinlich während der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts ein Einschleppen von Sauerstoff durch oberflächliche Oxidation. Der Mangangries hat dagegen eine relativ geringe spezifische Oberfläche und wird demnach beim Aufarbeiten deutlich weniger angegriffen.

Tabelle 6.2 Präparate von *hcp*-Mangannitriden: Präparatnumerierung und aus Rietveldanalyse resultierende N-Gehalte (vgl. Abschnitt 6.5, Seite 126), Zielgehalt entsprechend Einwaage, beobachtete Nitride und Zellparameter bezüglich H-Zelle, Ergebnisse der Elementaranalysen (mit Verweis auf Meßreihen, vgl. Abschnitt 2.4.1, Seite 10) und daraus resultierende durchschnittliche N-Gehalte der nitridischen Phasen

Präparate - Benennung	Zielgehalt	Phasen	a_ε und c_ε in Å	Gehalte in Gew.%				korrigierte Zusamm. Nitrid
				N	O	Mn	Na	
1 - $Mn_3N_{1,42}$/ η-Mn_3N_2	$Mn_3N_{1,50}$	„ζ-artig“ + η-Mn_3N_2	4,911 4,539 *	10,6$^{b1)}$	0,46$^{b1)}$	--	--	$Mn_3N_{1,43}$
2 - $Mn_3N_{1,37}$	$Mn_3N_{1,42}$	„ζ-artig“	4,901 4,539	10,3$^{b1)}$	0,23$^{b1)}$	89	0,16	$Mn_3N_{1,37}$
3 - $Mn_3N_{1,26}$	$Mn_3N_{1,33}$	„ε-artig“	4,867 4,534	9,7$^{b1)}$	0,29$^{b1)}$	88	0,31	$Mn_3N_{1,28}$
4 - „ε-“+„ζ-artig“	$Mn_3N_{1,37}$	„ε-artig“ + „ζ-artig“	4,894 4,539 und 4,878 4,534	10,0$^{b2)}$	1,10$^{b2)}$	87	0,60	$Mn_3N_{1,38}$

* η-Mn_3N_2 in diesem Präparat: a = 4,200 Å; c = 12,115 Å (bezüglich einer Aufstellung in der Raumgruppe F4/mmm, vgl. Tabelle 8.1, Seite 176)

Präparat 4 zeigt in einer Guinier-Filmaufnahme eine Aufspaltung aller Fundamentalreflexe der *hcp*-Anordnung von Mn mit Ausnahme des Reflexes (002). Hier liegt der N-Gehalt des Präparates in dem zu erwartenden Zweiphasengebiet „ε-“+„ζ-artig“. Tabelle 6.3 zeigt die Resultate einer Filmausmessung nach Si-Korrektur. Die relativ hohen Abweichungen $2\theta_{beo}$ - $2\theta_{ber}$ kommen durch Schwierigkeiten beim Vermessen der teilweise stark überlappenden Reflexpaare zustande.

Tabelle 6.3 Ergebnisse der Vermessung einer Guinier-Filmaufnahme von Präparat 4 (vgl. Tabelle 6.2, Seite 122). Beobachtete (korrigiert mit Si) und verfeinerte Reflexlagen der beiden Überstrukturtypen „ε-“ und „ζ-artig“ sowie resultierende Zellparameter. Die nicht aufgespaltene Reflexlage (002) wurde nicht berücksichtigt. Die Werte (*hkl*) beziehen sich einheitlich auf eine H-Zelle.

	„ε-artige“ Phase		„ζ-artige“ Phase	
(*hkl*)	$2\theta_{\mathrm{beo}}$ in °	$2\theta_{\mathrm{ber}}$ in °	$2\theta_{\mathrm{beo}}$ in °	$2\theta_{\mathrm{ber}}$ in °
(110)	36,78	36,82	36,70	36,70
(002)	*39,71*	39,72	*39,71*	39,68
(111)	42,03	42,03	41,89	41,91
(112)	55,26	55,27	55,16	55,15
(300)	66,33	66,32	66,08	66,08
(113)	73,68	73,68	73,53	73,53
	a_ε = 4,878 Å, c_ε = 4,534 Å		$a_\zeta = 2/3^{1/2} \cdot b_\zeta$, b_ζ = 4,894 Å, c_ζ = 4,539 Å	

Tabelle 6.4 Details zu den Rietveld-Verfeinerungen an Röntgenpulverdiffraktometeraufnahmen (Siemens D500) von Präparat 4 (vgl. Tabelle 6.2, Seite 122). Zu den Atommodellen (nur ungefähre N-Verteilung) vgl. Tabelle 6.6 (Seite 128).

Meßprogramm	2θ-Bereich: 20 - 90° $\Delta 2\theta$ = 0,02° Δt = 5 s				
Atommodell „ε-artigen“ Phase in $P6_322$, „$Mn_3N_{1,29}$“	Mn	1/3	0	0	
	N(2c)	1/3	2/3	1/4	ρ(2c) = 0,86
	N(2b)	0	0	1/4	ρ(2b) = 0,43
Atommodell „ζ-artigen“ Phase in Pbna, „$Mn_3N_{1,35}$“	Mn	1/8	1/12	1/4	
	N	0,364	1/4	0	ρ = 0,90
4 Profilparameter für beide Phasen 4 Untergrundparameter					
aus Verfeinerung resultierende Phasenanteile „ζ-“:„ε-artig“ bezogen auf Mn	0,60(1) : 0,40(1)				
Zellparameter „ε-artige“ Phase a_ε; c_ε in Å	4,879; 4,532				
Zellparameter „ζ-artige“ Phase $b_\zeta = 3^{1/2}/2\ a_\zeta$; c_ζ in Å	4,893; 4,535				

Ein Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildungen 6.2 und 6.3) zeigt anstatt der Reflexaufspaltungen nur noch entsprechende Verbreiterungen. Gleichzeitig werden aber sowohl Reflexe einer „ε-“ als auch einer „ζ-artigen“ Überstruktur beobachtet.

Unter Vorgabe gleicher Profilparameter für beide Phasen konnte eine erfolgreiche Rietveld-Verfeinerung vorgenommen werden. Aus dieser resultieren Phasenanteile von ca. 60 % „ζ-“ und 40 % „ε-artig“ (vgl. Tabelle 6.2). Die Zellparameter aus der Guinier-Filmaufnahme und der Rietveld-Verfeinerung stimmen in Anbetracht der starken Reflexüberlappungen gut überein.

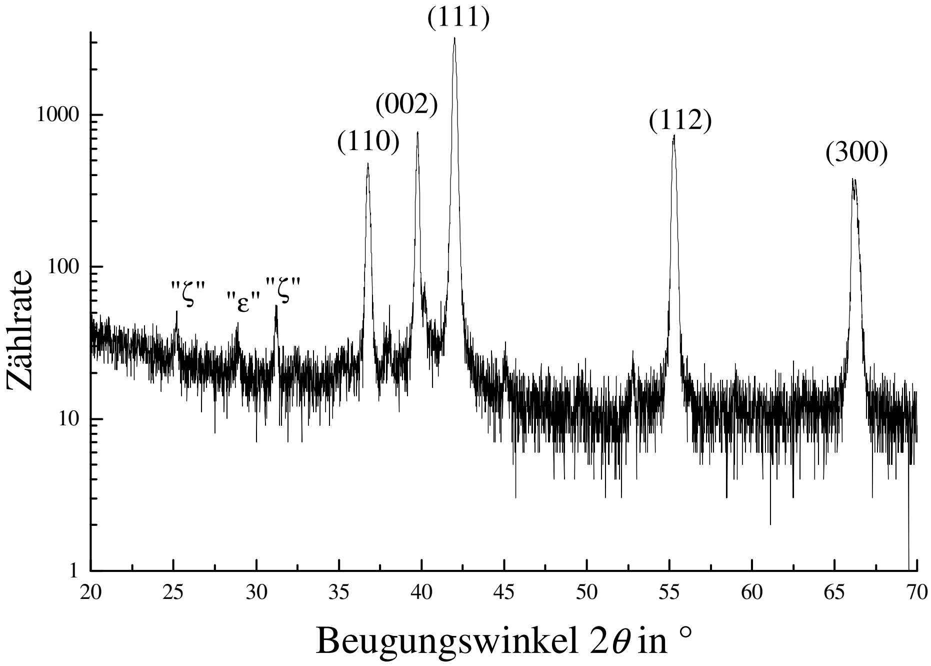


Abbildung 6.2 Röntgenpulverdiffraktogramm des Phasengemenges von Präparat 4 (vgl. Tabelle 6.2, Seite 122) mit logarhithmischer Intensitätsskala. Die Fundamentalreflexe der *hcp*-Anordnung von Mn sind bezüglich der Indizierung der H-Zelle benannt. Die Überstrukturreflexe der beiden Phasen sind mit „ε“ und „ζ“ gekennzeichnet.

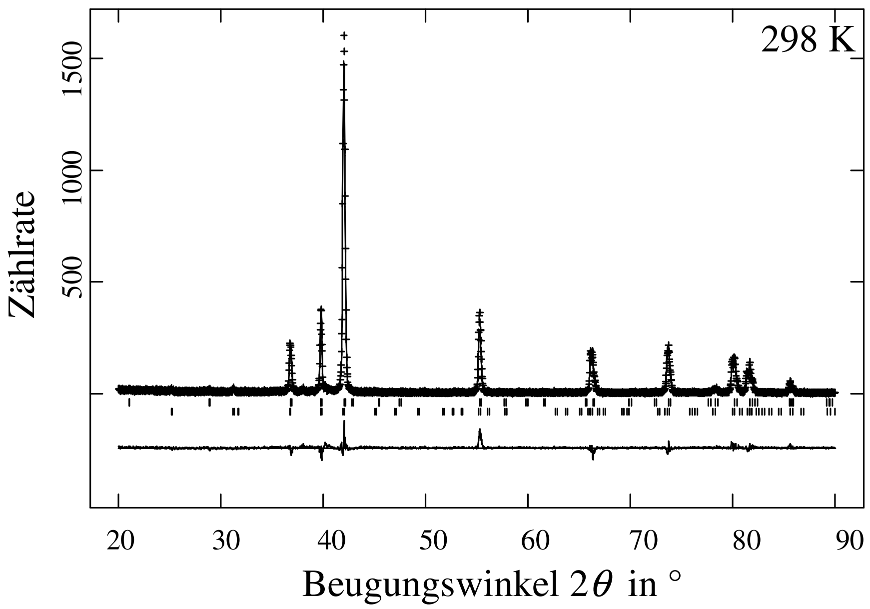


Abbildung 6.3 Rietveld-Anpassung eines Röntgenpulverdiffraktogramms des Phasengemenges von Präparat 4 (vgl. Tabelle 6.2, Seite 122) mit einer „ε-artigen“ und einer „ζ-artigen“ Phase hexagonaler Metrik; Reflexmarker „ε-“ und „ζ-artige“ Phase (von oben).

Aus den für die einzelnen Präparate gefundenen Überstrukturen (vgl. Tabelle 6.2, Seite 122), aber auch aus der Untersuchung des zweiphasigen Präparates 4 resultiert, daß für hohe N-Gehalte bzw. hohe Zellparameter eine „ζ-artige“, für niedrige eine „ε-artige“ Ordnung vorliegt. Eine eingehendere Diskussion des Zusammenhanges N-Gehalt vs. Zellparameter und eine Analyse von Widersprüchen zu Literaturdaten wird in Abschnitt 6.6 (Seite 159) durchgeführt.

6.4 Thermoanalytisches Verhalten von $\zeta\text{-}Mn_3N_{1+x}$

An den Präparaten 1 - 3 (vgl. Tabelle 6.2, Seite 122) wurden DSC-Untersuchungen (DSC-II, Scangeschwindigkeit 5 K/min, vgl. Abschnitt 2.4.3, Seite 11) zwischen Zimmertemperatur und 1000 K in kaltverschweißten Silbertiegeln durchgeführt. Die Präparate 2 und 3 zeigen dabei keine detektierbaren thermischen Effekte.

Mehrere Versuche ergeben für das N-reichste Material, Präparat 1 einen endothermen Effekt mit ausgeprägter Hysterese. Die Onset-Temperatur beträgt ca. 870 K mit einer Enthalpie von 5 - 7 J/g beim Aufheizen. Beim Abkühlen wird der Übergang erst bei 780 K - 790 K mit 4 - 5 J/g gefunden. Da in Präparat 1 auch $\eta\text{-}Mn_3N_2$ enthalten war, war sicherzustellen, daß dieses selbst keinen solchen Effekt zeigt. Nach Abschnitt 8.4 (Seite 188) hat aber $\eta\text{-}Mn_3N_2$ nur bei 920 K einen detektierbaren endothermen Effekt mit einer deutlich geringer ausgeprägten Hysterese.

Aus der hier gefundenen Wärme errechnet sich eine Umwandlungsenthalpie von ca. 300 J/mol bezogen auf eine Formeleinheit $MnN_{0,5}$. Eine Diskussion der diesem Effekt zugrundeliegenden Phasenübergänge folgt in Abschnitt 6.5.3.3 (Seite 155).

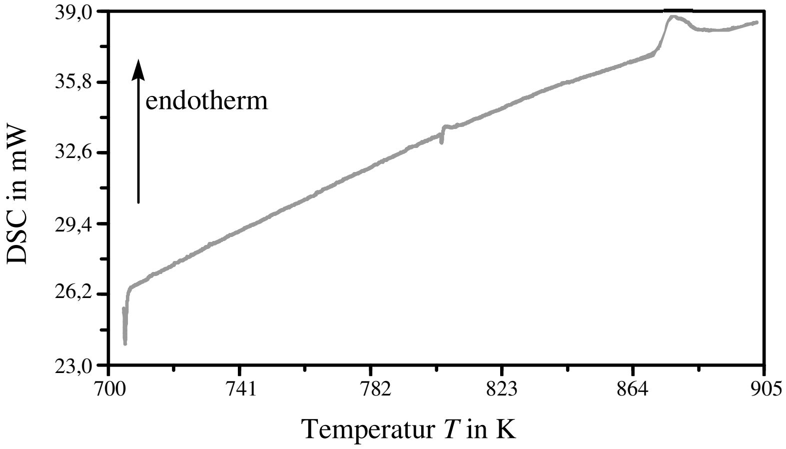


Abbildung 6.4 DSC-Kurve von Präparat 1 - $Mn_3N_{1,42}$/$\eta\text{-}Mn_3N_2$ (vgl. Tabelle 6.2, Seite 122): Aufheizkurve, 5 K/min.

6.5 *Neutronenbeugungsuntersuchungen an ζ-Mn_3N_{1+x}*

Bei den Neutronenbeugungsmessungen an ζ-Mangannitriden wurden die Vanadiumküvetten mit einer Golddichtung fest verschlossen. So sollte bei erhöhten Temperaturen ein Entweichen von N_2 aus der Küvette verhindert und Gleichgewichtsdrücke aufgebaut werden. Diese wirken dann einem weiteren Zerfall des Nitrids entgegen. In keinem Fall wurden - solange die Küvette dicht war - zeitabhängige Änderungen in den Beugungsbildern registriert.

Die Präparate 1 - 3 (Tabelle 6.2, Seite 122) wurden mit Neutronenbeugung oberhalb Zimmertemperatur untersucht. Die einzelnen Meßreihen sind mit ihren Temperaturprogrammen in Tabelle 6.5 aufgeführt. Die unterschiedlichen, an den Präparaten als Funktion der Temperatur beobachteten Effekte rechtfertigen, daß sich Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse in den folgenden Abschnitten nicht primär an den einzelnen Präparaten orientieren, sondern nach den unterschiedlichen beobachteten Effekten richten. Zur besseren Übersicht sollen hier die einzelnen Messungen dargelegt und die Einteilung bei der Auswertung begründet werden.

Präparat 1 - $Mn_3N_{1,42}$/η-Mn_3N_2 enthielt ein Gemenge aus „ζ-artigem“ ζ-Mangannitrid und η-Mn_3N_2. Die Vorüberlegung zu der Messung war, daß bei Hochtemperaturmessungen immer mit η-Mn_3N_2 das *hcp*-Mangannitrid mit maximalem N-Gehalt koexistert. Dieses Präparat wurde bis zu einer Maximaltemperatur von 903 K untersucht. Bei dieser zeigte sich eine bisher unbekannte, „β-artige“ Phase hohen N-Gehalts neben einer bezüglich N ungeordneten „γ-artigen“ Phase geringeren N-Gehalts. Die Meßdaten dieses Zustandes wurden dabei über jeweils eine Stunde akkumuliert und dann automatisch auf einem Datenträger aufgezeichnet. Das Beugungsbild änderte sich über einige Stunden nicht, zeigte dann aber innerhalb einer Stunde das Verschwinden der „β-artigen“ Phase und danach eine kontinuierliche Verschiebung der Zellparameter der „γ-artigen“ Phase zu kleineren Werten hin. Offensichtlich verlor die Probe ab einem bestimmten Zeitpunkt kontinuierlich N_2. Dieser Prozeß verlangsamte sich nach einigen Stunden.

Beim Abkühlen fand man dann das Auftreten einer „ε-artigen“ Phase. Dieses Präparat wird von hier an Präparat 1’ - $Mn_3N_{1,16}$ genannt. Nach der Messung stellte sich heraus, daß der Küvettenkörper einen Längsriß enthielt. Dieses erklärt den N-Verlust bei 903 K. Die Öffnung war jedoch zu klein, als daß festes Material verloren gehen konnte.

An diese Messung schloß sich für Präparat 1’ eine zusätzliche Hochtemperaturmeßreihe mit $T < 370$ K an, um einen in der vorhergehenden Messung festgestellten magnetischen Phasenübergang genauer zu charakterisieren.

Tabelle 6.5 Übersicht der an ζ-Mangannitriden durchgeführten Neutronenbeugungsmessungen. Die Tabelle enthält die im Text benutzte Präparatnumerierung, die weiterhin zur Benennung der Nitride verwendeten N-Gehalte aus Rietveld-Verfeinerungen, die vor und nach den entsprechenden Messungen durchgeführten Elementaranalysen von N und O sowie röntgenographische Zellparameter vorher und nachher (Werte teilweise aus Tabelle 6.2). Weiterhin sind die untersuchten Temperaturbereiche mit entsprechendem Instrument und einem Verweis, in welchem der folgenden Abschnitte die Daten der entsprechenden Meßreihen und Temperaturbereiche disktutiert werden.

Präparat, Benennung (vgl. Tabelle 6.2, Seite 122)	elementaranalyt. Zusammensetzung*	Zellparameter bzgl. H-Zelle a_ε, c_ε in Å	Meßprogramm T in K	Instrument	Auswertung
1 - $Mn_3N_{1,42}$/ η-Mn_3N_2	vorher 10,6 Gew.% N$^{b1)}$, 0,46% O$^{b1)}$, $Mn_3N_{1,43}$	vorher 4,911 4,539	298 - 903	ROTAX	Abschnitt 6.5.3 (Seite 142)
1’ - $Mn_3N_{1,16}$			773 - 398		Abschnitt 6.5.1 (Seite 129)
			298		Abschnitt 6.5.2 (Seite 135)
1’ - $Mn_3N_{1,16}$	nachher 9,0 Gew.% N$^{b1)}$ 0,43 Gew.% O$^{b1)}$ $Mn_3N_{1,19}$	nachher 4,845 4,536	318 - 358 - 338	POLARIS	Abschnitt 6.5.3 (Seite 142)
2 - $Mn_3N_{1,37}$	vorher 10,3 Gew.% N$^{b1)}$ 0,23 Gew.% O$^{b1)}$ $Mn_3N_{1,37}$ nachher 10,5 Gew.% N$^{b2)}$ 0,28 Gew.% O$^{b2)}$ $Mn_3N_{1,39}$	vorher 4,901 4,539 nachher 4,897 4,537	323 - 873 - 823 - 873 - 523	ROTAX	Abschnitt 6.5.3 (Seite 142)
3 - $Mn_3N_{1,26}$	vorher 9,7 Gew.% N$^{b1)}$ 0,29 Gew.% O$^{b1)}$ $Mn_3N_{1,28}$ nachher 9,9 Gew.% N$^{b2)}$ 0,30 Gew.% O$^{b2)}$ $Mn_3N_{1,31}$	vorher 4,867 4,534 nachher 4,867 4,534	298	ROTAX	Abschnitt 6.5.2 (Seite 135)
			473 - 593 - 473		Abschnitt 6.5.1 (Seite 129)

* Die Buchstaben b1) und b2) bezeichnen Ort und Zeitpunkt der durchgeführten Elementaranalysen (vgl. Abschnitt 2.4.1, Seite 10)

Präparat 2 - $Mn_3N_{1,37}$ mit „ζ-artiger" Stickstoffordnung gab während der Hochtemperaturneutronenbeugungsexperimente (T_{max} = 873 K) wenig N_2 ab, was am Manometer des dynamisch evakuierten Ofens festgestellt werden konnte und sich in den Zellparametern sowie bei den aus Rietveld-Analysen bestimmten N-Gehalten bemerkbar machte.

Präparat 3 - $Mn_3N_{1,26}$ mit „ε-artiger" Stickstoffordnung zeigte bei der relativ geringen thermischen Belastung (T_{max} = 593 K) aus den Änderungen der Zellparameter keine Abgabe von N_2.

Tabelle 6.6 Strukturen und Parameter der in den folgenden Abschnitten behandelten Phasen: Phasenbezeichnung, Raumgruppe sowie Raumgruppe in Standardaufstellung, Zellparameter einschließlich zusätzlicher Restriktionen. Zu den Vorgaben für die η-Phase vgl. auch Abschnitt 8.3.1 (Seite 180)

Phase	Raumgruppe, Zellparameter	Atomlagen und Besetzungsparameter magnetische Momente	verfeinerte Strukturparameter
ε'*	$P6_322$,	Mn x_{Mn} 0 0	$y(\varepsilon)$, η_{K-}
	$a_\varepsilon \approx 3^{1/2}\, a_{hcp}$	mit $x_{Mn,\,id} = 1/3$	
	$c_\varepsilon \approx c_{hcp}$	N(2c) 1/3 2/3 1/4 $\rho(2c) = y(\varepsilon) + 3^{1/2}/2 \cdot \eta_{K-}$	
		N(2b) 0 0 1/4 $\rho(2b) = y(\varepsilon)$	
		N(2d) 2/3 1/3 1/4 $\rho(2d) = y(\varepsilon) - 3^{1/2}/2 \cdot \eta_{K-}$	
ζ	Pbna (Pbcn)	Mn x_{Mn} y_{Mn} z_{Mn}	$y(\zeta)$, η_ζ, x_N
	$a_\zeta \approx 2\, a_{hcp}$	mit $x_{Mn,\,id}$= 1/8, $y_{Mn,\,id}$= 1/12, $z_{Mn,\,id}$= 1/4	
	$b_\zeta = 3^{1/2}/2 a_{hcp}$	N(1) $x_{N(1)}$ 1/4 0 $\rho(1) = y(\zeta) + \eta_\zeta$	
	$c_\zeta \approx c_{hcp}$	N(2) $x_{N(2)}$ 1/4 1/2 $\rho(2) = y(\zeta) - \eta_\zeta$	
		mit $x_{N(1)} = x_{N(2)} \approx 3/8$	
γ	$P6_3/mmc$	Mn 1/3 2/3 1/4	$y(\gamma)$
	a_{hcp}; c_{hcp}	N 0 0 0 $\rho = y(\gamma)$	
β	Pmnn (Pnnm)	Mn 0 y_{Mn}, z_{Mn}	y_{Mn}, z_{Mn}
	$a_\beta \approx a_{hcp}$	mit $y_{Mn} \approx 1/3$, $z_{Mn} \approx 1/4$	$y(\beta)$, η_β
	$b_\beta \approx 3^{1/2}\, a_{hcp}$	N(1) 0 0 0 $\rho(1) = y(\beta) + \eta_\beta$	
	$c_\beta \approx c_{hcp}$	N(2) 1/2 1/2 0 $\rho(2) = y(\beta) - \eta_\beta$	
η-Mn_3N_2	F4/mmm	Mn(1) 0 0 0	$\mu_{m,x}$(Mn(1)) =
	$a_\eta \approx a_{fcc}$	Mn(2) 0 0 $z_{Mn(2)}$	$\mu_{m,x}$(Mn(2)) = $\mu_{m,x}$
	$c_\eta \approx 3\, a_{fcc}$	mit $z_{Mn(2)} = 1/3$	
		N 0 0 z_N	
		experimenteller Wert $z_N = 0{,}1596$	
		magnetische Momente:	
		$\mu_{m,x}$(Mn(1)), $\mu_{m,x}$(Mn(2))	
MnO [144]	$Fm\bar{3}m$	Mn 0 0 0	
	a_{fcc}	O 1/2 0 0	

*Zum Strukturmodell vgl. auch Tabelle 3.9 (Seite 44).

Die Darlegung der Ergebnisse von Rietveldanalysen und die Diskussion der Neutronenbeugungsdaten geschieht wie folgt: In Abschnitt 6.5.1 wird über das Ordnungsverhalten von N in „ε-artigen" ζ-Mangannitriden berichtet (Präparate 1' - $Mn_3N_{1,16}$ und 3 - $Mn_3N_{1,26}$). Dabei beschränkt sich die Diskussion zuerst nur auf die Daten, die oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur aufgenommen wurden. Das Auftreten magnetischer Ordnung in diesen Präparaten unterhalb 360 K wird separat in Abschnitt 6.5.2 analysiert. In Abschnitt 6.5.3 werden dann Messungen zum Hochtemperaturverhalten von bei Zimmertemperatur „ζ-artigen" ζ-Mangannitriden behandelt. Dabei wird speziell auf das Auftreten der „β-artigen" Phase sowie auf die Koexistenz von „ζ-artigem" ζ-Mangannitrid mit η-Mn_3N_2 eingegangen.

Bei allen Präparaten wurden während der einleitenden Messung bei Zimmertemperatur oder knapp oberhalb nur Reflexe von Mangannitriden gefunden. Ab ca. 550 K wurde jeweils die Ausbildung von Reflexen des MnO als zusätzliche Phase beobachtet, in der sich dann auch mit Beugungsmethoden der elementaranalytisch nachgewiesene Sauerstoffgehalt zeigte (vgl. Abschnitt 6.3, Seite 120).

Die in den folgenden Abschnitten zur Verfeinerung der Strukturen von Mangannitriden herangezogenen Strukturmodelle sind in Tabelle 6.6 zusammengefaßt. Im Gegensatz zu den in Kapitel 4 und 5 beschriebenen Rietveld-Verfeinerungen wurden hier nicht die elementaranalytischen Zusammensetzungen der Nitride vorgegeben, sondern die N-Gehalte angepaßt. Dabei wurde - wie in den einzelnen Fällen beschrieben - für ganze Meßreihen durch parallele Auswertung mehrerer Datensätze ein gemeinsamer N-Gehalt verfeinert (Ausnahme: Präparat 1). Gründe für die geänderte Auswertephilosphie sind:

1. Das Vorliegen von Phasengemengen mehrerer Nitride erschwert programmtechnisch eine exakte Vorgabe von elementaranalytisch über das Präparat gemittelt bestimmbaren N-Gehalten.
2. Bei den elementaranalytisch bestimmten N-Gehalten treten Widersprüche auf. Eine Diskussion dieser - auch im Zusammenhang mit den Zellparametern - erfolgt in Abschnitt 6.6 (Seite 159).

Im folgenden werden Phasenzusammensetzungen von ζ-Mangannitriden lediglich in der Form Mn_3N_{3y} bzw. MnN_y angegeben, auch wenn beim Vorliegen einer „ζ-" bzw. „β-artigen" Überstruktur die Bezeichnung Mn_2N_{1-z} angebrachter wäre.

6.5.1 „ε-artiges" ζ-Mn_3N_{1+x} - Ordnungs-Unordnungsverhalten von N

Zur Analyse des Ordnungs-Unordnungsverhaltens von „ε-artigen" ζ-Mangannitriden standen Neutronenbeugungsdaten vom Abkühlen des Präparates 1' - $Mn_3N_{1,16}$ (vgl. Tabelle 6.5, Seite

127) - von 903 K auf 398 K sowie eine deutlich ausführlichere Meßreihe an Präparat 3 - $Mn_3N_{1,26}$ (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127) - von 473 K bis maximal 593 K mit nachfolgendem Abkühlen auf 473 K zur Verfügung.

Abbildung 6.5 zeigt das Neutronenpulverdiffraktogramm von Präparat 3 bei 473 K. Es werden bei diesem keine Überstrukturreflexe der Klassen (100) oder (001) beobachtet. Das spricht für das Vorliegen einer „ε'-artigen" Struktur. Ein sehr ähnliches Beugungsbild wurde für Präparat 1' nach seiner Abkühlung auf 398 K beobachtet.

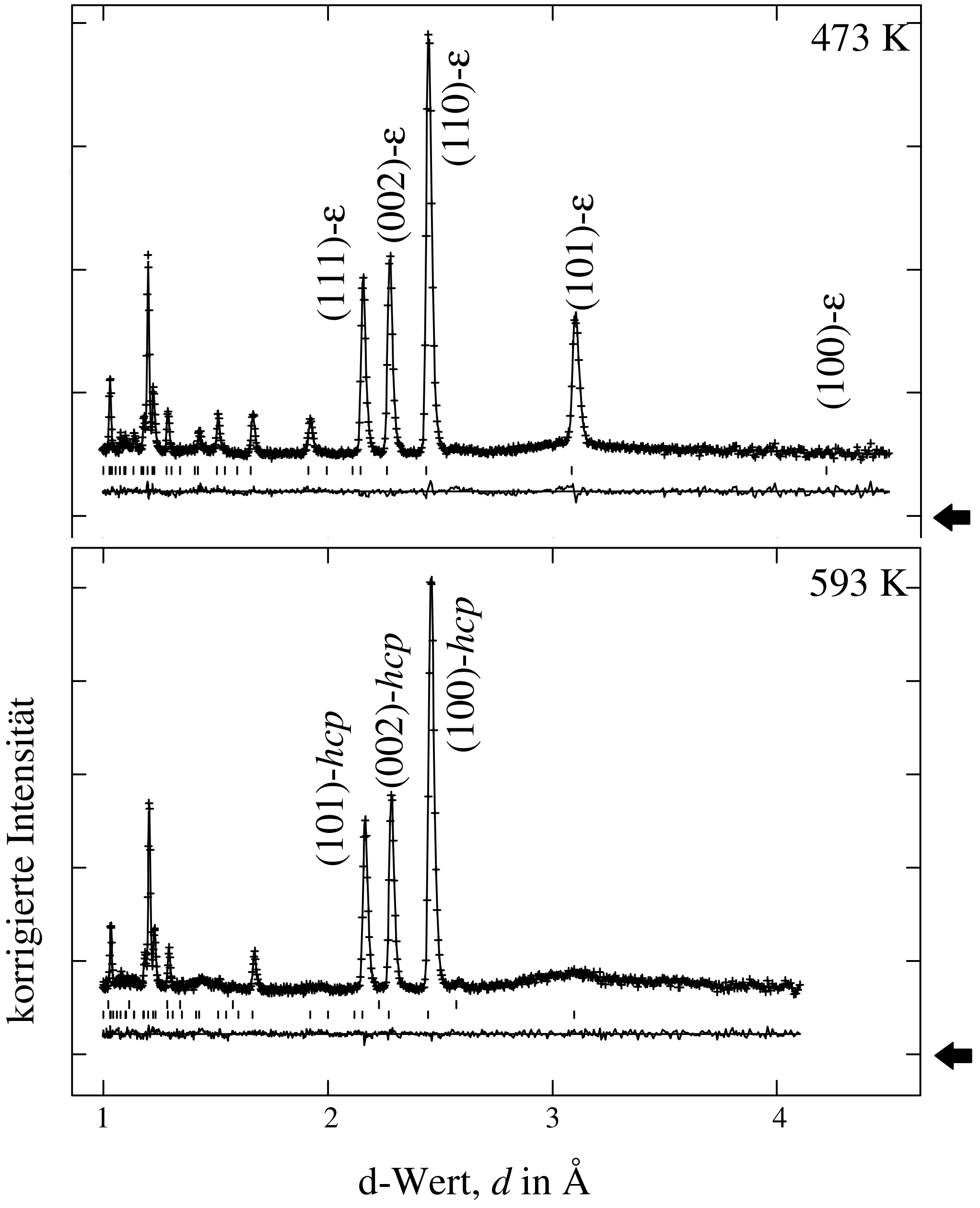


Abbildung 6.5 Rietveld-Anpassungen von Neutronenbeugungsdaten (Vorwärtsstreuung) von Präparat 3 - „ε-artigem" $Mn_3N_{1,26}$ (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127, - bei einer Temperatur von 473 K (oben, „ε-artig") und 593 K (unten, „γ-artig"). Die Benennung der Reflexe geschieht bezüglich der H- (oben) bzw. der *hcp*-Zelle. Reflexmarkerreihen: „ε-artige" Phase, bzw. für MnO und die „ε-artige" Phase (jeweils von oben).

Während der Aufheizperiode der Neutronenbeugungsuntersuchungen an Präparat 3 - $Mn_3N_{1,26}$ zeigte sich eine kontinuierliche Abnahme der Intensitäten der Reflexklasse (101), die bei ca. 580 K abgeschlossen war. Die Abkühlperiode zeigt, daß dieses reversibel ist. Das Verschwinden des Reflexes (101) ist in Abbildung 6.6 für 513 K und 573 K dargestellt, wobei für die hohe Temperatur auf den diffusen Untergrund hingewiesen sei.

Das Verschwinden der Reflexe der Klasse (101) ist als ein Phasenübergang von einer „ε-artigen" in eine „γ-artige" Struktur ohne Fernordnung von N zu interpretieren.

Ein solcher Phasenübergang zeigte sich auch beim Abkühlen des Präparates 1' - $Mn_3N_{1,16}$, bei ähnlicher Temperatur.

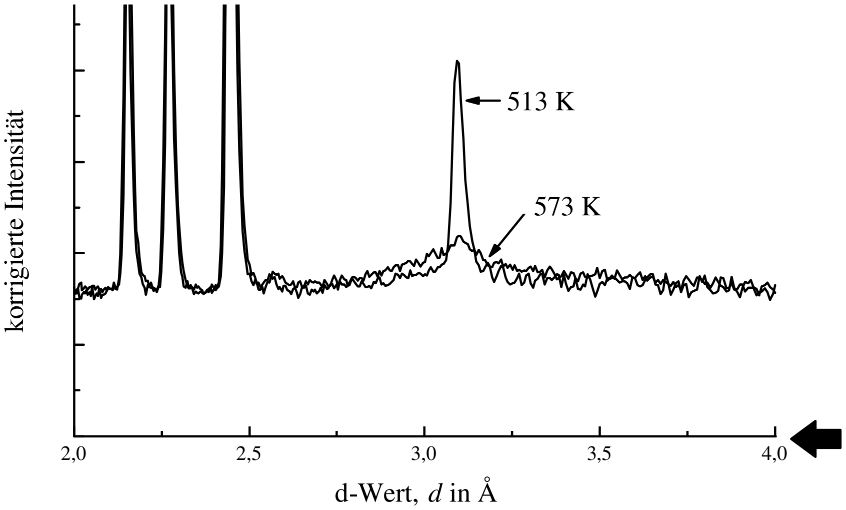


Abbildung 6.6 Reflex (101) von Präparat 3 - „ε-artigem" $Mn_3N_{1,26}$: Daten der Aufheizperiode.

Mittels „Doppelverfeinerungen" wurden jeweils die Absorptionskoeffizienten (zur Verfahrensweise vgl. Abschnitt 2.7.2, Seite 18) der beiden Detektorbänke sowie die N-Gehalte bestimmt (für Präparat 1' die Daten bei 398 K und 773 K, für Präparat 3 von 493 K und 593 K). Als Strukturmodell wurde das einer „ε-artigen" Überstruktur der Symmetrie $P6_322$ (Tabelle 6.6, Seite 128) verwendet. Angepaßt wurde mit Hilfe der in Tabelle 3.9 (Seite 44) vorgestellten Restriktionen unter Vorgabe von $\eta_{K+} = 0$, da Reflexe der Klasse (100) nicht beobachtet werden können. In diesem Strukturmodell ist der „γ-artige" Zustand der höheren Symmetrie $P6_3/mmc$ enthalten ($\eta_{K-} = 0$). Mn wird auf seiner Ideallage mit $x_{Mn} = 1/3$ festgehalten. Ein Variieren des Lageparameters von Mn macht sich nicht signifikant in den Güteparametern bemerkbar. Außerdem wurde für die ε-Eisennitride in Abschnitt 4.7 (Seite 98) eine Proportionalität von η_{K+} und $(1/3 - x_{Mn})$ gefunden, wonach x_M auch hier 1/3 betragen sollte. MnO wurde als separate Phase mit NaCl-Struktur verfeinert.

Tabelle 6.7 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinungen der Hochtemperaturneutronenbeugungsdaten (ROTAX (ISIS), RAL-Furnace II) von Präparat 1’ -„ε’-artiges“ bzw. „γ-artiges“ $Mn_3N_{1,16}$ (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127): Strukturmodelle entsprechend Tabelle 6.6 (Seite 128) mit Vorgabe von $y(\varepsilon) = y(\gamma) = \rho(2b) = 0,388(-)$*: Zellparameter a_ε und c_ε, Ordnungsparameter $\eta_{K\text{-}}$ sowie daraus berechnete Besetzungsparameter ρ(2c) und ρ(2d), thermische Parameter, Zellparameter der MnO-Verunreinigung und ihr Anteil bezogen auf Mn-Atome und 100 % Nitrid sowie Zahl der Untergrundparameter. Detektorwinkel: 28°/122°, minimale d-Werte: 0,62 Å/0,59 Å, Profilparameter: 3/3. Die Zahl der Untergrundparameter sind für die drei Detektorbänke in der Tabelle angegeben. Für die Messungen bei 623 - 773 K wurde der Bereich oberhalb 3,2 Å mit stark moduliertem Untergrundverlauf bei der Verfeinerung ausgeschlossen. Die Meßtemperaturen sind in der zeitlichen Reihenfolge ihrer Aufnahme wiedergegeben.

T in K	a_ε, c_ε in Å	$\eta_{K\text{-}}$	ρ(2c) ρ(2d)	$100 \cdot u$ in Å^2 für Mn, N	a(MnO) in Å	Anteil MnO in %	Untergrund-parameter
773	4,9050(1)	0(-)	0,388(-)	1,86(6)	4,467(1)	0,86(6)	8/5
	4,5631(1)		0,388(-)	1,45(5)			
723	4,8969(1)	0(-)	0,388(-)	1,81(6)	4,464(1)	1,12(6)	8/5
	4,5572(1)		0,388(-)	1,50(5)			
673	4,8890(1)	0(-)	0,388(-)	1,67(5)	4,461(1)	0,92(6)	8/5
	4,5507(1)		0,388(-)	1,22(5)			
623	4,8808(1)	0(-)	0,388(-)	1,68(5)	4,456(1)	0,94(6)	12/5
	4,5451(1)		0,388(-)	1,06(4)			
573	4,8725(1)	0(-)	0,388(-)	1,38(5)	4,454(1)	1,11(6)	36/5
	4,5393(1)		0,388(-)	1,03(5)			
548	4,8678(1)	0,210(3)	0,570(2)	1,35(5)	4,452(1)	0,93(6)	20/5
	4,5359(1)		0,206(2)	1,04(5)			
523	4,8635(1)	0,281(2)	0,631(2)	1,25(5)	4,452(1)	0,92(6)	20/5
	4,5328(1)		0,145(2)	0,92(5)			
498	4,8592(1)	0,307(2)	0,654(2)	1,17(4)	4,447(1)	0,99(6)	20/5
	4,5303(1)		0,122(2)	0,94(4)			
473	4,8551(1)	0,337(2)	0,680(2)	1,26(4)	4,447(1)	0,99(6)	14/5
	4,5272(1)		0,096(2)	0,86(4)			
448	4,8510(1)	0,348(2)	0,689(2)	1,06(4)	4,445(1)	0,92(6)	12/5
	4,5251(1)		0,087(2)	0,84(4)			
398	4,8452(1)	0,360(2)	0,700(2)	0,98(4)	4,442(1)	1,12(6)	12/5
	4,5211(1)		0,076(2)	0,76(4)			

* Aus der „Doppelverfeinerung“ resultiert ein N-Gehalt von $MnN_{0,388(3)}$.

Aus den „Doppelverfeinerungen“ resultieren als Zusammensetzungen $y = 0,388(3)$ für Präparat 1’ und 0,421(2) für Präparat 3 (jeweils für eine Formel MnN_y), die für die Benennungen der Präparate als $Mn_3N_{1,16}$ und $Mn_3N_{1,26}$ verwendet werden. Details zu den Messungen, Rietveld-Verfeinerungen sowie die verfeinerten Parameter finden sich in den Tabellen 6.7 (Präparat 1’) und 6.8 (Präparat 3).

Tabelle 6.8 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinungen der Hochtemperaturneutronenbeugungsdaten (ROTAX (ISIS), RAL-Furnace II) von Präparat 3 - „ε'-artiges“ bzw. „γ-artiges“ $Mn_3N_{1,26}$ (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127): Strukturmodelle entsprechend Tabelle 6.6 (Seite 128) mit Vorgabe von $y(\varepsilon) = y(\gamma) = \rho(2b) = 0{,}421(\text{-})^*$: Zellparameter a_ε und c_ε, Ordnungsparameter η_{K-} sowie daraus berechnete Besetzungsparameter ρ(2c) und ρ(2d), thermische Parameter, Zellparameter der MnO-Verunreinigung und ihr Anteil bezogen auf Mn-Atome und 100 % Nitrid sowie Zahl der Untergrundparameter. Detektorwinkel: 28°/122°, minimale d-Werte: 0,61 Å/0,50 Å, Profilparameter: 3/3. Die Zahl der Untergrundparameter sind für die drei Detektorbänke in der Tabelle angegeben. Die Meßtemperaturen sind in der zeitlichen Reihenfolge ihrer Aufnahme wiedergegeben.

T in K	a_ε, c_ε in Å	η_{K-}	ρ(2c) ρ(2d)	$100 \cdot u$ in Å^2 für Mn, N	a(MnO) in Å	Anteil MnO in %	Untergrund-parameter
473	4,8859(1)	0,351(1)	0,725(1)	1,21(2)	--	--	20/8/16
	4,5396(1)		0,117(1)	0,93(2)			
493	4,8889(1)	0,326(1)	0,703(1)	1,22(2)	--	--	20/8/16
	4,5417(1)		0,139(1)	0,96(2)			
513	4,8923(1)	0,307(1)	0,687(1)	1,26(2)	--	--	24/8/16
	4,5439(1)		0,155(1)	0,99(2)			
533	4,8956(1)	0,268(1)	0,653(1)	1,34(2)	--	--	28/16/24
	4,5466(1)		0,189(1)	1,03(2)			
553	4,8994(1)	0,212(1)	0,605(1)	1,34(2)	4,457(2)	0,25(3)	28/20/24
	4,5493(1)		0,237(1)	1,08(2)			
563	4,9015(1)	0,152(2)	0,553(1)	1,38(2)	4,459(1)	0,35(3)	28/20/24
	4,5506(1)		0,289(1)	1,05(2)			
573	4,9035(1)	0,092(2)	0,501(1)	1,42(2)	4,460(1)	0,33(3)	32/24/28
	4,5520(1)		0,341(1)	1,12(2)			
583	4,9052(1)	0(-)	0,421(-)	1,43(2)	4,457(1)	0,41(3)	32/24/28
	4,5533(1)		0,421(-)	1,15(2)			
593	4,9072(1)	0(-)	0,421(-)	1,46(2)	4,467(1)	0,48(4)	32/24/28
	4,5546(1)		0,421(-)	1,18(2)			
568	4,9028(1)	0,125(2)	0,529(1)	1,39(2)	4,458(1)	0,46(3)	32/24/28
	4,5515(1)		0,313(1)	1,12(2)			
558	4,9005(1)	0,186(2)	0,581(1)	1,34(2)	4,454(1)	0,44(4)	28/20/24
	4,5490(1)		0,261(1)	1,09(2)			
543	4,8978(1)	0,240(1)	0,629(1)	1,31(2)	4,455(2)	0,34(5)	28/20/24
	4,5480(1)		0,213(1)	1,03(2)			
523	4,8944(1)	0,293(1)	0,672(1)	1,27(2)	4,456(1)	0,39(5)	28/20/24
	4,5454(1)		0,170(1)	1,04(2)			
473	4,8866(1)	0,338(1)	0,712(1)	1,20(2)	4,459(1)	0,47(5)	20/8/16
	4,5395(1)		0,130(1)	0,94(2)			

* Aus der „Doppelverfeinerung“ resultiert ein N-Gehalt von $MnN_{0,421(2)}$.

In Abbildung 6.7 ist der temperaturabhängige Verlauf der Ordnungsparameter für beide Meßreihen aufgetragen. Dabei sind zusätzlich die Ergebnisse der Messungen bei Zimmertemperatur, die im nächsten Abschnitt behandelt werden, berücksichtigt.

Für Präparat 3 bestätigt sich die Reversibilität des Ordnungs-Unordnungsverhaltens quantitativ. Das offensichtlich kontinuierliche Verschwinden der „ε'-artigen" Ordnung ist kompatibel mit den theoretischen Überlegungen nach Landau, wie sie in Abschnitt 3.7 (Seite 40) angestellt wurden. Die Ordnungstemperatur von Präparat 1' - $Mn_3N_{1,16}$, ist nur geringfügig kleiner ($T_{\mathrm{krit}} \approx 550$ K) als die von Präparat 3 - $Mn_3N_{1,26}$ ($T_{\mathrm{krit}} \approx 575$ K). Die beobachteten Ordnungsparameter bei geringer Temperatur unterscheiden sich ebenfalls nur wenig.

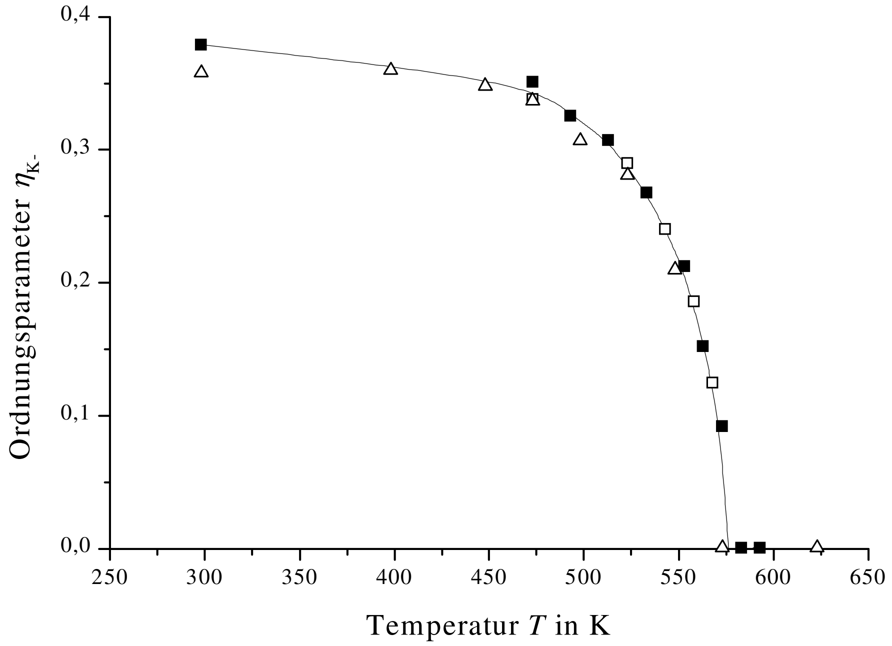


Abbildung 6.7 Auftragung des Ordnungsparameters η_{K-} für „ε'-artige" Mangannitride (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127) als Funktion der Temperatur. ■: Aufheizkurve Präparat 3 - $Mn_3N_{1,26}$ (mit Trendkurve); □: Abkühlkurve Präparat 3; Δ: Abkühlkurve Präparat 1' - $Mn_3N_{1,16}$

Ein besonderes Problem stellte bei den Rietveld-Verfeinerungen ein hoher Untergrund mit unregelmäßigem *d*-abhängigen Verlauf um die Reflexe der Klasse (101) dar (vgl. auch Abbildung 6.6). Dieser ist in der Nähe der Übergangstemperaturen für beide Meßreihen besonders hoch und stark moduliert. Das wird auch aus der Anzahl der bei den Verfeinerungen erforderlichen Untergrundparameter ersichtlich (vgl. Tabellen 6.7 und 6.8). Es ist bei einigen Datensätzen schwierig festzustellen, ob noch Überstrukturreflexe vorhanden sind, oder ob die beobachtete Intensität dem Untergrund zuzuordnen ist. Die Modulationen im Untergrund werden bei höheren Temperaturen wieder diffuser, trotzdem sind sie für Präparat 1' auch bei 773 K noch deutlich zu erkennen. Eine naheliegende Interpretation des Untergrundverlaufes ist eine Nahordnung von N, die der „ε-artigen" Fernordnungsstruktur bei tiefer Temperatur ähnelt. Eine ähnliche Nahordnung wurde bei einem strukturell ähnlichem Zirkoniumsuboxid $ZrO_{0,30}$ mittels Einkristallneutronenbeugung oberhalb der Ordnungstemperatur beobachtet [145].

Bei den Strukturverfeinerungen wurde von einer $P6_322$-Symmetrie ausgegangen. Die Ausführungen in Abschnitt 3.6 (Seite 38) zeigen jedoch, daß für „ε'-artige" Phasen eine Differenzierung zwischen Strukturen der Symmetrien $P6_322$, P312 und $P\bar{3}1m$ für nicht zu große Werte für η_{K-} mißlingt. Das ist hier der Fall: Auch mit $P\bar{3}1m$-Symmetrie können Strukturen mit Besetzungsparametern $0 \leq \rho(\mathbf{r}) \leq 1$ für die hier untersuchten „ε'-artigen" Mangannitride aufgestellt werden.

Für beide Präparate zeigt sich, daß sich die Ordnung von N erst oberhalb 470 K stark ändert. Auch bei *hcp*-Eisennitriden setzte erst bei diesen Temperaturen verstärkt Unordnung ein. Außerdem wurde darauf hingewiesen (vgl. Abschnitt 4.1, Seite 47), daß Hochtemperaturzustände von ε-Eisennitriden nach Abschrecken bei Zimmertemperatur konserviert werden können. Analog dazu liegt auch hier nahe, daß bei tieferer Temperatur die für die Ausbildung von Ordnung notwendigen Platzwechselvorgänge von N von Oktaederlücke zu Oktaederlücke stark verlangsamt sind. Das wäre z. B. dadurch zu zeigen, daß eine „γ-artige" Phase abgeschreckt und durch Neutronenbeugung nachgewiesen wird.

Auf eine Bestimmung der kritischen Koeffizienten der Phasenübergänge durch Auftragung von $\ln(\eta_{K-})$ gegen $\ln((T_{krit}-T)/T_{krit})$ wird hier verzichtet. Die resultierenden Werte erweisen sich als zu empfindlich in Bezug auf die Vorgabe eines konkreten Wertes für T_{krit}. Weiterhin ist für tiefere Temperaturen ($T < 520$ K) unklar, welche Werte von η_{K-} noch Gleichgewichtswerte sind.

6.5.2 „ε-artiges" ζ-Mn_3N_{1+x} - Magnetstruktur

Bei weiterem Abkühlen von Präparat 1' - $Mn_3N_{1,16}$ (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127) von 398 K auf Zimmertemperatur wurde das Auftreten zusätzlicher Reflexe beobachtet (Abbildung 6.8). Diese lassen sich bis auf den Reflex bei 4,8 Å mit dem in [143] aufgestellten Modell für eine antiferromagnetische Spinstruktur von $Mn_3N_{1,29}$ interpretieren.

Wenn man innerhalb dieses Modells die Magnetstruktur für sich allein betrachtet, kann man deren Elementarzelle dritteln. So resultiert eine magnetische Elementarzelle der Metrik $3^{1/2}\, a_{hcp} \times a_{hcp} \times c_{hcp}$. Dieses ist zulässig, weil bei der Ausbildung der „ε-artigen“ Überstruktur die *hcp*-Anordnung von Mn bis auf das c/a-Verhältnis unverzerrt erhalten bleibt. Dadurch beeinflußt das Vorliegen von N die Magnetstruktur rechnerisch nicht.

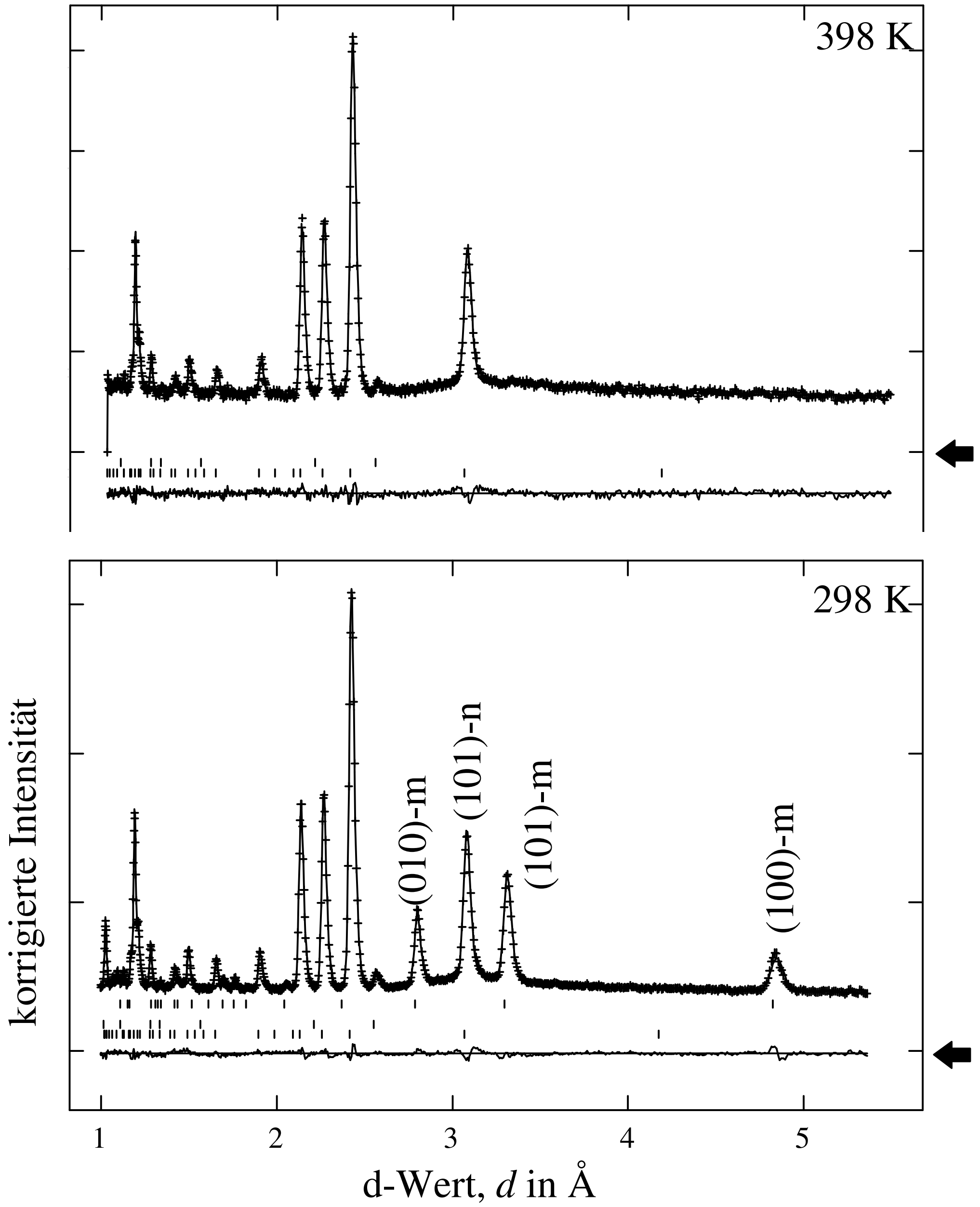


Abbildung 6.8 Rietveld-Anpassungen von Neutronenbeugungsdaten von Präparat 1’ - $Mn_3N_{1,16}$ bei 398 K (oben) und Zimmertemperatur (unten) (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127); Reflexmarkerreihen der oberen Teilabbildung: MnO, Kernstruktur der „ε-artigen“ Kernstruktur (von oben); in der unteren Teilabbildung hinzukommende Reihe von Reflexmarkern: antiferromagnetische Überstruktur; Indizierungen der Reflexe (n: nukleare, m: magnetische Reflexe) entsprechend Tabelle 6.9 (Seite 138).

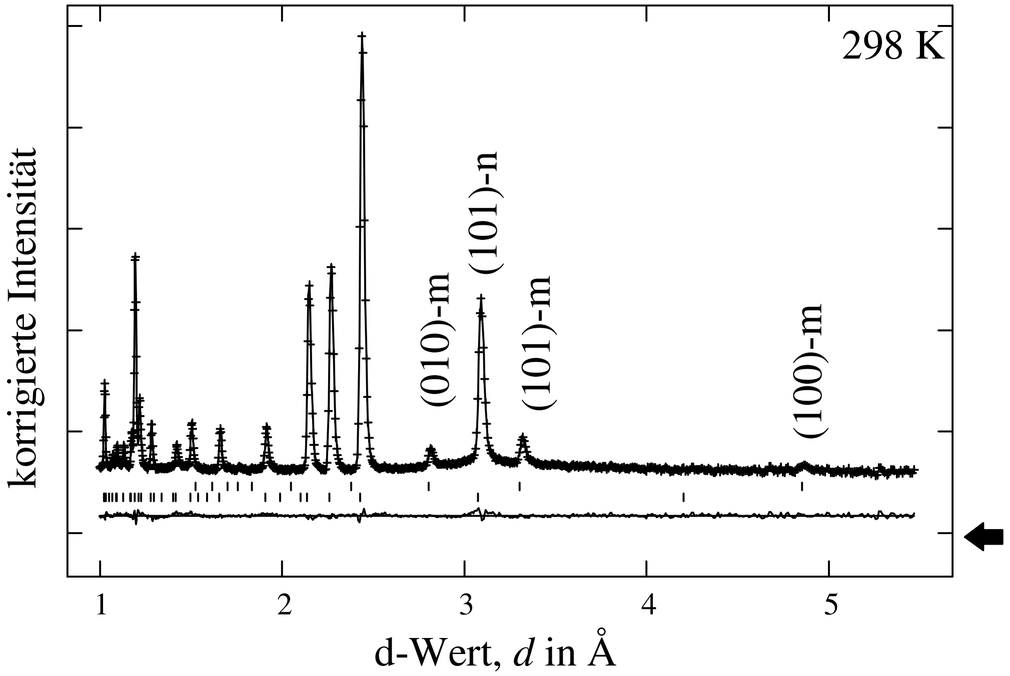


Abbildung 6.9 Rietveld-Anpassungen von Neutronenbeugungsdaten von Präparat 3 - $Mn_3N_{1,26}$ bei Zimmertemperatur (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127). Reflexmarkerreihen: antiferromagnetische Überstruktur, Kernstruktur der „ε-artigen" Phase (von oben). Indizierungen der Reflexe (n: nukleare, m: magnetische Reflexe) entsprechend Tabelle 6.9 (Seite 138).

Bereits in [143] wurde ein Reflex bei 4,8 Å registriert, dieser wurde jedoch als magnetischer Überstrukturreflex des damals ebenfalls als Verunreinigung vorliegenden MnO interpretiert. Während in [143] bei 70 K und 4,2 K gemessen wurde, ist MnO bei der hier vorliegenden Zimmertemperaturmessung paramagnetisch [146] und sollte keine Überstrukturreflexe zeigen. Zudem kann man bei der Auflösung des Diffraktometers ROTAX klar zeigen, daß dieser Reflex tatsächlich der Reflex (100) der magnetischen Überstrukturzelle ist. Für die Spinstruktur nach [143] ist dieser Reflex jedoch systematisch ausgelöscht, da der entsprechende reziproke Gittervektor parallel zum magnetischen Moment verläuft. Eine das Beugungsbild vollständig beschreibende Magnetstruktur resultiert, wenn man die magnetischen Momente aus der (001)-Ebene herauskippt. Die Komponenten lauten ($\mu_{m,x}$, 0, $\mu_{m,z}$), die magnetische Symmetrie ist $C_P.2'/m'.$[17]. Die resultierende Spinstruktur ist wie die in [143]

---

[17] Diese Symmetrie berücksichtigt nicht die N-Atome.

ermittelte kollinear. Sie wurde bei der Rietveld-Verfeinerung als eigenständige Phase eingeben, bei der die N-Atome nicht berücksichtigt wurden.

Die Kernstruktur bei Zimmertemperatur entspricht im wesentlichen der bei 398 K (vgl. Tabelle 6.9). Gitterverzerrungen sind nicht feststellbar. Die magnetischen Momente der Spinstruktur sind um $\alpha = 33°$ aus der hexagonalen a,b-Ebene herausgekippt und haben einen Betrag von 1,56 μ_B.

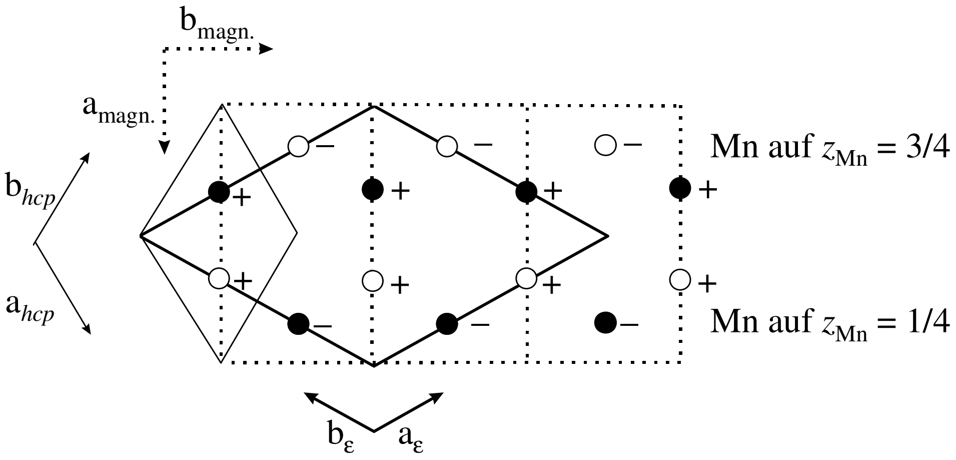


Abbildung 6.10 Darstellung der Beziehung zwischen *hcp*-, H- und magnetischer Überstrukturzelle von „ε-artigem“ Mn_3N_{1+x} als Projektion auf (001). Die gemeinsame Elementarzelle von magnetischer und nuklearer Struktur ist nach [143] die der magnetischen Überstrukturzelle mit verdreifachter b-Achse. Innerhalb der magnetischen Überstruktur sind die Mn-Atome mit + und – gekennzeichnet, die für die beiden Spinrichtungen stehen. N-Lagen sind nicht wiedergegeben.

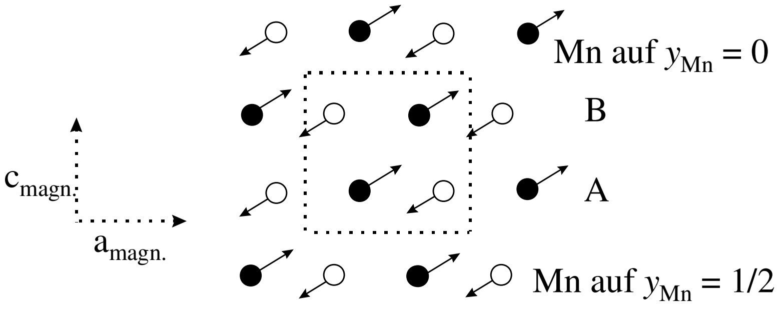


Abbildung 6.11 Schematische Darstellung der Spinstruktur von „ε-artigem“ Mn_3N_{1+x}. Die Mn-Atome sind auf (110) bezüglich der *hcp*-, (010) bezüglich der magnetischen Zelle projiziert. Die Pfeile repräsentieren die magnetischen Momente und liegen in der Papierebene.

Weiterhin wurde von Präparat 1' - $Mn_3N_{1,16}$ eine Meßreihe mit Hochtemperaturneutronenbeugungsmessungen (POLARIS (ISIS)) zur Ermittlung der Néel-Temperatur und des temperaturabhängigen Verlaufs der magnetischen Momente aufgenommen.

Tabelle 6.9 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Neutronenbeugungsdaten von Präparat 1' - $Mn_3N_{1,16}$ (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127) bei Zimmertemperatur (ROTAX (ISIS), RAL-Furnace II).

Substanz		„ε-artiges" ζ-$Mn_3N_{1,16}$
Detektorpositionen in °		28/122
Untergrundparameter		14/7
Profilparameter		3/3
minimaler d-Wert		
Kernstruktur	$d_{\min}$ in Å	0,62/0,59
Magnetstruktur	$d_{\min}$ in Å	1,2/1,2
Zellparameter**	a_ε in Å	4,8379(1)
	c_ε in Å	4,5235(1)
Raumgruppentyp		$P6_322$
Mn-Lageparameter		1/3(-) 0 0
Ordnungsparameter	η_{K-}	0,358(1)
Besetzungsparameter N-Lagen		
N(2c) 1/3 2/3 1/4	ρ(2c)	0,698(1)
N(2d) 2/3 1/3 1/4	ρ(2d)	0,078(1)
N(2b) 0 0 1/4	ρ(2b)	0,388(-)
thermische Parameter		
$100 \cdot u$(Mn) in $Å^2$		0,84(2)
$100 \cdot u$(N) in $Å^2$		0,60(2)
magnetische Raumgruppe		$C_P.2'/m'$.
magnetische Elementarzelle		$3^{1/2}a_{hcp}/3 \times a_{hcp} \times c_{hcp}$
Lageparameter bezüglich dieser Zelle		Mn: 1/3 0 1/4
Komponenten des magnetischen Moments		
	$\mu_{m,x}$ in μ_B	1,41(1)
	$\mu_{m,z}$ in μ_B	0,92(1)
Gesamtmoment	μ_m in μ_B	1,683(9)
Winkel von μ_m zur a,b-Ebene		
	α in °	33,1(6)
wR_P		2,4/2,9
$R_{B,\,nucl}(F^2)$		4,8/5,3
$R_{B,\,magn}(F^2)$		20(14, 7)*/67

* Diese hohen Bragg-R-Werte werden dadurch verursacht, daß bei kleinen d-Werten sehr schwache (aber visuell beobachtbare) Reflexe gemessen werden, bei denen der Untergrund nicht optimal angepaßt ist. Für die Vorderstreubank wurden unter Vorgabe der Strukturparameter für $d_{\min}$ = 1,5 Å und 1,8 Å die zusätzlich angegebenen R-Werte berechnet.

** Die hier bei Zimmertemperatur ermittelten Zellparameter sind signifikant kleiner als die röntgenographisch bestimmten (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127). Solche Abweichungen wurden auch bei den Hochtemperaturuntersuchungen an ε-$Fe_3N_{1,10}$ gefunden (vgl. Tabelle 4.14, Seite 95). Beide Meßreihen wurden bei derselben Diffraktometerkonfiguration direkt aufeinanderfolgend durchgeführt.

Bei dieser Meßreihe zeigt sich der zu erwartende Abfall der Intensitäten der magnetischen Überstrukturreflexe. Bei 358 K sind diese vollständig verschwunden. Ergebnisse der durchgeführten Rietveld-Verfeinerungen sind in Tabelle 6.10 aufgeführt. Zur Bestimmung der Absorption für die drei Detektorbänke wurde eine „Doppelverfeinerung“ der Daten von 312 K und 358 K durchgeführt (zur Verfahrensweise vgl. Abschnitt 2.7.2, Seite 18). Der N-Gehalt wurde von der Auswertung der Hochtemperaturmeßreihe an Präparat 1’ (Tabelle 6.7, Seite 132) übernommen.

Tabelle 6.10 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinungen der Hochtemperaturneutronenbeugungsdaten (POLARIS (ISIS), RAL-Furnace II) von Präparat 1’ - „ε’-artiges“ $Mn_3N_{1,16}$ (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127): Kernstrukturmodell entsprechend Tabelle 6.6 (Seite 128); zu den angegebenen Strukturparametern vgl. auch die Tabellen 6.7 (Seite 132) und 6.9 (Seite 138); Detektorwinkel: 35°/90°/145°, minimale d-Werte: 0,50 Å/ 0,65 Å/ 0,70 Å, Profilparameter: 3/3/3, Untergrundparameter: 16/12/12. Die Meßtemperaturen sind in der zeitlichen Reihenfolge ihrer Aufnahme wiedergegeben.

T in K	a_ε in Å	c_ε in Å	$\eta_{K\text{-}}$	$\mu_{m,x}$ in μ_B	$\mu_{m,z}$ in μ_B	μ_m in μ_B	α in °
312	4,8433(1)	4,5270(1)	0,359(1)	1,30(1)	0,85(2)	1,555(6)	33(1)
333	4,8442(1)	4,5258(1)	0,358(1)	1,11(2)	0,72(2)	1,319(7)	33(1)
343	4,8447(1)	4,5248(1)	0,359(1)	0,93(2)	0,58(3)	1,095(8)	32(2)
353	4,8451(1)	4,5234(1)	0,358(1)	0,46(3)	0,21(6)	0,50(1)	25(7)
358	4,8454(1)	4,5231(1)	0,358(1)	--	--	--	--
348	4,8448(1)	4,5242(1)	0,358(1)	0,77(2)	0,45(3)	0,889(9)	31(2)
338	4,8445(1)	4,5253(1)	0,358(1)	1,02(1)	0,66(2)	1,219(6)	33(1)

Die verfeinerten magnetischen Momente nehmen mit steigender Temperatur kontinuierlich ab, wobei sich ihr Verkippungswinkel α relativ zur a,b-Ebene nicht signifikant ändert. In Abbildung 6.12 ist der Verlauf des Gesamtmomentes als Funktion der Temperatur wiedergegeben.

Eine Auftragung von $\ln\mu_m$ gegen $\ln((T_{krit}-T)/T_{krit})$ bestätigt durch einen linearen Verlauf ein kritisches Verhalten.

Gl. 6.2 $$\ln \mu_m \propto \beta \cdot \ln\left(\frac{T_{krit}-T}{T_{krit}}\right).$$

Eine optimale Anpassung (Minimierung der Standardabweichungen bei einer linearen Regression) wird mit 353,7 K als kritischer Temperatur $T_N = T_{krit}$ und β = 0,277(5) als kritischem Exponent erhalten. Diese Werte wurden zur Berechnung des Verlaufes von $\mu_m(T)$, wie er in Abbildung 6.12 eingezeichnet ist, angewendet. Die Auswertung erweist sich als sehr empfindlich gegenüber der Wahl eines exakten Wertes für T_{krit}. Der kritische Koeffizient liegt im Rahmen der typischen Werte für dreidimensionale magnetische Systeme [147].

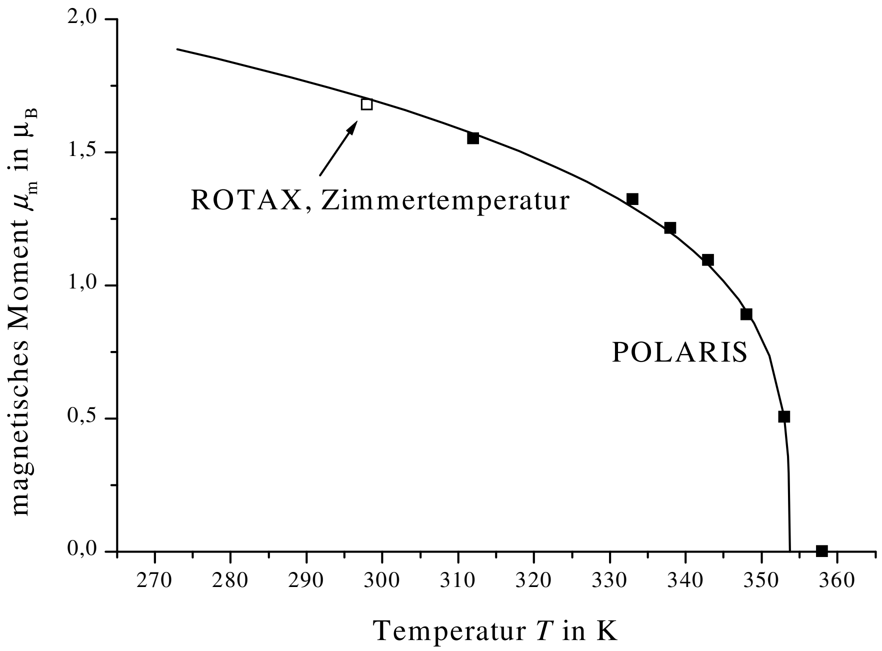


Abbildung 6.12 Verlauf der magnetischen Momente von Präparat 1' - $Mn_3N_{1,16}$ (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127) als Funktion der Temperatur: Meßwerte der Messungen am POLARIS (■) und am ROTAX (□)

Bei Präparat 3 - $Mn_3N_{1,26}$ (Abbildung 6.9, Seite 137) zeigen sich bei Zimmertemperatur die gleichen magnetischen Überstrukturreflexe wie für Präparat 1' -$Mn_3N_{1,16}$. Auch hier wird der Reflex (010) beobachtet, der die oben dargelegte Modifizierung des Modells der Spinstruktur nach [143] bedingt. Die Reflexe sind jedoch deutlich schwächer als für Präparat 1' - $Mn_3N_{1,16}$. Das steht im Einklang mit dem in [142] gefundenen Sinken der Néel-Temperatur mit steigendem N-Gehalt. Auf eine detailliertere Auswertung der Magnetstruktur von Präparat 3 - $Mn_3N_{1,26}$ wird hier verzichtet.

6.5.3 *Hochtemperaturneutronenbeugung an „ζ-artigem“ ζ-Mn_3N_{1+x} und Untersuchung einer „β-artigen“ Hochtemperaturphase*

6.5.3.1 *Rietveld-Verfeinerung*

Neutronenbeugungsuntersuchungen zum Hochtemperaturverhalten von ζ-Mangannitriden mit „ζ-artiger“ Struktur wurden an den Präparaten 1 und 2 (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127) durchgeführt. Für Präparat 1 sollte dabei ermittelt werden, welcher Prozeß für den endothermen Effekt in den DSC-Messungen (vgl. Abschnitt 6.4, Seite 125) verantwortlich ist.
Diffraktogramme des Präparates 1 bei Zimmertemperatur sind in Abbildung 6.13 wiedergegeben. Entsprechend der röntgenographischen Voruntersuchungen zeigen sich Reflexe einer „ζ-artigen“ Mangannitridphase und des in Abschnitt 8.3 genauer diskutierten η-Mn_3N_2. Diese Situation bleibt bis 773 K erhalten. Bei 903 K - oberhalb der Temperatur des in den DSC-Untersuchungen detektierten thermischen Effektes - kommt es zu einer drastischen Veränderung der Diffraktogramme (vgl. Abbildungen 6.13 und 6.14). Die Daten der schlechter auflösenden Vorderstreubank zeigen weiter die Fundamentalreflexe einer *hcp*-Anordnung von Mn. Die Reflexe des η-Mn_3N_2 und der „ζ-artigen“ Überstruktur sind jedoch verschwunden. Stattdessen tritt ein neuer Reflex bei 3,4 Å auf. Die besser auflösende Rückstreubank zeigt jedoch, daß die Fundamentalreflexe mehrfach auftreten. Das deutet auf eine Gitterverzerrung oder eine Mehrphasigkeit hin. Da aber auch der Reflex (002) bezüglich *hcp* zweifach auftritt, kann keine Symmetriereduktion für die Aufspaltungen verantwortlich sein[18].

Alle beobachteten Fundamentalreflexe können durch eine Phase hexagonaler und eine orthorhombisch C-zentrierter Metrik indiziert werden. Die hexagonale Phase hat die Metrik einer *hcp*-Anordnung und zeigt keine Überstrukturreflexe, was eine „γ-artige“ Struktur nahelegt. Die orthorhombische hat die Zellparameter $a \approx a_{hcp}$, $b \approx 3^{1/2}a_{hcp}$, $c \approx c_{hcp}$. Der erwähnte Überstrukturreflex bei 3,4 Å und weitere werden durch diese Zelle indiziert, wenn man ein primitives Bravais-Gitter zuläßt. Das Reflexmuster kann als das einer Phase mit „β-artiger“ Überstruktur identifiziert werden, in der u. a. Co_2N (*anti*-$CaCl_2$-Typ [48]) beschrieben wurde.

---

[18] Der Reflex (002) hat einen Flächenhäufigkeitsfaktor von zwei (die beiden Reflexe eines Friedel-Paares). Auch eine Symmetriereduktion ins trikline würde zu keiner Aufspaltung führen.

Nach dem Bersten der Küvette verschwand durch den N-Verlust zuerst die „β-artige“ Phase und im weiteren Verlauf der Messung verlor die „γ-artige“ N, was sich durch eine kontinuierliche Verschiebung der Zellparameter zeigte. Dadurch wurde das Präparat 1’ - $Mn_3N_{1,16}$ gebildet, dessen Beugungsdaten bereits im Abschnitt 6.5.1 besprochen wurden.

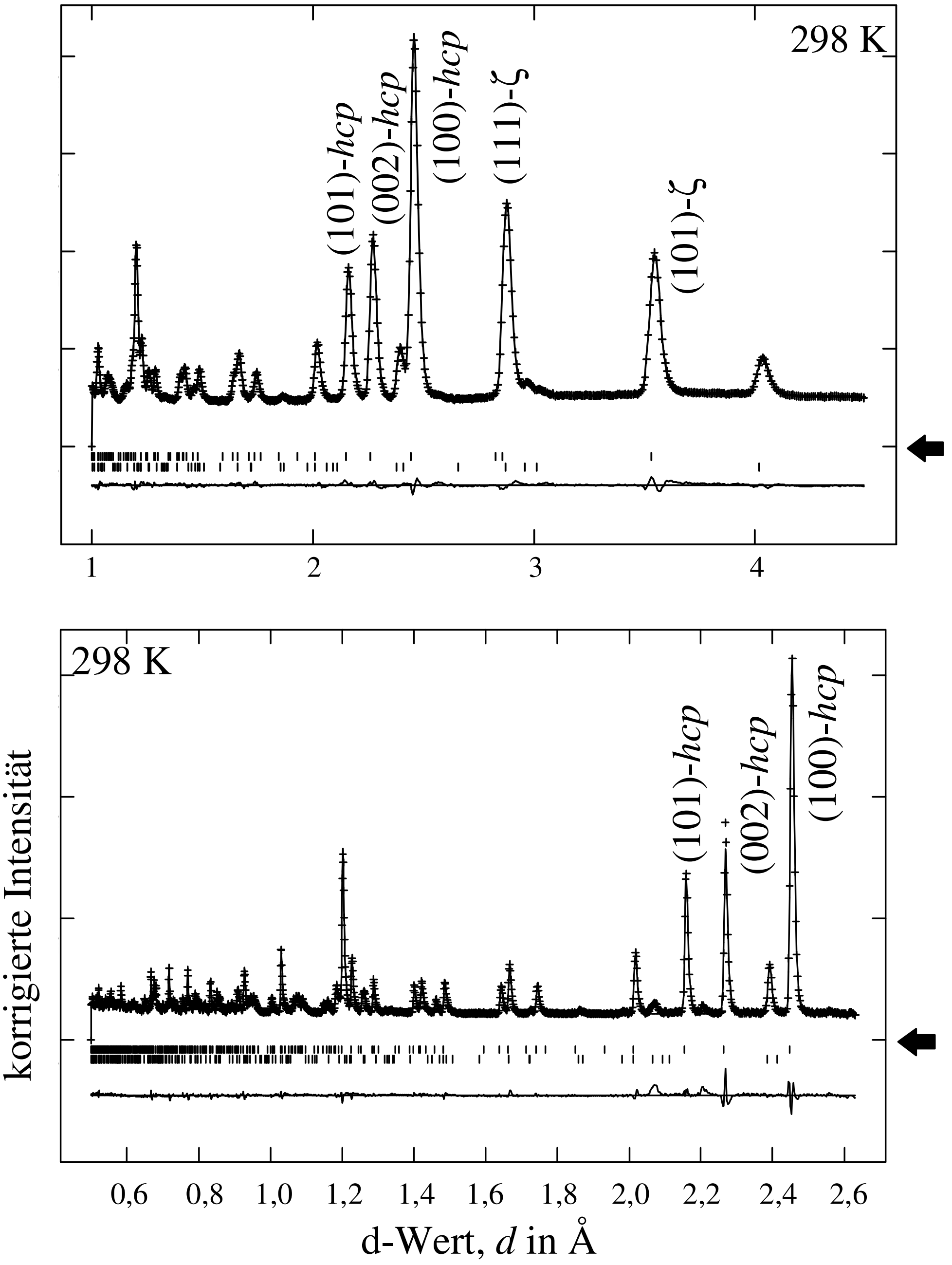


Abbildung 6.13 Rietveld-Anpassungen von Neutronenbeugungsdaten von Präparat 1 - $Mn_3N_{1,42}$/η-Mn_3N_2 (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127) bei Zimmertemperatur: oben: Vorderstreubank, unten: Rückstreubank. Letztere zeigt bei 2,05 und 2,2 Å Reflexe der Vanadiumfenster des Ofens. Die entsprechenden Bereiche wurden bei den Rietveld-Verfeinerungen nicht berücksichtigt. Reflexmarkerreihen: „ζ-artiges“ ζ-Mangannitridphase, η-Mn_3N_2 (von oben). Speziell gekennzeichnet sind Überstrukturreflexe der „ζ-artigen“ N-Anordnung und die Fundamentalreflexe der *hcp*-Anordnung von Mn (letzere indiziert bezüglich *hcp*-Zelle).

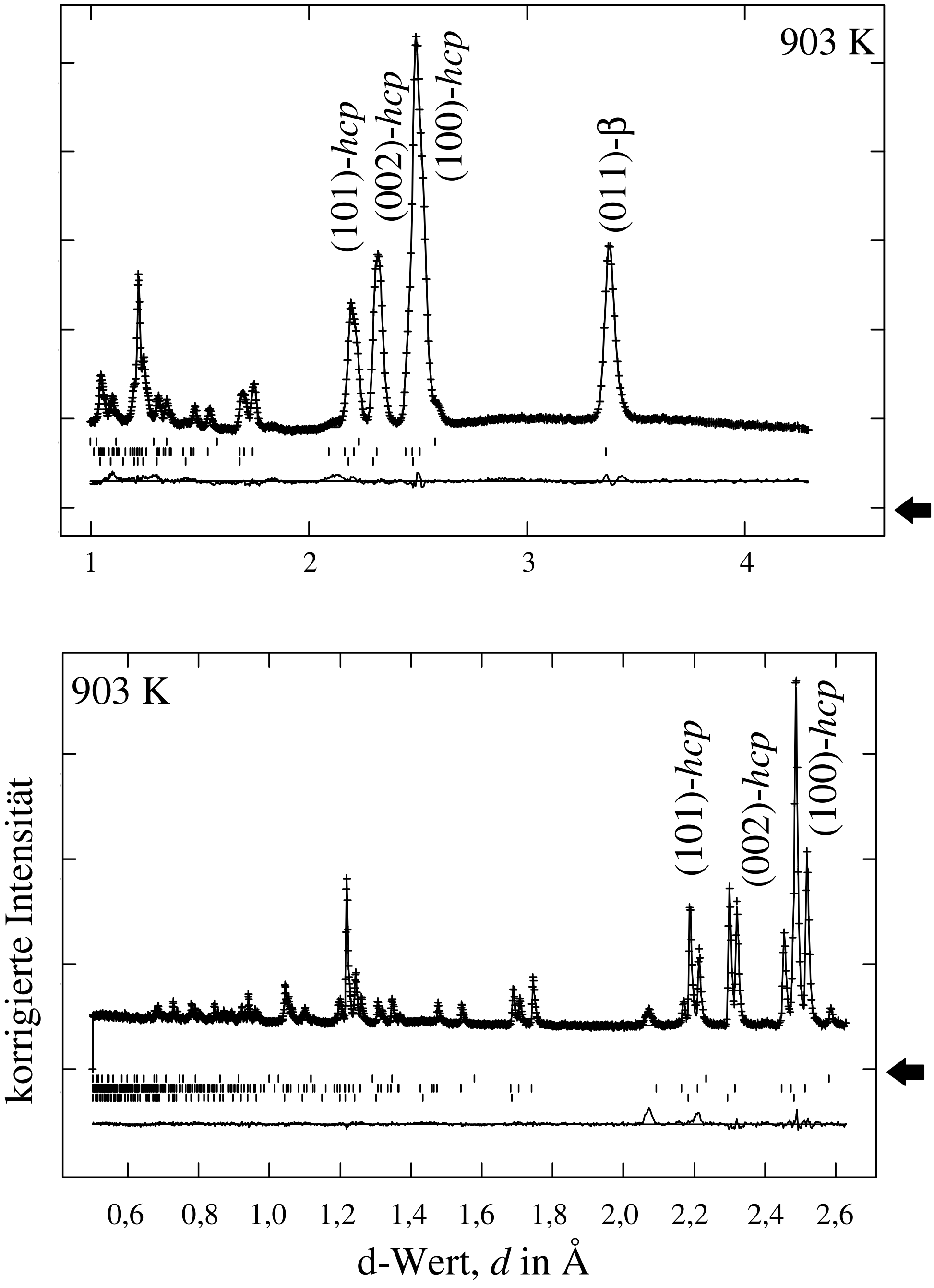


Abbildung 6.14 Rietveld-Anpassungen von Neutronenbeugungsdaten von Präparat 1 bei 903 K (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127): oben: Vorderstreubank, unten: Rückstreubank. Bei letzterer treten bei 2,05 und 2,2 Å Reflexe der Vanadiumfenster des Ofens auf. Die entsprechenden Bereiche wurden bei den Rietveld-Verfeinerungen nicht berücksichtigt. Reflexmarkerreihen: MnO, „β-artiges“ ζ-Mangannitrid, „γ-artiges“ ζ-Mangannitrid (von oben). Speziell gekennzeichnet ist ein Überstrukturreflex der „β-artigen“ N-Anordnung und Reflexgruppen der Fundamentalreflexe der *hcp*-Anordnung von Mn (letzere indiziert bezüglich *hcp*-Zelle).

Die für die Verfeinerung der Hochtemperaturneutronenbeugungsdaten von Präparat 1 verwendeten Strukturmodelle sind in Tabelle 6.6 (Seite 128) aufgeführt. Eine Anpassung der Lageparameter von Mn in der „ζ-artigen“ Phase konvergierte nicht. Deshalb wurden diese auf den Idealwerten festgehalten. Dagegen erwies es sich als erforderlich, Abweichungen des Lageparameters von N vom Idealwert 3/8 zuzulassen. Um eine nicht-ideale Anordnung der N-Atome berücksichtigen zu können, wurden die Lage N(1) mit x_N, 1/4, 0 als „Hauptlage“ (in der Idealstruktur besetzt) und N(2) mit x_N, 1/4, 1/2 als „Fehlordnungslage“ (in der Idealstruktur unbesetzt) vorgeben, wobei mit einem gemeinsamen Parameter x_N gearbeitet wurde. Die Besetzungsparameter der Lagen N(1) und N(2) wurden nicht direkt verfeinert, sondern über den N-Gehalt und eine „Statische Konzentrationswelle“ mit Ordnungsparameter η_ζ ermittelt. Die Vorgehensweise bei der Implementierung für die Rietveld-Verfeinerungen ist analog zur in Abschnitt 3.8 (Seite 43) dargestellten. Die auch bei Guinieraufnahmen ideal hexagonal erscheinende Metrik wurde vorgeben und die Zellparameter a_ζ und b_ζ entsprechend aneinander gekoppelt.

In der „β-artigen“ Phase wurde bezüglich der N-Verteilung ähnlich vorgegangen wie bei der „ζ-artigen“. Hier wurden aber auch signifikante Abweichungen von Mn von seinen Ideallagen gefunden, so daß die Lageparameter frei verfeinert wurden.

Die strukturellen Vorgaben für die η-Mn_3N_2-Phase nehmen Ergebnisse aus Abschnitt 8.3 (Seite 180) vorweg. In diesem Abschnitt wurde lediglich ein gemeinsames magnetisches Moment für beide Manganlagen verfeinert.

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Neutronenbeugungsdaten von Präparat 1 sind in Tabelle 6.11 zusammengefaßt. Da bei allen Meßtemperaturen mehrere nitridische Phasen koexistierten und die Zusammensetzungen der einzelnen Phasen variieren können, wurden bei jeder Temperatur separat die N-Gehalte für die *hcp*-Phasen verfeinert. Die Daten der Messungen bei 298 K, 568 K und 773 K wurden dabei mit einem gemeinsamen Absorptionskoeffizienten pro Detektorbank simultan angepaßt. Für den letzten Verfeinerungszyklus wird dann mit konstanten Absorptionskoeffizienten gerechnet. Die Daten dieser „Dreifachverfeinerung“ wurden die Ergebnisse direkt in Tabelle 6.11 übernommen. Die Absorptionskoeffizienten wurden für die Anpassung der bei 903 K gewonnenen Daten vorgegeben. Aus den verfeinerten Phasenanteilen und Zusammensetzungen der einzelnen Phasen ergibt sich ein mittlerer N-Gehalt der nitridischen Phasen. Dieser sollte für eine Meßreihe, bei der kein N-Verlust auftritt, konstant sein. Für die Messungen bei 298 K, 568 K und 773 K resultieren wie erwartet nur geringe Änderungen des N-Gehaltes $Mn_3N_{3\bar{y}}$. Die

Ergebnisse für 903 K sprechen jedoch für eine Abnahme des N-Gehaltes von über 4 %. Wahrscheinlich ist diese nicht physikalisch begründet, aber auch ein Verlust von N vor dem Bersten der Küvette (s.o. und Abschnitt 6.5) kann nicht vollkommen ausgeschlossen werden.

Tabelle 6.11 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Hochtemperaturneutronenbeugungsdaten (ROTAX (ISIS), RAL-Furnace II) von Präparat 1 - $Mn_3N_{1,42}$ + η-Mn_3N_2 (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127): Die Strukturmodelle der einzelnen Phasen sind in Tabelle 6.6 (Seite 128) erläutert; die Phasenanteile beziehen sich auf die Zahl der Mn-Atome, die Anteile der Nitride sind auf 100 % normiert. Nur bei 903 K wird MnO mit einem Anteil von 1,05(3) % (bezogen auf 100 % Nitrid, (*a*(MnO) = 4,4753(4) Å) detektiert. Detektorwinkel: 28°/122°, minimale d-Werte 0,75 Å/0,5 Å, Profilparameter: 2/3, Untergrundparameter: 8/5. Die Meßtemperaturen sind in ihrer zeitlichen Reihenfolge wiedergegeben.

	„ζ-“ oder „γ-artige“ Phase				η-Mn_3N_2 oder „β-artige“ Phase					
T in K	Phase	b_ζ, c_ζ* bzw. $3^{1/2}$ a_γ, c_γ in Å	$y(\zeta/\gamma)$ η_ζ	x_N	Phase	a_η, c_η bzw. in Å*	$y(\eta/\beta)$ μ_m in μ_B	Anteil- β, η in %	durchschn. N-Gehalt $\bar{y}$	100 *u* in Å^2 Mn, N
298	ζ	4,9031(1)	0,472(2)	0,3683(1)	η	4,1963(3)	0,667(-)	4,86(5)	0,481(2)	0,72(2)
		4,5332(1)	0,453(1)			12,084(1)	3,58(3)			0,70(1)
568	ζ	4,9286(1)	0,472(4)	0,3673(4)	η	4,2122(8)	0,667(-)	4,9(2)	0,481(4)	1,26(5)
		4,5560(1)	0,440(4)			12,123(5)	3,5(2)			1,20(4)
773	ζ	4,9558(2)	0,464(6)	0,3668(6)	η	4,225(1)	0,667(-)	5,3(2)	0,475(6)	1,84(9)
		4,5796(2)	0,404(5)			12,159(5)	2,8(1)			1,56(6)
903	γ	4,9728(1)	0,444(4)	--	β	vgl.	0,484(3)	45,7(4)	0,462(3)	2,35(6)
		4,5969(1)	---			Tabelle 6.12	---			1,85(3)

* Die hier bei Zimmertemperatur ermittelten Zellparameter sind kleiner als die röntgenographisch bestimmten (vgl. Tabelle 6.2, Seite 122). Solche Abweichungen wurden auch bei den Hochtemperaturuntersuchungen an ε-$Fe_3N_{1,10}$ gefunden (vgl. Tabelle 4.14, Seite 95). Beide Meßreihen wurden bei derselben Diffraktometerkonfiguration direkt aufeinanderfolgend durchgeführt.

Zu Beginn der Hochtemperaturuntersuchungen zeigte Präparat 2 - $Mn_3N_{1,37}$ Beugungsbilder einer reinen „ζ-artigen“ Phase. Während des aus Tabelle 6.13 hervorgehenden Meßprogramms wurde die Maximaltemperatur von 873 K zweimal erreicht, und nur hier zeigte sich jeweils ein Druckanstieg im Ofen[19]. Das Temperaturprogramm wurde in drei Perioden eingeteilt, die durch entsprechende Ziffern bei den Meßtemperaturen angegeben sind.

---

[19] Nach den Untersuchungen zeigte sich an der Küvette kein sichtbarer Schaden. Wahrscheinlich war die Küvette nicht dicht verschlossen.

Tabelle 6.12 Strukturelle Details des „β-artigen“ Mangannitrids - $Mn_3N_{1,45}$ aus Rietveld-Verfeinerung von Neutronenbeugungsdaten von Präparat 1 (903 K, vgl. Tabelle 6.11, sowie Tabelle 6.5, Seite 127)

Raumgruppentyp		Pmnn (Pnnm)
Zellparameter	a_β in Å	2,9331(1)
	b_β in Å	4,9050(1)
	c_β in Å	4,6391(1)
Lageparameter Mn-Lage	x_{Mn}, y_{Mn}, z_{Mn}	0, 0,3243(4), 0,2668(6)
N-Gehalt bzgl $Mn_3N_{3y(\beta)}$	$y(\beta)$	0,484(3)
Ordnungsparameter	η_β	0,462(3)
Besetzungsparameter der N-Lagen	ρ(1)	0,946(4)
	ρ(2)	0,022(4)
Abstände N-Mn	d(N(1)- Mn) in Å	4 × 2,016(2)
		2 × 2,016(2)
	d(N(2)-Mn) in Å	4 × 2,104(2)
		2 × 1,924(2)
zum Vergleich:		
„γ-artige“ Phase bei 903 K	d(N-Mn) in Å	6 × 2,017*

* Die Standardabweichung wird hier wegen der parameterfreien Punktlagen allein durch die der Zellparameter bestimmt. Dadurch ist sie sehr klein, während die Standardabweichungen in der „β-artigen“ von Lageparametern dominiert sind.

Während Periode 1 ist visuell eine Abnahme der Intensität der Überstrukturreflexe von 323 K bis 823 K zu erkennen (vgl. Abbildung 6.15). Beim ersten Erreichen von 873 K sind die Reflexe der „ζ-artigen“ Überstruktur verschwunden und - wie bei der Messung bei 903 K an Präparat 1 - liegt ein Gemenge aus einer „γ-“ und einer „β-artigen“ Phase vor (vgl. Abbildung 6.16). Letztere ist hier klar Minderheitskomponente. Ein Abkühlen auf 823 K (Periode 2) führt zur Rückbildung einer „ζ-artigen“ Phase als einzigem Nitrid. Dabei sind im Vergleich zu den bei gleicher Temperatur aufgenommenen Daten der Periode 1 die Überstrukturreflexe deutlich schwächer und die Reflexlagen leicht zu geringeren d-Werten verschoben, was einen N-Verlust andeutet.

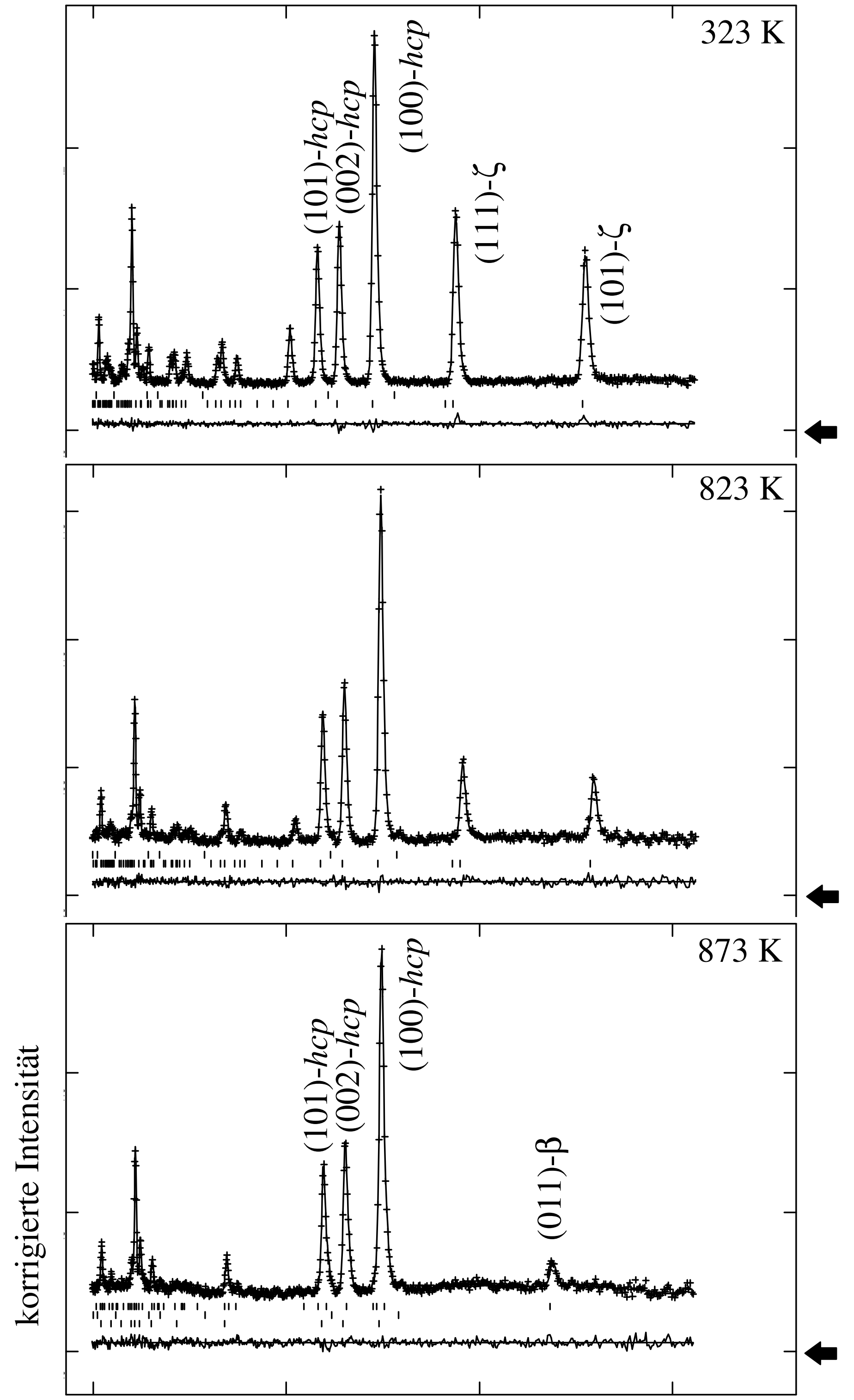


Abbildung 6.15 Rietveld-Anpassungen von Neutronenbeugungsdaten von Präparat 2 - $Mn_3N_{1,37}$ (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127): 323 K, 823 K (jeweils Periode 1, vgl. Tabelle 6.13, Seite 151), 873 K (Periode 2): Überstrukturreflexe sind mit dem entsprechenden griechischen Buchstaben gekennzeichnet, Fundamentalreflexe bezüglich der *hcp*-Zelle. Die oberen beiden Diffraktogramme zeigen Beugungsbilder einer „ζ-artigen“ Phase (Reflexmarkerreihen: MnO, „ζ-artige“ Phase (von oben)). Das untere Diffraktgramm zeigt nebeneinander eine „β-“ und eine „γ-artige“ Phase (Reflexmarkerreihen: „β-artige“ Phase, MnO, „γ-artige“ Phase (von oben)).

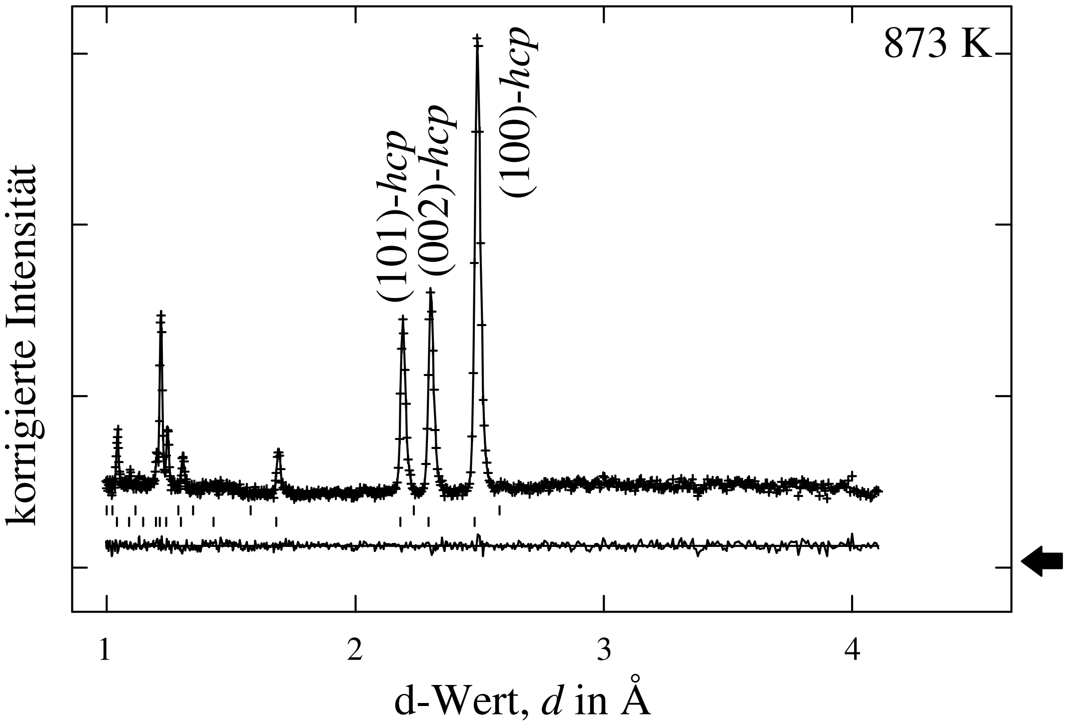


Abbildung 6.16 Rietveld-Anpassungen von Neutronenbeugungsdaten von Präparat 2 (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127): 873 K (Periode 3, vgl. Tabelle 6.13, Seite 151): Fundamentalreflexe der *hcp*-Anordnung von Mn sind bezüglich der *hcp*-Zelle der hier als einziges Nitrid vorliegenden „γ-artigen“ Phase indiziert (vgl. Abbildung 6.15). Reflexmarkerreihe: MnO, „γ-artige“ Phase.

Darauf wurde die Temperatur in kleineren Schritten erhöht. Bereits beim Erreichen von 858 K sind jetzt die Überstrukturreflexe der „ζ-artigen“ Ordnung verschwunden und eine „γ-artige“ Phase liegt vor. Sowohl bei dieser Temperatur als auch bei 873 K (zweites Erreichen dieser Temperatur, Beginn Periode 3) sind keine Reflexe einer „β-artigen“ Überstruktur zu erkennen. Wieder tritt ein Druckanstieg im Ofen auf. Beim darauf folgenden Abkühlen auf eine Endtemperatur von 523 K wurde erst bei 723 K wieder das Auftreten von Überstrukturreflexen einer „ζ-artigen“ Ordnung beobachtet.

Aus einer parallelen Verfeinerung der Daten von 323 K und 773 K der Periode 1 wurden für die drei Detektorbänke entsprechend Abschnitt 2.7.2 (Seite 18) Absorptionskoeffizienten und der N-Gehalt durch eine „Doppelverfeinerung“ ermittelt. Die Absorptionskoeffizienten wurden dann für alle weiteren Verfeinerungen der Daten der Perioden 1 - 3 vorgegebenen, während der N-Gehalt nur für Periode 1 übernommen wurde.

Ebenso wurden nach dem durch Druckanstieg angezeigten N-Verlust 873 K für die Periode 2 mit Hilfe einer simultanen Verfeinerung der Daten von 823 K („ζ-artig“) und 848 K („γ-artig“)

sowie für Periode 3 mit Hilfe der Daten von 523 K und 723 K (jeweils „ζ-artig“) mittels „Doppelverfeinerungen“ N-Gehalte ermittelt und für die Meßdaten der jeweiligen Periode vorgegeben.

Bei der Auswertung der Daten von $T = 873$ K der Periode 2 wurde für die „γ-artige“ Phase der N-Gehalt dieser Periode vorgeben, bei der dabei gleichzeitig vorliegenden „β-artigen“ Phase wurden die Lage- und Besetzungsparameter aus Tabelle 6.12 (903 K-Messung an Präparat 1) übernommen. Beim zweiten Erreichen der Maximaltemperatur $T = 873$ K (Periode 3) wurde wiederum der für diese Periode ermittelte N-Gehalt vorgegeben.

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen anhand der Neutronenbeugungsuntersuchungen an Präparat 2 sind in Tabelle 6.13 aufgeführt.

Wie erwartet, resultieren aus den Verfeinerungen zur Bestimmung der N-Gehalte sukzessiv abnehmende Werte, die $Mn_3N_{1,37}$ (Periode 1), $Mn_3N_{1,36}$ (Periode 2) und $Mn_3N_{1,35}$ (Periode 3) entsprechen. Für die bei 873 K durchgeführte Messung der Periode 2 ergibt sich aus den Phasenanteilen sowie den N-Gehalten der beiden koexistierenden Nitride ein durchschnittlicher N-Gehalt von $\bar{y} = 0{,}459$ (bezogen auf $MnN_{\bar{y}}$). Dieser Wert ist zwar geringfügig höher als der für die Periode 1 ermittelte, was jedoch im Rahmen der Genauigkeiten akzeptabel ist.

Die in den Tabellen 6.11 und 6.13 zusammengefaßten Resultate der Rietveld-Verfeinerungen werden in den nächsten beiden Abschnitten wie folgt diskutiert: Zuerst wird die Ordnung von N in der „ζ-artigen“ Überstruktur als Funktion von Temperatur und N-Gehalt sowie die Beziehung der „ζ-artigen“ zur „γ-artigen“ Überstruktur und η-Mn_3N_2 analysiert (Abschnitt 6.5.3.2). Dann folgen Betrachtungen zur Struktur der „β-artigen“ Phase und ihrer Beziehung zur „ζ-“ und zur „γ-artigen“ Phase (Abschnitt 6.5.3.3).

Tabelle 6.13 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Hochtemperaturneutronenbeugungsdaten (ROTAX (ISIS), RAL-Furnace II) von Präparat 2 - $Mn_3N_{1,37}$ (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127): Die Strukturmodelle der einzelnen Phasen sind in Tabelle 6.6 (Seite 128) erläutert. Die im Text erwähnten Perioden 1 - 3 dieser Meßreihe sind mittels durchgezogener Linien voneinander separiert. Lage- und Besetzungsparameter für die „β-artige" Phase wurden entsprechend den Resultaten von Tabelle 6.12 vorgegeben. Die Phasenanteile beziehen sich auf die Zahl der Mn-Atome, sind für die Nitride auf 100 % normiert, und für MnO auf 100 % Nitrid bezogen. Detektorwinkel: 45°/90°/136°, minimale d-Werte: 0,75 Å/0,5 Å, Profilparameter: 5/2/2, Untergrundparameter: 24/10/16. Die Meßtemperaturen sind in ihrer zeitlichen Reihenfolge wiedergegeben.

	„ζ-" oder „γ-artige" Phase				„β-artige" Phase		MnO		
T in K, Periode	Phase	$3^{1/2}/2\ a_\zeta = b_\zeta$ $3^{1/2}\ a_\gamma$ in Å	$y(\zeta/\gamma)$ η_ζ	x_N	a_β, b_β, c_β in Å	Anteil	*a* in Å	Anteil*	100 *u* in Å^2 Mn, N
323 1	ζ	4,9043(1) 4,5401(1)	0,457(-) 0,424(1)	0,3682(2)	--	--	--	--	0,82(3) 0,73(2)
523 1	ζ	4,9247(1) 4,5569(1)	0,457(-) 0,409(2)	0,3676(3)	--	--	--	--	1,22(3) 1,06(3)
623 1	ζ	4,9382(1) 4,5678(1)	0,457(-) 0,391(2)	0,3669(3)	--	--	--	--	1,40(4) 1,20(3)
723 1	ζ	4,9522(1) 4,5792(1)	0,457(-) 0,361(2)	0,3676(4)	--	--	4,471(1)	0,55(5)	1,69(4) 1,34(3)
773 1	ζ	4,9600(1) 4,5857(1)	0,457(-) 0,332(2)	0,3671(5)	--	--	4,477(2)	0,50(5)	1,77(4) 1,49(3)
823 1	ζ	4,9684(1) 4,5925(1)	0,457(-) 0,285(2)	0,3677(5)	--	--	4,472(1)	0,70(5)	1,96(5) 1,61(4)
873 2	γ	4,9771(1) 4,6003(1)	0,454(-) 0	--	2,9340(4) 4,9157(7) 4,6409(6)	0,155(4)	4,480(1)	0,70(6)	2,15(5) 1,76(4)
823 2	ζ	4,9680(1) 4,5921(1)	0,454(-) 0,217(2)	0,3678(6)		--	4,480(1)	0,60(6)	1,98(5) 1,61(4)
838 2	ζ	4,9709(1) 4,5944(1)	0,454(-) 0,174(2)	0,368(1)		--	4,477(1)	0,65(5)	2,03(6) 1,66(5)
848 2	γ	4,9722(1) 4,5957(1)	0,454(-) 0,143(2)	0,370(1)		--	4,488(2)	0,45(5)	2,03(6) 1,70(5)
858 2	γ	4,9724(1) 4,5967(1)	0,454(-) 0	--		--	4,481(1)	0,60(4)	2,06(4) 1,77(3)
873 3	γ	4,9728(1) 4,5987(1)	0,451(2) 0	--		--	4,481(1)	0,60(5)	2,03(7) 1,78(5)
823 3	γ	4,9657(1) 4,5914(1)	0,451(2) 0	--		--	4,475(1)	0,60(5)	1,95(4) 1,66(3)
723 3	ζ	4,9496(1) 4,5780(1)	0,451(-) 0,299(2)	0,3676(5)		--	4,471(1)	0,85(5)	1,59(4) 1,38(3)
623 3	ζ	4,9348(1) 4,5662(1)	0,451(-) 0,361(2)	0,3675(4)		--	4,464(1)	0,70(5)	1,51(4) 1,22(3)
523 3	ζ	4,9219(1) 4,5556(1)	0,451(-) 0,390(1)	0,3673(3)		--	4,458(1)	0,65(5)	1,25(3) 1,02(2)

6.5.3.2 „ζ-artiges“ ζ-Mangannitrid

Die „ζ-artige“ Überstruktur gehört zu den in Tabelle 3.1 (Seite 25) und Abbildung 3.1 (Seite 26) aufgeführten typischen Strukturtypen von *hcp*-Einlagerungsverbindungen. Sie ist schematisch in Abbildung 6.18 dargestellt. Eine Analyse eines Phasenübergangs „ζ-“ → „γ-artig“ mit Hilfe der Landau-Theorie wurde bereits in [88] durchgeführt: Ein direkter Übergang zwischen den beiden Strukturen verletzt das Lifschitz-Kriterium [80], so daß kein kontinuierlicher Phasenübergang möglich ist. Diskutiert wurde jedoch eine zulässige Folge von zwei kontinuierlichen Phasenübergängen P6$_3$/mmc→Pbma (Pbcm) →Pbna (Pbcn), wie sie in Abbildung 6.17 angedeutet ist: Von P6$_3$/mmc gelangt man über die aktive Irreduzible Darstellung M_3^- [87] nach Pbma (Cmcm „überspringend“) und dann weiter nach Pbna. Beim letzten Schritt ändert sich die Ordnung der Raumgruppe um den Faktor 2. Ein solcher Phasenübergang erfüllt automatisch die Landau-Lifschitz-Kriterien. Alternativ wurde in [88] das Vorliegen eines Zweiphasengebietes zwischen „ζ-“ und „γ-artiger“ Phase diskutiert.

$$\begin{tikzcd}
P6_3/mmc \arrow[r, "t2"] \arrow[rr, bend left, "M_3^-"] & Cmcm \arrow[r, "k2"] & Pbma \arrow[r, "k2"] \arrow[r, bend left] & Pbna \\
\text{„}\gamma\text{-artig”} & & & \text{„}\zeta\text{-artig”} \\
& & & \mathbf{a}' = 2\mathbf{a}
\end{tikzcd}$$

Abbildung 6.17 Symmetriestammbaum zur Herleitung der Symmetrie der „ζ-artigen“ Überstruktur

Entsprechend den Beobachtungen an den „ε-artigen“ Phasen ist der Grund aller Symmetriebrüche (wenn keine magnetischen Effekte auftreten) eine Ordnung von N-Atomen auf verschiedenen Oktaederlücken, um die Wechselwirkungen N····N zu minimieren. Eine geordnete N-Verteilung läßt sich jedoch für die postulierte „Zwischenphase“ in Pbma nicht konstruieren. Es gibt demnach keinen ersichtlichen Grund, eine solche auszubilden und dann erst in einem weiteren Schritt die Symmetrie nach Pbna zu reduzieren. Nur in dieser niedrigen Symmetrie ist eine Ordnung von N entsprechend einer „ζ-artigen“ Überstruktur möglich. Ein schrittweiser Übergang wäre demnach nicht zu verstehen.

Abbildung 6.19 zeigt die aus den Rietveld-Verfeinerungen von Neutronenbeugungsuntersuchungen an den Präparaten 1 und 2 (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127) resultierenden Ordnungsparameter η_ζ als Funktion der Temperatur. Für die beiden N-reichsten Präparate wurde keine „γ-artige" Phase entsprechender Zusammensetzung beobachtet, stattdessen treten bei höheren Temperaturen Gemenge einer N-ärmeren „γ-" und N-reicheren „β-artigen" Phase auf. Die mit dem Auftreten der „β-artigen" Phase verbundenen Prozesse werden in Abschnitt 6.5.3.3 diskutiert.

Nur in den Perioden 2 und 3 der Hochtemperaturneutronenbeugungsuntersuchungen an Präparat 2 - $Mn_3N_{1,37}$ wurde ein direkter Übergang „ζ-" → „γ-artig" beobachtet. Dabei gibt es keinen Hinweis auf die Existenz eines Zweiphasengebietes.

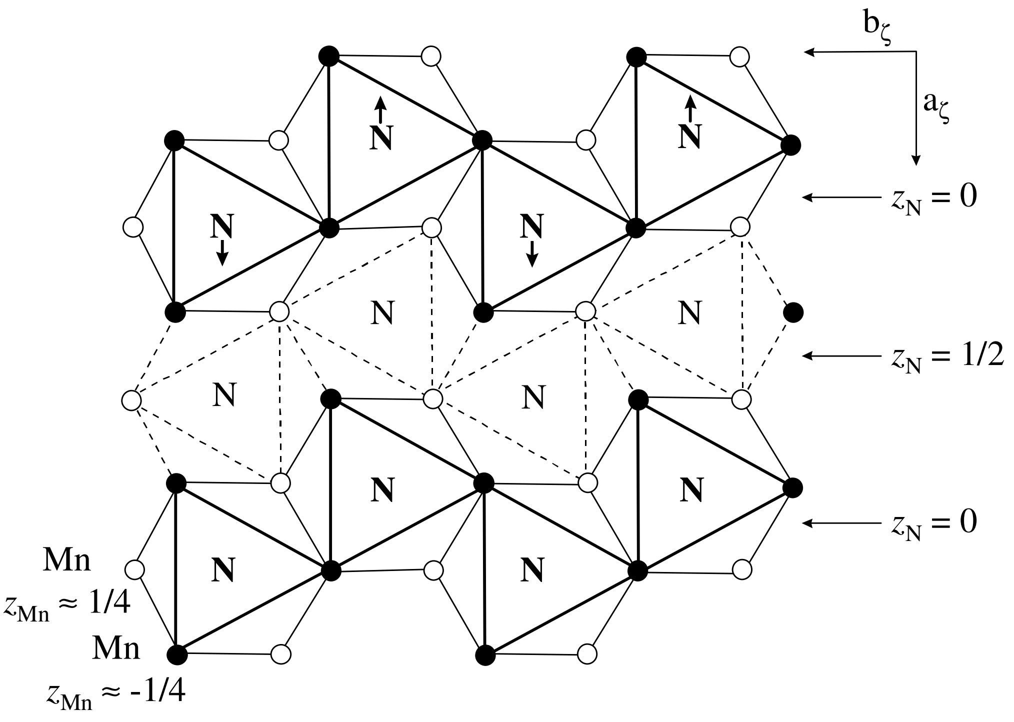


Abbildung 6.18 Schematische Darstellung der Struktur des „ζ-artigen" ζ-Mangannitrids Mn_3N_{1+x} für eine Idealbesetzung (*anti*-α-PbO_2-Typ). Die Blickrichtung ist [001] bezüglich der gewählten nichtkonventionellen Aufstellung Pbna, was der c-Achse der *hcp*-Anordnung von Mn entspricht.

Der temperaturabhängige Verlauf des Ordnungsparameters η_ζ zeigt eine starke Abhängigkeit vom N-Gehalt: Je höher der Intersitiellengehalt, desto höher ist die Übergangstemperatur „ζ-" → „γ-artig". Aufgrund des Verlustes von N während der Neutronenbeugungsuntersuchungen konnte nicht überprüft werden, inwieweit die Änderungen des Ordnungsparameters speziell bei der Phasenumwandlung Hysterese zeigen.

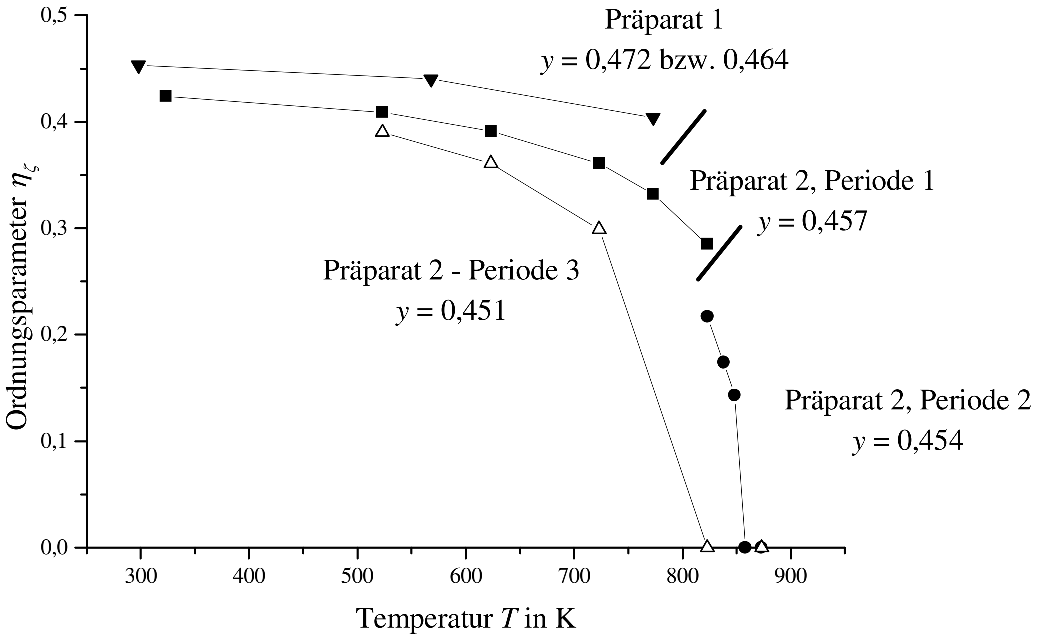


Abbildung 6.19 Auftragung der aus Rietveld-Verfeinerungen resultierenden Ordnungsparameter η_ζ von „ζ-artigen" Mangannitriden MnN_y als Funktion der Temperatur. Die eingezeichneten Trendlinien gruppieren die Materialien nach ihrer Zusammensetzung. Die dick gezeichneten Linien deuten an, daß für die entsprechende Zusammensetzung keine reine „γ-artige" Phase beobachtet wurde.

Wie erwähnt erweist sich die Verfeinerung von x_N als erforderlich. In Abbildung 6.18 sind die Auswirkungen der Abweichungen von x_N vom Idealwert $x_{N,\,id.} = 3/8$ auf die Struktur gezeigt: In den Zick-Zack-Ketten aus N-Atomen wird durch $x_N < 3/8$ der Abstand zwischen diesen vergrößert. Hier manifestieren sich wieder abstoßende Wechselwirkungen N····N. Auch in ζ-Fe_2N wurde eine solche Verzerrung mit einer etwas stärkeren Ausprägung gefunden [76]. Die Rolle dieses Lageparameters im Zusammenhang mit dem Phasenübergang ist jedoch unklar. Bei relativ ungeordneten Zuständen nahe des Phasenübergangs nehmen die Standardabweichungen von x_N deutlich zu, ohne daß sich der Parameter als Funktion der Temperatur nachvollziehbar ändert (vgl. Tabellen 6.11 und 6.13, Seite 146 bzw. 151). Zu erwarten wäre eher eine Abnahme der Differenz (3/8 - x_N) mit abnehmendem η_ζ, wie es ähnlich für die ε-Eisennitride mit (1 - x_{Fe}) und η_{K+} beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 4.7, Seite 98).
Letztendlich kann auf Grundlage der vorliegenden Daten das Vorliegen eines Phasenübergangs 1. Ordnung nicht nachgewiesen werden, für das Vorliegen eines kontinuierlichen Phasenübergangs gibt es jedoch im Rahmen der Landau-Lifschitz-Theorie keine Erklärung. Im folgenden und speziell bei der Aufstellung eines Phasendiagramms in Abschnitt 6.6 (Seite 159) wird daher angenommen, daß ein schmales Zweiphasengebiet „ζ-"+„γ-artig" existiert.

6.5.3.3 *„β-artiges“ ζ-Mangannitrid - $Mn_3N_{1,45}$*

Bisher unbekannt war die „β-artige“ Mangannitridphase, die mit einer „γ-artigen“ Phase koexistierend gefunden wurde. Für Präparat 1 (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127) wurde sie bei 903 K mit einem Phasenanteil von ca. 50 % gefunden bis die Küvette barst. Bei Präparat 2 (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127) wurde sie bei 873 K mit deutlich geringerem Phasenanteil beobachtet. Nur für den ersten Fall wurden Lage- und Besetzungsparameter verfeinert (vgl. Tabelle 6.12, Seite 147).

Die verfeinerte Zusammensetzung liegt mit $Mn_3N_{1,45}$ nahe dem Idealwert $Mn_3N_{1,5}$. Dieser N-Gehalt ist der höchste im Rahmen dieser Untersuchungen für eine *hcp*-Mangannitridphase gefundene. Die Ordnung von N ist gut ausgeprägt, speziell im Vergleich zu den „ζ-artigen“ Phasen, deren Ordnungstemperaturen unterhalb 870 K liegen.

Im Gegensatz zur „ζ-artigen“ Mangannitridphase zeigt das Gitter der „β-artigen“ Phase signifikant die orthorhombische Metrik. Quantifizieren kann man die Gitterverzerrung durch die Größe $3^{1/2}a_\beta/b_\beta$, für die ein Wert von 1,036 resultiert (ohne Verzerrung ist dieser Wert *Eins*). Für ζ-Fe_2N kann man analog einen Wert $3^{1/2}a_\zeta/2b_\zeta$ heranziehen (Pbna-Aufstellung), der lediglich 1,009 beträgt [76], während für die untersuchten „ζ-artigen“ Mangannitride keine Verzerrung resultiert.

Entscheidend für die unterschiedlich starke Ausprägung der Gitterverzerrungen sind jeweils die verschiedenen Möglichkeiten einer Relaxation der *hcp*-Anordnung der Metallatome beim geordneten Einbau von Interstitiellen mit ihren abstoßenden Wechselwirkungen. Die unterschiedlichen Situationen bei den beiden Überstrukturen sind in den Abbildungen 6.18 und 6.20 herausgearbeitet: Während bei der „ζ-artigen“ Überstruktur die Oktaederketten XM_6 Zick-Zack-förmig entlang einer Achse ($\mathbf{a}_\zeta$) angeordnet sind, findet man in der „β-artigen“ Überstruktur lineare Ketten entlang $\mathbf{a}_\beta$. So wirken sich bei letzterer auch alle abstoßenden Wechselwirkungen entlang dieser Achse aus, wodurch der entsprechende Zellparameter vergrößert wird. Diese Dehnung fällt bei der „ζ-artigen“ Überstruktur des ζ-Fe_2N deutlich geringer aus, weil durch die Zick-Zack-Ketten die Wechselwirkungen N····N gleichmäßiger in der a,b-Ebene verteilt werden. In den „ζ-artige“ Mangannitriden kann diese nicht mehr beobachtet werden. Bei der „ζ-artigen“ Überstruktur hält weiterhin der Lageparameter x_N eine weitere Relaxationsmöglichkeit offen, die sowohl beim ζ-Fe_2N als auch bei den „ζ-artigen“

Mangannitriden ausgenutzt wird (vgl. Abschnitt 6.5.3.2, Seite 152), um die Wechselwirkungen N····N „abzufangen“.

In Abbildung 6.21 ist die Struktur des „β-artigen“ ζ-Mangannitrids in der Blickrichtung entlang **a**$_\beta$ dargestellt. Dort sind die Auswirkungen der freien Lageparameter von Mn auf die Kristallstruktur angedeutet. Diese weichen im Gegensatz zum denen im „ζ-artigen“ ζ-Mangannitrid signifikant von den Idealwerten ab. Das führt zu einer Verdrehung der Oktaederketten entlang ihrer parallel zu [100] verlaufenden Achsen. Hier wird die Beziehung zur *anti*-Rutilstruktur ($P4_2/mnm$) deutlich, wobei die Blickrichtung von Abbildung 6.21 der tetragonalen Achse entspricht und für (110) und ($1\bar{1}0$) Spiegelebenen resultieren. Die erwähnte Oktaederverdrehung geschieht „in Richtung“ höherer Symmetrie. Nach [68] existiert von Ti_2N eine metallische Einlagerungsverbindung mit *anti*-Rutilstruktur.

Die Strukturparameter ergeben eine sehr regelmäßige Koordination der nahezu vollständig besetzten N-Lage (4 × 2,02 Å, 2 × 2,02 Å, vgl. Tabelle 6.12), während die der fast unbesetzten Lage stark verzerrt ist (4 × 2,10 Å, 2 × 1,92 Å).

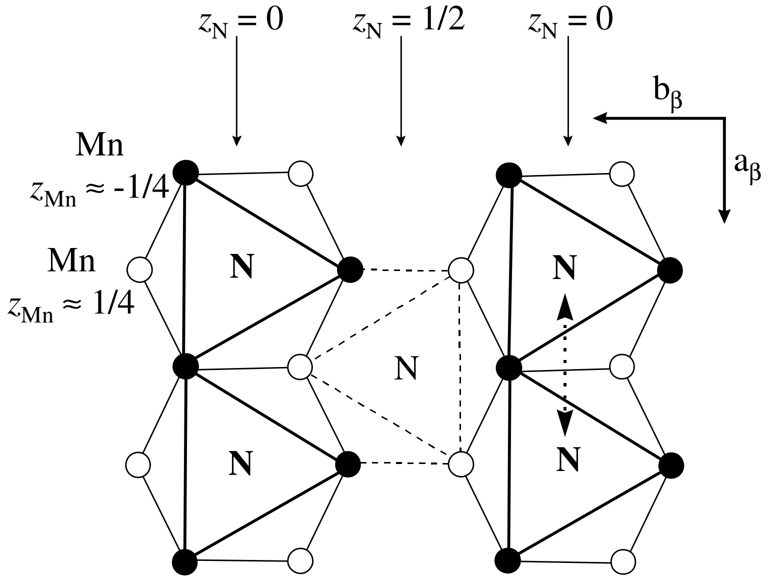


Abbildung 6.20 Schematische Darstellung der Struktur des „β-artigen“ ζ-Mangannitrids $Mn_3N_{1,45}$ für eine Idealbesetzung gemäß eines *anti*-$CaCl_2$-Typs: Die Blickrichtung ist [001] und entspricht in der nichtkonventionellen Aufstellung Pmnn der c-Achse der *hcp*-Anordnung von Mn. Am oberen Bildrand sind die Verlaufsrichtungen der Stränge aus fast vollständig besetzten, kantenverknüpften Oktaeden NMn_6, die entlang **a**$_\beta$ verlaufen, angedeutet. Durch einen gestrichelt gezeichneten Pfeil ist die orthorhombische Verzerrung der Metrik aufgrund von N····N-Abstoßung angedeutet.

Die einzigen bisher als gesichert anzusehenden bekannten binären Vertreter der „β-artigen“ Überstruktur in metallischen Einlagerungsverbindungen sind Co_2N und Co_2C [48]. Diese Materialien wurden mit Röntgenfilmaufnahmen an Pulvern untersucht, wobei jedoch keine

Details zu den durchgeführten Strukturverfeinerungen angegeben sind. Die Art der Gitterverzerrungen sind dabei die gleichen wie für das „β-artige“ $Mn_3N_{1,45}$, sie sind aber deutlich stärker ausgeprägt. Ebenso ergeben sich ähnliche Verzerrungen für die beiden verschiedenen Oktaederlücken.

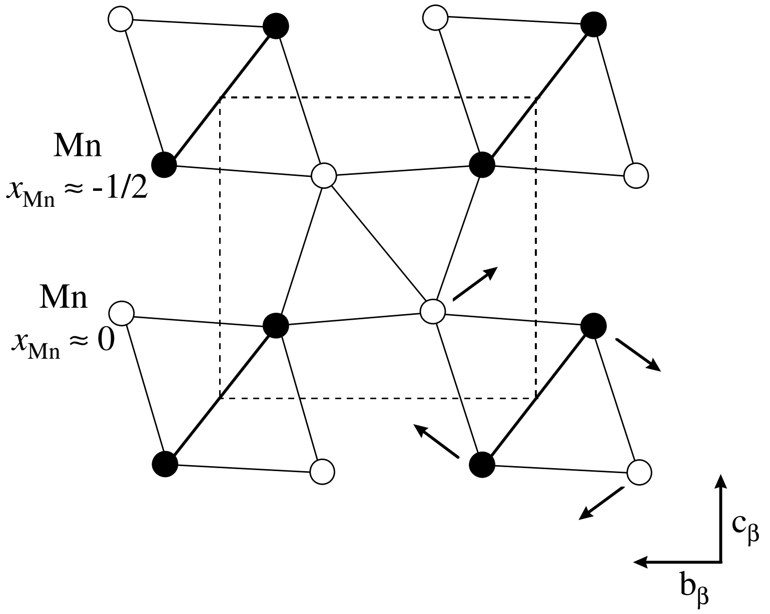


Abbildung 6.21 Schematische Darstellung der Struktur des „β-artigen“ ζ-Mangannitrids $Mn_3N_{1,45}$. Die Blickrichtung ist [100], die Laufrichtung der Oktaederketten. Die Abweichungen der Lageparameter von Mn von den Idealwerten ist durch Pfeile angedeutet und bedingt eine Verkippung der Oktaederketten.

Die Tatsache, daß die „β-artige“ Phase mit der „γ-artigen“ koexistiert, verdient Aufmerksamkeit. Nach [87] kann ein kontinuierlicher Phasenübergang „γ-artig“ → „β-artig“ durch die aktive irreduzible Darstellung M_3^+ von $P6_3/mmc$ induziert werden. Somit ist das Vorliegen eines Zweiphasengebietes „γ-“+„β-artig“ nicht unbedingt erforderlich. Trotzdem wurde hier ein solches experimentell beobachtet. Im Rahmen der Landau-Theorie wird dieses mit Hilfe höherer Terme bei der Reihenentwicklung der Freien Enthalpie erklärt [80].

Wichtig ist ebenso eine Analyse, wie die „β-artige“ Phase aus der „ζ-artigen“ gebildet werden kann. Die beobachteten Gemenge „γ-“+„β-artig“ entstanden für Präparat 1 aus einem Gemenge „ζ-artig“ + η-Mn_3N_2 innerhalb eines Temperaturbereiches von 130 K (zwischen 773 K und 903 K) bzw. für Präparat 2 aus einer „ζ-artigen“ Phase innerhalb von 50 K (zwischen 823 K und 873 K). Abbildung 6.22 zeigt zwei einfache Möglichkeiten, wie das Phasendiagramm Mn/N unter Einbeziehung der „ζ-“, „γ-“ und „β-artigen“ Phase sowie η-Mn_3N_2 aussehen kann. Der Unterschied zwischen den beiden Varianten ist die relative Lage des peritektoiden Punktes der „ζ-artigen“ Phase (maximale Existenztemperatur $T_{\max,\zeta}$) und die des eutektoiden Punktes der „β-artigen“ Phase (minimale Existenztemperatur $T_{\mathrm{min},\,\beta}$). Die Zusammensetzung des peritektoiden Punktes liegt dabei nahe der Zusammensetzung des Präparates 2 - $Mn_3N_{1,37}$ zu Beginn des Hochtemperaturneutronenbeugungsexperimentes.

Nach der linken Teilabbildung ($T_{\mathrm{max},\,\zeta} > T_{\mathrm{min},\,\beta}$) würde Präparat 2 beim ersten Erreichen von 873 K in peritektoider Reaktion aus der „ζ-artigen“ Phase in ein Gemenge aus „γ-“ und „β-artiger“ übergehen. Die Abnahme des N-Gehalts führt dann zur Beobachtung des direkten Übergangs „ζ-“ → „γ-artig“. Nach der rechten Teilabbildung ($T_{\mathrm{max},\,\zeta} < T_{\mathrm{min},\,\beta}$) müßte für Präparat 2 zusätzlich ein nicht beobachtetes Zweiphasengebiet „γ-artig“+η durchlaufen werden. Letztendlich kann zwischen den beiden alternativen Möglichkeiten für das Aussehen des Phasendiagramms nicht unterschieden werden. Bei beiden ist es erforderlich, jeweils ein nicht beobachtetes Zweiphasengebiet geringer Breite bezüglich T zu postulieren. In Abschnitt 6.6 (Seite 159) wird die Alternative $T_{\mathrm{max},\,\zeta} < T_{\mathrm{min},\,\beta}$ bevorzugt.

Der in Abschnitt 6.4 mittels DSC detektierte endotherme Effekt bei Präparat 1 ist wahrscheinlich der Bildung der „β-artigen“ Phase zuzuordnen und nicht dem Ordnungs-Unordnungs-Übergang „ζ-“ → „γ-artig“. Bei letzterem läuft ein großer Teil der Unordnungseffekte bereits unterhalb der Phasenumwandlung ab (vgl. Abbildung 6.19, Seite 154), außerdem sollte dieser Übergang auch für Präparat 2 gut ausgeprägt zu beobachten sein. Das gelang jedoch nicht. Demnach ist es wahrscheinlicher, daß die Ausbildung der „β-artigen“ Phase für den thermischen Effekt verantwortlich ist. Die ausgeprägte Hysterese, wie sie bei den DSC-Untersuchungen gefunden wurde, kann nicht mit Neutronenbeugungsdaten belegt werden, da Präparat 1 während der Messung N_2 verlor. Sie kann jedoch mit einer gehemmten Rückbildung von η-Mn_3N_2 verbunden sein.

Es wurde nur der N-arme Rand der „β-artigen“ Phase beobachtet, unter Berücksichtigung der Flächenverknüpfungsverbotes, das den N-Gehalt dieser Phase auf $Mn_3N_{1,5}$ begrenzen sollte, resultiert eine jedoch relativ geringe Phasenbreite.

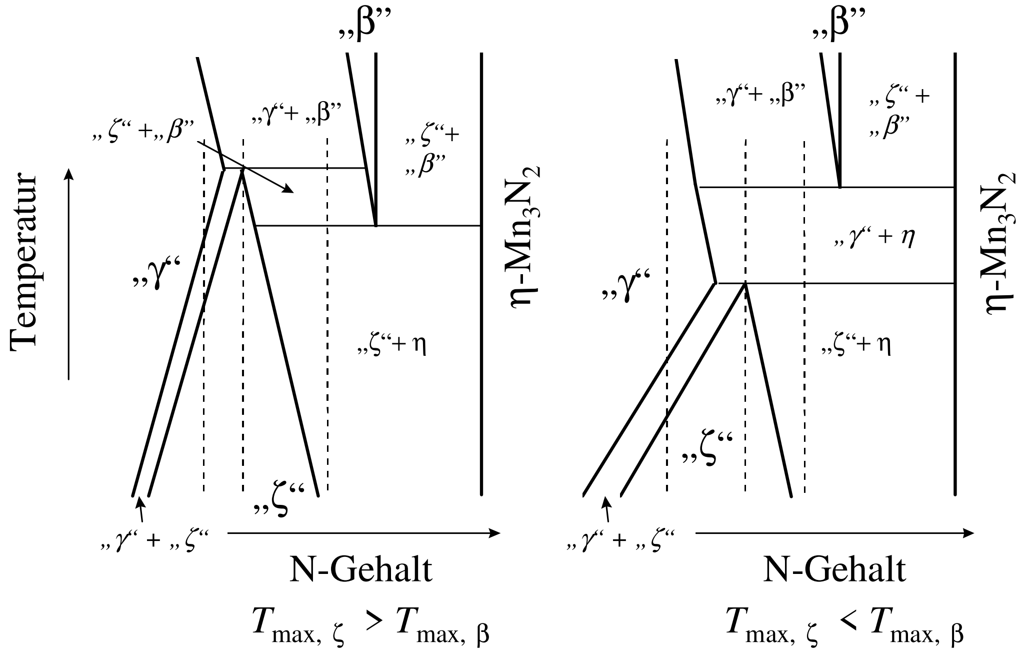


Abbildung 6.22 Vereinfachte Darstellung der möglichen Festphasengleichgewichte von „ζ-“, „γ-“ und „ζ-artiger“ sowie der η-Mangannitridphase. Experimentell nicht beobachtete Zweiphasengebiete sind kursiv beschriftet. Einphasengebiete sind mit fetten Linien begrenzt. Die drei jeweils eingezeichneten gestrichelten Linien kennzeichnen (von rechts) die Zusammensetzungen der Präparate 1 und 2 (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127), letzteres während der Perioden 1 und 2 bzw. 3 (vgl. Tabelle 6.13, Seite 151)

6.6 Diskussion

6.6.1 Zellparameter von ζ-Mangannitriden als Funktion der Zusammensetzung

Wie oben erwähnt, wurden die N-Gehalte bei den Rietveld-Anpassungen der Diffraktogramme der untersuchten ζ-Mangannitride frei verfeinert. An dieser Stelle sollen die daraus resultierenden Zusammensetzungen mit Werten aus Elementaranalysen gegenübergestellt werden.

Ein Vergleich mit Literaturwerten ist über eine Analyse der Abhängigkeit der Zellparameter vom N-Gehalt möglich. Diese wurde im Übersichtsartikel [136] auf Grundlage von Daten aus [148] in die in Gl. 6.3 und 6.4 dargestellten Funktionen gefaßt und für die Metrik einer H-Zelle umgerechnet:

Gl. 6.3 $$a_\varepsilon = 4{,}489\ \text{Å} + 1{,}21\ \text{Å} \cdot \frac{1+x}{4+x} \approx 4{,}794\ \text{Å} + 0{,}202\ \text{Å} \cdot x$$

Gl. 6.4 $$c_\varepsilon = 4{,}509\ \text{Å} + 0{,}084\ \text{Å} \cdot \frac{1+x}{4+x} \approx 4{,}530\ \text{Å} + 0{,}014\ \text{Å} \cdot x$$

x bezieht sich auf die Formel Mn_3N_{1+x}. Die angegebene Linearisierung bezüglich x ergibt sich aus einer Taylor-Entwicklung. Die Funktionen zeigen, daß der Zellparameter a_ε eine deutlich stärkere Abhängigkeit vom N-Gehalt zeigt als c_ε. Deshalb wird zur Berechnung von Zusammensetzungen ausschließlich Gl. 6.3 herangezogen.

Der größte in [148] angegebene Wert für a_ε, 4,909 Å, wurde für ein bei 673 K dargestelltes, mit η-Mn_3N_2 koexistierendes ζ-Mangannitrid gefunden. Aus Gl. 6.3 resultiert die Zusammensetzung $Mn_3N_{1,57}$, die entsprechend Abschnitt 3.1 (Seite 21) dem Verbot von Flächenverknüpfungen widerspricht. Ein noch wenig größerer Wert von a_ε = 4,911 Å wurde für Präparat 1 ermittelt. Auch hier koexistiert das ζ-Mangannitrid mit η-Mn_3N_2. Nach Gl. 6.3 berechnet sich eine Zusammensetzung der ζ-Phase von $Mn_3N_{1,60}$. Aus der Rietveld-Verfeinerung resultiert jedoch lediglich $Mn_3N_{1,42}$ (vgl. Tabelle 6.11 (Seite 146)). Unter Berücksichtigung des Anteils von η-Mn_3N_2 ergibt sich letztendlich eine durchschnittliche Zusammensetzung von $Mn_3N_{1,44}$ der beiden nitridischen Phasen. Diese stimmt gut mit den elementaranalytisch ermittelten und bezüglich Na und O entsprechend Abschnitt 6.3 (Seite 120) korrigierten N-Gehalten überein.

In Tabelle 6.14 sind die Präparate aufgeführt, für die sowohl elementaranalytische und als auch mit Rietveld-Analyse (basierend auf Neutronenbeugungsdaten) bestimmte N-Gehalte vorliegen. Diese stimmen jeweils gut überein, während die mittels Gl. 6.3 berechneten Werte deutlich höher liegen (vgl. Abbildung 6.23). Kein in dieser Arbeit ermittelter N-Gehalt eines ζ-Mangannitrids, unabhängig davon, wie dieser ermittelt wurde, liegt höher als die Grenzzusammensetzung $Mn_3N_{1,5}$/Mn_2N, oberhalb der das Flächenverknüpfungsverbot verletzt wird.

Das zeigt, daß im Vergleich zu Literaturdaten primär Diskrepanzen bezüglich des analytischen N-Gehaltes auftreten, während die ermittelten Zellparameter für eine bestimmte Lage im Phasendiagramm (z. B. die Koexistenz der ζ- mit der η-Phase) gut übereinstimmen.

Tabelle 6.14 Vergleich von auf unterschiedliche Art und Weise bestimmten N-Gehalten für sowohl elementaranalytisch als auch mit Neutronenbeugung untersuchte Präparate (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127). Die elementaranalytischen Zusammensetzungen berechnen sich aus in Tabelle 6.5 (Seite 127) angegebenen N-Gehalten nach Korrektur bezüglich des O-Gehaltes. „Vorher“ und „nachher“ beziehen sich auf vor und nach den Hochtemperaturneutronenbeugungsuntersuchungen durchgeführte Elementaranalysen.

Präparat	Zellparameter a_ε; c_ε in Å	N-Gehalt aus Rietveld-Verfeinerung	korrigierte analytische Zusammensetzung	N-Gehalt nach nach Gl. 6.3 berechnet aus a_ε
1	vorher	nur hex. Phase:		nur hex. Phase:
	4,911; 4,539	$Mn_3N_{1,42}$		$Mn_3N_{1,60}$
		durchschnittlich*:		
		$Mn_3N_{1,44}$	$Mn_3N_{1,43}$ b1)	
1’	nachher			
	4,845; 4,536	$Mn_3N_{1,16}$	$Mn_3N_{1,19}$ b1)	$Mn_3N_{1,25}$
2	vorher			
	4,901; 4,539	$Mn_3N_{1,37}$	$Mn_3N_{1,37}$ b1)	$Mn_3N_{1,54}$
	nachher			
	4,897; 4,537	$Mn_3N_{1,35}$	$Mn_3N_{1,38}$ b2)	$Mn_3N_{1,51}$
3	vorher			
	4,867; 4,534	$Mn_3N_{1,26}$	$Mn_3N_{1,28}$ b1)	$Mn_3N_{1,36}$
	nachher			
	4,867; 4,534		$Mn_3N_{1,30}$ b2)	$Mn_3N_{1,36}$

*Bezug: ζ-Mangannitridphase + η-Mn_3N_2

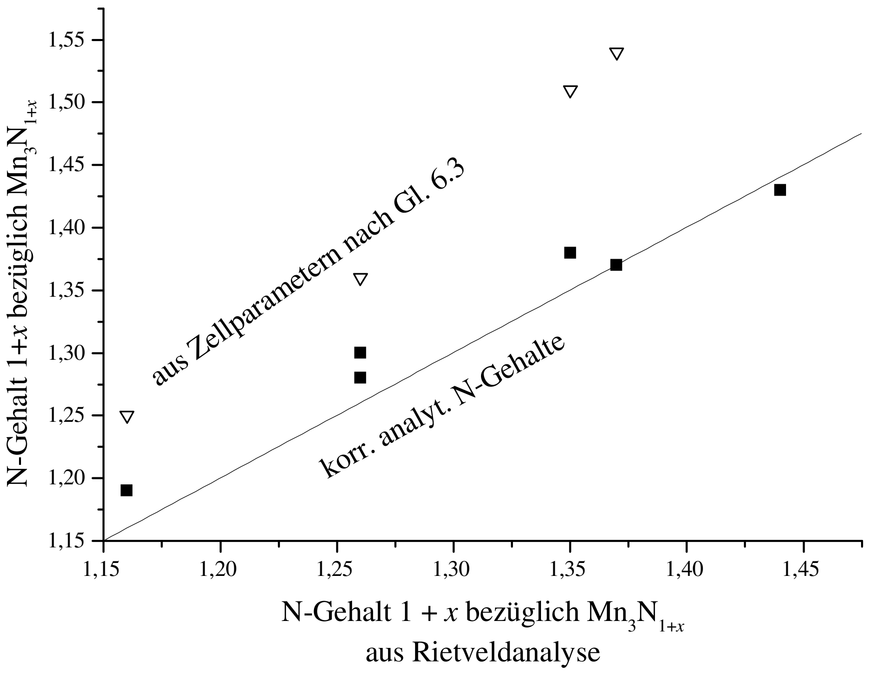


Abbildung 6.23 Auftragung von quantitativ elementaranalytisch ermittelten N-Gehalten gegen die Werte aus Neutronenbeugungsdaten. Zum Vergleich sind die aus den Zellparametern a_ε mit Gl. 6.3 resultierenden Zusammensetzungen aufgeführt. Die durchgezogene Linie ist die einer idealen Übereinstimmung zwischen den N-Gehalten mit f(1+x)=1+x.

Aus den in Tabelle 6.14 aufgeführten Wertepaaren (Zellparameter a_ε bzw. c_ε vs. N-Gehalt der *hcp*-Phase aus Neutronenbeugung) resultiert nach linearer Regression als Funktion von x (bezogen auf Mn_3N_{1+x}) der Zusammenhang:

Gl. 6.5 $a_\varepsilon = 4{,}806(7)\ \text{Å} + 0{,}25(2)\ \text{Å} \cdot x$

Gl. 6.6 $c_\varepsilon = 4{,}532(3)\ \text{Å} + 0{,}014(8)\ \text{Å} \cdot x$

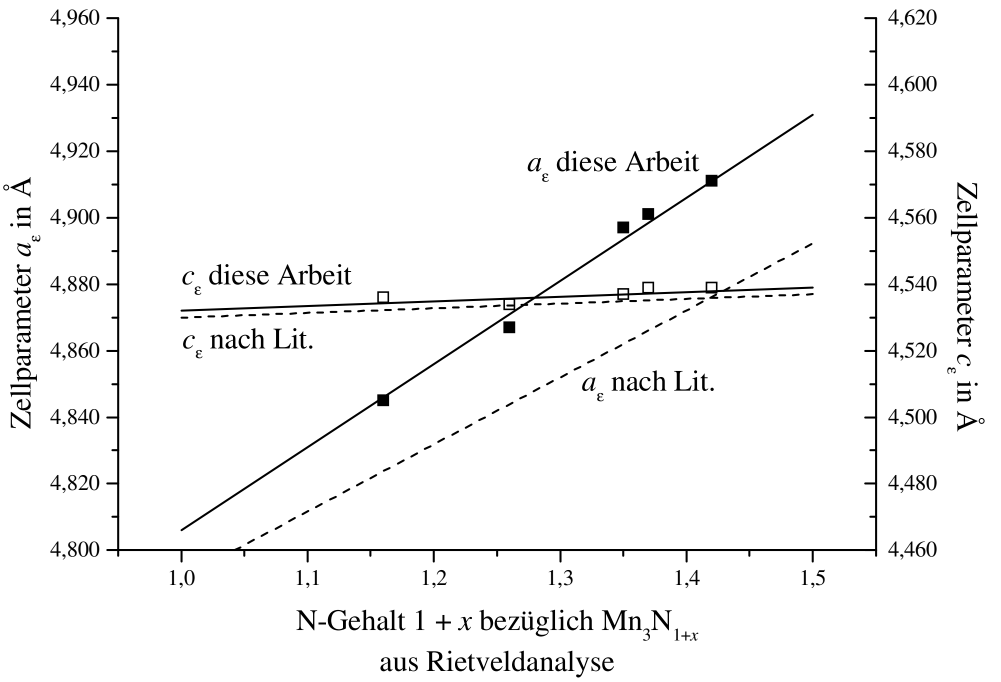


Abbildung 6.24 Auftragung der Zellparameter a_ε und c_ε (bezogen auf H-Zelle) von ζ-Mangannitriden als Funktion des mit Neutronenbeugung ermittelten N-Gehalts. Weiterhin sind die auf diesen Werten beruhenden Geraden - Gl. 6.5 und 6.6 sowie auf Literaturwerten beruhenden Werten nach *Lihl* aus Gl. 6.3 und 6.4. eingezeichnet. Die Achsspreizungen für die a- und c-Achsen sind die gleichen.

Abbildung 6.24 zeigt Abweichungen der Werte der Zellparameter vom linearen Verhalten. Das kann durch Meßfehler - speziell die der N-Gehalte - verursacht sein. Gleichzeitig muß aber betont werden, daß hier Werte für verschiedene Phasen - der „ε-artigen“ und der „ζ-artigen“ - und verschiedene magnetische Zustände - antiferromagnetisch für die „ε-artige“ und paramagnetisch für die „ζ-artige“ - gemeinsam ausgewertet wurden. Eine detailliertere Analyse - z. B. separat für die verschiedenen Phasen - verbietet sich aufgrund der geringen Zahl an Meßwerten.

Die Zusammensetzungen der in Präparat 4 (vgl. Tabelle 6.2, Seite 122) koexistierenden „ε-“ und „ζ-artigen“ Phasen können mit Hilfe von Gl. 6.5 berechnet werden: Es resultieren ein „ε-artiges“ $Mn_3N_{1,29}$ und ein „ζ-artiges“ $Mn_3N_{1,35}$. Mit dem Verhältnis „ε-“ : „ζ-artig“ von 40 %:60 % (vgl. Tabelle 6.3, Seite 123) resultiert eine durchschnittliche Zusammensetzung der beiden Nitride von $Mn_3N_{1,33}$. Das stimmt in Anbetracht der sich aufgrund des hohen O-Gehaltes stark auswirkenden Korrektur wiederum zufriedenstellend mit dem elementaranalytisch ermittelten N-Gehalt von $Mn_3N_{1,36}$ überein (vgl. Tabelle 6.2, Seite 122).

6.6.2 *Konsequenzen für das Phasendiagramm Mn/N für < 33 Mol% N*

Neben den nachgewiesenen Phasen mit „ε-“, „ζ-“ und „β-artiger“ Struktur sowie der antiferromagnetisch geordneten Phase „ε-artiger“ Struktur wurden die Zweiphasengebiete „ε-“+„ζ-artig“, „ζ-artig“+η-Mn_3N_2 sowie „γ-“+„β-artig“ direkt beobachtet.

In Abbildung 6.25 ist ein Vorschlag für ein Phasendiagramm aufgeführt. In dieses sind die aus den Hochtemperaturneutronenbeugungsuntersuchungen resultierenden Zustände eingetragen. Die Phasengrenzen sind teilweise willkürlich eingezeichnet. Die Darstellung des Übergangs des Zweiphasengebietes „ε-“+„ζ-artig“ hin zur „γ-artigen“ Phase sowie die bereits in Abschnitt 6.5.3.3 diskutierte Bildung der „β-artigen“ Phase kann z. B. nicht eindeutig anhand experimenteller Beobachtungen belegt werden. Die magnetisch geordneten Phasen sind entsprechend der Temperaturskalen nicht eingezeichnet.

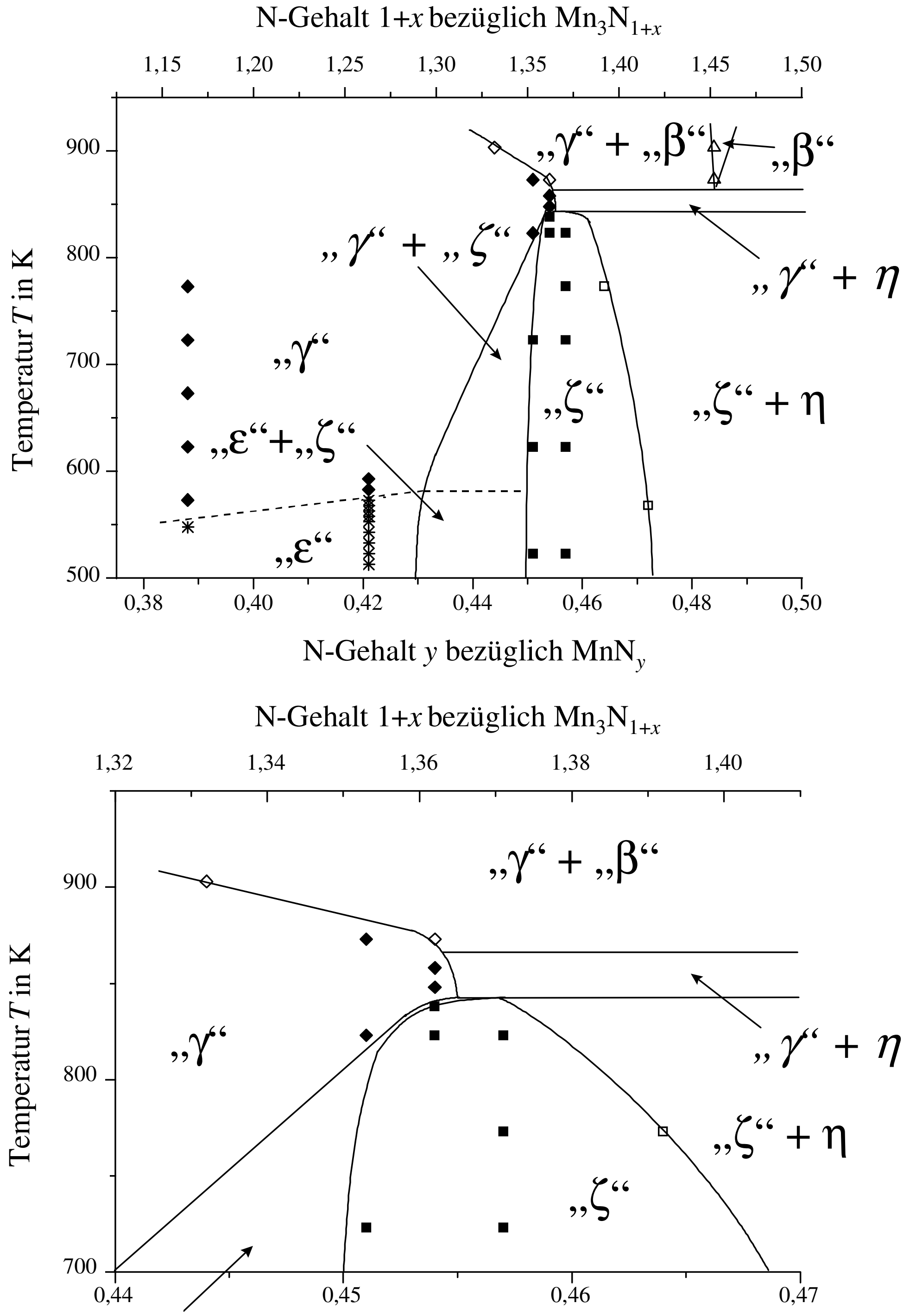


Abbildung 6.25 Vorschlag für ein Phasendiagramm Mn/N unter Einbeziehung der ζ-Mangannitride als Übersicht (oben) und vergrößert (unten). Die einzelnen Punkte entsprechen aus Neutronenbeugungsmessungen resultierenden Wertepaaren (Meßtemperatur vs. Zusammensetzung), die der Übersicht halber nicht den Präparaten zugeordnet sind. Die Form der Punkte repräsentiert die beobachteten Phasen, nicht-ausgefüllte Punkte entsprechen Ergebnissen aus Messungen, in denen Gemenge zweier nitridischer Phasen beobachtet wurden. Kursiv beschriftete Zweiphasengebiete wurden experimentell nicht direkt nachgewiesen. Zu „*γ*“ + „ζ“ vgl. speziell Abschnitt 6.5.3.2 (Seite 152).

7 Vergleich von *hcp*-Einlagerungsnitriden der Systeme Mn/N, Fe/N und Ni/N

7.1 Einleitung

Im folgenden werden ausgewählte Ergebnisse der Kapitel 4 - 6 im elementübergreifenden Zusammenhang diskutiert. In Abschnitt 7.2 werden die Daten zur temperaturabhängigen Ordnung „ε-artiger" Einlagerungsnitride der Systeme Mn/N, Fe/N und Ni/N als Funktion des Elements und der Zusammensetzung verglichen. Danach folgt eine Analyse der Beziehungen der hexagonalen „ε-artigen" zu den orthorhombischen „ζ-" und „β-artigen" Ordnungsstrukturen (Abschnitt 7.3). Abschließend werden Tendenzen der c/a-Achsverhältnisse diskutiert (Abschnitt 7.4).

7.2 Ordnungsverhalten „ε-artiger" Nitride der Systeme Mn/N, Fe/N und Ni/N

Das temperaturabhängige Ordnungsverhalten „ε-artiger" Nitride wurde für $Mn_3N_{1,16}$, $Mn_3N_{1,26}$, Fe_3N, $Fe_3N_{1,10}$, $Fe_3N_{1,22}$ und Ni_3N jeweils bis mindestens 600 K untersucht. Die Problematik des Auftretens homometrischer Kristallstrukturen - speziell bei den Mangannitriden - wird dadurch umgangen, daß die Diskussion im folgenden allein auf Grundlage der in Kapitel 3 raumgruppenunabhängig defininierten und aus Beugungsexperimenten direkt bestimmbaren Ordnungsparameter erfolgt. Auftragungen von $\eta_{K-}(T)$ und $\eta_{K+}(T)$ für verschiedene in dieser Arbeit untersuchte Nitride finden sich in Abbildung 7.1. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Daten für ε-$Fe_3N_{1,10}$ und „ε-artiges" $Mn_3N_{1,16}$ nicht mit aufgetragen. Der Ordnungsparameter $\eta_{\Gamma-}$ war für ε-$Fe_3N_{1,22}$ nicht temperaturabhängig bestimmbar und bleibt hier unberücksichtigt.

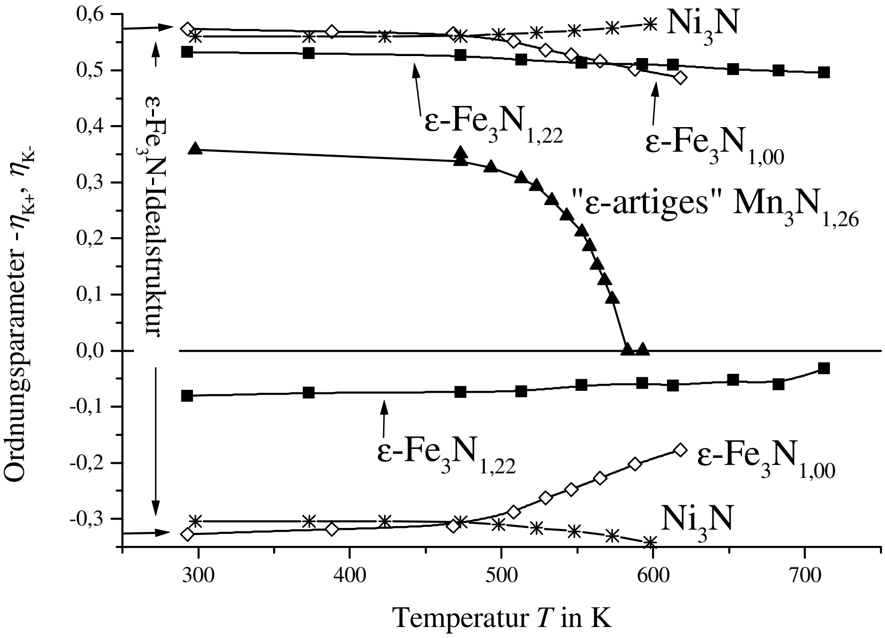


Abbildung 7.1 Ordnungsparameter verschiedener untersuchter „ε-artiger“ Nitride als Funktion der Temperatur. Für $Mn_3N_{1,26}$ ist $\eta_{K+} = 0$.

Als Funktion des Elementes zeigen sich beim temperaturabhängigen Ordnungsverhalten große Unterschiede. Die N-Anordnung von Ni_3N ändert sich zwischen Zimmertemperatur und der Temperatur seiner thermischen Zersetzung bei ca. 600 K kaum. Primärer (η_{K-}) und sekundärer (η_{K+}) Ordnungsparameter nehmen nahezu die Werte für eine ε-Fe_3N-Idealstruktur an. Als anderes Extrem verschwindet für die „ε-artigen“ Mangannitride im gleichen Temperaturbereich mit einem Phasenübergang die Fernordnung von N völlig. Dabei läuft der primäre Ordnungsparameter η_{K-} kontinuierlich gegen *Null*, während η_{K+} auch bei Zimmertemperatur *Null* ist. Die Eisennitride zeigen ein intermediäres Verhalten: Oberhalb ca. 470 K wird eine thermisch induzierte Fehlordnung von N beobachtet, die sich hauptsächlich in einer Abnahme des sekundären Ordnungsparameters η_{K+} bemerkbar macht.

Die Ordnungstendenz der hier untersuchten „ε-artigen“ Nitride nimmt mit der Ordnungszahl des beteiligten 3d-Metalls zu. Das läßt sich auf zwei Ebenen diskutieren: Einerseits werden die Zellparameter der Nitride für konstanten N-Gehalt mit steigender Gruppennummer (Tabelle 7.1) und damit die Abstände N···N kleiner. Dadurch sollten die abstoßenden Wechselwirkungen N···N und somit die Ordnungstendenz zunehmen.

Zusätzlich kann für Ni_3N noch ein anderer Effekt diskutiert werden: Im Gegensatz zu den anderen hier untersuchten „ε-artigen“ Nitriden wurde für Ni_3N bisher keine Phasenbreite nachgewiesen. Gleichzeitig ist Ni_3N das stickstoffreichste bekannte Einlagerungnitrid im

System Ni/N. Beim zum Ni_3N isotypen ε-Fe_3N konnte die Abnahme der Ordnungsparameter (= Fernordnung) mit dem Auftreten der Koordinationssphären Fe(I) und Fe(III) zusätzlich zu Fe(II) (= Nahordnung) korreliert werden (Abschnitt 4.3, Seite 53). Die Umgebung Fe(III) kommt in den ε-Eisennitriden Fe_3N_{1+x} sowie im wohlgeordneten ζ-Fe_2N vor. Von Nickel ist aber kein Nitrid mit der lokalen Umgebung Ni(III) bekannt. Eine thermische Unordnung von N in Ni_3N, bei der ebenfalls Ni(III) auftreten würde, wurde nicht gefunden. Somit wären für die „gute“ Ordnung von N in Ni_3N ähnliche Gründe zu diskutieren wie für die Tatsache, daß Ni_3N das N-reichste Einlagerungsnitrid des Nickels ist.

Zur physikalischen Erklärung für das Nicht-Auftreten von Ni(III) können einerseits sterische Argumente herangezogen werden - was eine enge Beziehung zur Argumentation über die Verkleinerung der Zellparameter von Mn bis Ni herstellen würde - andererseits können auch elektronische Gründe diskutiert werden, z. B. in Bezug auf die Tatsache, daß das metallische Ni_3N durch Erhöhung der Ordnungszahl des 3d-Elements um *Eins* in den Halbleiter Cu_3N übergeht [15].

Tabelle 7.1 Zellparameter (Zimmertemperatur) von binären Nitriden der Zusammensetzung M_3N aus Daten der Kapitel 4 - 6. Für Mn_3N wurden Gl. 6.5 und 6.6 (Seite 162) angewendet.

Nitrid M_3N	a_ε in Å	c_ε in Å
Mn_3N	4,806	4,532
Fe_3N	4,694	4,375
Ni_3N	4,623	4,308

Die hier zwischen den Elementen Eisen und Nickel klaffende Lücke bezüglich des Verhaltens der „ε-artigen“ γ-Kobaltnitride verbleibt. Für diese wurde lediglich qualitativ das Vorhandensein einer entsprechenden Überstruktur aufgrund röntgenographischer Untersuchungen nachgewiesen [77].

Theoretische Untersuchungen zur Höhe der Phasenumwandlungstemperaturen „ε-“ → „γ-artig“ als Funktion der Zusammensetzung wurden mit Hilfe thermodynamischer Modellrechnungen durchgeführt [53, 54, 149]. Unabhängig vom gewähltem Ansatz resultiert für „ε-artige“ Einlagerungsnitride verschiedener möglicher Untertypen (der Raumgruppen $P\bar{3}1m$ oder auch $P6_322$) ein Maximum der Umwandlungstemperatur bei der Zusammensetzung M_2X. Veranschaulichen läßt sich das dadurch, daß für ein M_2X jede lokale Abweichung von der Fernordnung sofort Flächenverknüpfungen zwischen XM_6-Oktaedern erzeugen würde, die nicht - wie bei geringeren X-Gehalten möglich - durch Nahordnung vermieden werden können.

Diesen Trend findet man - wenn auch schwach ausgeprägt - für die beiden hier untersuchten „ε-artigen“ Mangannitride (Tabelle 7.2). Ein solches Verhalten zeigt sich ebenfalls für andere dort angeführte Systeme wie W/C, Mo/C und Zr/O und überkompensiert für ein gegebenes Element offensichtlich die aus der simultanen Zunahme der Zellparameter mit dem Interstitiellengehalt zu erwartende Abnahme der X-X-Wechselwirkungen.

Die Phasenumwandlungstemperaturen der Mangannitride liegen im Vergleich zu denen anderer in der Literatur beschriebener Systeme sehr niedrig. Alle in Tabelle 7.2 aufgeführten Phasen haben aber deutlich größere Zellparameter als die hier behandelten Mangannitride, so daß auch bei gegebener Zusammensetzung die Abstände zwischen den interstitiellen Atomen nicht alleiniges Kriterium für die Lage der Umwandlungstemperatur sein können.

Die Beispiele umfassen weiterhin sowohl Oxide als auch Carbide. Dabei läßt sich aber keine einfache Tendenz als Funktion der Gruppennummer des Interstitiellen ableiten.

Innerhalb der Reihe der untersuchten 3d-Metallnitride werden Trends bezüglich des Unordnungsverhaltens als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung deutlich. Ein Vergleich mit anderen Systemen „ε-artiger“ Interstitiellenanordnung mit Beteiligung von „frühen“ Übergangsmetallen der Gruppen 4 bis 6 läßt jedoch keine Ausweitung der für die 3d-Metallnitride aufgestellten Regeln zu. Die Wechselwirkungsmechanismen zwischen den Interstitiellen sind wahrscheinlich verschieden, so daß für die in Tabelle 7.2 aufgeführten Beispiele aus der Literatur die deutlich höheren Übergangstemperaturen resultieren.

Tabelle 7.2 Temperaturen für Phasenumwandlungen von „ε-artig“ nach „γ-artig“ sowie Zellparameter der Phasen für Zimmertemperatur*

Material	T_t in K	a_ε in Å*	c_ε in Å
$V_3C_{1,5}$	1551 [42, 149]	5,007	4,578
$Mo_3C_{1,5}$	2233 [42, 59]	5,213	4,735
$Mo_2C_{1,41}$	2073 [42, 59]	5,202	4,730
$W_3C_{1,5}$	2073 [42, 59]	5,190	4,725
$W_3C_{1,22}$	1898 [42, 59]	5,182	4,720
$ZrO_{1,23}$	1313 [64, 69]	5,615	5,202
Zr_3O	903 [64, 69]	5,629	5,188
Präp. 1’ - $Mn_3N_{1,16}$	550	4,845	4,536
Präp. 3 - $Mn_3N_{1,26}$	575	4,867	4,534

* In einigen Fällen liegt bei Zimmertemperatur eine „ζ-artige“ Überstruktur vor. Dann wurden deren Zellparameter in die einer H-Zelle umgerechnet.

7.3 Beziehung der orthorhombischen „ζ-“ und „β-artigen“ zu „ε-artigen“ Ordnungsvarianten

Für die Systeme Mn/N und Fe/N folgen bei zunehmendem N-Gehalt auf eine hexagonale, „ε-artige“ Phase eine oder mehrere orthorhombischer Symmetrie mit „ζ-“ bzw. „β-artiger“ Struktur. Auch für Kobaltnitride γ-Co_3N_{1+x} („ε-artige“ Struktur) und δ-Co_2N („β-artige“ Struktur) ist ein solches Verhalten bekannt (Tabelle 3.4, Seite 29 [48, 77]).

Die beiden Idealstrukturen der beiden orthorhombischen Phasen (vgl. Abschnitt 3.1, Seite 21) haben die Zusammensetzung M_2N und enthalten genau eine durch N besetzte und eine unbesetzte Lage für die Okaederlücken. Die Strukturen sind sich insofern ähnlich, als daß M in ihnen topologisch die gleiche erste Koordinationssphäre durch N mit Koordinationszahl 3 aufweist („M(III)“, Abbildung 4.2, Seite 50). Das ist aber auch die, die im ε-Fe_2N-Strukturtyp ($P\bar{3}1m$) vorkommt.

Allen aufgeführten Systemen ist gemeinsam, daß die „ε-artige“ Phase immer eine größere Phasenbreite als die orthorhombische aufweist, wobei der Zusammensetzungsbereich letzterer nahe bei M_2N liegt.

Die geringe Phasenbreite der Phasen mit orthorhombischer Struktur ist mit der oben erwähnten Aufspaltung der Oktaederlücken in zwei Punktlagen gleicher Mächtigkeit zu erklären, die die Strukturen bestens für die Zusammensetzung M_2N geeignet macht. Die Vielfalt möglicher „ε-artiger“ Strukturen, bei denen sich die Oktaederlücken auf mindestens drei verschiedene Punktlagen verteilen, bedeutet dagegen eine große strukturelle Flexibilität, die zur Optimierung der Interstitiellenverteilung über einen weiteren Zusammensetzungsbereich genutzt wird.

Dadurch kann man auch verstehen, daß sich bei einigen Carbiden (Mo_2C, W_2C, V_2C) die „ζ-artige“ Struktur bei erhöhter Temperatur in eine dann bereits stark fehlgeordnete „ε-artige“ umwandelt, bevor - bei noch höherer Temperatur - eine kontinuierliche Umwandlung in eine „γ-artige“ Phase ohne Fernordnung von X stattfindet [42]. Das kann derart interpretiert werden, daß die strukturelle Flexibilität der „ε-artigen“ Phase eine Fehlordnung der Interstitiellen „billiger“ zuläßt als bei einer „ζ-artigen“ Phase. Die resultierende Entropieerhöhung wäre dann in der Lage, die „ε-artige“ Phase gegenüber der „ζ-artigen“ zu stabilisieren. Daß diese Folge von Phasenübergängen - „ζ-“→ „ε-“ → „γ-artig“ - jedoch nicht immer auftritt, zeigt das Beispiel des Systems Mn/N. Dort wurde eine in der Literatur bisher noch nicht direkt beobachtete Phasenumwandlung „ζ-“ → „γ-artig“ nachgewiesen (Abschnitt 6.5.3.2, Seite 152).

7.4 c/a-Verhältnisse von hcp-Einlagerungverbindungen

Die in den Kapiteln 4 - 6 aufgeführten Beugungsuntersuchungen an *hcp*-Einlagerungsnitriden liefern ein umfangreiches Datenmaterial von Zellparametern, das hier diskutiert werden soll. Während die Absolutwerte relativ empfindlich bezüglich systematischer apparativer Fehler sind, heben sich solche bei dem c_{hcp}/a_{hcp}-Verhältnis (ab hier kurz c/a-Verhältnis) auf. Dieses ist für alle *hcp*-Einlagerungsverbindungen frei variierbar. Der Idealwert für eine ideale hexagonal dichtester Packung starrer Kugeln beträgt 1,633.

Als Beispiel für die Nützlichkeit des c/a-Verhältnisses als Indikator für interessante Phänomene sei hier der Sprung desselben als Funktion der Valenzelektronenkonzentration (VEC) in *hcp*-Messingphasen [150, 151] genannt: Beim Übergang von der η-Phase bei einer VEC von 2 zu einer ε-Phase mit einer VEC von ca. 1,8 sinkt das c/a-Verhältnis von 1,8 auf 1,6, was mit Veränderungen der Fermifläche erklärt wird.

Die Original-Elementarzellen von *hcp*-Einlagerungsverbindungen mit geordneter Interstitiellenanordnung können in die c/a-Verhältnisse einer *hcp*-Anordnung von *M* umgerechnet werden. Für orthorhombisch verzerrte Strukturen wurde zur Ermittlung eines a_{hcp} vom geometrischen Mittel $(a_{\mathrm{orth}} \cdot b_{\mathrm{orth}})^{1/2}$ ausgegangen. Letztendlich resultieren für die „ε-“, „ζ-“ (bezüglich einer Aufstellung in Pbna) und „β-artigen“ (Pmmn) Phasen

Gl. 7.1 $$\frac{c}{a} = 3^{1/2} \cdot \frac{c_\varepsilon}{a_\varepsilon}$$ „ε-artig“ → *hcp*,

Gl. 7.2 $$\frac{c}{a} = 3^{1/4} \cdot 2^{1/2} \cdot \frac{c_\zeta}{\sqrt{a_\zeta \cdot b_\zeta}}$$ „ζ-artig“ → *hcp* sowie

Gl. 7.3 $$\frac{c}{a} = 3^{1/4} \cdot \frac{c_\beta}{\sqrt{a_\beta \cdot b_\beta}}$$ „β-artig“ → *hcp*.

Für *hcp*-Eisennitride stehen Meßwerte für *c*/*a* aus den in Kapitel 4 aufgeführten Neutronenbeugungsdaten sowie durch die ebendort aufgeführten Messungen auf einer Bühlerkamera an einem Gemenge ε-$Fe_3N_{1,4x}$/ζ-Fe_2N (Abschnitt 4.8, Seite 100) zur Verfügung.

Zusätzlich wurden von Herrn Dr. *D. Hinz* (Universität zu Köln) Hochtemperaturmessungen an den Präparaten 2 und 5 (vgl. Tabelle 4.3, Seite 54) durchgeführt. Die Meßparameter entsprechen den in Abschnitt 4.8 angegebenen. Einige Rahmenbedingungen zu den Rietveld-Verfeinerungen sowie die resultierenden Zellparameter sind in Tabelle 11.1 (Seite 213) aufgeführt. Weiterhin wurden Daten zum ζ-Fe_2N bei Zimmertemperatur und 1,5 K aus [106] herangezogen.

In Abbildung 7.2 sind die Achsverhältnisse c/a verschiedener Eisennitride, für die bei mindestens zwei verschiedene Temperaturen Meßwerte vorhanden sind, aufgeführt. Für die reinen Nitride fallen die Werte für Zimmertemperatur monoton mit dem Stickstoffgehalt, was bereits von *Jack* [57] registriert wurde. Dieses wurde dort durch die mit dem N-Gehalt zunehmende Zahl kantenverknüpfter Oktaeder NFe_6 begründet. Die resultierenden repulsiven Wechselwirkungen machen sich in der a,b-Ebene - parallel zur Verbindungsline kantenverknüpfter Oktaeder - bemerkbar, d. h. bei zunehmendem N-Gehalt steigt a_ε stärker als c_ε. Die in Kapitel 4 neu gewonnenen Erkenntnisse zur Struktur der ε-Eisennitride ändern nichts an dieser Interpretation.

Als Funktion der Temperatur findet man bei ε-$Fe_3N_{1,10}$ und ε-$Fe_3N_{1,22}$ sowie - schwach angedeutet - bei ε-Fe_3N Maxima von c/a in der Nähe der Curie-Temperaturen. Dieses bestätigt einen bereits von *Rechenbach* für Fe_3N festgestellten Trend [96]. Die dort gegebene Interpretation im Sinne einer spezifischen Spinorientierung in der Magnetstruktur ist jedoch nicht angebracht.

Oberhalb der Curie-Temperaturen findet man ein Abfallen von c/a mit der Temperatur. Ausgehend von den Hochtemperaturmessungen an ε-$Fe_3N_{1,10}$ und ε-$Fe_3N_{1,22}$ könnte man dieses - wie für die Auswirkung des N-Gehalts diskutiert - mit der bei höherer Temperatur steigenden Zahl kantenverknüpfter Oktaederlücken begründen. Dagegen spricht jedoch, daß bereits direkt oberhalb Zimmertemperatur paramagnetische Eisennitride (ε-$Fe_3N_{1,33}$ bis ζ-Fe_2N) auch unterhalb 470 K ein mit der Temperatur fallendes c/a zeigen. In diesem Temperaturbereich sollten aber Änderungen in der Ordnung von N nicht stattfinden.

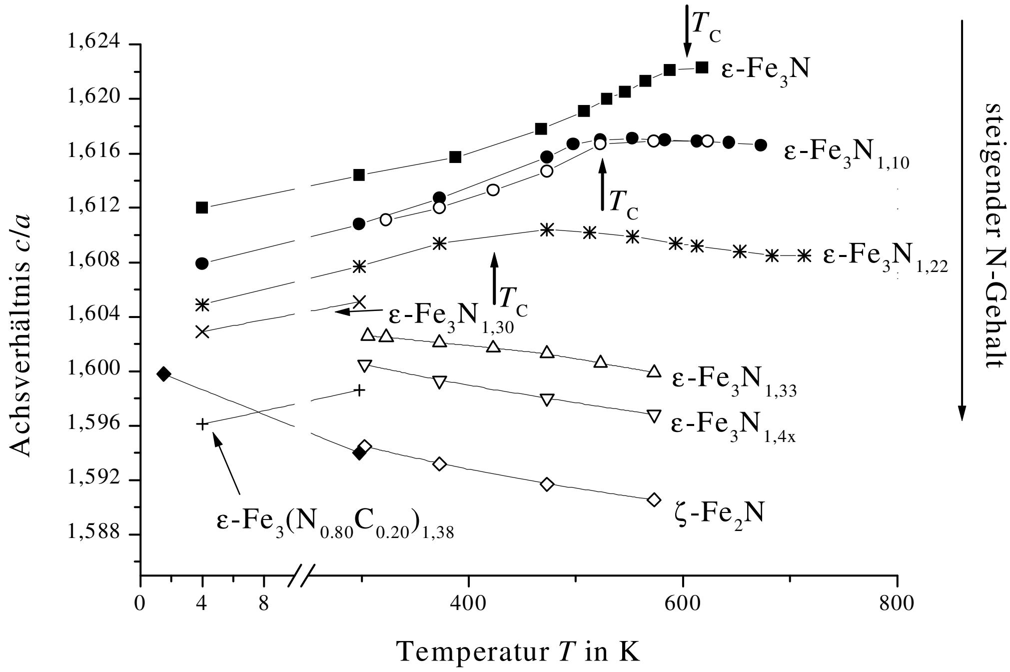


Abbildung 7.2 Auftragung des Achsverhältnisses *c*/*a* gegen die Temperatur für verschiedene *hcp*-Eisennitride und ein Carbonitrid. Nicht-ausgefüllte Symbole markieren Daten aus Röntgenbeugungsuntersuchungen, aufgefüllte sowie kreuz- oder sternförmige Symbole Daten aus Neutronenbeugungsuntersuchungen. Die fett gedruckten Pfeile kennzeichnen Curie-Temperaturen.

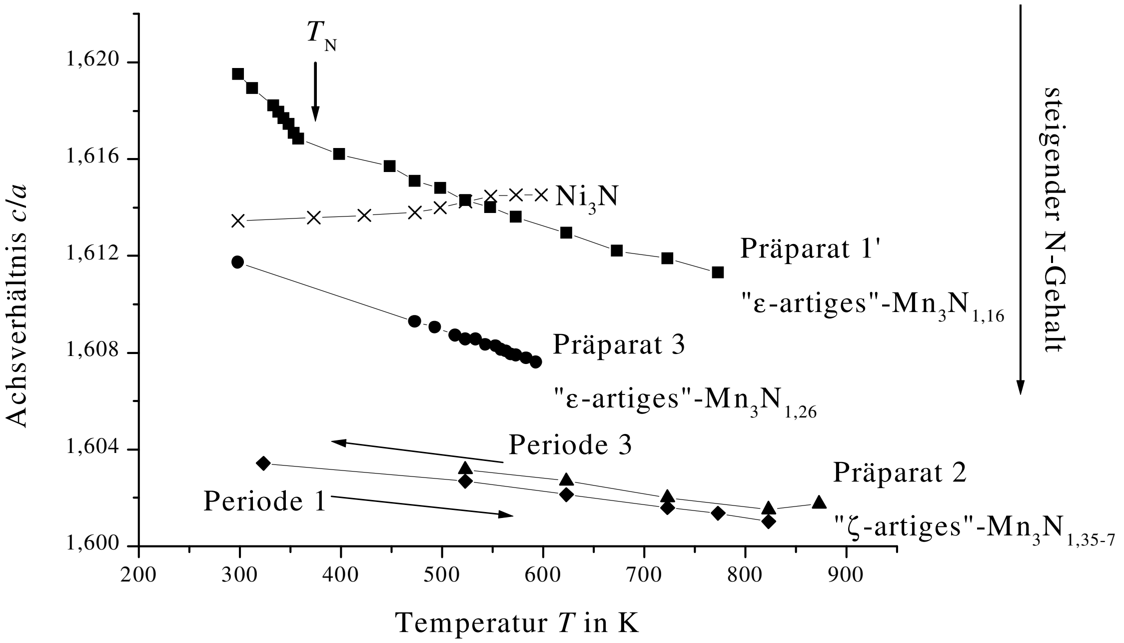


Abbildung 7.3 Auftragung des Achsverhältnisses *c*/*a* gegen die Temperatur für verschiedene *hcp*-Mangannitride (vgl. Tabelle 6.5, Seite 127) und Ni_3N. Die Néel-Temperatur von „ε-artigem“ $Mn_3N_{1,16}$ ist markiert (T_N). Für Präparat 2 sind die Meßdaten der Perioden 1 und 3 wiedergegeben.

Das c/a-Achsverhältnis von „ε-“ und „ζ-artigen“ Mangannitriden fällt bei konstanter Temperatur mit steigendem N-Gehalt, was bereits aus Gl. 6.5 und 6.6 (Seite 162) hervorgeht und sich wie bei den *hcp*-Eisennitriden interpretieren läßt. Dieser Trend wird durch die bei bei 903 K vorliegende „β-artige“ Hochtemperaturphase der Zusammensetzung $Mn_3N_{1,45}$ durchbrochen ($c/a = 1{,}610$), während der Wert für die koexistierende „γ-artige“ Phase $Mn_3N_{1,33}$ mit 1,601 deutlich geringer ist.

Das Verhalten von c/a als Funktion der Temperatur wurde bei Mangannitriden für die Präparate 1’ (Daten der Messungen am ROTAX und am POLARIS), 2 (Perioden 1 und 3) und 3 (Abbildung 7.3) vgl. Tabelle 6.13, Seite 151) analysiert. Es zeigt sich ein Abfallen von c/a mit steigender Temperatur. Die Phasenübergänge „ε-“ → „γ-artig“ sowie „ζ-“ → „γ-artig“ machen sich nicht signifikant im Verlauf von c/a bemerkbar. Dagegen findet man bei Präparat 1’ - wie schon bei den Eisennitriden beobachtet - eine starke Auswirkung der magnetischen Ordnung auf den Verlauf von c/a: Die Steigung von c/a ändert sich an der Néel-Temperatur drastisch, der Verlauf bleibt jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit stetig, was mit dem auch ansonsten kontinuierlichen Charakter dieses Phasenübergangs einhergeht (vgl. Abschnitt 6.5.2, Seite 135).

Ni_3N zeigt eine schwache Temperaturabhängigkeit im Sinne eines mit der Temperatur steigenden Achsverhältnisses c/a (Abbildung 7.3). Magnetische Effekte spielen hier keine Rolle.

Zusammenfassend bleibt für die untersuchten *hcp*-Einlagerungsnitride festzustellen, daß das Achsverhältnis c/a hauptsächlich vom N-Gehalt und einer magnetische Ordnung beeinflußt wird. c/a sinkt bei steigendem N-Gehalt und magnetische Phasenübergänge machen sich im temperaturabhängigen Verlauf von c/a deutlich bemerkbar. Eine Erklärung der Größe und Richtung der magnetostrukturellen Effekte kann hier jedoch nicht gegeben werden. Eine solche erfordert detaillierte Bandstrukturrechnungen.

Ordnungs-Unordnungsphänomene von N machen sich jedoch bei konstanter Zusammensetzung nicht signifikant durch Änderungen im temperaturabhängigen Verlauf von c/a bemerkbar.

8 *fcc*-Mangannitride - η-Mn_3N_2 und θ-Mn_6N_{5+x}

8.1 Einleitung

Die Phasen des Systems Mn/N wurden bereits in Abschnitt 6.1 (Seite 117) aufgeführt. Für einen N-Gehalt > 33 Mol% sind zwei verschiedene Phasen beschrieben: η-Mn_3N_2 [148, 152] und θ-Mn_6N_5 [148]. Beide zeigen nach Tabelle 6.1 (Seite 118) Phasenbreite, $Mn_3N_{1,84}$ - $Mn_3N_{2,08}$ bzw. $Mn_6N_{5,11}$ - $Mn_6N_{5,76}$. Die Nominalzusammensetzung der θ-Phase - Mn_6N_5 - befindet sich nicht innerhalb des entsprechenden Zusammensetzungsbereichs. Die Kristallstrukturen der beiden Phasen beruhen jeweils auf einer *fcc*-Anordnung von Mn, die jedoch jeweils mit einem Achsverhältnis *c/a* < 1 bezüglich der *fcc*-Zelle tetragonal verzerrt ist.

Über eine Fernordnung von N in η-Mn_3N_2 berichtete *Jack* [10] in einem Übersichtsartikel „Carbides and Nitrides in Steel", in dem er einen eigenen Tagungsbeitrag [153] zitiert. In diesem berichtete der Autor - ohne jedoch auf experimentelle Details einzugehen - über röntgenographische Untersuchungen, bei denen Überstrukturreflexe detektiert wurden. Demnach hat die tetragonal verzerrte *fcc*-Zelle eine verdreifachte c-Achse. Entsprechend eines idealen N-Gehalts $MnN_{2/3}$ werden 2/3 der Oktaederlücken derart durch N besetzt, daß entlang der tetragonalen c-Achse in strenger Abfolge zwei Schichten besetzt werden und eine frei bleibt (Abbildung 8.1). In η-Mn_3N_2 liegen zwei kristallographisch inäquivalente Manganlagen - Mn(1) und Mn(2) - vor. Mn(1) ist zweifach, Mn(2) fünffach durch N koordiniert. Entsprechend der in Abschnitt 4.1 (Seite 47) vorgestellten Notation, die die Zahl nächster N-Nachbarn angibt, resultiert die Formel $Mn(II)Mn(V)_2N_2$. In späteren experimentellen Arbeiten und Übersichtsartikeln (z. B. [17, 154, 155]) wurde nicht mehr auf *Jack*s Arbeit Bezug genommen.

Jacobs und *Stüve* berichteten über die Darstellung von Einkristallen des η-Mn_3N_2 in überkritischem Ammoniak [154]. Strukturuntersuchungen ergaben die gleiche Atomanordnung wie in [10]. Neutronenbeugung von *Kreiner* und *Jacobs* [36] an η-Mn_3N_2 bestätigte die aus Röntgendaten bestimmte Struktur und ergab zusätzlich eine magnetische Überstruktur im Sinne eines kollinearen Antiferromagneten. Dabei koppeln die Spins innerhalb von (001)-Ebenen ferromagnetisch und in der Richtung [001] antiferromagnetisch. Eine solche Spinstruktur wird als eine 1. Art [156] eines Antiferromagneten mit *fcc*-artiger Anordnung der magnetischen Momente bezeichnet (vgl. Abbildung 8.1). Die in [36] bestimmte Kern- und Spinstruktur ist in Tabelle 8.1 aufgeführt.

Tabelle 8.1 Kern- und Spinstruktur von η-Mn_3N_2 (Zimmertemperatur) nach [36]. Raumgruppentyp der Kernstruktur: F4/mmm, $a = 4{,}200(1)$ Å, $c = 12{,}129(4)$ Å: Lageparameter, thermische Parameter sowie magnetische Momente

Atom	x	y	z	$100 \cdot u$ in Å^2	$\mu_{m,x}$ in μ_B
Mn(1)	0	0	0	4,3(9)	4,4(5)
Mn(2)	0	0	0,333(1)	1,5(5)	3,4(2)
N	0	0	0,1588(6)	2,4(4)	---

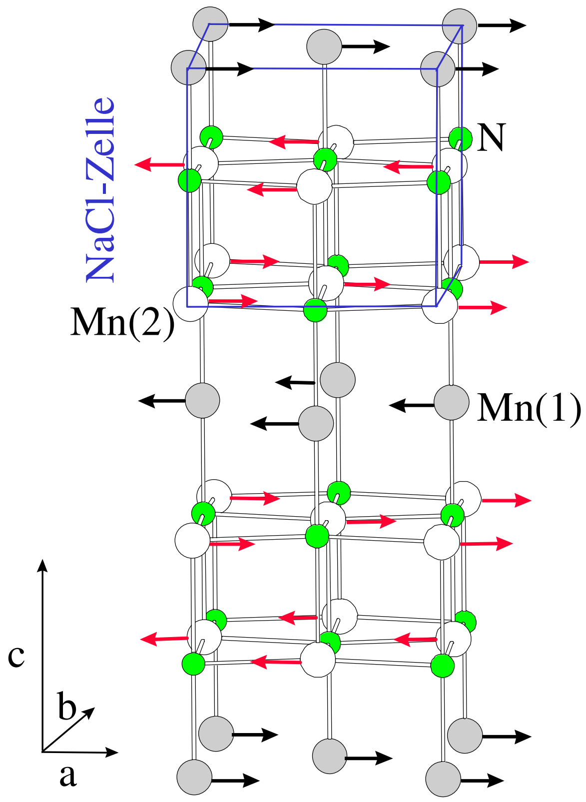


Abbildung 8.1 Kern- und schematische Spinstruktur von η-Mn_3N_2. Die Pfeile repräsentieren die magnetischen Momente mit kollinear antiferromagnetischer Ausrichtung. Die Pfeile zeigen eine der möglichen Richtungen innerhalb der (001)-Ebene. Die nicht-äquivalenten Manganatome sind farblos bzw. hellgrau gezeichnet.

In [36] parallel zu den erwähnten Neutronenbeugungsuntersuchungen durchgeführten Magnetometermessungen unterhalb Zimmertemperatur ergaben Suszeptibilitätswerte in der Größenordnung eines Pauli-Paramagneten. *Tabuchi*, *Takahashi* und *Kanamaru* [17] führten entsprechende Messungen bis 1000 K durch. Dabei wurde im Bereich 913 K - 923 K ein Maximum der Suszeptibilität gefunden, das auf einen Néel-Punkt hindeutet. In diesem Temperaturbereich wurde in [155] bei DSC-Untersuchungen ein thermischer Effekts detektiert, dessen Existenz in [17] durch DTA-Untersuchungen bestätigt wurde.

Präparate mit typischen Zellparametern der θ-Phase der ungefähren Zusammensetzung Mn_6N_5 beobachtete bereits *Hägg* [157]. Er ordnete sie aber dem η-Gebiet zu. Erst *Lihl*, *Ettmayer* und *Kutzelnigg* [148] erkannten durch den Nachweis eines Zweiphasengebietes η+θ die Eigenständigkeit der θ-Phase.

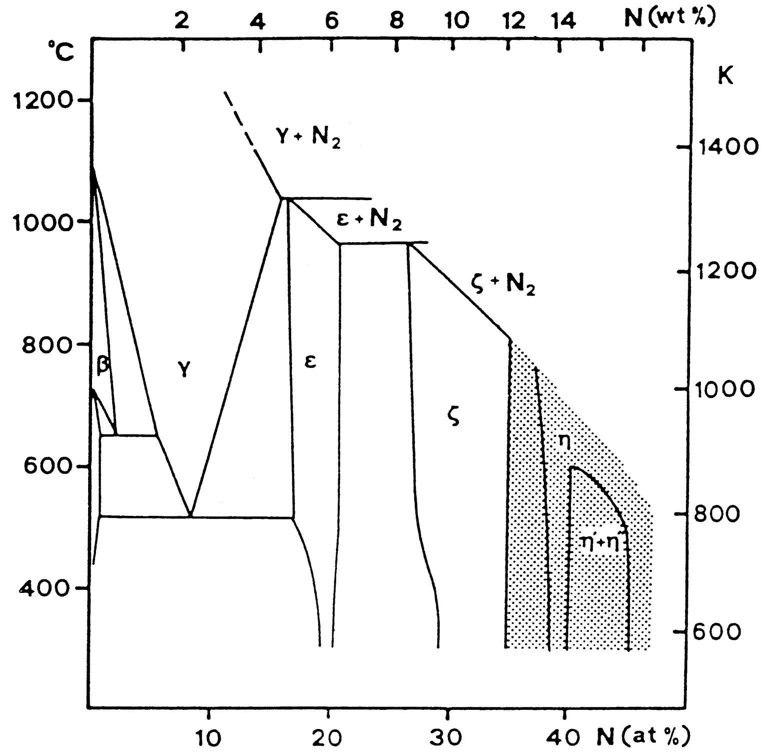


Abbildung 8.2 Modifiziertes Phasendiagramm Mn/N nach [159]. Die η-Phase ist mit η', die θ-Phase mit η'' gekennzeichnet.

In mehreren Arbeiten, die auf Röntgen- oder Elektronenbeugung basierten, wurde explizit darauf hingewiesen, daß keine Hinweise auf eine Ordnung von N im θ-Mn_6N_{5+x} gefunden wurden [36, 153, 158].

Otsuka, *Hanawa* und *Nagakura* [158] detektierten bei temperaturabhängigen Elektronenbeugungsuntersuchungen an θ-Mangannitriden einen scheinbar kontinuierlichen Phasenübergang unter Ausbildung einer Hochtemperaturphase mit kubisch flächenzentrierter Metrik. Die Umwandlungstemperatur beträgt bei der Zusammensetzung $Mn_6N_{5,32}$ 713 K ($Mn_6N_{5,21}$: 688 K; $Mn_6N_{5,65}$: 698 K[20]). Dieser Phasenübergang erklärt, warum Kristalle, die oberhalb der genannten Temperaturen gezüchtet wurden, durchgehend c/a-verzwilligt waren [36]. Die magnetische Suszeptibilität zeigt bei 655 K - 660 K ein Maximum [17], was darauf hinweist, daß der in [158] gefundene Phasenübergang tetragonal-kubisch nahe am Néel-Punkt stattfindet oder auch genau dort.

Burdese, *Firrao* und *Rosso* [159] führten bei der Synthese von η- und θ-Mangannitriden Abschreckversuche ausgehend von T > 870 K durch. Die resultierenden Produkte zeigten

---

[20] Ein einfaches systematisches Verhalten als Funktion des N-Gehalts ist aus diesen Werten nicht abzuleiten.

Zellparameter, die auf eine kontinuierliche Lösungsreihe von N in einer tetragonal verzerrten *fcc*-Einlagerungsnitridphase hindeuten. Wird dann jedoch bei 670 K - 770 K getempert, so kommt es zu einer Entmischung unter Bildung einer N-ärmeren η- und einer N-reicheren θ-Phase. Das wurde hinsichtlich eines Zusammenlaufens der η- und der θ-Phase oberhalb einer bestimmten Temperatur bei ca. 870 K interpretiert. Ein entsprechend modifiziertes Phasendiagramm [159] ist in Abbildung 8.2 wiedergegeben. Dabei sei das Augenmerk nur auf den N-reichen Teil gerichtet, da beim N-ärmeren neuere Erkenntnisse zu diesem Bereich des Systems Mn/N nicht berücksichtigt wurden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Neutronenbeugungsuntersuchungen an der θ-Phase unter Ausnutzung des starken Streubeitrages von N die Frage nach einer etwaigen Fernordnung von N und nach der Art der antiferromagnetischen Spinstruktur beantworten. Für die beiden nichtäquivalenten Manganatome der Koordinationszahlen zwei und fünf im η-Mn_3N_2 wurden in [36] magnetische Momente unterschiedlicher Größe (vgl. Tabelle 8.1, Seite 176) ermittelt. Es liegt nahe, daß der Betrag der Momente der fünffach koordinierten Manganatome auch für θ-Mn_6N_{5+x} gefunden wird. Ein Mn_6N_5 der Idealzusammensetzung kann man sich nämlich bei geordneter N-Verteilung lediglich aus Mn(V) aufgebaut vorstellen. In Analogie zur Situation in den *hcp*-Eisennitriden könnte dann das lokale magnetische Moment eine Funktion der Koordinationzahl und innerhalb gewisser Grenzen vom durchschnittlichen N-Gehalt unabhängig sein.

Neutronenbeugungsuntersuchungen bei erhöhter Temperatur sollten weiterhin klären, wie der Phasenübergang von θ-Mn_6N_{5+x} unter Ausbildung einer kubischen Hochtemperaturmodifikation abläuft und welche Rolle dabei der aus Magnetometermessungen resultierende Antiferromagnetismus spielt.

Aufgrund der strukturellen Gemeinsamkeiten von θ-Mn_6N_{5+x} und η-Mn_3N_2 wurden zum Vergleich auch von letzterem Neutronenbeugungsuntersuchungen bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Für eine tetragonal verzerrte *fcc*-Anordnung resultiert nach konventioneller Aufstellung die Raumgruppe I4/mmm mit einer um $2^{1/2} \times 2^{1/2} \times 1$ bezüglich der *fcc*-Anordnung (Fm$\bar{3}$m) verkleinerten Zelle. Deshalb werden im folgenden nichtkonventionelle Aufstellungen ausgehend von der Symmetrie F4/mmm verwendet. So bleiben die Achsen der *fcc*-Zelle erhalten.

8.2 Darstellung und Charakterisierung

8.2.1 η-Mn_3N_2

η-Mn_3N_2 wurde - ähnlich wie die *hcp*-Manganitride (vgl. Abschnitt 6.3, Seite 120) - aus Mangangrieß und NaN_3 in einem Autoklav für Schmelzreaktionen bei 750°C und einer Versuchsdauer von 6 d hergestellt. Die Ansatzgröße betrug 4 - 10 g Mn. NaN_3 wurde in einem Überschuß von 20 % eingesetzt. Das Abkühlen auf Zimmertemperatur geschah durch Ausschalten des Ofens und dauerte ca. 12 h. Nach der Reaktion hatte der Autoklav einen hohen N_2-Innendruck.

Nach Aufarbeitung des Reaktionsprodukts durch Einbringen in Ethanol, Absaugen und Waschen mit Ammoniumchlorid-Lösung, Wasser, Ethanol und Diethylether liegt röntgenographisch phasenreines η-Mn_3N_2 vor.

Die Zellparameter und die Ergebnisse quantitativ elementaranalytischer Untersuchungen sind in Tabelle 8.2 aufgeführt. Der Sauerstoffgehalt wurde bei der Bestimmung einer korrigierten Zusammensetzung des Nitrides ähnlich wie in Abschnitt 6.3 (Seite 120) berücksichtigt. Der Natriumgehalt wurde nicht bestimmt. Es ist jedoch zu erwarten, daß er eine ähnliche Größe hat, wie ebendort für analog dargestellte Präparate gefunden. Der Mn-Gehalt ist konsistent mit dem N- und O-Gehalt.

Variation der Reaktionstemperatur bzw. des Überschusses von NaN_3 oder ein Einsatz von $NaNH_2$ anstatt NaN_3 führen in keinem Fall zur Bildung einer θ-Phase.

Tabelle 8.2 Analysenergebnisse zu den Präparaten η-Mn_3N_2 und θ-$Mn_6N_{5,26}$ und Zellparameter a und c bei Zimmertemperatur (bezogen auf eine tetragonal verzerrte *fcc*-Elementarzelle in F4/mmm): Zur Angabe c) bei den N- und O-Gehalten vergleiche Abschnitt 2.4.1 (Seite 10). Die Berechnung der korrigierten analytischen Zusammensetzung des Nitridanteils der Präparate geschieht ausgehend von den N- und O-Gehalten wie in Abschnitt 6.3 (Seite 120) beschrieben. Die Präparate werden wie in Kapitel 6 anhand der durch Rietveld-Verfeinerung von Neutronenbeugungsdaten (vgl. Abschnitt 8.3) bestimmten N-Gehalte benannt.

Präparat	analyt. N-Gehalt in Gew.%	analyt. O-Gehalt in Gew.%	korr. N-Gehalt in Gew.%	analyt. Mn-Gehalt in Gew.%	röntg. Verun-reinigungen	a, c in Å
η-Mn_3N_2	14,1$^{c)}$	0,30$^{c)}$	$Mn_3N_{1,95}$	86	---	4,205, 4,041
θ-$Mn_6N_{5,26}$	18,5$^{c)}$	0,20$^{c)}$	$Mn_6N_{5,40}$	80	MnO	4,219, 4,129

Die in Tabelle 8.2 aufgeführten Ergebnisse der Elementaranalysen werden zusammen mit der aus Neutronenbeugungsdaten bei Zimmertemperatur resultierenden Zusammensetzung in Abschnitt 8.3.1 (Seite 180) diskutiert.

8.2.2 θ-$Mn_6N_{5,26}$

Das in diesem Kapitel beschriebene Präparat θ-$Mn_6N_{5,26}$ wurde von Herrn Dr. *R. Niewa* (Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (Dresden)) hergestellt und für Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Verfügung gestellt. Es wurde aus Elektrolytmanganpulver und NH_3 (getrocknet über Na) bei 600°C und einer Reaktionsdauer von 12 h in der in Abschnitt 2.3.3 (Seite 8) erwähnten Hochdruckströmungsapparatur erhalten.

Eine Guinieraufnahme zeigt das erwartete Reflexmuster für eine tetragonal verzerrte *fcc*-Anordnung von Mn-Atomen, jedoch ebenfalls schwache Reflexe von MnO. Die Ergebnisse einer quantitativen Elementaranalyse sowie die Zellparameter sind in Tabelle 8.2 aufgeführt. Der elementaranalytische O-Gehalt ist hier ähnlich hoch wie für η-Mn_3N_2 oder bei den *hcp*-Mangannitriden. Zu dieser Problematik vergleiche man auch die Ausführungen in Abschnitt 6.3 (Seite 120). Die Ergebnisse der Elementaranalyse und der Zellparameter werden zusammen mit den Neutronenbeugungsdaten bei Zimmertemperatur in Abschnitt 8.3.2 (Seite 184) diskutiert.

8.3 Neutronenbeugung bei Zimmertemperatur

η-Mn_3N_2 und θ-$Mn_6N_{5,26}$ wurden mit Hilfe von *time-of-flight*-Neutronenpulverdiffraktometrie (ROTAX (ISIS)) bei Zimmertemperatur untersucht.

8.3.1 η-Mn_3N_2

Die Diffraktogramme von η-Mn_3N_2 (Abbildung 8.3) zeigen die Reflexe, die auch in [36] gefunden wurden. Der zugängliche d-Wertebereich ist hier jedoch größer. So wird u. a. auch der magnetische Reflex (001) bei d = 12,1 Å detektiert.

Ausgangsmodell für die Rietveld-Verfeinerung waren Kern- und Spinstruktur nach [36] (Tabelle 8.1, Seite 176). Eine genauere Analyse der angegebenen Magnetstruktur zeigt, daß diese in Übereinstimmung mit Abschnitt 10.4 (Seite 210) eine mögliche von unendlich vielen mit unterschiedlichen Richtungen der magnetischen Momente innerhalb der (001)-Ebene darstellt. Hier wird die in [36] gewählte Spinstruktur des magnetischen Raumgruppentyps $F_C$mm'm' beibehalten, die eine von zwei Lösungen maximaler Symmetrie darstellt.

Vor einer Verfeinerung der magnetischen Struktur erweist es sich als erforderlich, einige zusätzliche Vorüberlegungen zur Spinstruktur anzustellen: Für einen magnetischen Reflex gilt $h + k = 2n$ sowie, daß das Tripel (*hkl*) sowohl gerade als auch ungerade Zahlen enthalten muß. Wenn Mn(2) auf seiner Ideallage mit z(Mn(2)) = 1/3 liegt (was nach Tabelle 8.1 in sehr guter Näherung der Fall ist (Seite 176)) und die Debye-Waller-Faktoren unberücksichtigt bleiben, vereinfachen sich - wie bereits *Kreiner* [35, 36] zeigte - die magnetischen Strukturfaktoren und es resultieren zwei Klassen magnetischer Reflexe:

Gl. 8.1 $$|F|^2(h,k,l) \propto \left(\mu_{\mathrm{m}}(\mathrm{Mn(1)}) + 2\mu_{\mathrm{m}}(\mathrm{Mn(2)})\right)^2 = (3p)^2 \qquad \text{für } l = 3n$$

Gl. 8.2 $$|F|^2(h,k,l) \propto \left(\mu_m(\mathrm{Mn(1)}) - \mu_m(\mathrm{Mn(2)})\right)^2 = q^2 \qquad \text{für } l \neq 3n$$

Magnetische Überstrukturreflexe mit $l \neq 3n$ sind bei magnetischen Momenten gleicher Größenordnung im Vergleich zu solchen mit $l = 3n$ sehr schwach. Nach Gl. 8.2 kann für q entweder

Gl. 8.3 $$\mu_{\mathrm{m}}(\mathrm{Mn(1)}) - \mu_{\mathrm{m}}(\mathrm{Mn(2)}) = q$$

oder

Gl. 8.4 $$-\mu_{\mathrm{m}}(\mathrm{Mn(1)}) + \mu_{\mathrm{m}}(\mathrm{Mn(2)}) = q$$

gelten. Daraus resultieren bei den experimentell bestimmbaren Größen p und q für die magnetischen Momente μ_{m}(Mn(1)) und μ_{m}(Mn(2)) zwei Lösungen, die ein identisches Beugungsbild ergeben:

Gl. 8.5 $$\mu_{\mathrm{m}}(\mathrm{Mn(1)}) = p + \tfrac{2}{3}q \quad \text{und} \quad \mu_{\mathrm{m}}(\mathrm{Mn(2)}) = p - \tfrac{1}{3}q$$

oder

Gl. 8.6 $$\mu_{\mathrm{m}}(\mathrm{Mn(1)}) = p - \tfrac{2}{3}q \quad \text{und} \quad \mu_{\mathrm{m}}(\mathrm{Mn(2)}) = p + \tfrac{1}{3}q$$

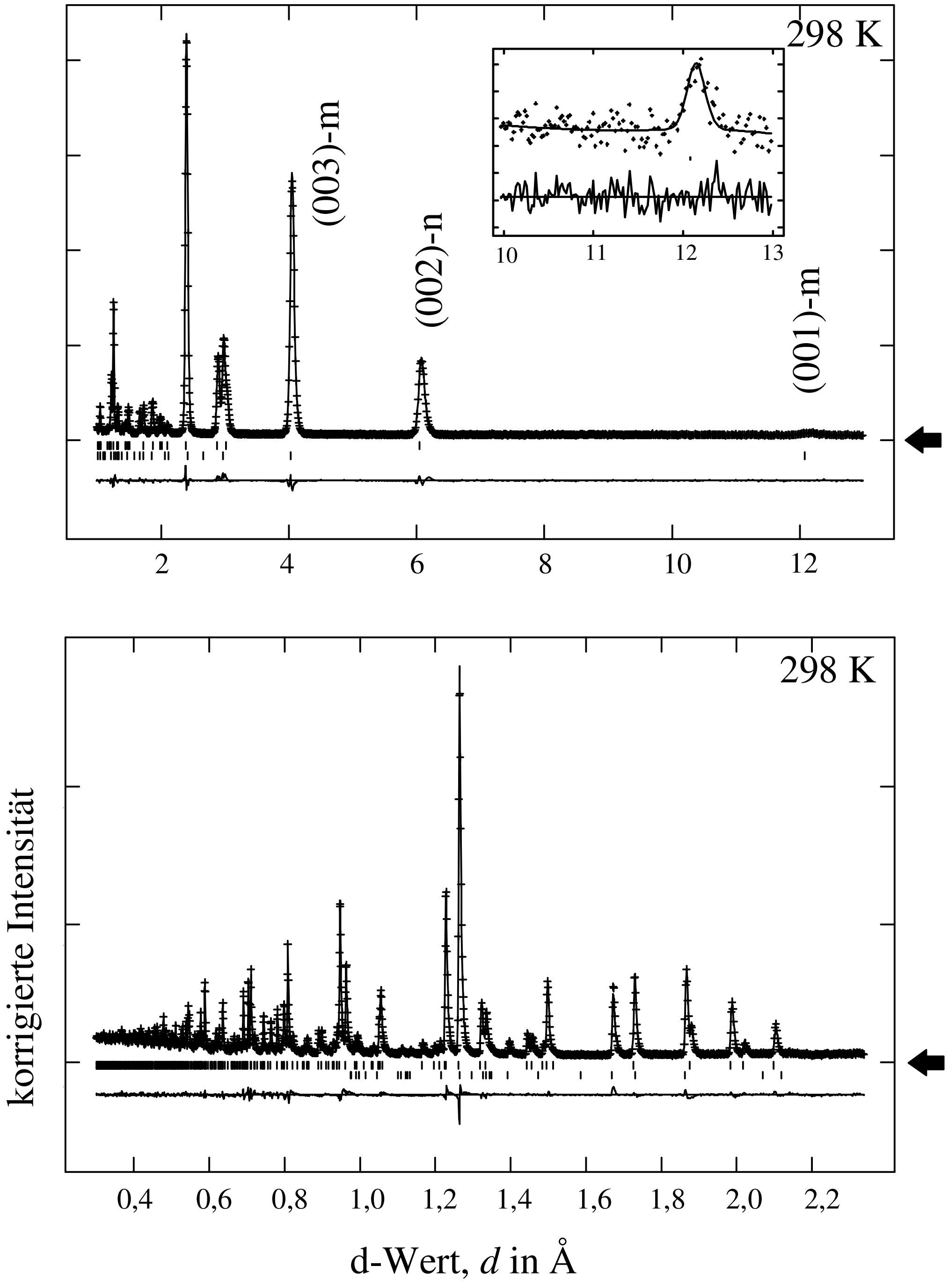


Abbildung 8.3 Rietveld-Anpassung von Neutronenbeugungsdaten von η-Mn_3N_2 bei Zimmertemperatur: Vorderstreubank mit Reflexen (*hkl*) der Kern- (n) sowie Spinstruktur (m) (oben) und Vergrößerung des Bereiches von 10 - 13 Å und Rückstreubank (unten). Reflexmarkerreihen: Kern- und Spinstruktur (von oben).

Bei der Rietveld-Verfeinerung traten bei höheren d-Werten der Rückstreubank starke Intensitätsabweichungen auf. Die Reflexintensitäten in diesem Teil des Diffraktogrammes werden besonders stark von Beiträgen langwelliger Neutronen dominiert. Mn besitzt einen relativ großen Absorptionsquerschnitt für Neutronen ($7{,}6 \cdot 10^{-24}$ cm^2 für Mn im Gegensatz zu $1{,}4 \cdot 10^{-24}$ cm^2 für Fe und $1{,}1 \cdot 10^{-24}$ cm^2 für N (für $\lambda = 1{,}08$ Å [160])). Bei der Messung wurde zudem eine große Küvette mit einem Durchmesser von 11 mm benutzt. Offensichtlich konnten die Intensitätsabweichungen durch Absorption der Probe in diesem d-Wertebereich des Diffraktogrammes nicht mehr mittels einer linearen Absorptionskorrektur beschrieben werden. Deshalb wurde für die Rückstreubank der Bereich hoher d-Werte ($2{,}35 < d < 3{,}1$ Å) bei der Profilanpassung ausgeschlossen. Dabei wird dieser d-Wertebereich immer noch von der Vorderstreubank erfaßt. Daraufhin konnten die Beugungsdaten zufriedenstellend angepaßt werden.

Technische Daten und die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei Zimmertemperatur aufgenommenen Neutronenstreudaten von η-Mn_3N_2 sind in Tabelle 8.3 (Seite 185) wiedergegeben. Eine visuelle Analyse der hier gemessenen Neutronenpulverdiffraktogramme zeigt, daß von den magnetischen Reflexen mit $l \neq 3n$ einzig (001) mit signifikant von *Null* verschiedener Intensität registriert wurde.

Es resultieren entsprechend Gl. 8.5 und 8.6 zwei Lösungen für die Magnetstrukturen, die bei den Rietveld-Verfeinerungen identische Güteparameter ergeben. Die in Tabelle 8.3 zuerst angegebene Lösung entspricht der aus [36]. Das häufigkeitsgemittelte magnetische Moment von $p = 3{,}6\ \mu_B$ stimmt gut mit dem Durchschnittswert von $p = 3{,}7\ \mu_B$ aus [36] überein. Der Wert für q von $0{,}3\ \mu_B$ ist deutlich kleiner als der von $1\ \mu_B$ aus [36]. Bei einer nachträglichen Analyse der Diffraktogramme aus [35, 36] zeigt sich jedoch, daß die magnetischen Überstrukturreflexe mit $l \neq 3n$ visuell nicht erkennbar sind. Demnach scheint der dort ermittelte Wert für q eher ein Artefakt zu sein.

Es ist zu beachten, daß die Differenz der magnetischen Momente der beiden inäquivalenten Manganlagen fast ausschließlich aus der Anpassung der Intensität des Reflexes (001) bestimmt wurde. Der nächste Reflex ist der Kernstruktureflex (002) bei halbem d-Wert. Es fehlt in der Umgebung des (001) an Vergleichsreflexen, um eventuell ähnliche Diskrepanzen wie bei der Rückstreubank z. B. aufgrund von Absorption oder auch andere systematischer Fehler detektieren zu können. Wenn jedoch die Differenz der magnetischen Momente aus [36] vorgegeben wird, resultieren für die weiteren magnetischen Überstrukturreflexe mit $l \neq 3n$ derart hohe Intensitäten, daß sie bei der vorliegenden Zählstatistik hätten beobachtet werden müssen.

Das Zulassen einer nicht-idealen Zusammensetzung und von N-Unordnung unter Nutzung der leeren Oktaederlücke (0 0 1/2) führten zu Abweichung von weniger als 1 % von den idealen Besetzungsparametern. Deshalb wurde für die endgültige Verfeinerung eine ideale Anordnung von N angenommen. Der analytisch bestimmte N-Gehalt ist mit $Mn_3N_{1,95}$ (vgl. Tabelle 8.2) um

2,5 % geringer als mit Neutronenbeugung gefunden. Diese Abweichung liegt in der gleichen Größenordnung, wie bereits für die *hcp*-Mangannitride gefunden (vgl. Abschnitt 6.3, Seite 120).

8.3.2 θ-$Mn_6N_{5,26}$

Die Neutronendiffraktogramme von θ-$Mn_6N_{5,26}$ (vgl. Abbildung 8.4) zeigen neben Reflexen, die bereits röntgenographisch erkennbar sind, solche, die gegen eine Flächenzentrierung der Kernstruktur verstoßen. Sie entsprechen den starken magnetischen Reflexen mit $l = 3n$ des η-Mn_3N_2. Dieses spricht wieder für senkrecht zu **c** liegende Schichten ferromagnetisch koppelnder Mn-Atome, die entlang [001] antiferromagnetisch geordnet sind. Es liegt also wieder eine Spinstruktur 1. Art vor.

Als Strukturmodell für die Rietveld-Verfeinerung diente hier eine tetragonal verzerrte Defekt-NaCl-Struktur (F4/mmm), bei der der Besetzungsparameter der N-Lage verfeinert wurde. Die Spinstruktur wurde als kollinear vorgegeben, wobei Betrag und Winkel der magnetischen Momente relativ zu **c** frei variiert werden konnten. Technische Daten und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung finden sich in Tabelle 8.3.

Die magnetischen Momente der Mn-Atome sind nicht wie im η-Mn_3N_2 senkrecht zur c-Achse ausgerichtet sondern weisen zu ihr einen Winkel von ca. 22° auf. Eine mögliche magnetische Raumgruppe ist F_C2'/m'. Die Spinstruktur ist in Abbildung 8.5 schematisch dargestellt. Wieder ist diese in Tabelle 8.3 angegebene Lösung nur eine repräsentative, da die Metrik tetragonal bleibt und die Richtung der Projektion von μ_m auf die (001)-Ebene wegen der Pulvermittelung nicht feststellbar ist.

Diese Spinstruktur sowie die tetragonal verzerrte Defekt-NaCl-Struktur beschreiben das Beugungsbild vollständig. Anzeichen für eine Fernordnung von N gibt es nicht. Der Besetzungsparameter für Stickstoff führt zur hier verwendeten Benennung des Materials als θ-$Mn_6N_{5,26}$. Der elementaranalytisch bestimmte Wert θ-$Mn_6N_{5,40}$ (vgl. Tabelle 8.2) entspricht einem um 2,5 % höheren N-Gehalt. Sowohl der Wert aus der Rietveld-Verfeinerung als auch der aus der Elementaranalyse liegen signifikant höher als für die Nominalzusammensetzung Mn_6N_5 erwartet.

Tabelle 8.3 Technische Daten und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen an η-Mn_3N_2 und θ-$Mn_6N_{5,26}$ (Messungen bei Zimmertemperatur)

Substanz	η-Mn_3N_2	θ-$Mn_6N_{5,26}$
Detektorwinkel in °	45/122	45/122
Untergrundparameter	12/8	12/12
Profilparameter	5/3	5/3
minimaler d-Wert		
Kernstruktur d_{min} in Å	0,49/0,3	0,49/0,3
Spinstruktur d_{min} in Å	1,0/1,0	1,0/1,0
Zellparameter a in Å	4,2046(1)	4,2193(1)
c in Å	12,124(1) $= 3 \cdot 4{,}041$ $c/(3 \cdot a) = 0{,}9612$	4,1287(1) $c/a = 0{,}9785$
Raumgruppentyp der Kernstruktur	F4/mmm	F4/mmm
Lageparameter Mn	0 0 0 0 0 0,3333(1)	0 0 0
Lageparameter N	0 0 0,15963(5)	0 0 1/2
Besetzungsparameter N	1	0,877(4)
$100 \cdot u$(Mn(1)) in $Å^2$	0,70(3)	0,41(2)
$100 \cdot u$(Mn(2)) in $Å^2$	0,34(2)	
$100 \cdot u$(N) in $Å^2$	0,54(1)	0,72(2)
magnetischer Raumgruppentyp	$F_C$mm'm'	F_C2'/m'
magnetische Momente	$\mu_{m,x}$(Mn(1)) = 3,75(1) μ_B $\mu_{m,x}$(Mn(2)) = 3,47(1) μ_B oder $\mu_{m,x}$(Mn(1)) = 3,38(1) μ_B $\mu_{m,x,}$(Mn(2)) = 3,65(1) μ_B	$\mu_{m,x}$(Mn) = 1,28(1) μ_B $\mu_{m,z}$(Mn) = 3,06(2) μ_B μ_m = 3,31(2) μ_B
Winkel des Gesamtmoments relativ zur c-Achse in °	90	22,7(2)
Zellparameter MnO, a in Å	--	4,4441(7)
Phasenanteil MnO in %	--	1,07(5)*
wR_P	4,9/5,5	4,8/5,3
$R_{B,\ \mathrm{nucl}}(F^2)$	4,1/6,5	5,4/8,2
$R_{B,\ \mathrm{magn}}(F^2)$	4,7/16	11/14

*Bezogen auf Anzahl der Manganatome. Für die Nitridphase ist der Anteil auf 1 normiert.

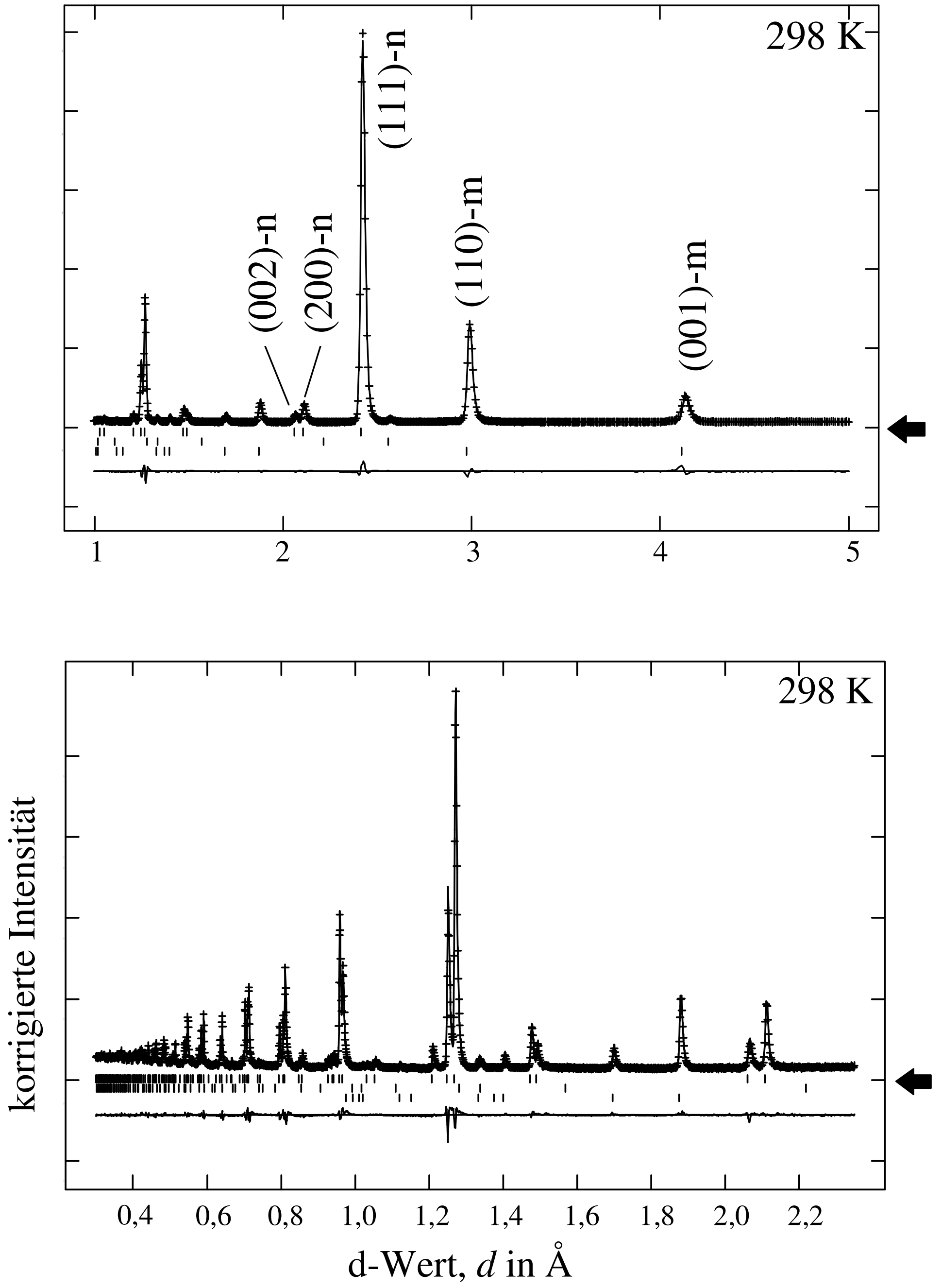


Abbildung 8.4 Rietveld-Anpassung von Neutronenbeugungsdaten von θ-$Mn_6N_{5,26}$ (Zimmertemperatur): Vorderstreubank (oben), und Rückstreubank (unten). Reflexmarker: Kernstruktur, MnO-Verunreinigung und Spinstruktur (von oben)

In diesem Zusammenhang scheint es angebracht, die in [148] ermittelte und in [136] mathematisch ausgewertete Abhängigkeit der Zellparameter der θ-Phase vom N-Gehalt zu analysieren. Danach gilt

Gl. 8.7 $a(y)/\text{Å} = 4{,}3830 - 0{,}352\,\frac{y}{1+y}$ und

Gl. 8.8 $$c(y)/\text{Å} = 3{,}4283 + 1{,}50\,\frac{y}{1+y},$$

wobei y der N-Gehalt für eine Zusammensetzung MnN_y bzw. Mn_6N_{6y} ist. Aus dem Zellparameter c berechnet sich exakt der aus der Neutronenbeugung resultierende N-Gehalt von $Mn_6N_{5,26}$. Der Parameter a variiert deutlich weniger mit dem N-Gehalt. Für diesen resultiert mit $Mn_6N_{5,23}$ ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den Neutronenbeugungsdaten. Demnach scheint die Übernahme der Zusammensetzung aus den Resultaten der Rietveld-Verfeinerung gerechtfertigt.

Der Phasenanteil von MnO ergibt einen Sauerstoffgehalt von 2,5 Gew.%, der in der Größenordnung des Wertes von 2 Gew.% in Tabelle 8.2 liegt.

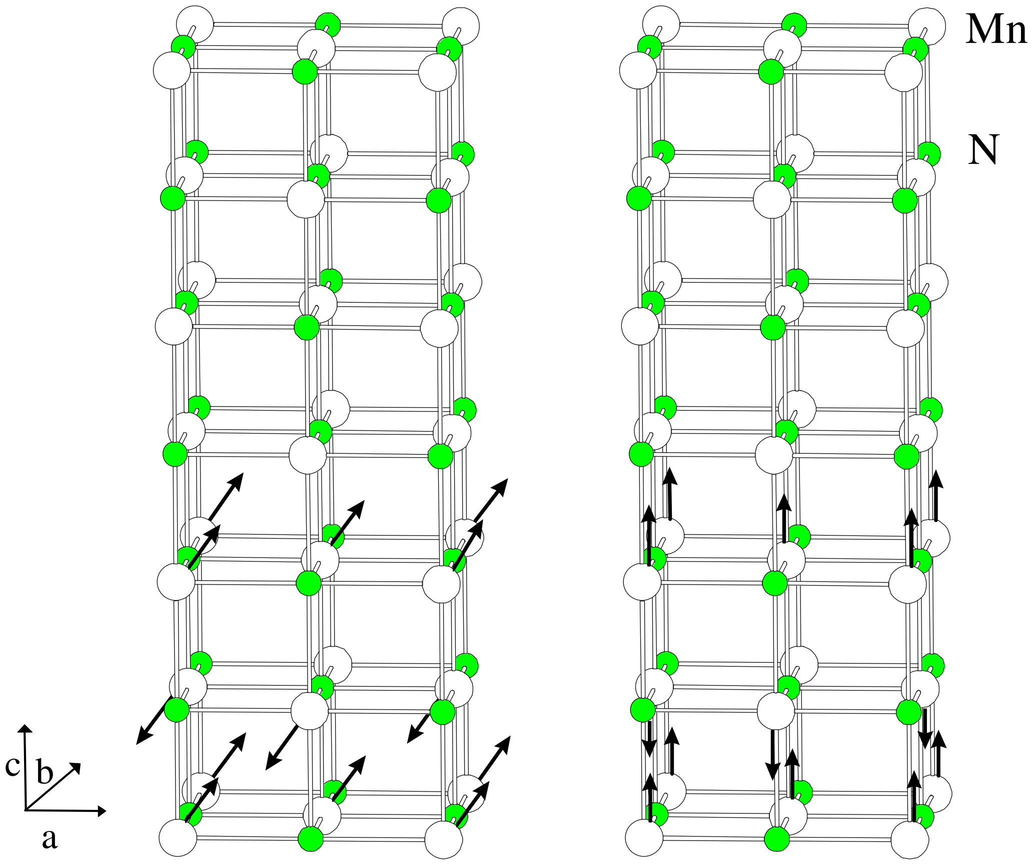


Abbildung 8.5 Kern- und Spinstruktur von θ-$Mn_6N_{5,26}$ bei Zimmertemperatur (F_C2'/m') und knapp unterhalb der Phasenumwandlung ($F_C4/mm'm'$, vgl. Abschnitt 8.5). Es sind jeweils drei Elementarzellen gezeichnet, was einer des η-Mn_3N_2 entspricht (vgl. Abbildung 8.1, Seite 176).

8.4 Thermoanalytische Untersuchungen

Nur für einen Phasenübergang 1. Ordnung ist eine Umwandlungsenthalpie eindeutig definiert. In diesem Fall koexistieren bei der Umwandlungstemperatur T_t Hoch- und Tieftemperaturphase. Für die freie Umwandlungsenthalpie gilt $\Delta_t G = 0$. Daraus folgt für die Umwandlungsenthalpie und -entropie

Gl. 8.9 $$\Delta_t H = \Delta_t S \cdot T_t .$$

Für die (molare) Umwandlungsentropie resultiert aus der Boltzmann-Gleichung

Gl. 8.10 $$\Delta_t S = \mathrm{R} \cdot \ln \Omega ,$$

mit der Gaskonstante R und dem Faktor Ω, um den sich die „Thermodynamischen Wahrscheinlichkeiten“ von Hoch- und Tieftemperaturphase unterscheiden. Es sind viele Beispiele bekannt, bei denen der Wert für Ω mit den strukturellen Änderungen, die beim Phasenübergang ablaufen, korreliert werden können [147].

An η-Mn_3N_2 wurden DSC-Untersuchungen an einer Apparatur DSC2 (Abschnitt 2.4.3, Seite 11) durchgeführt. Das Vorhandensein des in [155] bei ca. 920 K beobachteten Phasenübergangs wurde bestätigt. Das endotherme DSC-Signal einer Aufheizkurve ist in Abbildung 8.6 gezeigt. Detaillierte Daten zu Aufheiz- und Abkühlkurve finden sich in Tabelle 3.4.

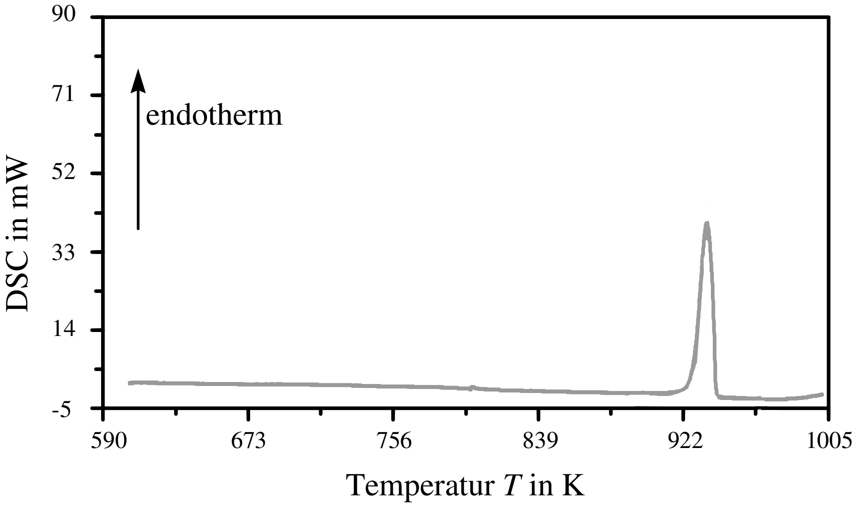


Abbildung 8.6 DSC-Kurve von η-Mn_3N_2 (5 K/min), Aufheizkurve: Der gezeigte thermische Effekt ist endotherm. Genauere Details sind in Tabelle 8.4 aufgeführt. Die Abkühlkurve zeigt entsprechend einen exothermen Effekt ähnlicher Größenordnung.

Tabelle 8.4 Ergebnisse von DSC-Untersuchungen an η-Mn_3N_2 und θ-$Mn_6N_{5,26}$. Die molare Enthalpien sind auf eine Formeleinheit MnN_y. Der Wert für θ-$Mn_6N_{5,26}$ ist lediglich ein Schätzwert.

Probe Maximaltemperatur bei DSC	Onset-Temp. T in K, Aufheiz-/Abkühlkurve	Enthalpie $\Delta_t h$ in J/g	Enthalpie $\Delta_t H$ in J/mol	Thermodyn. Faktor Ω
35,66 mg η-Mn_3N_2 T_{max} = 1005 K	927/916	123/132	7910/8480	2,8/3,0
60,1 mg θ-$Mn_6N_{5,26}$ vor Neutronenbeugung T_{max} = 753 K	1. Zyklus: 663/667 2. Zyklus: 666/661 3. Zyklus: 664/659	ca. 10	670	1,13
48,92 mg θ-$Mn_6N_{5,26}$ nach Neutronenbeugung T_{max} = 733 K	1. Zyklus: 670/670 2. Zyklus: 668/669 3. Zyklus: 667/668	"	"	"

Von θ-$Mn_6N_{5,26}$ wurden durch Herrn Dr. *R. Niewa* (Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (Dresden)) DSC-Untersuchungen an einer Apparatur DSC 204 Phoenix (vgl. Abschnitt 2.4.3, Seite 11) durchgeführt. Erste Versuche mit verschweißten Aluminiumtiegeln ergaben nach thermischer Belastung oberhalb 400°C ein Aufblähen der Tiegel infolge einer Abgabe von N_2[21]. Das führte zu einer Verminderung des thermischen Kontakts und einer schlechten Meßstatistik. Entsprechende Versuche mit Drucktiegeln ergaben die Daten, wie sie in Abbildung 8.7 dargestellt sind. Dabei wurden 3 Scans 540 K - 760 K - 540 K mit 5 K/min durchgeführt.

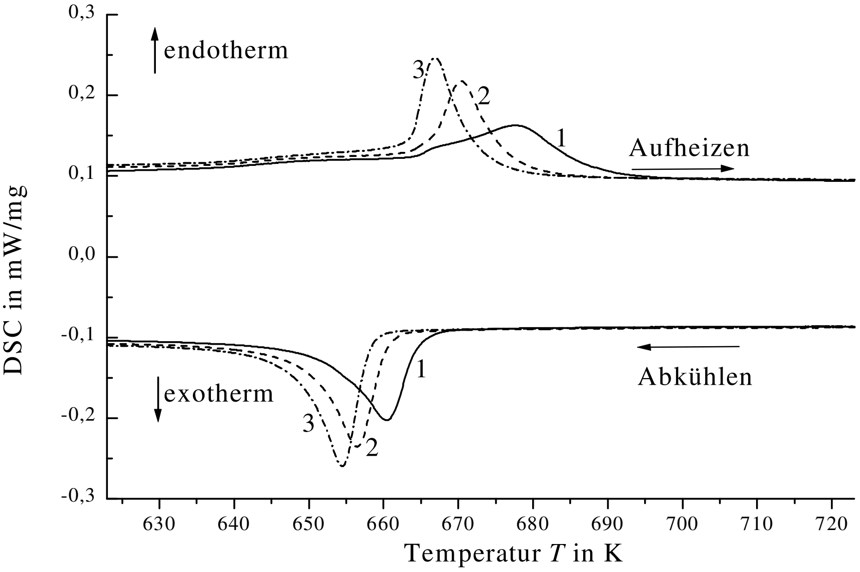
Im Temperaturbereich des in der Literatur erwähnten Phasenübergangs [17, 158] wird ein thermischer Effekt registriert. Die Onset-Temperaturen für den Phasenübergang sind in Tabelle 8.4 aufgeführt. Man findet drei Effekte, die die quantitative Auswertung und speziell die Bestimmung einer Umwandlungsenthalpie komplizieren:

1. Sowohl bei Aufheiz- als auch bei der Abkühlkurve zeigt sich ein „C_p-Versatz“: die Wärmekapazität, die in die Basislinie eingeht, liegt unterhalb der Umwandlungstemperatur höher als oberhalb. Ein solches Phänomen tritt dann auf, wenn auch unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur bereits eine partielle Unordnung eintritt, die einen zusätzlichen Beitrag zur Wärmekapazität liefert. Ein Teil der Entropiezunahme der Phasenumwandlung ist somit in die Tieftemperaturphase vorverlagert.

---

[21] Eine Abgabe von N_2 durch das θ-$Mn_6N_{5,26}$ bestätigte sich durch die Untersuchung der Zellparameter einer Probe nach entsprechenden DSC-Untersuchungen: a = 4,220 Å, c = 4,124 Å. Entsprechend Gl. 8.7 und 8.8 (Seite 187) ergeben sich hieraus geringere N-Gehalte von $Mn_6N_{5,17}$ und $Mn_6N_{5,19}$, wobei letzterer Wert wegen der stärker ausgeprägten Abhängigkeit von c von der Zusammensetzung deutlich zuverlässiger ist.

2. Speziell bei den Aufheizkurven ist der Verlauf sehr unregelmäßig, wofür keine Erklärung gefunden werden kann.
3. Die Phasenübergangstemperatur sinkt mit der Zahl der Zyklen. Dieser Effekt ist bei der höheren Maximaltemperatur der ersten Meßreihe stärker ausgeprägt. Wie die Entstehung von Druck in den Aluminiumtiegeln zeigte (s. o.) verliert das Nitrid bereits bei diesen Temperaturen einen Teil seines Stickstoffs. Offensichtlich sinkt die Umwandlungstemperatur mit fallendem Stickstoffgehalt. So ist auch eine Beurteilung der Hysterese schwierig.



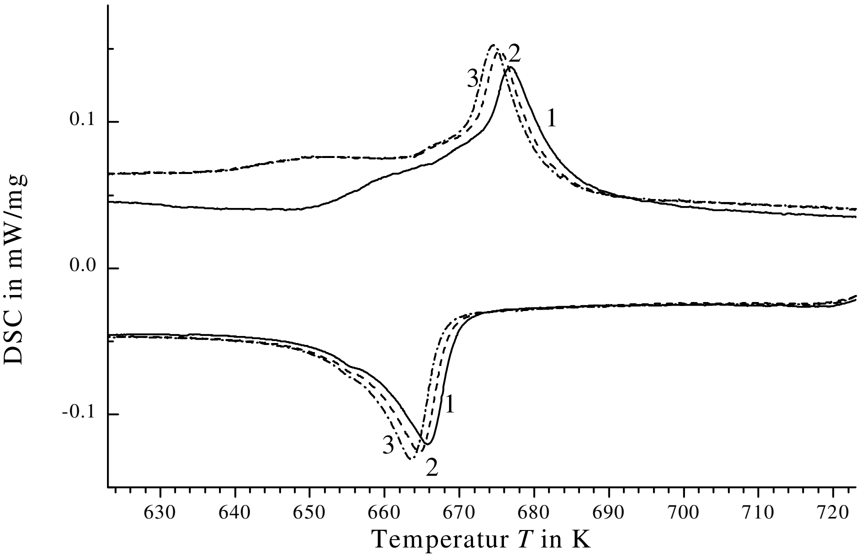


Abbildung 8.7 DSC-Kurven von θ-$Mn_6N_{5,26}$: Oben: Material vor der Neutronenbeugung: Die Maximaltemperatur der drei Scans war jeweils T_{max} = 753 K. Unten: nach der Neutronenbeugung (thermische Belastung bis 673 K): T_{max} = 733 K.

Es ist auch möglich, daß die Phasenumwandlung kontinuierlich abläuft und die Bestimmung einer Umwandlungsenthalpie generell nicht zulässig ist. Hinweise auf eine solche Situation resultieren bereits aus dem scheinbar kontiniuerlichen Verlauf der Zellparameter nahe der Umwandlungstemperatur [158]. Aus den verschiedenen in Abbildung 8.7 gezeigten Kurven wurde durch Wägung ein Wert der Umwandlungsenthalpie von $\Delta_t H \approx 670$ J/mol abgeschätzt. Eine Abschätzung des Fehlers wird hier nicht vorgenommen, da dieser vom gewählten Integrationsbereich und der Lage der Basislinie dominiert wird.

Unabhängig vom genauen Charakter der Phasenumwandlung von θ-$Mn_6N_{5,26}$ ist seine Umwandlungsentropie deutlich geringer als die von η-Mn_3N_2. Der Thermodynamische Faktor beträgt nur $\Omega = 1{,}13$ im Gegensatz zu einem Wert von 3 bei η-Mn_3N_2. Die Unterschiede im Charakter der beobachteten Phasenübergänge werden im Abschnitt 8.6 (Seite 197) diskutiert.

8.5 Hochtemperaturneutronenbeugungsuntersuchungen an θ-$Mn_6N_{5,26}$

An θ-$Mn_6N_{5,26}$ wurden Hochtemperaturneutronenbeugungsuntersuchungen (ROTAX (ISIS), $323\ \text{K} \leq T \leq 673\ \text{K}$) durchgeführt. Bei der Maximaltemperatur sollte entsprechend den DSC-Untersuchungen die kubische Hochtemperaturphase vorliegen. Eine übermäßige thermische Beanspruchung der Probe, die zu einer Zersetzung unter Bildung von N_2 führen könnte, sollte dabei vermieden werden.

Abbildung 8.8 zeigt Beugungsbilder von der Aufheizphase (vordere Detektorbank) bei 323 K, 598 K und 673 K. Bei 673 K sind die magnetischen Reflexe und die tetragonale Aufspaltung der Reflexe verschwunden. Bei dieser Temperatur wurde am Druckmeßgerät des Ofens ein leichter Druckanstieg registriert. Das deutet - wie auch bei den DSC-Untersuchungen (Abschnitt 8.4, Seite 188) registriert - auf eine Abgabe von Stickstoff hin.

Die während der Abkühlperiode aufgenommen Diffraktogramme zeigen bezüglich der magnetischen Reflexen leichte Unterschiede zu den Daten der Aufheizperiode. Eine Untersuchung des Präparats nach der Hochtemperaturneutronenbeugungsuntersuchung ergab jedoch, daß sich N-Gehalt und die Zellparameter trotz der Abgabe von N_2 relativ zu den in Tabelle 8.2 (Seite 179) angegebenen Werten nicht signifikant änderten. Demnach war die thermische Belastung geringer als bei den DSC-Untersuchungen.

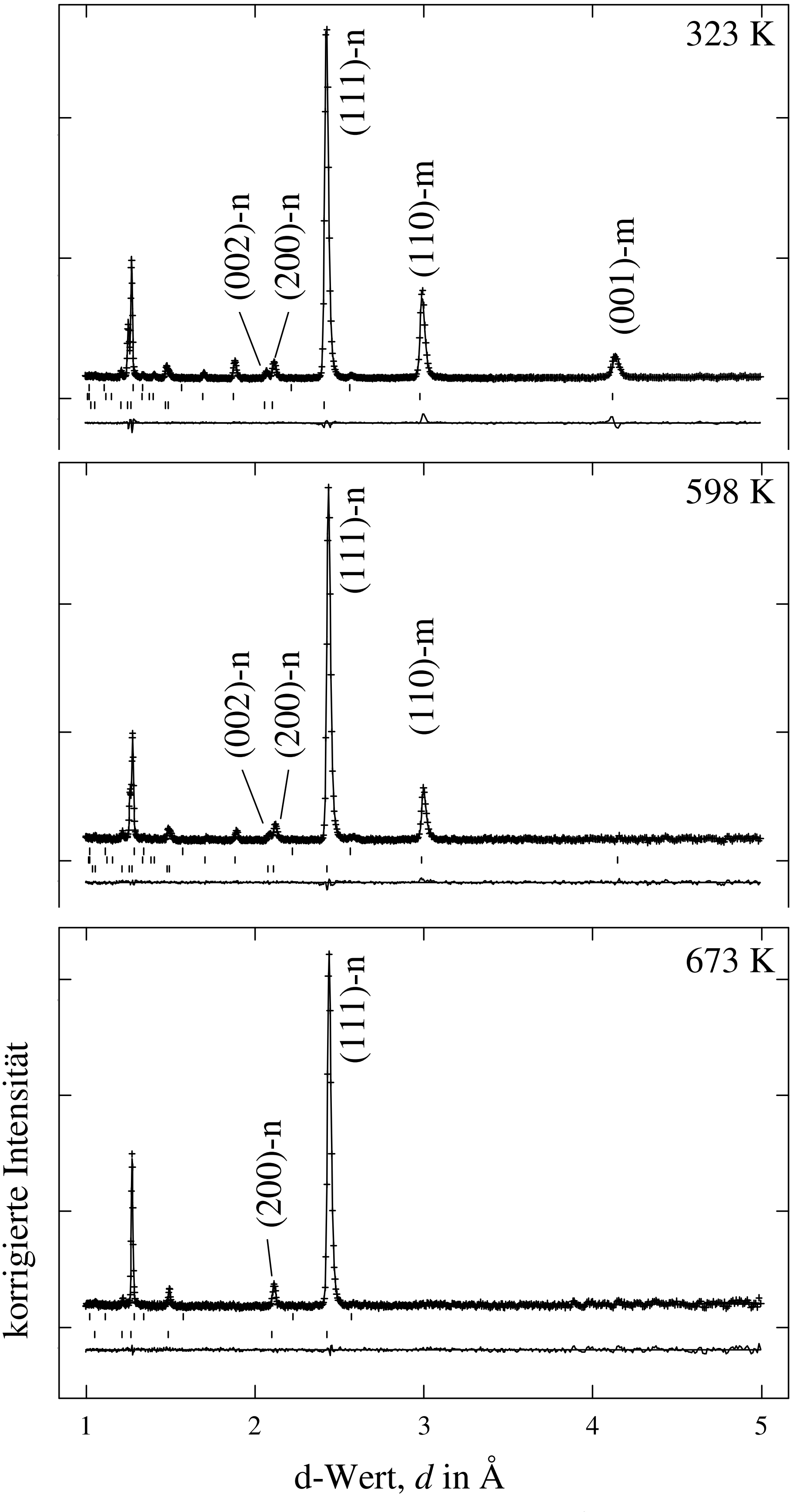


Abbildung 8.8 Rietveld-Anpassung von Neutronenbeugungsdaten von θ-$Mn_6N_{5,26}$ bei 323 K (oben), 598 K (Mitte) und 673 K (unten) während der Aufheizperiode. Reflexmarkerreihen: Kern- und Spinstruktur sowie MnO (von oben).

Die Absorptionskoeffizienten wurden über eine „Doppelverfeinerung“ der Daten von 473 K und 598 K ermittelt (vgl. Abschnitt 2.7.2, Seite 18). Als Besetzungsparameter für N wurde der bei der Zimmertemperaturmessung (Abschnitt 8.3) erhaltene Wert übernommen. Das Vorliegen von MnO wurde im Rahmen einer Zweiphasenverfeinerung berücksichtigt. Tabelle 8.5 beinhaltet das Temperaturprogramm, die wichtigsten Parameter der Meßreihe, Details der Rietveld-Verfeinerungen sowie deren wichtigste Resultate.

Tabelle 8.5 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Hochtemperaturneutronenbeugungsdaten (ROTAX (ISIS), RAL-Furnace II) von θ-$Mn_6N_{5,26}$ auf Grundlage des Strukturmodells aus Tabelle 8.3 (Seite 185): Die Symmetrie der Kernstruktur ist bei 673 K $Fm\bar{3}m$, bei den anderen Meßtemperaturen F4/mmm. Detektorwinkel: 45°/90°/136°, minimale d-Werte: 0,51 Å/0,50 Å/0,50 Å, Profilparameter: 5/2/2, Untergrundparameter: 24/10/16. Die Meßtemperaturen sind in der zeitlichen Reihenfolge ihrer Aufnahme wiedergegeben.

T in K	*a*, *c* in Å	100·*u* in Å² Mn, N	Raumgruppe der magn. Struktur	$\mu_{m,x}$, $\mu_{m,z}$ in μ_B	μ_m in μ_B	$\alpha(\mu_m, \mathbf{c})$ in °
323	4,2187(1)	0,57(2)	F_C2'/m'	1,24(2)	3,130(8)	23,4(4)
	4,1288(1)	0,82(1)		2,872(9)		
473	4,2282(1)	0,80(2)	F_C2'/m'	0,75(3)	2,81(1)	15,5(6)
	4,1419(1)	1,10(1)		2,71(1)		
548	4,2317(1)	0,97(3)	F_C2'/m'	0,49(5)	2,45(1)	11(1)
	4,1530(1)	1,21(2)		2,49(1)		
598	4,2324(1)	1,09(3)	$F_C4/mm'm'$	0(-)	2,27(1)	0(-)
	4,1643(1)	1,30(2)		2,27(1)		
673	4,2153(1)	1,28(3)	$Fm\bar{3}m1'$	0(-)	0(-)	0(-)
		1,54(2)		0(-)		
648	4,2285(1)	1,16(3)	$F_C4/mm'm'$	0(-)	1,68(1)	0(-)
	4,1819(1)	1,45(2)		1,68(1)		
623	4,2311(1)	1,06(4)	$F_C4/mm'm'$	0(-)	2,04(1)	0(-)
	4,1705(1)	1,40(2)		2,04(1)		
573	4,2319(1)	0,95(3)	$F_C4/mm'm'$	0(-)	2,430(9)	0(-)
	4,1570(1)	1,28(2)		2,430(9)		
503	4,2303(1)	0,88(2)	$F_C4/mm'm'$	0(-)	2,734(9)	0(-)
	4,1446(1)	1,13(1)		2,734(9)		
423	4,2257(1)	0,74(2)	F_C2'/m'	0,61(4)	2,94(1)	11,9(8)
	4,1361(1)	0,99(1)		2,87(1)		
323	4,2194(1)	0,57(2)	F_C2'/m'	1,00(3)	3,124(9)	18,7(5)
	4,1281(1)	0,83(1)		2,96(1)		

Ausgehend von 323 K findet man beim Aufheizen eine starke Abnahme des magnetischen Reflexes (001), der bei 598 K nicht mehr detektierbar ist. Das ist gleichbedeutend damit, daß die Komponente des magnetischen Momentes senkrecht zu **c** verschwindet (vgl. Abbildung 8.5, Seite 187). Es kann die höhersymmetrische magnetische Raumgruppe $F_C4/mm'm'$ anstatt

F_C2'/m' gewählt werden (vgl. Tabelle 8.5). Während die Komponente des magnetischen Momentes senkrecht zu **c** ($\mu_{m,x}$) verschwindet, nehmen der Betrag des magnetischen Momentes (μ_m) und die Komponente parallel **c** ($\mu_{m,z}$) über diesen Übergang hinweg monoton ab. Erst wenn auch die Komponente $\mu_{m,z}$ verschwindet, nähert sich die Metrik beschleunigt einer kubischen, die bei 673 K erreicht ist.

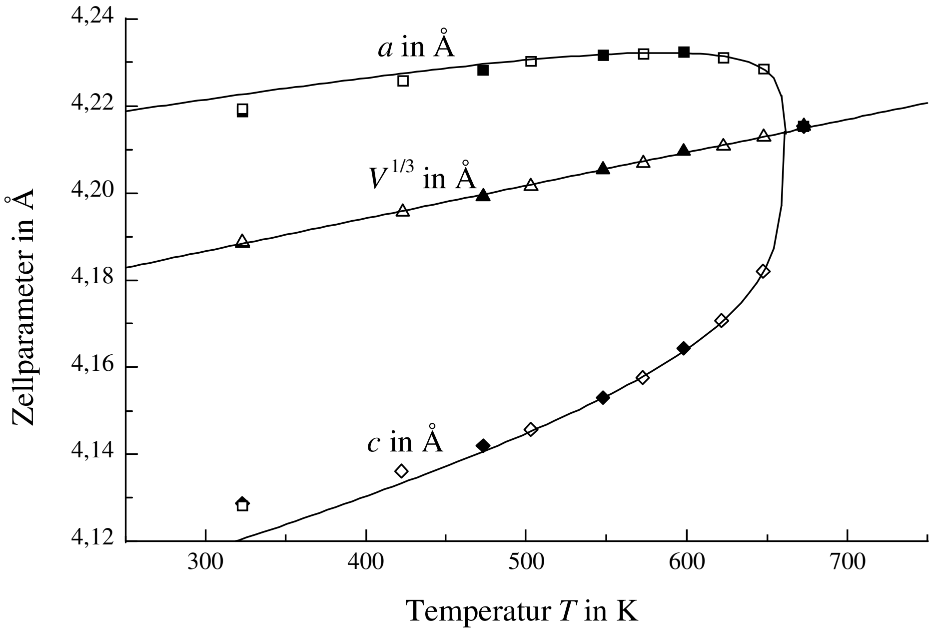


Abbildung 8.9 θ-$Mn_6N_{5,26}$: Verlauf der Zellparameter a und c sowie des geometrischen Mittels - $V_{EZ}^{1/3}$ - als Funktion der Temperatur. Die Ausgleichskurven sind nach Gl. 8.14 und 8.15 berechnet.

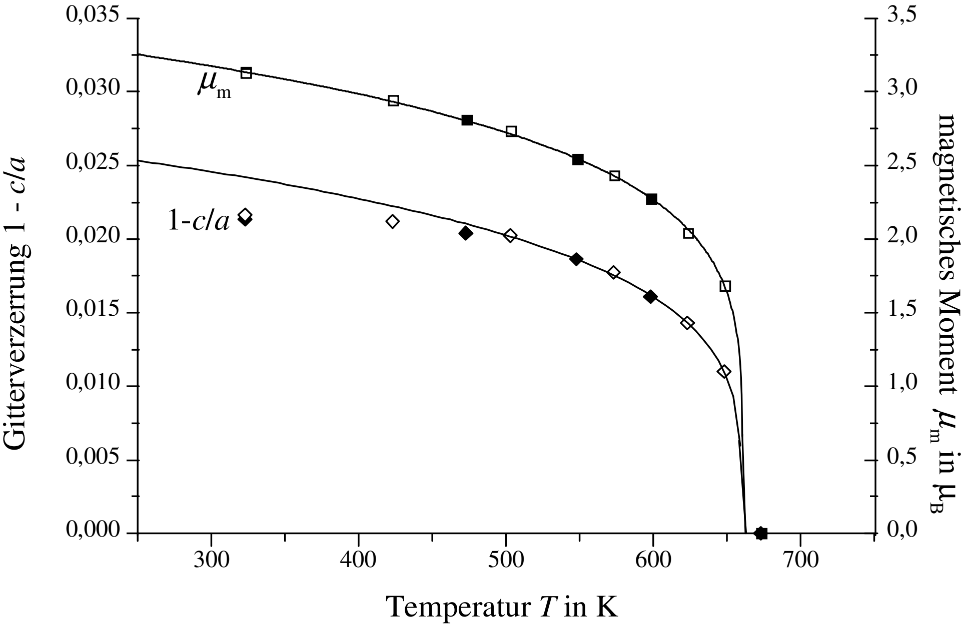


Abbildung 8.10 θ-$Mn_6N_{5,26}$: Verlauf der Werte der Gitterverzerrung (1-c/a) und des magnetischen Momentes μ_m als Funktion der Temperatur. Ausgefüllte und leere Meßpunkte entsprechen Werten aus der Aufheiz- und Abkühlkurve. Die Ausgleichskurven stammen aus den Anpassungen unter Vorgabe eines kritischen Verhaltens (Gl. 8.11 und 8.12).

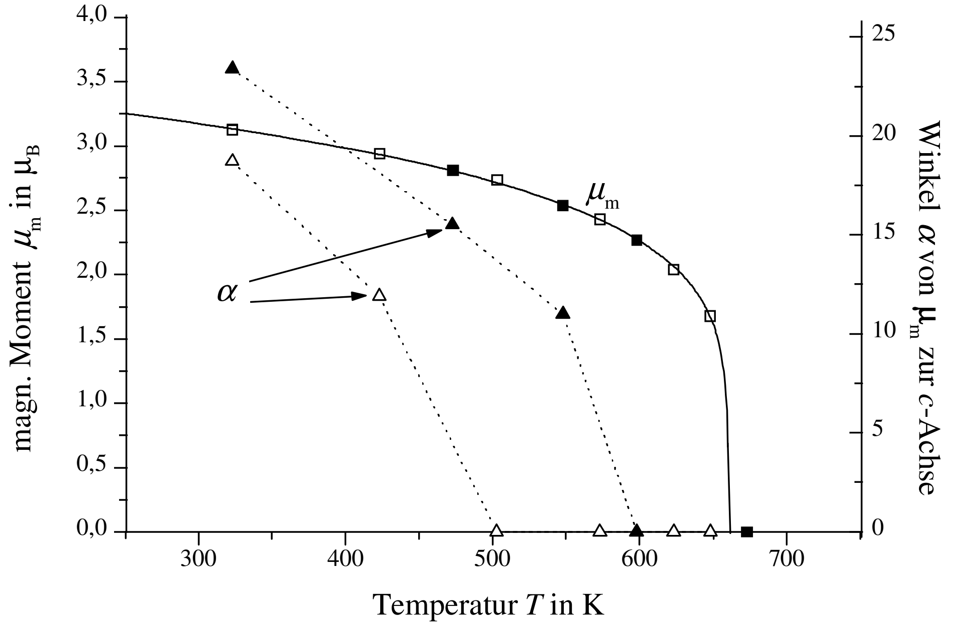


Abbildung 8.11 θ-$Mn_6N_{5,26}$: Verlauf des Winkels α des magnetischen Momentes zur c-Achse als Funktion der Temperatur (Aufheizkurve: ausgefüllte Dreiecke; Abkühlkurve: leere Dreiecke) im Vergleich zu μ_m(T). Die Meßwerte für α sind nur zur besseren Veranschaulichung direkt miteinander verbunden.

Ein Vergleich der verfeinerten Parameter der Aufheiz- und der Abkühlphase zeigt bei Zellparametern sowie bei dem Betrag des magnetischen Momentes μ_m, eine weitestgehende Reversibilität. Die Zellparameter *a* und *c* sowie deren gewichtetes geometrisches Mittel $V^{1/3}$ sind in Abbildung 8.9, Gitterverzerrung 1 - *c*/*a* und μ_m in Abbildung 8.10 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Starke Abweichungen der Abkühl- von der Aufheizkurve zeigen sich jedoch bei der Verkippung des magnetischen Momentes relativ zur c-Achse: Während beim Aufheizen noch bei 548 K deutlich ein Reflex (001) zu beobachten ist, der eine Komponente $\mu_{m,x}$ erfordert, findet man dieses während des Abkühlens bis hinunter nach 503 K nicht. Die Zahl der Meßpunkte und die mangelnde Reversibilität lassen keine eindeutige Aussage über den Charakter des Verschwindens der Verkippung der magnetischen Momente beim Übergang von F_C2'/m' nach $F_C4/mm'm'$ zu. Wegen der Änderung der Symmetrie ist dieser Vorgang aber als Phasenübergang zu klassifizieren.

Während der Hochtemperaturuntersuchungen variiert der aus Rietveld-Verfeinerungen resultierende Phasenanteil von MnO zwischen 0,010 und 0,015, wobei sich jedoch keine signifikante Zunahme andeutet. Dieses Verhalten unterscheidet sich stark von der Bildung von

MnO während der Hochtemperaturmessungen an solchen Nitriden, die aus NaN_3 und Mn dargestellt wurden (vgl. Abschnitt 6.3, Seite 120).

Da magnetisches Moment μ_m und die Gitterverzerrung (1 - *c*/*a*) sich anscheinend über den Phasenübergang kontinuierlich ändern, wurden unter Annahme einer gemeinsamen kritischen Temperatur Anpassungen bezüglich eines kritischen Verhaltens durchgeführt:

Gl. 8.11 $$\ln\left(\frac{\mu_m}{\mu_m(0\ \mathrm{K})}\right) = \beta\cdot\left(\frac{T_\mathrm{krit}-T}{T_\mathrm{krit}}\right)$$

bzw.

Gl. 8.12 $$\ln\left(\frac{(1-c/a)}{(1-c/a)(0\ \mathrm{K})}\right) = \beta'\cdot\left(\frac{T_\mathrm{krit}-T}{T_\mathrm{krit}}\right)$$

Die Anpassung für $\mu_\mathrm{m}(T)$ wird mit einer kritischen Temperatur T_krit (= T_N) von 660 K für die Daten aus dem gesamten Temperaturbereich aus Aufheiz und Abkühlkurve optimal. Diese Temperatur stimmt auch gut mit den Ergebnissen der DSC-Untersuchungen überein.

Es resultiert ein kritischer Koeffizient von $\beta = 0{,}189(2)$ und ein $\mu_\mathrm{m}(T\!=\!0\ \mathrm{K}) = 3{,}56(4)\ \mu_\mathrm{B}$. Letzterer Wert setzt natürlich eine weitere Gültigkeit der Funktion unterhalb Zimmertemperatur voraus. In Abbildung 8.10 ist die angepaßte Funktion $\mu_\mathrm{m}(T)$ aufgetragen.

Die entsprechende Anpassung für die Gitterverzerrung unter Vorgabe der kritischen Temperatur gelingt weniger gut als für $\mu_\mathrm{m}(T)$[22]. Es wurden nur die Meßwerte der Temperaturen ≥ 548 K berücksichtigt. Es ergibt sich $\beta' = 0{,}237(3)$ und (1-*c*/*a*)(0 K) = 0,97158(6). Unterhalb von 548 K ist die tetragonale Gitterverzerrung weniger stark ausgeprägt als durch die Anpassung vorhergesagt. (1 - *c*/*a*)(*T*) ist mit den Meßwerten in Abbildung 8.10 aufgetragen. Zusammen mit einer linearen Anpassung des Verlaufes von $V^{1/3}$,

Gl. 8.13 $$V^{1/3}(T) = 4{,}1639(5) + 0{,}000076(1)\cdot T\,,$$

kann man *a*(*T*) und *c*(*T*) berechnen,

---

[22] Die Resultate verbessern sich jedoch nicht signifikant durch Vorgabe einer anderen kritischen Temperatur für das Verschwinden der Gitterverzerrung.

Gl. 8.14 $$a(T) = V^{1/3} \cdot \left(1 - c/a(T)\right)^{-1/3}$$

Gl. 8.15 $$c(T) = V^{1/3} \cdot \left(1 - c/a(T)\right)^{2/3},$$

welche in Abbildung 8.9 gezeichnet sind.

8.6 Diskussion

Das hier untersuchte θ-$Mn_6N_{5,26}$ kristallisiert bei Zimmertemperatur in einer tetragonal verzerrten Defekt-NaCl-Struktur. Die Nominalzusammensetzung θ-Mn_6N_5 und die darauf bezogene, aus einer Rietveldanalyse resultierende Benennung des untersuchten Präparates als θ-$Mn_6N_{5,26}$ hat keinen Bezug zur Kristallstruktur. Nach dieser ist eine Schreibweise θ-$MnN_{0,877}$ eher angebracht.

Bei Zimmertemperatur wird eine antiferromagnetische Spinstruktur 1. Art gefunden. Bei Abwesenheit von Fernordnung von N ist die Spinstruktur für die tetragonale Verzerrung der Struktur verantwortlich zu machen. Wie die θ-Phase bildet auch η-Mn_3N_2 eine antiferromagnetische Struktur 1. Art aus. Die Magnetstrukturen dieser beiden *fcc*-Mangannitride unterscheiden sich lediglich durch die jeweilige Orientierung der kollinear angeordneten magnetischen Momente relativ zur tetragonalen c-Achse. Für diese Unterschiede müssen jedoch schwierig vorherzuberechnende Spin-Bahn-Wechselwirkungen verantwortlich gemacht werden, während die Ausbildung der Spinstruktur 1. Art selbst durch stärkere Austauschwechselwirkungen gesteuert wird.

Die ursprüngliche Intention, das magnetische Moment von θ-$Mn_6N_{5,26}$ mit dem des Manganatoms Mn(2) im η-Mn_3N_2, welches fünffach durch N koordiniert ist, zu verbinden, ist nicht ausführbar: Erstens sind zwei unterschiedliche Lösungen für die Verteilung des aus Beugungsuntersuchungen zugänglichen Gesamtmomentes auf die inäquivalenten Manganatome im η-Mn_3N_2 möglich. Zweitens ergeben die hier durchgeführten Neutronenbeugungsmessungen an η-Mn_3N_2 - verglichen mit früheren Untersuchungen [36] - eine deutlich geringere Differenz der magnetischen Momente der beiden inäquivalenten Manganatome. Die Auswirkung der Koordination auf die Größe der magnetischen Momente der Manganatome ist somit deutlich weniger ausgeprägt und charakteristisch, als bisher vermutet.

Die mittleren Momente bei Zimmertemperatur betragen 3,56 μ_B für η-Mn_3N_2 und 3,31 μ_B für θ-$Mn_6N_{5,26}$. Da letzteres eine niedrigere Néel-Temperatur hat, ist zu erwarten, daß sich die Werte der magnetischen Momente bei 0 K der beiden Phasen einander noch stärker annähern.

Die Problematik der Zuordnung der magnetischen Momente für η-Mn_3N_2 könnte mittels ^{55}Mn-NMR-Spektroskopie [161] gelöst werden. Ohne äußeres Feld wäre man damit in der Lage, die durch antiferromagnetische Ordnung hervorgerufenen Hyperfeinfelder zu bestimmen. Jedes der beiden inäquivalenten Manganatome würde ein eigenes Signal verursachen, wobei sich die unterschiedliche Mächtigkeit der Atomlagen bei den Signalintensitäten bemerkbar machen sollten.

Oberhalb 670 K bildet θ-$Mn_6N_{5,26}$ eine paramagnetische, kubische Hochtemperaturphase aus. Die magnetische Ordnung und die Gitterverzerrung verschwinden scheinbar kontinuierlich und simultan. Zwischen Zimmertemperatur und 670 K ändert sich dabei die Orientierung der magnetischen Momente relativ zur tetragonalen c-Achse. Diese temperaturabhängigen Änderungen der magnetischen Struktur unterhalb der Néel-Temperatur bewegen sich auf der Ebene von Anisotropiewechselwirkungen und haben keine signifikante Auswirkung auf die Kernstruktur. Da die Ansisotropiewechselwirkungen i. A. deutlich schwächer als die Austauschwechselwirkungen sind, ist zu verstehen, warum die Verkippung der magnetischen Momente relativ empfindlich auf geringfügige Veränderungen des Präparates reagiert, z. B. bei der Zusammensetzung nach der thermischen Belastung während des Hochtemperaturneutronenbeugungsexperiments.

Für η-Mn_3N_2 resultiert aus DSC- und Magnetometeruntersuchungen [17] ein Phasenübergang bei 913 - 923 K. Letztere weisen darauf hin, daß bei diesen Temperaturen η-Mn_3N_2 paramagnetisch wird. Die im Vergleich zur θ-Phase hohe Umwandlungsentropie kann auch darauf hindeuten, daß bei diesem Phasenübergang gleichzeitig die Ordnung von N verschwindet. So würde bei η-Mn_3N_2 oberhalb 920 K eine paramagnetische, kubische Hochtemperaturphase ohne Fernordnung von N vorliegen. Diese Phase hätte die gleiche Symmetrie wie die Hochtemperaturphase der θ-Phase und könnte mit dieser eine kontinuierliche Mischkristallreihe bilden.

Unterstützt werden diese Überlegungen durch die Abschreckexperimente aus [159], die hinsichtlich eines „Zusammenlaufens“ der η- und der θ-Phase bei hoher Temperatur interpretiert wurden. Das Phasendiagramm in Abbildung 8.2 (Seite 177) deutet ein gemeinsames Feld einer η-Phase mit dem Auftreten einer Mischungslücke unterhalb einer Temperatur von ca. 900 K an. Nach den hier vorliegenden Untersuchen ergibt sich ein etwas anderes Bild, welches jedoch ebenfalls die Beobachtungen aus [159] erklärt: Die η- und die θ-Phase haben eine gemeinsame kubische und paramagnetische Hochtemperaturphase. η-Mn_3N_2 zeigt einen Phasenübergang 1. Ordnung, während die θ-Phase scheinbar kontinuierlich in diese Hochtemperaturphase übergeht. Beim Abschrecken geht die Hochtemperaturphase - gleich welcher konkreten Zusammensetzung - durch die einsetzenden magnetischen Wechselwirkungen in eine tetragonale, wahrscheinlich bezüglich N ungeordnete Phase über, die eine Spinstruktur 1. Art hat. Durch Tempern kann im Zweiphasengebiet durch Diffusion von N die geordnete η-Mn_3N_2-Phase ausgeschieden werden.

Endgültige Aussagen über den Phasenübergang von η-Mn_3N_2 und die resultierende Hochtemperaturphase sind jedoch erst durch Röntgen- oder Neutronenbeugungsuntersuchungen bei entsprechenden Temperaturen möglich. Der bei den entsprechenden Temperaturen bereits hohe N_2-Druck[23] erfordert dafür einen entsprechenden technischen Aufwand.

Die Spinstrukturen 1. Art sowie die tetragonale Verzerrungen von η-Mn_3N_2 und θ-$Mn_6N_{5,26}$, erinnern an Effekte, die für Mn-Legierungen [162] mit anderen Elementen (Cu, Ni, Fe, Ge, Pd, Au) beobachtet werden. Die Fremdelemente stabilisieren die Modifikation von γ-Mn mit *fcc*-Struktur. Die resultierenden Legierungen können unterhalb der Néel-Temperatur eine antiferromagnetische Spinstruktur 1. Art ausbilden. Bei gleicher oder auch leicht unterschiedlicher Umwandlungstemperatur tritt eine tetragonale Verzerrung auf. Den gekoppelten Phasenübergang mit gleichzeitigem, kontinuierlichem Einsetzen der magnetischen Ordnung und der tetragonalen Verzerrung nennt man auch einen quasi-martensitischen Phasenübergang[24].

Ein anderes Beispiel für das Auftreten von Gitterverzerrungen aufgrund der Ausbildung einer antiferromagnetischen Spinstruktur ist für CrN [163] bekannt. Hier wird eine orthorhombische Verzerrung der NaCl-artigen Kristallstruktur gefunden.

---

[23] Werte für den N_2-Druck über η-Mn_3N_2 sind unbekannt, er sollte jedoch höher sein, als derjenige Druck, der bei 903 K das Bersten einer Küvette (vgl. Abschnitt 6.5.3, Seite 142) verursachte.

[24] Ein „echter“ martensitischer Phasenübergang ist als ein solcher 1. Ordnung und damit nichtkontinuierlich.

9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird über Untersuchungen an binären Nitriden der 3d-Übergangsmetalle Mangan, Eisen und Nickel berichtet. Diese sind metallische Einlagerungsverbindungen, deren Kristallstrukturen sich von einem Defekt-*anti*-NiAs-Typ (*hcp*-) bzw. einem Defekt-NaCl-Typ (*fcc*-Anordnung der Metallatome) mit jeweils partiell durch N besetzten Oktaederlücken herleiten. Ausgehend von virtuellen oder auch experimentell zugänglichen, paramagnetischen Hochtemperaturzuständen ohne Fernordnung der interstitiellen N-Atome lassen sich alle in dieser Arbeit beobachteten Tieftemperaturzustände niedrigerer Symmetrie entweder durch eine Ausordnung der N-Atome auf Oktaederlücken und/oder durch das Einsetzen magnetischer Ordnung verstehen. Die Untersuchungen konzentrierten sich dabei hauptsächlich auf eine Charakterisierung geordneter Zustände mittels unterschiedlicher Beugungsmethoden und auf einen kritischen Vergleich von Phänomenen in den verschiedenen Systemen.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag bei *hcp*-Einlagerungsnitriden. Einleitend wird eine theoretische Analyse der in solchen am häufigsten gefundenen Ordnungsvariante der N-Atome, der sogenannten „ε-artige“ Überstruktur einer Metrik $3^{1/2}a \times 3^{1/2}a \times c$ relativ zur Zelle der *hcp*-Anordnung des Metalls, durchgeführt. Für den allgemeinen Fall eines beliebigen N-Gehaltes und Ordnungsgrades werden die möglichen Anordnungen von N mit Hilfe „Statischer Konzentrationswellen“ (SCW) beschrieben und parametrisiert. Eine Analyse des Zusammenhangs zwischen den SCW-Parametern und den Beugungsbildern zeigt, daß systematische Informationsverluste und im Extremfall homometrische Strukturen auftreten können. Es gibt drei Klassen von Überstrukturreflexen, in deren Intensitäten Information über die Ordnung der N-Atome enthalten ist. Eine dieser Reflexklassen ist charakteristisch für „ε-artige“ Strukturen, das Auftreten der anderen beiden ist optional. Die verschiedenen „ε-artigen“ Strukturen können in Untertypen mit den Raumgruppen $P6_322$, $P\bar{3}1m$ und $P312$ eingeteilt werden. Mit Hilfe der Landau-Theorie wird auch der gruppentheoretische Zusammenhang zwischen diesen Untertypen herausgearbeitet. Dabei wird die Strukturamplitude der für eine „ε-artige“ Ordnung charakteristischen Reflexklasse als primärer, die der beiden optional auftretenden Reflexklassen als sekundäre Ordnungsparameter klassifiziert.

Im System Fe/N ist als Prototyp der „ε-artigen“ Einlagerungsverbindungen die ε-Eisennitridphase - ε-Fe_3N_{1+x} - mit Neutronenbeugung als Funktion von Temperatur ($4{,}2\ \mathrm{K} \leq T \leq 713\ \mathrm{K}$) und Zusammensetzung ($0 < x < 0{,}39$) untersucht worden. Das magnetische Strukturmodell - ein kollinearer Ferromagnetismus mit Momenten senkrecht zur hexagonalen c-Achse - wird bestätigt. Das geschieht durch eine Analyse der aus Neutronenbeugung resultierenden Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente und einen Vergleich mit Resultaten parallel durchgeführter Magnetometermessungen. Ergebnisse von Beugungsuntersuchungen mit polarisierten Neutronen sind ebenfalls konsistent mit dem Modell für die Spinstruktur.

Weiterhin zeigen die durchgeführten Neutronenbeugungsuntersuchungen bei erhöhter Temperatur eine signifikante Abnahme der „ε-artigen“ Ordnung von N. Dabei wird jedoch bis zu den durch die thermischen Stabilität der ε-Eisennitride bedingten Maximaltemperaturen eine bezüglich N ungeordnete Hochtemperaturphase nicht beobachtet. Vielmehr macht sich die Unordnung hauptsächlich durch eine Abnahme der sekundären Ordnungsparameter bemerkbar. Über den gesamten untersuchten Zusammensetzungsbereich der ε-Eisennitridphase (ε-Fe_3N bis ε-$Fe_3N_{1,39}$) läßt sich die N-Anordnung innerhalb der Raumgruppe $P6_322$ beschreiben, nur für ein ε-$Fe_3N_{1,22}$ wird eine Symmetriereduktion nach P312 erforderlich, wobei Abweichungen von der $P6_322$-Symmetrie wahrscheinlich gering sind. In keinem Fall werden für binäre Eisennitride Beugungsbilder gefunden, die sich von einem in der Literatur postulierten ε-Fe_2N-Typ der Symmetrie $P\bar{3}1m$ herleiten. Eine derartige Kristallstruktur wird jedoch für ein ε-$Fe_3(N_{0,80}C_{0,20})_{1,38}$ beobachtet.

Mittels einer „Eintopfsynthese“ ist das zum ε-Fe_3N isotype Ni_3N aus $Ni(NH_3)_6Cl_2$ und $NaNH_2$ in überkritischem Ammoniak dargestellt worden. Diese Substanz zeigt nach Magnetometermessungen bis 1,5 K keine magnetische Ordnung. Hochtemperaturneutronenbeugungsmessungen ergeben für Ni_3N im Gegensatz zu den ε-Eisennitriden bis 600 K keine signifikante thermisch induzierte Fehlordnung in der N-Teilstruktur.

Im System Mn/N wird durch Umsetzung von Mangan mit Natriumazid ein einfacher Zugang zu verschiedenen *hcp*-Einlagerungsnitriden und η-Mn_3N_2 gefunden.

Bei den *hcp*-Mangannitriden, der sogenannten ζ-Mangannitridphase werden bei Zimmertemperatur die Existenz einer hexagonalen „ε-artigen“ Phase Mn_3N_{1+x} ($0,16 < x < 0,29$) und einer pseudohexagonal-orthorhombischen „ζ-artigen“ Phase Mn_3N_{1+x} ($0,35 < x < 0,42$) (hergeleitet vom ζ-Fe_2N-Typ bzw. *anti*-α-PbO_2-Typ, Symmetrie: Pbna bzw. Pbcn) bestätigt. Zwischen diesen Phasen liegt ein schmales Zweiphasengebiet. Bei Zimmertemperatur durchgeführte Neutronenbeugungsuntersuchungen führen zu einer Modifizierung der in der Literatur angegebenen antiferromagnetischen Spinstruktur der „ε-artigen“ ζ-Mangannitride. Die „ε-artigen“ Mangannitride sind bei Zimmertemperatur bezüglich N stärker fehlgeordnet als die ε-Eisennitride gleicher Zusammensetzung. $Mn_3N_{1,26}$ zeigt bereits bei 575 K einen kontinuierlicher Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang, bei dem die „ε-artige“ Ordnung verschwindet. Hier ist somit die Hochtemperaturphase mit Defekt-*anti*-NiAs-Struktur experimentell zugänglich. Die kritische Temperatur für den analogen Phasenübergang liegt für $Mn_3N_{1,16}$ um ca. 25 K niedriger.

Die „ζ-artigen“ Mangannitride zeigen ihre Ordnung bezüglich N noch bis knapp unterhalb von 870 K und gehen dann ebenfalls in eine ungeordnete Defekt-*anti*-NiAs-Struktur über.

Aus einer Kombination von thermoanalytischen Untersuchungen und Hochtemperaturneutronenbeugungsuntersuchungen konnte eine bisher unbekannte, orthorhombische „β-artige“ Phase der Zusammensetzung $Mn_3N_{1,45}$ nachgewiesen werden, deren Kristallstruktur sich vom *anti*-$CaCl_2$-Typ ableitet (Symmetrie: Pmnn bzw. Pnnm).

Ein Vergleich der verschiedenen untersuchten *hcp*-Einlagerungsverbindungen - speziell solcher „ε-artiger“ Struktur - zeigt eine signifikante Abhängigkeit der temperaturabhängigen Ordnungstendenzen der eingelagerten N-Atome als Funktion der Metallatome: Die Ordnung wird beim Übergang von Mangannitriden bis hin zu den Nickelnitriden immer stabiler. Während das „ε-artige“ $Mn_3N_{1,16}$ oberhalb 550 K ungeordnet ist, zeigt das strukturell sehr ähnliche Ni_3N bei der gleichen Temperatur die gleiche nahezu ideal ausgeprägte Ordnung wie sie auch bei Zimmertemperatur gefunden wird. Entsprechend der Stellung im Periodischen System nehmen die ε-Eisennitride bezüglich der Ordnung von N zwischen den „ε-artigen“ Mangannitriden und dem Ni_3N eine Zwischenstellung ein.

Im stickstoffreichen Bereich des Systems Mn/N sind die *fcc*-Einlagerungsnitride η-Mn_3N_2 und θ-$Mn_6N_{5,26}$ untersucht worden. Eine genaue Analyse von bei Zimmertemperatur aufgenommenen Neutronenbeugungsdaten von η-Mn_3N_2 bestätigt die bekannte Ordnung von N und ergibt Begrenzungen der Aussagekraft der Daten bezüglich der Größe der magnetischen Momente der beiden kristallographisch inäquivalenten Mn-Atome.

Ein Präparat der Zusammensetzung $Mn_6N_{5,26}$ der bisher nur relativ wenig untersuchten θ-Phase des Systems Mn/N zeigen nach Neutronenbeugungsuntersuchung als einziges in dieser Arbeit untersuchtes Nitrid bei Zimmertemperatur keine Ordnung von N auf den partiell besetzten Oktaederlücken.

Die antiferromagnetische Spinstruktur 1. Art mit Momenten von 3,31 μ_B im θ-$Mn_6N_{5,26}$ ähnelt der des η-Mn_3N_2. Beide Phasen sind bei Zimmertemperatur tetragonal verzerrt ($c/a < 1$), wobei die Momente in der (001)-Ebene ferromagnetisch, in [001]-Richtung antiferromagnetisch gekoppelt sind. Während bei η-Mn_3N_2 die magnetischen Momente senkrecht zur [001]-Richtung stehen, findet man sie bei θ-$Mn_6N_{5,26}$ um ca. 25° von der [001]-

Richtung verkippt. Bei ca. 470 K richten sie sich dann entlang der [001]-Richtung aus. Bei 650 K laufen die magnetischen Momente kontinuierlich gegen *Null*, wobei die tetragonale Verzerrung simultan verschwindet und eine paramagnetische Hochtemperaturphase mit kubischer Defekt-NaCl-Struktur resultiert.

10 Neutronen und Magnetstrukturen

10.1 Intensitätsrechnung für magnetische Bragg-Streuung

Die Wechselwirkungen von Neutronen mit Materie setzen sich zusammen aus solchen mit den Atomkernen und solchen mit magnetischen Momenten. Die resultierenden kohärent elastischen Streuanteile ergeben bei kristallinen Strukturen u. a. Bragg-Reflexe [164].

Für die Neutron-Kern-Wechselwirkung ergibt sich dann - ähnlich wie bei der Röntgenbeugung - ein sogenannter Kernstrukturfaktor $F_\mathrm{n}(\mathbf{G})$, bei dem nur die Formfaktoren der Atome durch die isotopenabhängigen Streulängen b zu ersetzen sind. Die Summation geschieht über die gesamte Elementarzelle[25]:

Gl. 10.1 $$F_\mathrm{n}(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{r}} b \cdot \exp(2\pi \mathrm{i} \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}).$$

Die Wechselwirkung von magnetischen Momenten mit Neutronen ist jedoch komplizierter, da in die Rechnung vektorielle Größen eingehen. Relevant für die Amplitude der gestreuten Neutronen sind die relative Orientierung des magnetischen Momentes in der Materie, des Neutrons und des Streuvektors **G**. Die aus magnetischer und nuklearer Streuung resultierenden Wellen müssen dann phasengerecht in die Berechnung der Gesamtstreuamplitude und -intensität eingehen.

Wie für den nuklearen Streuanteil läßt sich ein magnetischer Strukturfaktor berechnen, der jedoch eine vektorielle Größe darstellt[26]:

Gl. 10.2 $$\mathbf{F}_\mathrm{m}(\mathbf{G}) = \gamma \cdot r_0 \cdot \sum_{\mathbf{r}} f(\sin\theta / \lambda) \cdot \boldsymbol{\mu}_\mathrm{m} \cdot \exp(2\pi \mathrm{i} \mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$$

Es ist über alle magnetischen Atome des Ortsvektors **r** innerhalb der Elementarzelle zu summieren, wobei $\boldsymbol{\mu}_\mathrm{m}$ deren magnetisches Moment ist und f der magnetische Formfaktor, der die räumliche Verteilung der Magnetisierungsdichte berücksichtigt. r_0 ist der klassische Elektronenradius und γ das magnetische Moment des Neutrons. Dabei ist $r_0 \cdot \gamma = 0{,}539 \cdot 10^{-12}$ cm.

---

[25] Thermische Auslenkungsparameter werden hier nicht berücksichtigt.

[26] Vereinfacht wird angenommen, daß es nur eine Sorte magnetischer Atome vorliegt.

Die Summation sollte entweder über das gleiche Volumen wie für den nuklearen Strukturfaktor geschehen oder $\mathbf{F}_\mathrm{m}$ und F_n müssen entsprechend aufeinander skaliert werden. Entscheidend ist nun, daß von den magnetischen Momenten nur der auf die reflektierte Netzebenenschar projizierter Anteil wirksam wird. Dieser wird in Gl. 10.3 als $\tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{G})$ definiert:

Gl. 10.3 $$\tilde{\mathbf{F}}_\mathrm{m}(\mathbf{G}) = \mathbf{F}_\mathrm{m}(\mathbf{G}) - \hat{\mathbf{G}}\left(\mathbf{F}_\mathrm{m}(\mathbf{G}) \cdot \hat{\mathbf{G}}\right)$$

Dabei ist $\hat{\mathbf{G}}$ der Einheitsvektor parallel zum Streuvektors **G**. Insgesamt ergibt sich die Intensität $I(\mathbf{G})$ eines Bragg-Reflexes als

Gl. 10.4
$$I(\mathbf{G})/S = F_\mathrm{n}(\mathbf{G}) \cdot F_\mathrm{n}^*(\mathbf{G}) + \tilde{\mathbf{F}}_\mathrm{m}(\mathbf{G}) \cdot \tilde{\mathbf{F}}_\mathrm{m}^*(\mathbf{G}) + \mathbf{P} \cdot \left(F_\mathrm{n}^*(\mathbf{G}) \cdot \tilde{\mathbf{F}}_\mathrm{m}(\mathbf{G}) + F_\mathrm{n}(\mathbf{G}) \cdot \tilde{\mathbf{F}}_\mathrm{m}^*(\mathbf{G})\right)$$

S ist ein Skalierungsfaktor. **P** ist der Polarisationsvektor der einfallenden Neutronen, wobei bei vollständiger Polarisation $|\mathbf{P}| = 1$ ist (s.u.). Wenn **P** *Null* wird, so fällt der dritte Summand in Gl. 10.4 weg, und $I(\mathbf{G})$ setzt sich aus separaten nuklearen und magnetischen Anteilen - $I_\mathrm{n}(\mathbf{G})$ und $I_\mathrm{m}(\mathbf{G})$ - zusammen. Dieses in der Mehrzahl der Experimente mit Neutronen der Fall. Erst gezielte Maßnahmen (vgl. Abschnitt 10.2) sind in der Lage, polarisierte Neutronen zu erzeugen.

Im folgenden sollen hier drei für diese Arbeit relevante Spezialfälle diskutiert werden: Für Beugung von unpolarisierten Neutronen wird der Fall von kollinearen Ferro-(a) und Antiferromagneten (b) diskutiert. In Abschnitt 10.2 wird der dritte Fall - die Auswirkung der Benutzung von polarisierten Neutronen bei magnetisierten Ferromagneten - erörtert.

a) Kollinearer Ferromagnet

Bei einem kollinearen Ferromagneten mit einer magnetischen Atomsorte geht Gl. 10.4 in

Gl. 10.5 $$I_\mathrm{m}(\mathbf{G}) = S \cdot \sin^2\alpha \cdot \left| \sum_{\mathbf{r}} \mu_\mathrm{m} \cdot f(\sin\theta/\lambda) \cdot \exp(2\pi \mathrm{i} \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \right|^2$$

über. α ist dabei der Winkel zwischen magnetischem Moment und dem Streuvektor $\mathbf{G}$. Hier ist μ_m skalar!

Die Summe in Gleichung Gl. 10.5 gleicht dem Ausdruck des Kernstrukturfaktors. Wenn das magnetische Atom auch den Kernstrukturfaktor dominiert, kommt es zu einer besonders großen Übereinstimmung zwischen Gestalt des nuklearen und magnetischen Strukturfaktors und des Verlaufes der entsprechenden Reflexintensitäten. Starke Reflexe der Kern- und Magnetstruktur liegen an den gleichen Positionen. Nur der magnetische Formfaktor führt durch seine $\sin\theta/\lambda$-Abhängigkeit zu einem Abfall des relativen magnetischen Intensitätsanteils. Der Winkel α bewirkt eine Modulation: Eine maximale Intensität resultiert, wenn μ_m in der reflektierenden Netzebenenschar liegt, während die Intensität verschwindet, wenn μ_m senkrecht zu ihr steht. Bei einer hexagonalen, rhomboedrischen, tetragonalen oder kubischen Metrik kann es zu einem (partiellen) „Ausmitteln" der α-Abhängigkeit kommen (vgl. Abschnitt 10.4).

b) Kollinearer Antiferromagnet

Bei einem kollinearem Antiferromagneten mit einer magnetischen Atomsorte kommt auf jedes Atom mit einem Moment μ_m genau ein weiteres mit $-\mu_\mathrm{m}$. Bei einer geraden Anzahl von magnetischen Atomen pro Elementarzelle kann dieses auch innerhalb der primitiven Elementarzelle geschehen, immer jedoch durch eine Vervielfachung derselben, unter Ausbildung einer magnetischen Überstrukturzelle. Im Zusammenhang mit magnetischer Symmetrie (z. B. [165]), die hier nicht näher diskutiert werden soll, spricht man von einem „schwarzen" und einem „weißen" Teilgitter magnetischer Atome mit dem Moment μ_m und $-\mu_\mathrm{m}$.

Gl. 10.6 $$I_\mathrm{m}(\mathbf{G}) = S \cdot \sin^2\alpha \left| \cdot \sum_{\mathbf{r}} \mu_\mathrm{m} \cdot (-1)^{v} \cdot f(\sin\theta/\lambda) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{G}\cdot\mathbf{r}) \right|^2$$

In Gl. 10.6 wird für die magnetischen Atome des schwarzen und weißen Teilgitters die Vorzeichenumkehr für der μ_m durch $v = 0$ bzw. $v = 1$ bewerkstelligt. Im Gegensatz zu Gl. 10.5 wird dadurch in Gl. 10.6 die starke Ähnlichkeit mit dem nuklearen Strukturfaktor aufgehoben. Besonders im Fall einer Vervielfachung der Elementarzelle treten immer Reflexe auf, die nicht von der Kernstruktur hervorgerufen werden, sogenannte magnetische Überstrukturreflexe.

Für den Fall einer Zellvervielfachung ist darauf zu achten, daß entweder die Summationen für $I_{\mathrm{n}}(\mathbf{G})$ und Gl. 10.6 über gleiche Volumina durchgeführt oder die Intensitäten entsprechend skaliert werden müssen.

In speziellen Fällen können aber auch ohne Zellvergrößerung magnetische Überstrukturreflexe auftreten, die für die Kernstruktur ausgelöscht sind.

10.2 Polarisation von Neutronen

Bezüglich eines Magnetfeldes oder eines magnetisierten Kristalles kann man Neutronen in solche mit Spin parallel oder antiparallel zu diesem Feld einteilen. Die Flußdichte/Intensität dieser Neutronen seien mit $I_\uparrow$ (parallel) und $I_\downarrow$ (antiparallel) gekennzeichnet. Bei einem unpolarisiertem Neutronenstrahl ist $I_\uparrow = I_\downarrow$. Das „Flipping Ratio“ R des Strahles ist dann definiert als

Gl. 10.7 $$R = I_\uparrow / I_\downarrow$$

Für einen unpolarisierten Neutronenstrahl ist $R = 1$, für einen vollständig polarisierten $R = 0$ oder ∞.

Der oben bereits eingeführte Polarisationsgrad P ist durch die Differenz zwischen $I_\uparrow$ und $I_\downarrow$ bestimmt:

Gl. 10.8 $$P = \frac{I_\uparrow - I_\downarrow}{I_\uparrow + I_\downarrow} = \frac{R-1}{R+1} \text{ und } R = \frac{1-P}{1+P}$$

P bewegt sich zwischen - 1 und + 1 und ist bei nicht-polarisiertem Strahl 0.

Wenn ein Ferromagnet senkrecht zu $\mathbf{G}$ magnetisiert wird, so wird entsprechend Gl. 10.3 $\tilde{\mathbf{F}}_{\mathrm{m}}(\mathbf{G}) = \mathbf{F}_{\mathrm{m}}(\mathbf{G})$. Dadurch wird der magnetische Strukturfaktoranteil in den Bragg-Intensitäten maximiert.

Wenn zusätzlich polarisierte Neutronen eingesetzt werden, treten bei der magnetischen Intensitätsrechnung (vgl. Gl. 10.4) gemischte Terme $a \cdot F_{\mathrm{n}} \cdot F_{\mathrm{m}}$ auf. Deren Vorzeichen ändern sich bei Umkehr der Polarisationsrichtung der Neutronen. Für parallel und antiparallel zum

Magnetfeld ideal polarisierte Neutronen resultieren Bragg-Intensitäten $I_\downarrow$' und $I_\uparrow$' mit $\mathbf{F}_\mathrm{m}\cdot\mathbf{P} = \pm F_\mathrm{m}$, so daß gilt:

Gl. 10.9 $$I_\uparrow'/S = \left(F_\mathrm{n} + |\mathbf{F}_\mathrm{m}|\right)^2 = \left(F_\mathrm{n} + F_\mathrm{m}\right)^2$$[27]

und

Gl. 10.10 $$I_\downarrow'/S = |F_\mathrm{n} - F_\mathrm{m}|^2$$[27].

Das Verhältnis zwischen aus beiden Polarisationsrichtungen resultierenden Reflexintensitäten R' beträgt

Gl. 10.11 $$R'(\mathbf{G}) = R'(hkl) = \frac{I_\uparrow'}{I_\downarrow'} = \frac{|F_\mathrm{n} + F_\mathrm{m}|^2}{|F_\mathrm{n} - F_\mathrm{m}|^2}$$

Zur Erzeugung von polarisierten Neutronen können Kristalle herangezogen werden, bei denen für einen Reflex der magnetische und der nukleare Strukturfaktor betragsgleich sind. Das ist z. B. für den Reflex (111) der Heusler-Legierung $AlCu_2Mn$ der Fall. Ein parallel (111) geschnittener Kristall wird mit Permanentmagneten in dieser Ebene magnetisiert. Nach Gl. 10.9 und 10.10 ergibt das Intensitäten, die für die beiden Spinrichtungen entweder zu $(F_\mathrm{n} + F_\mathrm{m})^2 = 4\cdot F^2$ oder $(F_\mathrm{n} - F_\mathrm{m})^2 = 0$ proportional sind, d. h. nur Neutronen einer Spinrichtung werden reflektiert.

10.3 Magnetische Raumgruppen

Die Kennzeichnung von magnetischen Raumgruppen geschieht gemäß der Notation nach *Opechowski* [166].

---

[27] Diese Gleichungen gelten in dieser Schreibweise nur, wenn die Phasen von F_n und F_m gleich oder um π verschieden sind.

10.4 „Shirane Problematik“

Bei kollinearen Magnetstrukturen kann man zwei Arten der Symmetriereduzierung unterscheiden. Zum einen legt die Austauschwechselwirkung zwischen magnetischen Zentren fest, ob diese relativ zueinander ferro- oder antiferromagnetisch gekoppelt sind, ob die Spins also parallel oder antiparallel zueinander orientiert sind. Das führt zur sogenannten magnetischen Austauschsymmetrie. Dagegen entscheiden Anisotropiewechselwirkungen darüber, welche Richtung die Spins relativ zum Kristallgitter einnehmen, wobei die relative Orientierung der Spins zueinander bereits durch die Austauschwechselwirkungen festgelegt ist. Die Anisotropiewechselwirkungen sind meist deutlich schwächer als die Austauschwechselwirkungen, sind aber für den Faktor $\sin^2\alpha$ in Gl. 10.6 entscheidend.

Shirane [107] zeigte, daß bei vorgegebener „Austauschsymmetrie“ die Orientierung des magnetischen Momentes zum Kristallgitter eine weitere Symmetriereduzierung verursacht und Informationsverluste bei Beugungsuntersuchungen an Pulvern auftreten können. Wenn keine Verzerrung der Zellmetrik auftritt, so fallen bei Pulveraufnahmen Reflexe mit unterschiedlichem Wert für $\sin^2\alpha$ auf einer gemeinsamen Position zusammen.

Als Beispiel sei α-Eisen genannt. Es handelt sich um einen kollinearen Ferromagneten. Alle magnetischen Momente sind in eine gemeinsame Richtung parallel orientiert. Die „Austauschsymmetrie“ bleibt jedoch kubisch. Die Vorzugsrichtung des magnetischen Momentes liegt parallel zu einem der drei Gittervektoren **a**, **b** oder **c**. Für jede dieser Möglichkeiten resultiert eine tetragonale Symmetrie. Bei einer Ausrichtung entlang **c** werden z. B. die Reflexe (001) und ($00\bar{1}$) inäquivalent zu (100), ($\bar{1}00$), (010) und ($0\bar{1}0$). Wenn man für eine beliebige Richtung von μ_m jedoch alle Intensitäten im Sinne einer Pulvermittelung aufaddiert, erhält man für $\sin^2\alpha$ einen richtungsunabhängigen Wert von 2/3. Aus den magnetischen Intensitäten einer kubischen Substanz kann man nur noch den Betrag des magnetischen Momentes ermitteln. Bei hexagonaler/trigonaler und tetragonaler Symmetrie ist es aus den Beugungsbildern nur möglich, den Winkel des magnetischen Momentes relativ zur ausgezeichneten c-Achse sowie den Betrag des Momentes zu extrahieren.

In dieser Arbeit wird in relevanten Fällen (ferromagnetische ε-Eisennitride, η-Mn_3N_2 sowie θ-$Mn_6N_{5,26}$ in seiner bei Zimmertemperatur vorliegenden Spinstruktur) für eine Rietveld-Verfeinerung eine repräsentative Magnetstruktur ausgewählt, auf die Willkür der Auswahl hingewiesen und bei der Diskussion nur auf die tatsächlich extrahierbare Information eingegangen.

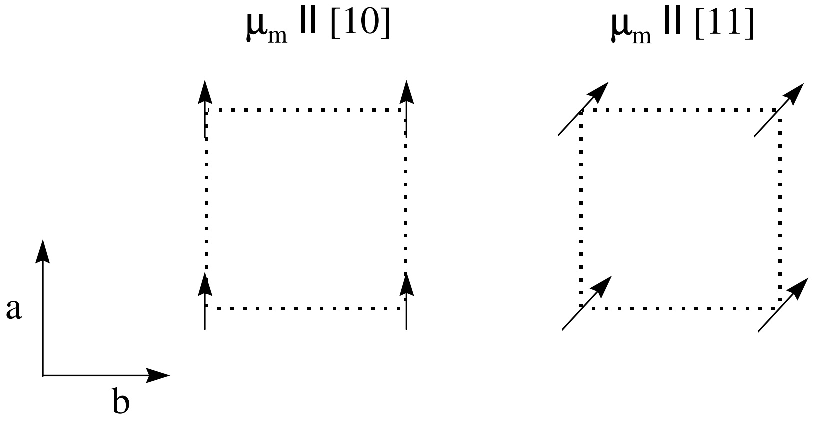


Abbildung 10.1 Schematische Darstellung verschiedener zweidimensionaler, durch Neutronenbeugung am Pulver ununterscheidbarer magnetischer Strukturen.

Tabelle 10.1 Rechenbeispiel zur Illustration der Ununterscheidbarkeit verschiedener zweidimensionaler Spinorientierungen (vgl. Abbildung 10.1)

Reflex (*hk*)	$F^2(hk)$; μ_m II [10]	$F^2(hk)$; μ_m II [11]	$F^2(hk)$; μ_m II $[hk]$
(10)	$\sin^2(0°) = 0$	$\sin^2(45°) = 1/2$	$\sin^2(\alpha)$
($\bar{1}$0)			
(01)	$\sin^2(90°) = 1$	$\sin^2(135°) = 1/2$	$\sin^2(\alpha + 90°) = \cos^2(\alpha)$
(0$\bar{1}$)			
Summe	2	2	2

11 Tabellenanhang

Tabelle 11.1 Hochtemperaturröntgenbeugungsmessungen (Bühlerkamera) von Präparat 2 - ε-$Fe_3N_{1,10}$ und 5 - ε-$Fe_3N_{1,33}$ (Benennung nach Tabelle 4.3, Seite 54): aus Rietveld-Verfeinerungen resultierende Zellparameter (Standardabweichungen jeweils ≤ 0,001 Å) und c/a-Verhältnisse. Meßprogramm wie in Tabelle 4.16 (Seite 101) angegeben.

	Präparat 2 - $Fe_3N_{1,10}$			Präparat 5 - $Fe_3N_{1,33}$		
T in K	$a_ε$ in Å	$c_ε$ in Å	*c/a*	$a_ε$ in Å	$c_ε$ in Å	*c/a*
302	4,716	4,385	1,6107	4,773	4,416	1,6026
323	4,717	4,387	1,6110	4,774	4,417	1,6025
373	4,718	4,391	1,6120	4,778	4,420	1,6021
423	4,721	4,397	1,6132	4,782	4,422	1,6017
473	4,722	4,403	1,6147	4,786	4,425	1,6013
523	4,725	4,410	1,6166	4,791	4,428	1,6006
573	4,729	4,415	1,6170	4,797	4,431	1,5999
623	4,733	4,418	1,6168	--	--	--
323	4,718	4,388	1,6111	4,777	4,418	1,6021

12 Literaturverzeichnis

[1] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1985).

[2] G. Hägg, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **12** (1931) 33.

[3] P. G. Winchell, M. Cohen, *Trans. Am. Soc. Met.* **55** (1962) 347.

[4] K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc. London Ser A* **208** (1951) 200.

[5] V. A. Gubanov, A. L. Ivanovsky, V. P. Zhukov, *Electronic structure of refractory carbides and nitrides*, Cambridge University Press (1994).

[6] P. Chiotti, *J. Am. Ceram. Soc.* **35** (1952) 123.

[7] K. Daeves in *Werkbuch-Handbuch Stahl und Eisen*, Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.), Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf (1965).

[8] D. Andriamandroso, L. Fefilatiev, G. Demazeau, L. Fournès, M. Pouchard, *Mater. Res. Bull.* **19** (1984) 1187.

[9] R. Juza, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **9** (1967) 81.

[10] D. H. Jack, K. H. Jack, *Mater. Sci. Eng.* **11** (1973) 1.

[11] K. Suzuki, H. Morita, T. Kaneko, H. Yoshida, H. Fujimori, *J. Alloys Compd.* **201** (1993) 11.

[12] T. Hinomura, S. Nasu, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D* **18** (1996) 253.

[13] L. Rissanen, M. Neubauer, K. P. Lieb, P. Schaaf, *J. Alloys Compd.* **274** (1998) 74.

[14] K. Suzuki, T. Kaneko, H. Yoshida, H. Fujimori, *J. Alloys Compd.* **224** (1995) 232.

[15] R. Juza, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **285** (1956) 212.

[16] E. Lehrer, *Z. Elektrochem.* **36** (1930) 383.

[17] M. Tabuchi, M. Takahashi, F. Kanamaru, *J. Alloys Compd.* **210** (1994) 143.

[18] S. P. Sörensen, *Z. Anorg. Chem.* **5** (1894) 354.

[19] H. Kistrup, *Dissertation*, RWTH Aachen 1976.

[20] H. Jacobs, D. Schmidt, *Curr. Top. Mater. Sci.* **8** (1982) 379.

[21] Th. Brokamp, *Dissertation*, Universität Dortmund 1991.

[22] D. Nelson, L.W. ter Haar, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 182.

[23] R. Feiten, *Dissertation*, RWTH Aachen (1996).

[24] W. Jeitschko, E. Parthé, K. Yvon, *J. Appl. Crystallogr.* **10** (1977) 73.

[25] W. Kockelmann, H. Tietze-Jaensch, E. Jansen, W. Schäfer, *Rutherford Appleton Laboratory report,* RAL-TR-97-018 (1997).

[26] S. Hull, R. I. Smith, W. I. F. David, A. C. Hannon, J. Mayers, R. Cywinski, *Physica B* **180** & **181** (1992) 1000.

[27] J. Dreyer, Rutherford Appleton Laboratory (Chilton, UK), *pers. Mitteilung.*

[28] Al. C. Larson, R. B. von Dreele, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, USA, Programm GSAS General Structure Analysis System (1994).

[29] C. J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.* **15** (1982) 615.

[30] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hasting, *J. Appl. Crystallogr.* **20** (1987) 79.

[31] V. F. Sears, *Chalk River Nuclear Lab.-Internal report*-8490 (1984).

[32 J. B. Forsyth, M. J. Wells, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 119.

[33] C. G. Shull, Y. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **17** Suppl. B-III (1962) 1.

[34] A. J. C. Wilson, *Intern. Tab. Crystallogr. Vol. C*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992) S. 391.

[35] G. Kreiner, *Dissertation*, Universität Dortmund (1992).

[36] G. Kreiner, H. Jacobs, *J. Alloys Compd.* **183** (1992) 345.

[37] D. de Fontaine, *Solid State Phys.* **34** (1979) 73.

[38] A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids*, John Wiley & Sons, New York (1983).

[39] E. Parthé, K. Yvon, *Acta Crystallogr. B* **26** (1970) 153.

[40] K. Hiraga, M. Hirabayashi, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **C7** (1977) 224.

[41] K. Hiraga, M. Hirabayashi, *J. Appl. Crystallogr.* **13** (1980) 17.

[42] T. Epicier in R. Freer (ed.), *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1990) S. 215.

[43] S. Yamaguchi, K. Hiraga, M. Hirabayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **28** (1970) 1014.

[44] S. Nagakura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **13** (1958) 1005.

[45] I. I. Kornilov, V. V. Vavilova, L. E. Fykin, R. P. Ozerov, S. P. Solov'ev, V. P. Smirnov, *Metall. Trans.* **1** (1970) 2569.

[46] A. L. Bowman, T. C. Wallace, J. L. Yarnell, R. G. Wenzel, E. K. Storms, *Acta Crystallogr.* **19** (1965) 6.

[47] A. Bowman, N. H. Krikorian, N. G. Nerseson, G. N. Rupert in *Colloque International du CNRS* n^{o} 205, Les Editions du CNRS, Paris (1972) S. 193.

[48] J. Clarke, K. H. Jack, *Chem. Ind.* (London) (1951) 1004.

[49] S. B. Hendricks, P. B. Kosting, *Z. Kristallogr.* **74** (1930) 511.

[50] K. Yvon, H. Nowotny, R. Kieffer, *Mh. Chem.* **98** (1967) 34.

[51] U. Steinbrenner, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624** (1998) 228.

[52] V. N. Bugaev, V. A. Tatarenko, *Interaction and arrangement of atoms in interstitial solid solutions based on close-packed metals*, Kiew, Academy of Sciences 1989 (russisch).

[53] B. J. Kooi, M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer, *Metall. Mater. Trans. A* **25A** (1994) 2797.

[54] M. Hillert, M. Jarl, *Acta Metall.* **25** (1977) 1.

[55] 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** (1997) 2013.

[56] U. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. B* **48** (1992) 172.

[57] K. H. Jack, *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 404.

[58] A. Lachgar, D. S. Dudis, P. K. Dorhout, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 3321.

[59] T. Epicier, J. Dubois, C. Esnouf, G. Fantozzi, P. Convert, *Acta Metall.* **36** (1988) 1903.

[60] A. N. Christensen, *Acta Chem. Scand.* **30** (1976) 219.

[61] L. E. Conroy, A. N. Christensen, *J. Solid State Chem.* **20** (1977) 205.

[62] S. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Japan* **24** (1968) 855.

[63] M. Hirabayashi, S. Yamaguchi, H. Asano, K. Hiraga, in H. Warlimont (ed.*): Order-Disorder Transformations in Alloys*, Springer Verlag, Berlin (1974) S. 266.

[64] M. Hirabayashi, S. Yamaguchi, T. Arai, H. Asano, S. Hashimoto, *Phys. Stat. Sol. A* **23** (1974) 331.

[65] S. Hashimoto, H. Iwasaki, S. Ogawa, S. Yamaguchi, M. Hirabayashi, *J. Appl. Crystallogr.* **7** (1974) 67.

[66] W. Jeitschko, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **4** (1972) 324.

[67] T. I. Dyuzheva, N. A. Bendaeliani, S. S. Kabalkina, *J. Less-Comm. Met.* **133** (1987) 313.

[68] B. Homberg, *Acta Chem. Scand.* **16** (1955) 1255

[69] H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **258** (1949) 58.

[70] A. N. Christensen, B. Lebech, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35** (1979) 2677.

[71] G. Eriksson, *Jernkontorets Ann.* **118** (1934) 530.

[72] S. J. Kim, T. Marqart, H. F. Franzen, *J. Alloys Compd.* **158** (1990) L9.

[73] M. Mekata, J. Haruna, H. Takaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **25** (1968) 234.

[74] M. Nasr Eddine, E. F. Bertaut, M. Maunaye, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33** (1977) 2696.

[75] K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **195** (1948) 34.

[76] D. Rechenbach, H. Jacobs, *J. Alloys Compd.* **235** (1996) 15.

[77] R. Juza, W. Sachsze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **253** (1945) 95.

[78] R. Juza, W. Sachsze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **251** (1943) 201.

[79] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart (1991).

[80] J. C. Tolédano, P. Tolédano, *The Landau Theory of Phase Transitions*, World Scientific, Singapur (1987).

[81] H. A. Wriedt, N. A. Gokcen, R. H. Nafziger, *Bull. All. Phase Diagr.* **8** (1987) 355.

[82] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **51** (1921) 1010.

[83] A. G. Khachaturyan, *Phys. Status Solidi B* **60** (1973) 9.

[84] A. G. Khachaturyan, G. A. Shatalov, *Acta Metallurg.* **23** (1975) 1089.

[85] V. N. Bugaev, R. V. Chepul'skii, *Acta Crystallogr. Sect. A* **52** (1996) 198.

[86] H. T. Stokes, D. M. Hatch, *Phase Transitions* **34** (1991) 53.

[87] H. T. Stokes, D. M. Hatch, *Isotropy subgroups of the 230 crystallographic space groups*, World Scientific, Singapur (1988).

[88] H. F. Franzen, *Cryst. Res. Technol.* **28** (1993) 169.

[89] H. F. Franzen, Iowa State University, USA, *persönliche Mitteilung*.

[90] Th. Hahn, *Intern. Tab. Crystallogr.* Vol. A, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1995).

[91] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Pergamon Press, Oxford (1958).

[92] B. C. Frazer, *Phys. Rev.* **112** (1958) 751.

[93] H. Jacobs, D. Rechenbach, U. Zachwieja, *J. Alloys Compd.* **227** (1995) 10.

[94] K. Suzuki, H. Morita, T. Kaneko, H. Yoshida, H. Fujimori, *J. Alloys Compd.* **201** (1993) 11.

[95] L. Rissanen, M. Neubauer, K.P. Lieb, P. Schaaf, *J. Alloys Compd.* **274** (1998) 74.

[96] D. Rechenbach, *Dissertation*, Universität Dortmund (1995).

[97] P. Rochegude, J. Foct, *Phys. Stat. Sol. A* **98** (1986) 51.

[98] N. DeCristofaro, R. Kaplow, *Metall. Trans. A* **8** (1977) 425.

[99] K. H. Eickel, W. Pitsch, *Phys. Stat. Sol.* **39** (1970) 121.

[100] G. M. Chen, N. K. Jaggl, J. B. Butt, E. B. Yeh, L. H. Schwartz, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 5326.

[101] T. Hinomura, S. Nasu, *Hyperfine Interact.* **111** (1998) 221.

[102] J. Bainbridge, D. A. Channing, W. H. Whitlow, R. E. Pendlebury, *J. Phys. Chem. Solids* **34** (1973) 1579.

[103] G. M. Chen, M. X. Lin, J. W. Ling, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 6293.

[104] M. Robbins, J. G. White, *J. Phys. Chem. Solids* **25** (1964) 717.

[105] B. Siberchicot, N. Vast, S. Matar, *Int. J. Mod. Phys. B* **7** (1993) 741.

[106] A. Leineweber, *Diplomarbeit*, Universität Dortmund (1996).

[107] G. Shirane, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 282.

[108] A. Leineweber, H. Jacobs, F. Hüning, H. Lueken, H. Schilder, W. Kockelmann, *J. Alloys Compd.* **288** (1999) 77.

[109] K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **195** (1948) 41.

[110] F. K. Naumann, G. Langenscheid, *Arch. Eisenhüttenw.* **36** (1965) 677.

[111] H. Du, M. Hillert, *Z. Metallkde.* **82** (1991) 311.

[112] R. Bridelle, *Ann. Chim. (Paris)* **10** (1955) 824.

[113] K. Gonzalez, R. Iraldi, F. Gonzalez-Jimenez, *Hyperfine Interact.* **28** (1986) 619.

[114] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press (1932).

[115] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, Reading (Mass.) (1972).

[116] F. Hüning, H. Lueken, H. Jacobs, A. Leineweber, *unveröffentlicht.*

[117] A. Burdese, *Met. Ital.* **8** (1955) 357.

[118] A. Burdese, *Ann. Chim. (Rom)* **49** (1959) 1873.

[119] J. Foct, L. Néel, *C. R. Acad. Sci.* **276** (1973) 1159.

[120] J. Foct, *C. R. Acad. Sci. II* **298** (1984) 583.

[121] P. Rochegude, J. Foct, *Phys. Stat. Sol. A* **88** (1985) 137.

[122] R. Rochegude, B. Billon, *Scr. Metallurg.* **20** (1986) 1095.

[123] W. Schröter, R. Russev, K. Ibendorf, E. Vatev, Wiss. *Z. d. Techn. Hochschule. Karl-Marx-Stadt* **24** (1982) 786.

[124] J. B. Hayter, *Polarized Neutrons*, in H. Dachs (ed.), *Neutron diffraction*, Springer-Verlag Berlin (1978) S. 113.

[125] H. Jacobs, D. Rechenbach, U. Zachwieja, *Härterei-Tech. Mitt.* **50** (1995) 205.

[126] R. Nathans, C. G. Shull, G. Shirane, A. Andresen, *J. Phys. Chem. Solids* **10** (1959) 138.

[127] A. Burdese, *Met. Ital.* **49** (1957) 195.

[128] W. M. Yin, R. J. Paff, *J. Appl. Phys.* **45** (1973) 1456.

[129] R. Bernier, *Ann. Chim. (Paris)* **6** (1951) 104.

[130] N. Terao, A. Berghezan, *J. Phys. Soc. Jpn.* **14** (1959) 139.

[131] G. W. Watt, D. D. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 3753.

[132] K. H. Jack, *Acta Crystallogr.* **3** (1950) 392.

[133] A. Tenten, *Dissertation*, Universität Dortmund (1991).

[134] R. J. Arnott, A. Wold, *J. Phys. Chem. Solids* **15** (1960) 152.

[135] A. Tenten, H. Jacobs, *J. Less-Common Met.* **170** (1991) 145.

[136] N. A. Gokcen, *Bull. All. Phase Diagrams* **11** (1990) 33.

[137] M. Mathis, *Bull. Soc. Chim. France* (1951) 443.

[138] S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takeuchi, *Proceedings of the Japan Academy* **55** (1979) 43.

[139] R. Kohlhaas, P. Dünner, N. Schmitz-Prangho, *Z. Angew. Physik* **23** (1967) 245.

[140] K. H. Mader, F. Thieme, A. Knappwost, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **366** (1969) 274.

[141] W. J. Takei, G. Shirane, *Phys. Rev.* **119** (1960) 122.

[142] M. Mekata, H. Yoshimura, H. Takaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33** (1972) 62.

[143] M. Nasr Eddine, E. F. Bertaut, *Solid State Comm.* **23** (1977) 147.

[144] S. Sasaki, K. Fujino, Y. Taeuchi, R. Sadanaga, *Acta Crystallogr. Sect. A* **36** (1980) 904.

[145] Y. Sugizaki, S. Yamaguchi, S. Hashimoto, M. Hirabayashi, Y. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 2543.

[146] C. G. Shull, J. S. Smart, *Phys. Rev.* **76** (1949) 1256.

[147] N. G. Parsonage, L. A. K. Staveley, *Disorder in Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1979).

[148] F. Lihl, P. Ettmayer, A. Kutzelnigg, *Z. Metallk.* **53** (1962) 715

[149] T. Epicier, *Thése d'Etat*, Université Claude Bernard Lyon 1 1988.

[150] T. B. Massalski: Ch. 4 in: R. W. Cahn, P. Haasen (Eds.): *Physical Metallurgy.* 3rd Ed., North Holland, Amsterdam (1983).

[151] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley-Interscience, New York (1972).

[152] G. Hägg, *Z. Physik. Chem. Abt. B* **4** (1929) 346.

[153] K. H. Jack, *The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids*, Inst. Metals (1968) S. 221 (Tagungsbeitrag).

[154] N. E. Brese, M. O'Keefe, *Struct. Bonding* **79** (1992) 307.

[155] H. Jacobs, C. Stüve, *J. Less.-Common. Met.* **96** (1984) 323.

[156] E. Jäger, R. Perthel, *Magnetische Eigenschaften von Festkörpern*, Akademie-Verlag, Berlin (1996).

[157] G. Hägg, *Z. Phys. Chem. B* **4** (1929) 346.

[158] N. Otsuka, Y. Hanawa, S. Nagakura, *Phys. Stat. Sol. A* **43** (1977) K127.

[159] A. Burdese, D. Firrao, M. Rosso, *Metall. Sci. Technol.* **2** (1994) 43.

[160] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction* (3rd edition), Clarendon Press, Oxford (1975).

[161] P. C. Riedi, *Hyperfine Interact.* **49** (1989) 335.

[162] L. Delaey, *Diffusionless Transformations* in P. Haasen (Ed.): *Materials Science and Technology Vol. 5: Phase Transformations in Materials*, Verlag Chemie, Weinheim (1991).

[163] L. M. Corliss, N. Elliot, J. M. Hastings, *Phys. Rev.* **117** (1960) 929.

[164] W. Prandl, *The Determination of Magnetic structures*, in H. Dachs (ed.), *Neutron diffraction*, Springer-Verlag Berlin (1978) S.113.

[165] A. P. Cracknell, *Magnetism in Crystalline Materials*, Pergamon Press, Oxford (1975).

[166] W. Opechowski, R. Guccione, *Magnetic Symmetry*, in G. T. Rado, H. Suhl (eds.) *Magnetism*, Band IIA, Academic Press, New York (1963) S. 105.